



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

Instituto de Doseño y Fabricación

Thèse de doctorat

**Élaboration et caractérisation des couches minces
d'oxydes conducteurs transparents (TCO) pour les
cellules solaires**

Auteur

Klègayéré Emmanuel Koné

Superviseurs

Prof. Dr. Marí Soucase Bernabé

Dr. Soro Donafologo

Universitat Politècnica de València (Spain)

Departamento de Física Aplicada-IDF

Soutenue le 14 décembre 2023

Dedicace

À la mémoire de mon père

KONE Baliè

À ma très chère mère :

Kalogo KONE

À mes frères et sœurs

Ce mémoire est à votre honneur

Remerciements

Avant tout propos, il est bienséant de dire merci au créateur de l'univers qui a permis la réalisation de ce travail.

Un remerciement est adressé à l'Université Polytechnique de Valence, à travers elle toute l'administration pour m'avoir accepté au sein de leur institution pour y effectuer cette thèse de doctorat.

Mes vifs remerciements vont à l'endroit de Monsieur García Manrique Juan Antonio, Professeur Titulaire à l'Université Polytechnique de Valence (Espagne) pour avoir présidé notre jury de soutenance et pour ses critiques avisés afin d'améliorer ce travail.

Je remercie Monsieur Nafidi Abdelhakim, Professeur Titulaire à l'Université Ibn Zohr (Maroc) pour avoir accepté d'être secrétaire et pour ses remarques qui vont nous permettre d'améliorer ce travail.

Mme Arbaoui Asmae, Professeure Titulaire à l'Université Mohamed V (Maroc) est vivement remerciée également pour sa participation en tant que membre du jury et pour sa contribution à l'amélioration de ce mémoire de thèse.

Je voudrais remercier mes deux Directeurs de thèse de mémoire Monsieur Bernabé Marí SOUCASE, Professeur Titulaire à l'Université Polytechnique de Valence et Monsieur Donafologo SORO, Maître de Conférence à l'Ecole Normale d'Abidjan (Côte d'Ivoire) grâce à qui j'ai pu bénéficier d'une bourse de l'organisme Erasmus+ KA107 qui m'a permis de faire un stage dans le cadre des travaux de mon mémoire de thèse à l'Université Polytechnique de Valence (Espagne). Je suis reconnaissant pour leur soutien moral, technique, financier, pour leurs conseils, pour le professionnalisme dont ils ont fait preuve dans leur direction ainsi que pour la confiance et la gentillesse qu'ils m'ont témoignées en m'acceptant comme doctorant et en m'accordant une attention particulière et une partie importante de leur temps. Une adresse particulière à Monsieur Bernabé Marí SOUCASE qui m'a accueilli dans son laboratoire Instituto de diseño y Fabricación (IDF) où j'ai pu bénéficier d'un plateau technique de dernière génération.

Un grand remerciement est adressé aux différents rapporteurs de ce mémoires en l'occurrences Monsieur Baneto Mazabalo Maître de conférence à l'Université de Lomé (Togo), Faculté des

Sciences, Département de Physique ; Monsieur Nafidi Abdelhakim, Professeur Titulaire à l'Université Ibn Zohr (Maroc), Département de physique ; Monsieur Tlemçani Mouhaydine Professeur Titulaire à Universidade de Evora (Portugal) pour avoir accepté d'évaluer ce travail et pour leurs critiques et remarques pertinents qui ont permis d'améliorer ce document.

Ma gratitude s'adresse aussi aux membres de l'équipe de recherche, Dr Amal Bouich, Dr Júlia Marí Guaita, ainsi qu'aux amis et collègues du laboratoire, pour leur soutien technique, moral, académique et sollicitude à mon égard. Un remerciement particulier au Dr. Amal Bouich pour sa disponibilité inconditionnelle du début jusqu'à la fin cette thèse.

Enfin, je remercie ma famille, mes amis et tous ceux qui, sans le savoir, d'une manière ou d'une autre ont contribué à l'élaboration de ce travail.

Table des matières

Dédicace.....	i
Remerciements	ii
Table des matières	iv
Liste des abréviations et symboles	ix
Liste des tableaux	xiii
Liste des figures	xv
Résumé	xix
Resumen.....	xx
Resum	xxi
Resumen.....	xxii
Abstract.....	xxiii
INTRODUCTION GENERALE.....	1
Références bibliographiques	6
CHAPITRE I : GENERALITES SUR LA CONVERSION PHOTOVOLTAIQUE.....	9
Introduction	10
I.1- Description du soleil et mouvement terre-soleil.....	10
I.1.1- Description du soleil.....	10
I.1.2- Mouvement terre-soleil.....	11
I.1.2.1- Mouvement de la terre autour du soleil	11
I.1.2.2- Mouvement apparent du soleil.....	12
I.2- Rayonnement solaire	13
I.2.1- Constante solaire	13
I.2.2- Atténuation du rayonnement solaire.....	14
I.2.3- Rayonnement reçu au sol	14
I.2.4- Spectre solaire	15
I.3- Energie photovoltaïque.....	17
I.3.1- Généralités sur l'énergie photovoltaïque	17
I.3.1.1- Contexte	17

I.3.1.2- Principes de l'effet photovoltaïque.....	19
I.3.2- Cellules photovoltaïques.....	22
I.3.2.1- Historique.....	22
I.3.2.2- Structure des cellules photovoltaïques	23
I.3.2.3- Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque	25
I.3.2.4- Circuit équivalent	26
I.3.3- Caractéristique courant-tension d'une cellule photovoltaïque.....	28
I.3.3.1- Courant de court-circuit.....	29
I.3.3.2- Tension en circuit ouvert	29
I.3.3.3- Facteur de forme.....	30
I.3.3.4- Rendement de conversion.....	30
I.3.4- Différentes générations des cellules photovoltaïques.....	30
I.3.4.1- Première génération.....	31
I.3.4.2- Deuxième génération.....	31
I.3.4.3- Troisième génération	32
I.3.5- Avantages et inconvénients de l'énergie photovoltaïque	34
I.3.5.1- Avantages de l'énergie photovoltaïque	34
I.3.5.2- Inconvénients de l'énergie photovoltaïque	35
I.4- Différentes filières des cellules photovoltaïques	35
I.4.1- Filière silicium.....	35
I.4.1.1- Filière silicium monocristallin	35
I.4.1.2- Filière silicium polycristallin	36
I.4.1.3- Filière silicium amorphe	37
I.4.2- Filière CIGS	38
I.4.3- Filière CdTe	40
I.4.4- Cellules organiques.....	40
I.4.5- Filière Graetzel.....	41
I.4.6- Filière pérovskite	42
Conclusion	44
Références bibliographiques.....	45
CHAPITRE II : COUCHES MINCES DE TiO₂, NiO ET ZnO	50
Introduction	51
II.1- Applications des oxydes transparents conducteurs	51

II.1.1- Capteur à gaz.....	51
II.1.2- Revêtement-couches minces protectrices	52
II.1.3- Système optoélectroniques	53
II.1.4- Cellules solaires	54
II.2- Couches minces et leurs techniques de dépôts	54
II.2.1- Couches minces.....	54
II.2.2- Techniques de dépôts	54
II.2.2.1- Processus physique de dépôt	55
II.2.2.1.1- Ablation laser.....	55
II.2.2.1.2- Evaporation sous vide	56
II.2.2.1.3- Epitaxie par jet moléculaire.....	57
II.2.2.1.4- Pulvérisation cathodique	57
II.2.2.2- Processus chimique de dépôt.....	59
II.2.2.2.1- Dépôt chimique en phase vapeur	59
II.2.2.2.2- Spray pyrolyse	60
II.2.2.2.3- Sol-gel	61
II.2.2.2.4- Dépôt par bain chimique	63
II.3- Propriétés des couches minces métalliques	63
II.3.1- Propriétés de TiO ₂	63
II.3.2- Propriétés de NiO.....	69
II.3.3- Propriétés de ZnO.....	71
II.4- Travaux réalisés sur quelques oxydes transparents conducteurs	73
II.4.1- Travaux réalisés sur le TiO ₂	73
II.4.2- Travaux réalisés sur le NiO	78
II.4.3- Travaux réalisés sur le ZnO	81
Conclusion	86
Références bibliographiques	88
CHAPITRE III : TECHNIQUES EXPERIMENTALES	94
Introduction	95
III.1- Choix des techniques de dépôt	95
III.1.1- Dépôt par spray pyrolyse.....	95
III.1.2- Dépôt par spin coating.....	95
III.2- Choix et traitement des substrats.....	95

III.2.1- Choix des substrats.....	95
III.2.2- Traitement des substrats	96
III.3- Préparation des solutions pour les différents dépôts.....	97
III.3.1- Solution de ZnO.....	97
III.3.2- Solution de TiO ₂	97
III.3.3- Solution de NiO	98
III.3.4- Solution de pérovskite.....	98
III.4- Procédure de dépôt des couches minces.....	100
III.4.1- Dépôt par spray pyrolyse.....	100
III.4.2- Dépôt par spin coating.....	101
III.5- Techniques de caractérisations	103
III.5.1- Diffraction des rayons X	103
III.5.1.1- Méthode.....	103
III.5.1.2- Détermination de quelques paramètres	104
III.5.1.3- Diffractomètre DRX	105
III.5.2- Caractérisation optique.....	105
III.5.2.1- Spectromètre.....	105
III.5.2.2- Détermination du coefficient d'absorption	106
III.5.2.3- Détermination de l'énergie de la bande interdite E _g	107
III.5.2.4- Calcul de l'épaisseur	107
III.5.3- Microscope électronique à balayage	108
Conclusion	109
Références bibliographiques.....	110
CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS.....	112
Introduction	113
IV.1- Etude des couches minces de ZnO, TiO₂, et NiO	113
IV.1.1- Analyse de la diffraction des rayons X.....	113
IV.1.2- Analyse de la spectroscopie UV-Visible.....	116
IV.1.3- Analyse de la microscopie électronique à balayage	118
IV.2- Etude de l'influence de la concentration de TiO₂	120
IV.2.1- Analyse de la diffraction des rayons X.....	120
IV.2.2- Analyse de la spectroscopie UV-Visible.....	121
IV.2.3- Analyse de la microscopie électronique à balayage	122

IV.3- Etude de l'influence du nombre de couches de ZnO	123
IV.3.1- Analyse de la diffraction des rayons X.....	123
IV.3.2- Analyse de la spectroscopie UV-Visible.....	126
IV.3.3- Analyse de la microscopie électronique à balayage	127
IV.4- Etude de l'influence de la concentration de ZnO	128
IV.4.1- Analyse de la diffraction des rayons X.....	128
IV.4.2- Analyse de la spectroscopie UV-Visible.....	130
IV.4.3- Analyse de la microscopie électronique à balayage	131
IV.5- Etude du dopage de ZnO par l'alumine.....	132
IV.5.1- Analyse de la diffraction des rayons X.....	132
IV.5.2- Analyse de la spectroscopie UV-Visible.....	133
IV.5.3- Analyse de la microscopie électronique à balayage	134
IV.6- Etude de l'hétérojonction ZnO/MAPbBr₂I.....	135
IV.6.1- Analyse de la diffraction des rayons X.....	135
IV.6.2- Analyse de la spectroscopie UV-Visible.....	137
IV.6.3- Analyse de la microscopie électronique à balayage	138
IV.7- Etude du mixage de l'hétérojonction ZnO/MAPbI₃.....	139
IV.7.1- Analyse de la diffraction des rayons X.....	139
IV.7.2- Analyse de la spectroscopie UV-Visible.....	141
IV.7.3- Analyse de la microscopie électronique à balayage	143
IV.7.4- Etude de la dégradation des échantillons de pérovskite.....	144
Conclusion.....	147
Références bibliographiques.....	149
CONCLUSION GENERALE.....	151
ANNEXE.....	154

Liste des abréviations et symboles

Å: Angström

ABX₃: Structure de la perovskite où A représente le cation organique, B désigne le plomb (Pb), l'étain (Sn) ou le germanium (Ge), et X est un halogénure (X = I, Br, Cl).

AcAc: Acétylacétone

Al: Aluminium

ALCVD: Atomic Layer CVD

AM 1.5 : Rayonnement qui atteint le sol par temps clair

AM : Air Masse

AM0: Rayonnement au-dessus de l'atmosphère

AM1 : Rayonnement solaire direct reçu au niveau du sol à une inclinaison de 90°

AM1.5D : Flux direct du rayonnement qui atteint le sol par temps clair

AM1.5G : Flux global du rayonnement qui atteint le sol par temps clair

a-Si :H : Silicium amorphe hydrogéné

BC : Bande de conduction

BSF : Back Surface Field

BV : Bande de valence

CBD: Chemical Bath Deposition

CdS: Sulfure de Cadmium

CdTe: Tellure de cadmium

cfc : Cubique à face centrée

C-Ge : Germanium cristallin

CIGS: Diséleniure de cuivre, d'indium et de gallium

CO: monoxyde de carbone

CO₂: dioxyde de carbone

c-Si : Silicium cristallin

Cu: cuivre

CVD: Dépôt chimique en phase vapeur

CZTS : Copper zinc tin sulfide

D : Taille des cristallites

d_{hkl}: Distance réticulaire

DMF: N, N-diméthylformamide

DMSO: Diméthylsulfoxyde

DRX : Diffraction des rayons X
DSSCs: Dye-Sensitized Solar Cells
E : Champ électrique
EF : Niveau de Fermi
Eg : Energie de la bande interdite
 e_{meth} : Epaisseur de l'échantillon
eV : Electron Volt
 ϵ_r : Constante diélectrique relative
FF : Facteur de forme
FTO : Oxyde d'étain dopé au fluor
GaAs : Arséniure de gallium
HCl : Acide chlorhydrique
HMF: Heat Mirror Films
I : Courant délivré par la cellule
I : Rayonnement solaire reçu
 I_0 : Valeur moyenne de la constante solaire
 I_{cc} : Courant de court-circuit
 I_{CELL} : Courant électrique de la cellule
 I_{max} : Intensité maximale
InP : Phosphure d'indium
 I_s : Courant de saturation
ITO : Oxyde d'indium dopée à l'étain
 I_{ph} : Photo-courant
K : Constante de Boltzmann
K : Constante de Scherrer égale à 0,94
°K : Degré kelvin
Kg/m³ : Kilogramme par mètre cube
Kg: Kilogramme
Km/s: Kilomètre par seconde
Km: Kilomètre
kW : Kilowatt
L : Latitude
LED : Diode électroluminescente
LPCVD : Low-Pressure CVD

mA : Milliampère
MBE : Molecular Beam Epitaxy
MHz : Mega hertz
mL : Millilitre
Mm : Millimètre
Mo : Molybden
mol/L : Mole par litre
n : Facteur de qualité.
n : Indice de réfraction
N : Soufre
N : Coefficient de Swanepoel
NaCl : Chlorure de sodium
NREL : National Renewable Energy Laboratory
Ni : Nickel
NiO : Oxyde de nickel
Nj : Numéro du jour de l'année
nm : Nanomètre
NO₂: Dioxide de soufre
O : Oxygène
°C : Degré Celsius
Pa: Pascal
Pb: Plomb
P_{in} : Puissance lumineuse incidente
PLD : Pulsed Laser Deposition
P_{max} : Puissance maximale
PV: Photovoltaïque
Q : Charge élémentaire d'un electron
r_a : Rayon de l'anion (O²⁻)
r_c : Rayon du cation (Zn²⁺)
R_s : Résistance série
R_{sh} : Résistance parallèle (ou shunt)
SGL : Soda-Lime Glass
Sn : Etain
SnO₂ : dioxyde d'étain

Sol-gel : Solution-gélification

Sr : Strontium

T : Température

TCO : Oxydes Transparents Conducteurs

TiO₂ : Dioxyde de titane

T_M : Température maximale

t_m : Température minimale

TTIP : Tétra Isopropoxyde de Titane

UV-Visible : UltraViolet-Visible

V : Potentiel de polarisation (V)

V : Volt

V_{max} : Tension maximale

V_{oc} : Tension en circuit ouvert

W/m² : Watt par mètre carré

ZnO : Oxydes de zinc

ZnO:Al : Oxyde de zinc dopé aluminium

α : Angle que fait la direction du soleil avec la verticale

β : Largeur à mi-hauteur (FWHM).

δ : Densité de dislocation

ε : Déformation du réseau

ε_r : Constante diélectrique relative

$\varepsilon_{//}$: Composante parallèle de la constante diélectrique relative

ε_{\perp} : Composante perpendiculaire de la constante diélectrique relative

η : Rendement

θ : Angle de Bragg

λ : Longueur d'onde

δ : Déclinaison du soleil

% : Pourcent

μm : Micromètre

Liste des tableaux

Tableau I-1: Quelques caractéristiques du soleil	10
Tableau I-2: Comparaison des différentes technologies de photovoltaïque	33
Tableau II-1: Comparaison des propriétés optiques et électroniques des différentes phases du dioxyde de titane	69
Tableau II-2: Quelques caractéristiques de l'oxyde de zinc	72
Tableau II-3: Quelques propriétés optiques de ZnO.....	73
Tableau II-4: Paramètres optiques des films de TiO ₂ en fonction de la température de recuit	74
Tableau II-5: Epaisseur et taille des films de TiO ₂ en fonction de la concentration	74
Tableau II-6: Paramètres optique des trois échantillons de TiO ₂ nano-films	75
Tableau II-7: Influence de l'épaisseur sur le gap optique et l'indice de réfraction des échantillons de TiO ₂ nano-films	76
Tableau II-8: Principaux paramètres utilisés pour la synthèse de nanoparticules de TiO ₂ par pyrolyse laser	76
Tableau II-9: Les paramètres ajustables de condition de dépôt.	79
Tableau II-10: Propriétés optiques et électriques des films minces de NiO	80
Tableau II-11: Taille moyenne des cristallites de ZnO pour les solvants donnés.....	82
Tableau II-12: l'effet de concentration sur la transmission de la couche (précurseur ZnCl ₂)	85
Tableau II-13: Effet de concentration sur la transmission de la couche (précurseur Acétate)	85
Tableau II-14: Effet de temps de dépôt sur la transmittance de la couche (précurseur ZnCl ₂)	86
Tableau II-15: Effet de temps de dépôt sur la transmittance de la couche (précurseur Acétate de zinc).....	86
Tableau IV-1: Différents paramètres calculés : taille moyenne des cristallites (D), densité de dislocation (δ) et la déformation du réseau (ϵ) de ZnO, NiO et TiO ₂	115
Tableau IV-2: Transmittance et bande interdite des films d'oxydes.....	117
Tableau IV-3: Taille moyenne des cristallites (D), la densité de dislocation (δ) et la déformation du réseau (ϵ) des pics caractéristiques des différents échantillons de TiO ₂	121
Tableau IV-4: Taille moyenne des cristallites (D), densité de dislocation (δ), déformation du réseau (ϵ) des pics caractéristiques de différents échantillons.	125
Tableau IV-5: Transmittances et bandes interdites des films de ZnO des différentes couches	126

Tableau IV-6: Taille moyenne des cristallites (D), densité de dislocation (δ) et déformation du réseau (ϵ) des pics caractéristiques des différents échantillons. 130

Tableau IV-7: Taille des cristallites (D), densité de dislocation (δ) et déformation du réseau (ϵ) des pics caractéristiques des différents échantillons. 136

Tableau IV-8: Taille des grains, densité de dislocation, déformation du réseau des échantillons 141

Tableau IV-9: Bandes interdites de ZnO et des hétérojonctions ZnO/MAPbI₃, ZnO/MAPbI₂Br et ZnO/MAPbI₂Cl..... 143

Liste des figures

Figure I-1: Structure du soleil.....	11
Figure I-2: Mouvement de la terre autour du soleil	12
Figure I-3: Mouvement apparent du Soleil observé d'un point de latitude L	13
Figure I-4: Rayonnement direct, diffus et global.....	15
Figure I-5: Normes de mesures du spectre d'énergie lumineuse émis par le soleil, notion de la convention AM.....	16
Figure I-6: Spectre solaire à la surface de l'atmosphère terrestre (AM0) et au sol (AM1.5D et AM1.5G).....	17
Figure I-7: Répartition de la production mondiale d'électricité	18
Figure I-8: NREL Chart - Evolution des rendements record pour chaque type de cellules photovoltaïques au cours du temps	19
Figure I-9: Effet photovoltaïque	20
Figure I-10: Evolution du niveau de Fermi (EF) en fonction du type de dopage du semi-conducteur.....	21
Figure I-11: Schéma simplifié du principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque composée d'une jonction p-n.	22
Figure I-12: Structure d'une cellule photovoltaïque à hétérojonction a-Si:H / c-Si.	25
Figure I-13: Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque.....	26
Figure I-14: Circuit électrique équivalent d'une cellule à colorant sous éclairage	26
Figure I-15: Caractéristique courant-tension d'une cellule photovoltaïque sous obscurité et sous éclairage.	29
Figure I-16: Organigramme représentant les différentes générations de cellules photovoltaïques	31
Figure I-17: (a) Exemples de technologies photovoltaïques (b) Etat du développement pour ces technologies photovoltaïques.....	34
Figure I-18: Panneau solaire monocristallin.....	36
Figure I-19: Panneau solaire polycristallin.....	37
Figure I-20: Panneau photovoltaïque en silicium amorphe.....	38
Figure I-21: Structure standard d'une cellule à base de CIGS.	38
Figure I-22: Schéma énergétique de la cellule solaire nanocristalline à colorant.....	42
Figure I-23: Structure cristalline d'une pérovskite organique-inorganique à base d'halogénures métalliques	43

Figure I-24: Structure cubique (a), tétragonale (b) et orthorhombique de la pérovskite $\text{CH}_3\text{NH}_2\text{PbX}_3$	43
Figure II-1: Exemple de capteur à CO basé sur une couche mince de SnO_2	52
Figure II-2: Exemple d'une fenêtre électrochromique avec les différentes couches.....	53
Figure II-3: Schéma synoptique de quelques techniques de dépôts de couches minces	55
Figure II-4: Schéma du principe de la technique Ablation laser	56
Figure II-5: Schéma du principe de l'évaporation sous vide.....	57
Figure II-6: Schéma du processus de pulvérisation cathodique	58
Figure II-7: Illustration des diverses étapes du procédé CVD	59
Figure II-8: Schéma du dispositif spray.....	61
Figure II-9: Dépôt de couches minces par trempage–tirage (dip-coating).....	62
Figure II-10: Schéma représentant les différentes étapes de spin-coating	62
Figure II-11: Schéma représentatif d'un équipement de dépôt par bain chimique.....	63
Figure II-12 : Motif de base des variétés allotropiques de TiO_2	64
Figure II-13: Maille élémentaire de la phase rutile de l'oxyde de titane.....	65
Figure II-14: Structure de la phases anatase de TiO_2	66
Figure II-15: Structure de la phase brookite de TiO_2	67
Figure II-16: Diagramme de phase du TiO_2 pour des températures jusqu'à 1200°C et une pression jusqu'à 7 GPa	68
Figure II-17: Transmittance des phases rutile et anatase du dioxyde de titane	69
Figure II-18: Structure cristalline de NiO	70
Figure II-19: Poudre d'oxyde de zinc.	71
Figure II-20: Représentations en bâton et en boule des structures du cristal de ZnO : (a) hexagonal würtzite (B4), (b) structure sphalerite (B3), et (c) Structure Rock–Salt (B1).....	72
Figure III-1: Images de l'ultrason et de l'ossila utilisés pour le traitement des substrats.....	97
Figure III-2: Image de la plaque chauffante utilisée pour dissoudre les précurseurs dans le solvant.....	99
Figure III-3: Image du dispositif du dépôt par spray pyrolyse	101
Figure III-4: a) Images du spin-coater, b) Image du four	102
Figure III-5: Etapes de dépôt et de caractérisation des hétérojonctions	102
Figure III-6 : a) Famille de plans cristallins en condition de Bragg, b) Photographie d'un diffractomètre Bruker AXS D8 Advance	104
Figure III-7: Image du diffractomètre utilisé pour la caractérisation DRX	105

Figure III-8: Spectromètre utilisé pour la mesure de l'absorbance et la transmittance des échantillons	106
Figure IV-1: Diagramme DRX des différentes couches minces d'oxydes : a) ZnO, b) NiO, c) TiO ₂	114
Figure IV-2: a) Taille des grains des différents films d'oxydes et b) FWHM des différents films d'oxydes.	116
Figure IV-3: Propriétés optiques des différents oxydes : a) Spectre d'absorbance b) spectre de transmittance c) Bandes interdites.....	117
Figure IV-4: Morphologie de surface des couches minces d'oxyde : a) ZnO, b) NiO, et c) TiO ₂	118
Figure IV-5: Cartographie MEB des oxydes : a) ZnO ; b) NiO ; et c) TiO ₂	119
Figure IV-6: Diagrammes de diffraction des rayons X des couches de TiO ₂ a) 1,0 mL, b) 1,5 mL c) 2,0 mL, d) 2,5 mL; e) 3,0 mL	120
Figure IV-7: Propriétés optiques des films de TiO ₂ : a) Spectre d'absorbance, a) Spectre de transmittance, c) Bandes interdites.....	122
Figure IV-8: Image MEB des échantillons de TiO ₂ a) 1,0 mL, b) 1,5 mL c) 2,0 mL, d) 2,5 mL; e) 3,0 mL.....	123
Figure IV-9: Diagrammes de diffraction des rayons X des couches de ZnO a) 1 couche, b) 2 couches, c) 3 couches, d) 4 couches	124
Figure IV-10: a) Tracé de la taille des grains en fonction des différentes couches et b) Tracé du FWHM en fonction des différentes couches.	125
Figure IV-11: Propriétés optiques des couches de ZnO a) Spectre d'absorbance b) Spectre de transmittance et c) bandes interdites.....	127
Figure IV-12: Images MEB des échantillons a) ZnO-1 ; b) ZnO-2 ; c) ZnO-3 ; d) ZnO-4 ..	128
Figure IV-13: Diagrammes de diffraction des rayons X des couches de ZnO : a) 0,1 M, b) 0,3 M, c) 0,5 M, d) 0,7 M	129
Figure IV-14: Propriétés optiques des films de ZnO : a) Spectre d'absorbance, a) Spectre de transmittance, c) Bandes interdites.....	131
Figure IV-15: Image MEB des échantillons de ZnO: a) 0,1 M; b) 0,3 M; c) 0,5 M ; d) 0,7 M	132
Figure IV-16: a) Diagramme de diffraction des rayons X de ZnO pur et ZnO dopés par l'alumine ; b) Tailles des grains	133
Figure IV-17: Propriétés optiques des films de ZnO dopés par l'alumine : a) Spectre de transmittance ; b) bandes interdites	134

Figure IV-18: Images MEB des films de ZnO dopés par l'alumine avec différents pourcentages	135
Figure IV-19: Diagramme DRX de ZnO-4 et de l'hétérojonction ZnO-4/MAPbBr ₂ I	136
Figure IV-20: Propriétés optiques de ZnO-4 et de ZnO-4 /MAPbBr ₂ I : a) Spectre d'absorbance ; b) Spectre de transmittance et c,d) Bandes interdites	138
Figure IV-21: Image MEB de ZnO-4 et de l'hétérojonction : a) ZnO-4 et b) hétérojonction ZnO-4/MAPbBr ₂ I	139
Figure IV-22: Spectre DRX de ZnO et des hétérojonctions ZnO/MAPbI ₃ , ZnO/MAPbI ₂ Br et ZnO/MAPbI ₂ Cl	140
Figure IV-23: Propriétés optiques des échantillons : a) Transmittance de ZnO ; b) Absorbances de ZnO et des hétérojonctions ZnO/MAPbI ₃ , ZnO/MAPbI ₂ Br et ZnO/MAPbI ₂ Cl	142
Figure IV-24: Bandes interdites des échantillons : a) Bande interdite de ZnO, b) bandes interdites des hétérojonctions ZnO/MAPbI ₃ , ZnO/MAPbI ₂ Br et ZnO/MAPbI ₂ Cl	142
Figure IV-25: Images MEB des échantillons : a) ZnO/MAPbI ₃ ; b) ZnO/MAPbI ₂ Br; c) ZnO/MAPbI ₂ Cl; d) ZnO	144
Figure IV-26: Spectre DRX des échantillons frais et dégradés des hétérojonctions : a) ZnO/MAPbI ₃ ; b) ZnO/MAPbI ₂ Br; c) ZnO/MAPbI ₂ Cl	145
Figure IV-27: Absorbance des échantillons frais et dégradés des hétérojonctions : a) ZnO/MAPbI ₃ ; b) ZnO/MAPbI ₂ Br, c) ZnO/MAPbI ₂ Cl	146
Figure IV-28 : Images MEB des échantillons frais et dégradés : a) ZnO/MAPbI ₃ ; b) ZnO/MAPbI ₂ Br, c) ZnO/MAPbI ₂ Cl	147

Résumé

Ce travail rapporte une investigation sur l'élaboration et la caractérisation de quelques oxydes transparents conducteurs, en occurrence l'oxyde de zinc (ZnO), l'oxyde de titane (TiO₂) et l'oxyde de nickel (NiO). En revanche, une étude d'hétérojonction d'une couche de pérovskite déposée sur une couche de ZnO a été faite. Le spin coating et le spray pyrolyse qui sont des techniques simples et à faible coût ont été utilisées pour réaliser les différents dépôts. Les films obtenus ont été caractérisés par la Diffraction des Rayons X (DRX), la spectroscopie UV-Visible et la Microscopie Electronique à Balayage (MEB). En vue d'améliorer les propriétés de des oxydes élaborés, plusieurs dépôts ont été effectués. Le premier dépôt a permis de comparer leurs différentes propriétés. L'oxyde de zinc a présenté les meilleures propriétés par rapport aux autres. Il a fait preuve d'une bonne transmittance supérieure à 80%, une bande interdite de plus de 3,25 eV et une bonne cristallinité. Un dépôt a été effectué pour étudier l'influence de la concentration de la solution de ZnO sur ses différentes propriétés. Il est ressorti de cette étude que 0,5 M a donné les meilleurs résultats avec une transmittance de plus de 80% dans le visible et une bande interdite de 3,25 eV. Pour le dépôt de l'étude de l'effet du nombre de couches sur les différentes propriétés, quatre échantillons ont été produits (1 couche, 2 couches, 3 couches et 4 couches). L'échantillon à 4 couches a présenté les plus bons résultats. En plus d'avoir une transparence dans le visible de plus 70% et une bande interdite de 3,25 eV, il possède le plus de grains. Les résultats du dopage de l'oxyde de zinc par l'alumine ont montré que ses propriétés s'améliorent avec le dopage. Ainsi, l'échantillon dopé à 10% a donné de bons résultats comparés aux autres. Sa transmittance est plus de 90% et sa bande interdite est de 3,41 eV. Pour tous les dépôts, les résultats de la diffraction des rayons X ont révélé que l'oxyde de zinc présente deux principaux pics caractéristiques correspondant aux plans cristallographiques (002) et (101). Tous les films de ZnO produits sont polycristallins. Les résultats de l'UV-Visible ont montré que les oxydes élaborés ont une transmittance autour de 80% et une large bande interdite qui varie entre 3,20 eV et 3,41 eV. La perception des grains sur les images MEB a confirmé la cristallinité des films. Les pics identifiés du film de TiO₂ correspondent aux plans (101) et (004), tous correspondant à la phase anatase tétragonale du TiO₂. L'orientation préférentielle des grains est la direction (101). L'analyse de la DRX de NiO a montré que le pic indexé (111) à 37,636° correspond à la structure cubique des nanoparticules de NiO. Les dépôts de pérovskite sur la couche de ZnO en hétérojonction a révélé une bonne adhésion entre les deux couches. Ces dépôts ont permis d'étudier leurs stabilités et d'initier la fabrication d'une cellule solaire.

Resumen

En este trabajo se informa de una investigación sobre el desarrollo y la caracterización de una serie de óxidos conductores transparentes, a saber, óxido de zinc (ZnO), óxido de titanio (TiO₂) y óxido de níquel (NiO). Por otra parte, se llevó a cabo un estudio de heterounión de una capa de perovskita depositada sobre una capa de ZnO. Para producir los distintos depósitos se utilizaron técnicas sencillas y de bajo coste, como el recubrimiento por centrifugación y el pirólisis por pulverización. Las películas obtenidas se caracterizaron por difracción de rayos X (DRX), espectroscopia UV-Visible y microscopía electrónica de barrido (SEM). Para mejorar las propiedades de los óxidos producidos, se realizaron varios depósitos. El primer depósito se utilizó para comparar sus diferentes propiedades. El óxido de zinc mostró las mejores propiedades en comparación con los demás. Mostró una buena transmitancia de más del 80%, una brecha de banda de más de 3,25 eV y una buena cristalinidad. Se llevó a cabo una deposición para estudiar la influencia de la concentración de la solución de ZnO en sus distintas propiedades. El estudio demostró que 0,5 M daba los mejores resultados, con una transmitancia superior al 80% en el visible y una separación de banda de 3,25 eV. Se fabricaron cuatro muestras (1 capa, 2 capas, 3 capas y 4 capas) para estudiar el efecto del número de capas en las distintas propiedades. La muestra de 4 capas dio los mejores resultados. Además de tener una transparencia visible superior al 70% y un bandgap de 3,25 eV, presentaba la mayor cantidad de granos. Los resultados del dopaje del óxido de zinc con alúmina mostraron que sus propiedades mejoraban con el dopaje. La muestra dopada al 10% dio buenos resultados en comparación con las demás. Su transmitancia era superior al 90% y su brecha de banda era de 3,41 eV. Para todos los depósitos, los resultados de difracción de rayos X revelaron que el óxido de zinc tiene dos picos característicos principales correspondientes a los planos cristalográficos (002) y (101). Todas las películas de ZnO producidas son policristalinas. Los resultados de UV-Visible mostraron que los óxidos producidos tienen una transmitancia de alrededor del 80% y una amplia banda de separación que varía entre 3,20 eV y 3,41 eV. La percepción de los granos en las imágenes SEM confirmó la cristalinidad de las películas. Los picos identificados en la película de TiO₂ corresponden a los planos (101) y (004), todos ellos correspondientes a la fase anatasa tetragonal del TiO₂. La orientación de grano preferida es en la dirección (101). El análisis XRD del NiO mostró que el pico indexado (111) a 37,636° corresponde a la estructura cúbica de las nanopartículas de NiO. Los depósitos de perovskita sobre la capa de heterounión de ZnO revelaron una buena adherencia entre ambas capas. Estos depósitos permitieron estudiar su estabilidad e iniciar la fabricación de una célula solar.

Resum

Aquest treball informa d'una investigació sobre l'elaboració i caracterització d'alguns òxids conductors transparents, concretament l'òxid de zinc (ZnO), l'òxid de titani (TiO₂) i l'òxid de níquel (NiO). D'altra banda, es va fer un estudi d'heterounió d'una capa de perovskita dipositada sobre una capa de ZnO. Per produir els diferents dipòsits es van utilitzar el recobriment per centrifugació i l'esprai de piròlisi, que són tècniques senzilles i de baix cost. Les pel·lícules obtingudes es van caracteritzar per difracció de raigs X (XRD), espectroscòpia UV-Vis i microscòpia electrònica d'escaneig (SEM). Però tal de millorar les propietats dels òxids elaborats, s'han realitzat diversos dipòsits. El primer dipòsit va permetre comparar les seves diferents propietats. L'òxid de zinc va mostrar les millors propietats en comparació amb els altres. Va a demostrar una bona transmitància superior al 80%, un interval de banda superior a 3,25 eV i una bona cristalinitat. Es va fer un dipòsit per estudiar la influència de la concentració de la solució de ZnO en les seves diferents propietats. D'aquest estudi es va comprovar que 0,5 M va donar els millors resultats amb una transmitància de més del 80% en el visible i un interval de banda de 3,25 eV. Per a la presentació de l'estudi de l'efecte del nombre de capes sobre les diferents propietats, es van produir quatre mostres (1 capa, 2 capes, 3 capes i 4 capes). La mostra de 4 capes va mostrar els millors resultats. A més de tenir una transparència en el visible de més del 70% i un interval de banda de 3,25 eV, és el que té més grans. Els resultats del dopatge d'òxid de zinc amb alumina van a demostrar que les seves propietats milloren amb el dopatge. Així, la mostra augmentada al 10% va a donar bons resultats en comparació amb les altres. La seva transmitància és superior al 90% i el seu interval de banda és de 3,41 eV. Per a tots els dipòsits, els resultats de la difracció de raigs X van revelar que l'òxid de zinc presenta dos pics característics principals corresponents als plans cristal·logràfics (002) i (101). Totes les pel·lícules de ZnO produïdes són policristal·lines. Els resultats UV-Vis van mostrar que els òxids elaborats tenen una transmitància al voltant del 80% i una àmplia banda prohibida que varia entre 3,20 eV i 3,41 eV. La percepció dels grans a les imatges SEM va confirmar la cristalinitat de les pel·lícules. Els pics identificats de la pel·lícula de TiO₂ corresponen als plans (101) i (004), tots corresponents a la fase anatasa tetragonal de TiO₂. L'orientació preferida del gra és la direcció (101). L'anàlisi XRD de NiO va a mostrar que el pic indexat (111) a 37,636 ° correspon a l'estructura cúbica de les nanopartícules de NiO. Els dipòsits de perovskita a la capa de ZnO d'heterounió van revelar una bona adhesió entre les dues capes. Aquests dipòsits van permetre estudiar la seva estabilitat i iniciar la fabricació d'una cèl·lula solar.

Resumen

En este trabajo ha desarrollado una investigación sobre la síntesis y caracterización de una serie de óxidos conductores transparentes, a saber, óxido de zinc (ZnO), óxido de titanio (TiO₂) y óxido de níquel (NiO). Por otra parte, se llevó a cabo un estudio de heterounión de una capa de perovskita depositada sobre una capa de ZnO. Para producir los distintos depósitos se utilizaron técnicas sencillas y de bajo coste, como el recubrimiento por centrifugación y pulverización por pirólisis. Las películas obtenidas se caracterizaron por difracción de rayos X (XRD), espectroscopia UV-Visible y microscopía electrónica de barrido (SEM). Para mejorar las propiedades de los óxidos producidos, se realizaron varios depósitos. El primer depósito se utilizó para comparar sus diferentes propiedades. El óxido de zinc mostró las mejores propiedades en comparación con los demás. Mostró una buena transmitancia de más del 80%, una brecha de banda de más de 3,25 eV y una buena cristalinidad. Se llevó a cabo una deposición para estudiar la influencia de la concentración de la solución de ZnO en sus distintas propiedades. El estudio demostró que 0,5 M daba los mejores resultados, con una transmitancia superior al 80% en el visible y una separación de banda de 3,25 eV. Se fabricaron cuatro muestras (1 capa, 2 capas, 3 capas y 4 capas) para estudiar el efecto del número de capas en las distintas propiedades. La muestra de 4 capas dio los mejores resultados. Además de tener una transparencia visible superior al 70% y un bandgap de 3,25 eV, presentaba la mayor cantidad de granos. Los resultados del dopaje del óxido de zinc con alúmina mostraron que sus propiedades mejoraban con el dopaje. La muestra dopada al 10% dio buenos resultados en comparación con las demás. Su transmitancia era superior al 90% y su brecha de banda era de 3,41 eV. Para todos los depósitos, los resultados de difracción de rayos X revelaron que el óxido de zinc tiene dos picos característicos principales correspondientes a los planos cristalográficos (002) y (101). Todas las películas de ZnO producidas son policristalinas. Los resultados de UV-Visible mostraron que los óxidos producidos tienen una transmitancia de alrededor del 80% y una amplia banda de separación que varía entre 3,20 eV y 3,41 eV. La percepción de los granos en las imágenes SEM confirmó la cristalinidad de las películas. Los picos identificados en la película de TiO₂ corresponden a los planos (101) y (004), todos ellos correspondientes a la fase anatasa tetragonal del TiO₂. La orientación de grano preferida es en la dirección (101). El análisis XRD del NiO mostró que el pico indexado (111) a 37,636° corresponde a la estructura cúbica de las nanopartículas de NiO. Los depósitos de perovskita sobre la capa de heterounión de ZnO revelaron una buena adherencia entre ambas capas. Estos depósitos permitieron estudiar su estabilidad e iniciar la fabricación de una célula solar.

Abstract

This work reports on an investigation into the elaboration and characterisation of some of transparent conducting oxides, namely zinc oxide (ZnO), titanium oxide (TiO₂) and nickel oxide (NiO). On the other hand, a heterojunction study of a perovskite layer deposited on a ZnO layer was carried out. Spin coating and spray pyrolysis, which are simple, low-cost techniques, were used to produce the various deposits. The films obtained were characterised by X-ray Diffraction (XRD), UV-Visible spectroscopy and Scanning Electron Microscopy (SEM). In order to improve the properties of the oxides produced, several deposits were made. The first deposit was used to compare their different properties. Zinc oxide showed the best properties compared with the others. It showed good transmittance of over 80 %, a band gap of over 3.25 eV and good crystallinity. A deposition was carried out to study the influence of the concentration of the ZnO solution on its various properties. The study showed that 0.5 M gave the best results, with a transmittance of over 80 % in the visible and a band gap of 3.25 eV. Four samples were produced (1 layer, 2 layers, 3 layers and 4 layers) to study the effect of the number of layers on the different properties. The 4-layer sample gave the best results. As well as having a visible transparency of over 70 % and a band gap of 3.25 eV, it had the most grains. The results of doping zinc oxide with alumina showed that its properties improved with doping. The 10 % doped sample gave good results compared with the others. Its transmittance was over 90 % and its band gap was 3.41 eV. For all the deposits, the X-ray diffraction results revealed that the zinc oxide has two main characteristic peaks corresponding to the (002) and (101) crystallographic planes. All the ZnO films produced are polycrystalline. The UV-Visible results showed that the oxides produced have a transmittance of around 80 % and a wide band gap varying between 3.20 eV and 3.41 eV. The perception of the grains on the SEM images confirmed the crystallinity of the films. The peaks identified in the TiO₂ film correspond to the (101) and (004) planes, all corresponding to the tetragonal anatase phase of TiO₂. The preferred grain orientation is in the (101) direction. XRD analysis of NiO showed that the indexed peak (111) at 37.636° corresponds to the cubic structure of NiO nanoparticles. Deposits of perovskite on the heterojunction ZnO layer revealed good adhesion between the two layers. These deposits were used to study their stability and to initiate the manufacture of a solar cell.

INTRODUCTION GENERALE

La demande énergétique mondiale augmente au fil des années. Cette demande est étroitement liée à la croissance démographique, aux innovations technologiques et à la croissance économique des pays émergents. La consommation énergétique mondiale est dominée principalement par les énergies d'origine fossile (pétrole, gaz, charbon...); énergies responsables des émissions des gaz à effet de serre qui provoquent le réchauffement climatique. En plus de ce désavantage, les énergies d'origine fossile sont épuisables et leur utilisation contribue à la pollution de l'environnement.

Dans le souci d'économiser l'énergie d'origine fossile pour l'utiliser rationnellement, de limiter les émissions des gaz à effet de serre et de garder notre environnement sain, on trouve une grande motivation à s'orienter vers les énergies dites renouvelables qui sont inépuisables grâce au cycle naturel. C'est une source d'énergie illimitée sans aucune émission des gaz à effet de serre. Presque toutes les énergies renouvelables sont des dérivées de l'énergie solaire : le rayonnement solaire, le vent, la force de l'eau sont des produits directs ou indirects de l'activité solaire. La géothermie n'est pas étroitement liée à l'activité solaire. Chaque année, le soleil envoie à la surface de la terre environ 10000 fois plus d'énergie que la planète en consomme [1]. Il est alors légitime d'en tirer profit. Le rayonnement solaire représente une meilleure alternative d'utilisation d'énergie propre car elle est non polluante. Elle pourrait être exploitée selon deux principales techniques : thermique ou voltaïque. L'effet photovoltaïque a été découvert en 1839 par Edmond Becquerel et devient une curiosité scientifique pendant longtemps [1,2]. Dès les années 1950, de rapides progrès furent obtenus lors des premiers lancements spatiaux de satellites [3]. L'énergie solaire photovoltaïque est une énergie électrique issue d'une conversion du rayonnement solaire grâce à des panneaux solaires. Elle renferme plusieurs avantages. Elle devient presque gratuite dès que le prix des équipements d'installation est amorti. C'est une énergie illimitée, non polluante et permet de diminuer les émissions des gaz à effet de serre. Elle est autonome grâce aux technologies de stockage d'énergie [4]. L'énergie solaire photovoltaïque est une technique qui répond efficacement aux enjeux énergétiques et environnementaux, et représente une approche réaliste qui favorise le développement durable.

La technologie des cellules photovoltaïque évolue à travers plusieurs filières : la filière silicium ; tellure de cadmium ; cellules organiques, la filière couches minces etc. Actuellement, ce sont les technologies photovoltaïques à base de silicium cristallin qui dominent le marché. Le silicium a profité de plusieurs décennies de développement ce qui a rendu sa technologie plus mature et la durée de vie moyenne de ses panneaux dépassent au moins 20 ans [5].

La filière couches minces est constituée des couches minces d'oxydes métalliques, du silicium amorphe et des couches minces pérovskites. La filière des pérovskites est un nouveau type de cellules photovoltaïques. Ses qualités photovoltaïques, sa capacité d'absorption des photons est supérieure à celle du silicium. La filière du silicium amorphe est aussi intéressante du fait que les cellules photovoltaïques à base de silicium amorphe ont un coût de production plus bas. Cependant le rendement de ces cellules n'est que de 6 à 9%. C'est une technologie qui utilise des couches très minces de silicium qui sont appliquées sur du verre, du plastique souple ou du métal, par un procédé de vaporisation sous vide [6]. Les couches minces d'oxydes métallique connaissent depuis quelques années un intérêt industriel du fait de leurs propriétés telles que leur caractère isolant et/ou semi-conducteur, une transmission optique élevée dans le domaine du visible, la réflexion dans l'infrarouge et récemment la conception de capteurs chimiques à partir de dépôts cristallins appropriés [7]. Les oxydes métalliques interviennent aussi dans l'élaboration des couches minces à base de pérovskites. Par exemple, le dioxyde de titane (TiO_2) combiné à l'oxyde d'étain dopé au fluor (FTO) sert à améliorer le transport d'électrons dans les cellules photovoltaïques à base de pérovskites.

Parmi les oxydes métalliques, l'oxyde de zinc (ZnO) est l'un des oxydes les plus utilisés grâce à sa grande disponibilité de la matière première dans la nature, son non-toxicité pour l'environnement, sa grande stabilité thermique [8,9] et son prix très bas [10,11]. L'oxyde de zinc est un composé semi-conducteur transparent de type II-VI à grand gap et une bande interdite directe comprise entre 3,1 eV et 3,4 eV à température ambiante [12]. Il a une conductivité de type n et une énergie de liaison excitonique de 60 meV [13]. L'oxyde de zinc, sous forme de couches minces regorge plusieurs propriétés. Il fait partie des oxydes transparents conducteurs (TCO) : conductivité électrique notable et une forte transparence dans le visible. L'oxyde de zinc a également des propriétés électroniques et physiques intéressantes, qui le placent parmi les plus promoteurs dans différentes applications notamment les détecteurs de gaz [14,15], les guides d'onde [16], les électrodes transparentes conductrices [17], les diodes électroluminescentes et les systèmes lasers [18], réacteurs photo catalytiques [19] et les fenêtres optiques dans les cellules solaires [20]. Ces propriétés sont beaucoup liées aux techniques et aux conditions d'élaboration des couches minces de ces oxydes.

Le dioxyde de titane est également un oxyde métallique intervenant beaucoup dans les cellules solaires. C'est un matériau qui fait partie des semi-conducteurs les plus utilisés dans les cellules solaires à colorant. Il se présente sous trois différentes phases cristallines : brookite, anatase et rutile. Les deux dernières phases (anatase et rutile) sont les plus utilisées dans les applications

photovoltaïques. Le dioxyde de titane regorge des applications qui peuvent être classées en quatre catégories relatives à ses propriétés optiques, photo catalytiques, hydrophobicité et électrique. Grâce à ses propriétés optiques, le dioxyde de titane fut utilisé pour la protection contre les rayonnements ultraviolets. Sa large bande interdite le rend intéressant pour des réactions photochimiques nécessitant des rayonnements ultraviolets [21] et la production d'énergie électrique [22].

L'oxyde de nickel (NiO) est aussi un oxyde transparent conducteur qui fait partie des matériaux transparents conducteurs de type p. Ces matériaux ont permis le développement des dispositifs électroniques actifs [23]. A cause de ses propriétés intéressantes comme son large gap optique (bande interdite) direct de l'ordre de 3,5eV à 4eV, l'oxyde de nickel qui est un composé binaire du groupe (VIII-VI), reste un matériau important dans la production des cellules solaires.

L'élaboration de ces couches minces d'oxydes métalliques exige une technique de dépôt. Il en existe plusieurs. Parmi elles, il y'a la pulvérisation [24], les dépôts chimiques en phase vapeur [25], le magnétron sputtering [26], le sol gel [27], le spray pyrolyse [26,28] etc. Aussi, leur caractérisation se fait par de nombreuses méthodes en fonction des propriétés recherchées. La caractérisation structurale permet de connaître la structure du matériau. La caractérisation optique communique des informations sur les propriétés optiques du dit matériau. L'autre caractérisation que nous pouvons citer est la caractérisation électrique qui elle aussi donne les propriétés électriques du matériau. La microscopie électronique à balayage (MEB) permet de visualiser la morphologie de la surface des échantillons. Pour donc étudier certaines propriétés des matériaux, il faut effectuer des dépôts et faire des caractérisations des dits matériaux.

C'est dans ce cadre que s'inscrit ce travail de recherche. Il est question dans cette étude d'élaborer et de caractériser les oxydes TiO₂, NiO et ZnO en vue de les utiliser dans les cellules solaires. Ainsi, l'objectif de ce travail est de concevoir des couches minces de ces oxydes métalliques pour des applications photovoltaïques, puis faire leur caractérisation structurale, optique et morphologique. Pour atteindre cet objectif, nous le scindons en trois objectifs spécifiques. Le premier objectif spécifique est de trouver les meilleurs techniques et paramètres de dépôt en vue de les utiliser. Le second objectif spécifique est d'élaborer des couches minces de ces oxydes. Enfin, le troisième objectif spécifique est de caractériser ces oxydes.

Pour atteindre ces objectifs, une organisation de ce travail s'impose à nous. En effet, en plus de cette introduction générale, ce mémoire comporte quatre (4) différents chapitres et se termine par une conclusion générale. Le premier chapitre est consacré à une généralité sur la conversion

photovoltaïque. Il fait l'état de l'art sur la photovoltaïque. Le second chapitre est consacré à une étude des couches minces photovoltaïques. Dans le troisième chapitre, les techniques expérimentales sont abordées. Le dernier chapitre est réservé aux résultats des caractérisations et leurs discussions. Finalement, il se termine par une conclusion générale où sont résumés les différentes étapes du travail et les résultats obtenus.

Références bibliographiques

- [1] Merahi, R., & Chenni, R. (2018). Nouvelles architectures distribuées de gestion et de conversion de l'énergie pour les applications photovoltaïques (Doctoral dissertation, Université Frères Mentouri-Constantine 1).
- [2] Orgeret, M. (1985). Les Piles solaires : Le composant et ses applications. Masson.
- [3] Green, M. A. (2000). Photovoltaics: technology overview. *Energy policy*, 28(14), 989-998.
- [4] El Jouad, Z. (2016). Réalisation et caractérisation des cellules photovoltaïques organiques (Doctoral dissertation, Angers).
- [5] Slimani, M. A. (2019). Cellules solaires pérovskites imprimées et optimisation des couches pérovskites pour les cellules tandems (Doctoral dissertation, École de technologie supérieure).
- [6] Chala, S. (2017). Design of II-VI thin film solar cells (Doctoral dissertation, Université Mohamed Khider de Biskra).
- [7] Saci, L., & Boulmelh, S. (2017). Élaboration et caractérisation d'un dépôt de couches minces d'oxyde de zinc par spray pyrolyse (Mémoire de magister, Université de Frères Mentouri Constantine).
- [8] Poelman, D., & Smet, P. F. (2003). Methods for the determination of the optical constants of thin films from single transmission measurements: a critical review. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 36(15), 1850.
- [9] Benramache, S., & Benhaoua, B. (2012). Influence of substrate temperature and Cobalt concentration on structural and optical properties of ZnO thin films prepared by Ultrasonic spray technique. *Superlattices and Microstructures*, 52(4), 807-815.
- [10] Benramache, S., Benhaoua, B., & Chabane, F. (2012). Effect of substrate temperature on the stability of transparent conducting cobalt doped ZnO thin films. *Journal of Semiconductors*, 33(9), 093001.
- [11] Tharsika, T., Haseeb, A. S. M. A., & Sabri, M. F. M. (2014). Structural and optical properties of ZnO-SnO₂ mixed thin films deposited by spray pyrolysis. *Thin Solid Films*, 558, 283-288.
- [12] Benramache, S., & Benhaoua, B. (2012). Influence of annealing temperature on structural and optical properties of ZnO: In thin films prepared by ultrasonic spray technique. *Superlattices and Microstructures*, 52(6), 1062-1070.
- [13] Zhao, J., Ni, J., Zhao, X., & Xiong, Y. (2011). Preparation and characterization of transparent conductive zinc doped tin oxide thin films prepared by radio-frequency magnetron sputtering. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.*, 26(3), 388-392.
- [14] Park, S. M., Ikegami, T., & Ebihara, K. (2006). Effects of substrate temperature on the properties of Ga-doped ZnO by pulsed laser deposition. *Thin Solid Films*, 513(1-2), 90-94.

- [15] Alim, K. A., Fonoberov, V. A., Shamsa, M., & Balandin, A. A. (2005). Micro-Raman investigation of optical phonons in ZnO nanocrystals. *Journal of Applied Physics*, 97(12), 124313.
- [16] Zeng, J. N., Low, J. K., Ren, Z. M., Liew, T., & Lu, Y. F. (2002). Effect of deposition conditions on optical and electrical properties of ZnO films prepared by pulsed laser deposition. *Applied surface science*, 197, 362-367.
- [17] Zhao, J., Yan, X., Lei, Y., Zhao, Y., Huang, Y., & Zhang, Y. (2012). Size control of Co-doped ZnO rods by changing the solvent. *Advances in Materials Research*, 1(1), 75.
- [18] Damen, T. C., Porto, S. P. S., & Tell, B. (1966). Raman effect in zinc oxide. *Physical Review*, 142(2), 570.
- [19] Calizo, I., Alim, K. A., Fonoberov, V. A., Krishnakumar, S., Shamsa, M., Balandin, A. A., & Kurtz, R. (2007, February). Micro-Raman spectroscopic characterization ZnO quantum dots, nanocrystals, and nanowires. In *Quantum Dots, Particles, and Nanoclusters IV*, 6481, 96-103. SPIE.
- [20] Bouchard, M. (2001). Evaluation des Capacités de la Microscopie Raman dans la Caractérisation Minéralogique et physicochimique de Matériaux Archéologiques : Métaux, Vitraux & Pigments (Doctoral dissertation, Museum national d'histoire naturelle-MNHN PARIS).
- [21] Shan, A. Y., Ghazi, T. I. M., & Rashid, S. A. (2010). Immobilisation of titanium dioxide onto supporting materials in heterogeneous photocatalysis: A review. *Applied Catalysis A: General*, 389(1-2), 1-8.
- [22] Chetouane, F. (2021). Contribution à l'étude du nano-TiO₂: Méthodes de synthèses et applications (Doctoral dissertation, université ibn khaldoun-tiaret).
- [23] Hoffman, R. L., Norris, B. J., & Wager, J. F. (2003). ZnO-based transparent thin-film transistors. *Applied Physics Letters*, 82(5), 733-735.
- [24] Li, X. Y., Li, H. J., Wang, Z. J., Xia, H., Xiong, Z. Y., Wang, J. X., & Yang, B. C. (2009). Effect of substrate temperature on the structural and optical properties of ZnO and Al-doped ZnO thin films prepared by dc magnetron sputtering. *Optics Communications*, 282(2), 247-252.
- [25] Bouzid, K., Bouzid, N., & Djelloul, A. (2012). Elaboration et caractérisations des couches minces ZnO par pyrolyse-pulvérisation par ultrasons et applications (Doctoral dissertation, Université Kasdi Merbah - Ouargla).
- [26] Baneto, M., Enesca, A., Lare, Y., Jondo, K., Napo, K., & Duta, A. (2014). Effect of precursor concentration on structural, morphological and opto-electric properties of ZnO thin films prepared by spray pyrolysis. *Ceramics International*, 40(6), 8397-8404.
- [27] Nian, H., Hahn, S. H., Koo, K. K., Shin, E. W., & Kim, E. J. (2009). Sol-gel derived N-doped ZnO thin films. *Materials Letters*, 63(26), 2246-2248.

[28] Zahedi, F., Dariani, R. S., & Rozati, S. M. (2013). Effect of substrate temperature on the properties of ZnO thin films prepared by spray pyrolysis. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 16(2), 245-249.

**CHAPITRE I : GENERALITES SUR LA CONVERSION
PHOTOVOLTAIQUE**

Introduction

L'énergie reste une ressource importante dans la vie d'un être vivant. C'est pourquoi nous disons que sans énergie, il n'y a pas de vie. Cependant nous ne pouvons manquer d'énergie car notre planète bénéficie d'une source d'énergie que nous pouvons exploiter sans l'épuiser. Le soleil est un gigantesque astre qui nous fournit une énorme quantité d'énergie. Il est bienséant pour nous de l'exploiter au maximum. Cette source d'énergie est à l'origine des énergies éoliennes, géothermiques, et photovoltaïques. Ce travail s'intéressera à l'énergie photovoltaïque dans ce travail. C'est ainsi qu'une étude générale sur la conversion photovoltaïque sera faite dans ce chapitre. L'état de l'art sur le soleil et son rayonnement sera fait. Une partie de ce chapitre sera réservée à l'énergie photovoltaïque dans laquelle de nombreuses notions à ce sujet seront traitées. Ce chapitre se terminera par l'étude des différentes filières des cellules photovoltaïques.

I.1- Description du soleil et mouvement terre-soleil

I.1.1- Description du soleil

Comparable à une immense boule de gaz très chaud, le soleil est une étoile naine de forme pseudo-sphérique qui se compose principalement de 80% d'hydrogène et de 19% d'hélium, le 1% restant étant un mélange de plus de 100 éléments chimiques. Il représente à lui seul 99,9% de la masse du système solaire qui est dominée par les effets gravitationnels de la masse du soleil [1]. Il est à l'origine des différentes formes d'énergies qui se trouvent sur la terre : les énergies d'origine fossile comme les hydrocarbures qui sont le résultat de la photosynthèse, l'énergie solaire, l'énergie géothermique, la biomasse [2,3].

Quelques caractéristiques du soleil sont illustrées dans le Tableau I-1 [2].

Tableau I-1: Quelques caractéristiques du soleil

Caractéristiques	Valeurs
Masse	$1,99 \cdot 10^{30}$ kg
Masse volumique moyenne	1410,00 kg/m ³
Diamètre	$13,92 \cdot 10^5$ km
Distance du centre de la voie lactée	$2,50 \cdot 10^{17}$ km
Vitesse	217,00 km/s
Température superficielle	5770,00 K
Puissance rayonnée	$3,83 \cdot 10^{23}$ kW

Le soleil comporte trois régions distinctes illustrées par la Figure I-1 [1].

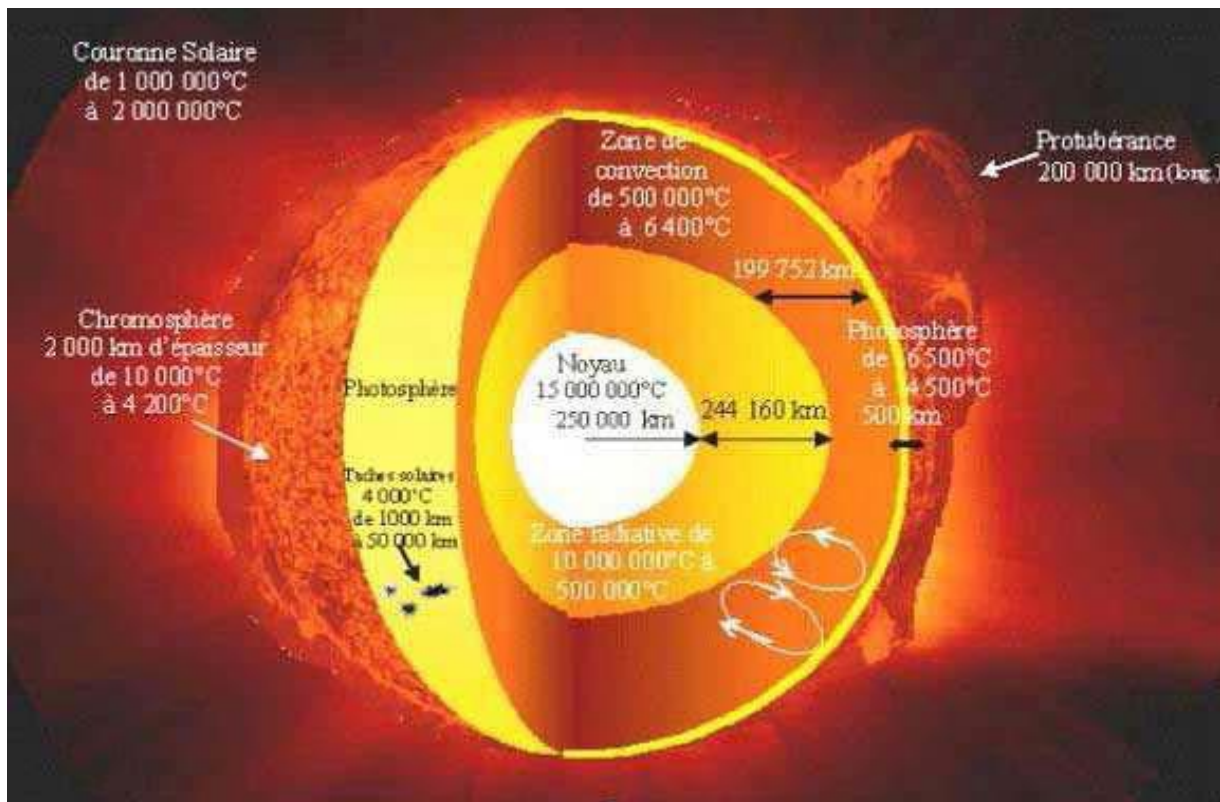


Figure I-1: Structure du soleil

La première région est l'intérieur du soleil qui est divisé en trois zones : le noyau, la zone radiative et la zone convective. L'intérieur représente 40% de la masse du soleil et a une épaisseur de $25 \cdot 10^4$ km. Sa température vaut plusieurs millions de degrés. La photosphère est la seconde région. C'est une couche opaque d'environ 300 km d'épaisseur. Elle a une température de l'ordre de quelques millions de degrés qui décroît vite dans l'épaisseur. La température à la surface de la photosphère est de l'ordre de 45000°C . La troisième région est la chromosphère et la couronne solaire. C'est l'atmosphère du soleil où la matière est moins dense, beaucoup diluée. Cette couche est caractérisée par un rayonnement émis d'environ un million de degrés celsius [1-5].

I.1.2- Mouvement terre-soleil

I.1.2.1- Mouvement de la terre autour du soleil

Sur une période de 365,25 jours, la terre effectue un mouvement elliptique autour du soleil. C'est la révolution de la terre. Ce mouvement est accompagné d'un mouvement de rotation de

la terre sur elle-même en 24 heures autour d'un axe appelé axe des pôles. Cet axe et le plan de l'ellipse décrite par la terre autour du soleil font entre eux un angle appelé déclinaison et vaut $23^{\circ}27'$. Cette trajectoire elliptique fait donc varier la distance entre la terre et le soleil. La terre est plus proche du soleil au solstice d'hiver (21 décembre). Elle est à environ 147 millions de km du soleil. Cependant, au solstice d'été (21 juin), la terre est plus éloignée du soleil avec 152 millions de km environs. Le 21 mars et le 21 septembre sont appelés respectivement équinoxes de printemps et équinoxes d'automne. Aux équinoxes le jour et la nuit ont la même durée [1]. Ainsi, l'énergie solaire reçue en un lieu de la surface de la terre dépend du lieu et des mouvements de révolution et de rotation de la terre. La Figure I-2 montre le mouvement de la terre autour du soleil : (1) Equinoxe de printemps. (2) Solstice d'été. (3) Equinoxe d'automne. (4) Solstice d'hiver [4].

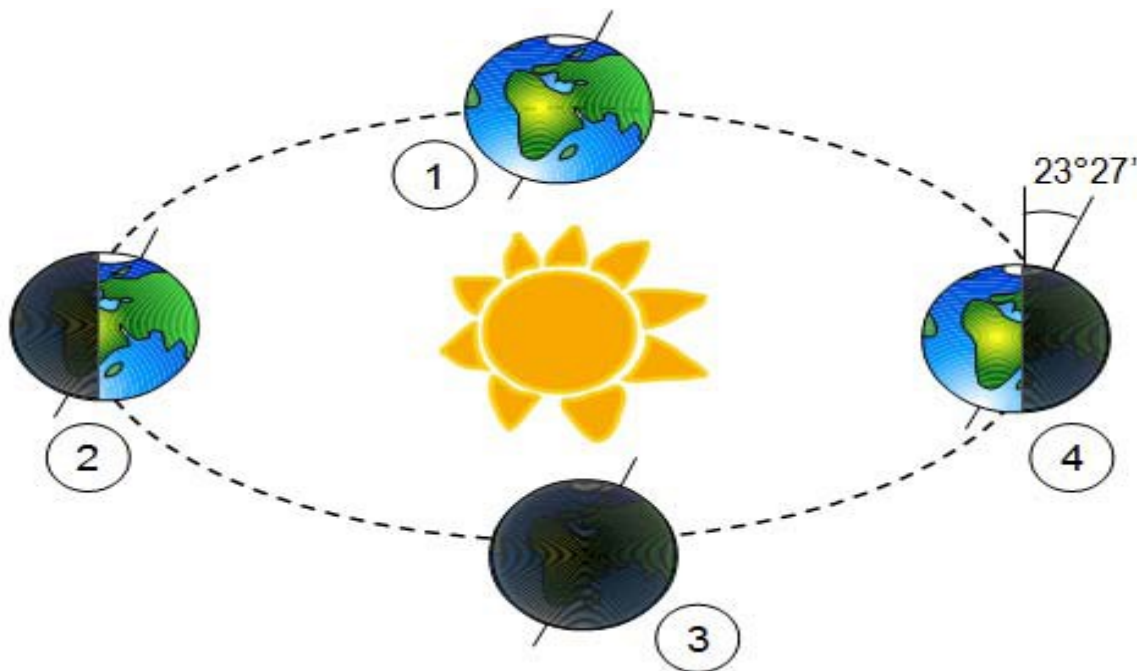


Figure I-2: Mouvement de la terre autour du soleil

I.1.2.2- Mouvement apparent du soleil

Pour un observateur situé sur la terre, le soleil décrit pour lui un mouvement appelé "mouvement apparent du soleil". En dehors des régions polaires, le soleil est à l'est le matin, bas sur l'horizon. C'est le "lever du soleil". A midi, il se positionne au Sud ou au Nord. Il est au plus haut de son trajet apparent. Le soir, le soleil apparaît à l'Ouest, bas sur l'horizon. C'est "le coucher du soleil". La Figure I-3 [6] montre le schéma du mouvement apparent du soleil observé par un observateur fixe en un point de latitude L au Nord de l'Equateur. L'angle que

fait la direction du soleil avec la verticale du lieu au midi solaire est égal à $(L-\delta)$ où δ représente la déclinaison du soleil [6]. C'est l'angle formé par le plan équatorial et la direction terre soleil. Elle varie suivant l'équation (I-1) de Cooper [2].

$$\delta = 23,45 \cdot \sin \left((284 + N_j) \cdot \frac{360}{365} \right) \quad (I-1)$$

Avec N_j : le numéro du jour de l'année (1^{er} janvier = 1). La déclinaison varie de $-23,45^\circ$ au solstice d'hiver à $+23,45^\circ$ au solstice d'été et elle est nulle aux équinoxes.

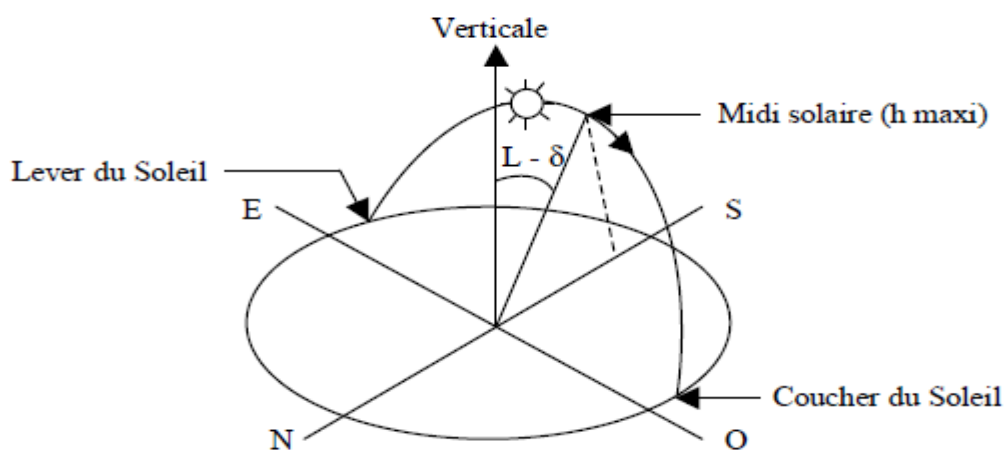


Figure I-3: Mouvement apparent du Soleil observé d'un point de latitude L

I.2- Rayonnement solaire

I.2.1- Constante solaire

Au-dessus de l'atmosphère, le rayonnement solaire est caractérisé par la constante solaire. C'est la puissance reçue par unité de surface perpendiculaire aux rayons solaires au-dessus de l'atmosphère. Sa valeur approximative vaut 1367 W/m^2 . Suivant les variations de la distance terre soleil ($\pm 3,4\%$), elle (la constante solaire) varie légèrement au cours de l'année. Elle passe par un maximum en janvier (environ 1423 W/m^2) et un minimum en juin (environ 1321 W/m^2) [7].

Le rayonnement solaire I reçu par une surface perpendiculaire aux rayons solaires est ainsi calculé par la relation suivante [3].

$$I = I_0 \cdot (Nj) = I_0 \cdot [1 + 0,033 \cdot \cos(\frac{360}{365} Nj)] \quad (I-2)$$

Avec

$$C(Nj) = 1 + 0,033 \cdot \cos(\frac{360}{365} Nj) \quad (I-3)$$

désignant la correction de la constante solaire :

I_0 : La valeur moyenne de la constante solaire égale à 1367 W/m²

Nj : Le numéro du jour de l'année ($j = 1$ pour le 1er janvier).

I.2.2- Atténuation du rayonnement solaire

En traversant l'atmosphère, le rayonnement solaire est atténué par les composantes de celui-ci. Ce sont : les molécules d'air, les aérosols, les gaz, les gouttelettes d'eau nuageuses ou les cristaux de glace en suspension dans l'atmosphère. Les molécules d'air diffusent le rayonnement (diffusion de Rayleigh), et absorbent une partie de ce rayonnement, alors que les particules d'aérosols diffusent principalement le rayonnement solaire à travers l'atmosphère. Les propriétés de diffusion et d'absorption dépendent des compositions chimiques de l'atmosphère, des propriétés physiques des particules solides en suspension dans l'atmosphère et de la quantité de vapeur d'eau contenue dans l'atmosphère. La vapeur d'eau, l'ozone, le dioxyde de carbone et l'oxygène sont les importants gaz absorbants du rayonnement solaire. L'absorption de l'ozone se produit dans les domaines du visible et de l'ultraviolet du spectre solaire, alors que la grande partie de la bande d'absorption de la vapeur d'eau et du dioxyde de carbone se produit dans les domaines spectraux du proche infrarouge et rouge. Par ailleurs, l'oxygène se caractérise par de petites bandes d'absorption dans le spectre visible [1].

I.2.3- Rayonnement reçu au sol

Le rayonnement solaire au-dessus de l'atmosphère est représenté par la constante solaire. Cette dernière subit une atténuation à la traversée de l'atmosphère et une partie sous différentes formes arrive au sol. Le rayonnement global arrivant au sol a deux composantes : la composante directe et la composante diffuse [5].

La composante directe ou le rayonnement direct est le rayonnement incident sur un plan quelconque en provenant d'un angle solide autour du disque solaire. Il parvient en ligne droite et par temps clair. La composante diffuse est la composante du rayonnement solaire incidente sur un plan récepteur après avoir été diffusée par les nuages, les poussières, les aérosols et le

sol et subissant le phénomène de multi-réflexions. Elle parvient ainsi de toute la voute céleste. La Figure I-4 illustre clairement ce phénomène [5].

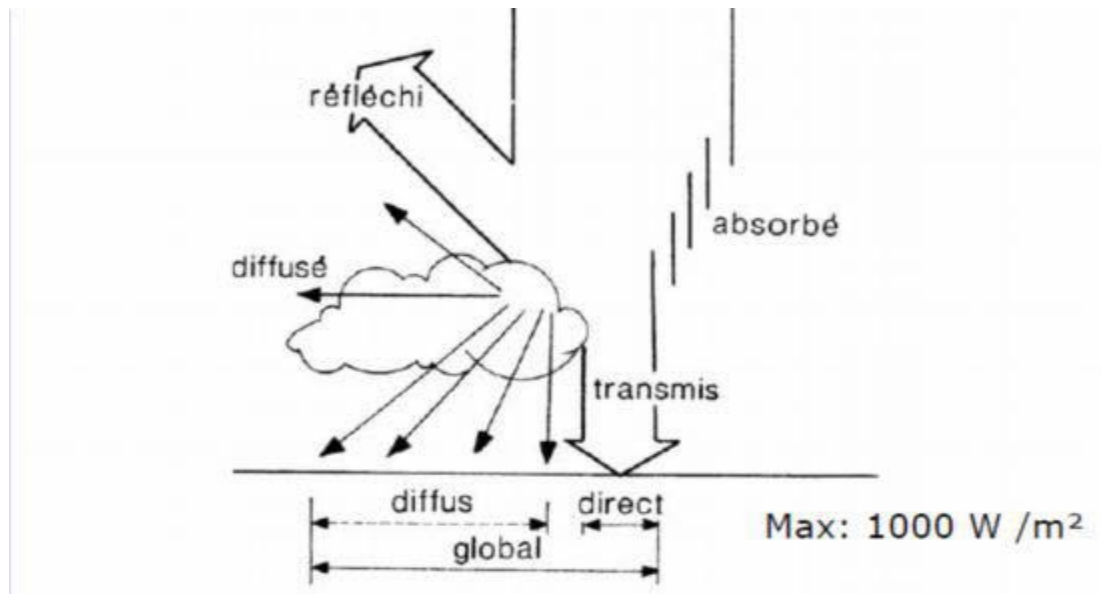


Figure I-4: Rayonnement direct, diffus et global

I.2.4- Spectre solaire

La lumière du soleil est un rayonnement électromagnétique composée de grains de lumière appelés photons. En 1924, Louis de Broglie montre que la lumière a à la fois une nature ondulatoire et corpusculaire : elle est constituée de corpuscules (photons) et se propage en onde avec une fréquence de vibration et une longueur d'onde. Cette lumière est constituée de plusieurs types de rayonnements de couleurs différentes qui sont caractérisées chacune par une longueur d'onde. Le soleil émet un rayonnement qui correspond à celui du corps noir à la température de 6000 °C. Au-dessus de l'atmosphère, l'intensité de ce rayonnement est de l'ordre de 1,35 kW/m² avec un spectre centré au voisinage de $\lambda = 0,48 \mu\text{m}$. Cette intensité diminue à la surface de la terre pour atteindre environs 0,90kW/m². Cette baisse d'intensité est due à l'absorption de celle-ci par les éléments qui constituent l'atmosphère, notamment l'ozone, l'eau, le gaz carbonique... Le spectre n'est donc plus continu mais présente des bandes d'absorption. L'effet de l'atmosphère se mesure en utilisant l'air masse (AM), défini par [8].

$$AM = 1/\cos \alpha \quad (\text{I-4})$$

où α représente l'angle que fait la direction du soleil avec la verticale.

L'on distingue trois catégories d'air masse. La première catégorie est le rayonnement au-dessus de l'atmosphère noté AM0 et est de l'ordre de 1350W/m^2 . AM 1.5 est celui qui atteint le sol par temps clair (surface d'un mètre carré faisant un angle de 48° avec l'équateur) et avoisine 833W/m^2 . Il en existe deux types : les spectres AM1.5D et AM1.5G qui correspondent au flux direct et au flux global (direct et diffus) respectivement. Le rayonnement solaire direct reçu au niveau du sol à une inclinaison de 90° (AM1) est de l'ordre de 1000W/m^2 en raison de l'absorption dans l'atmosphère. Cette valeur varie en fonction de l'inclinaison des rayons lumineux par rapport au sol. Plus l'angle de pénétration θ est faible, plus l'épaisseur de l'atmosphère traversée par les rayons est importante, entraînant une perte d'énergie significative [9]. La Figure I-5 illustre bien la notion de la convention AM [9].

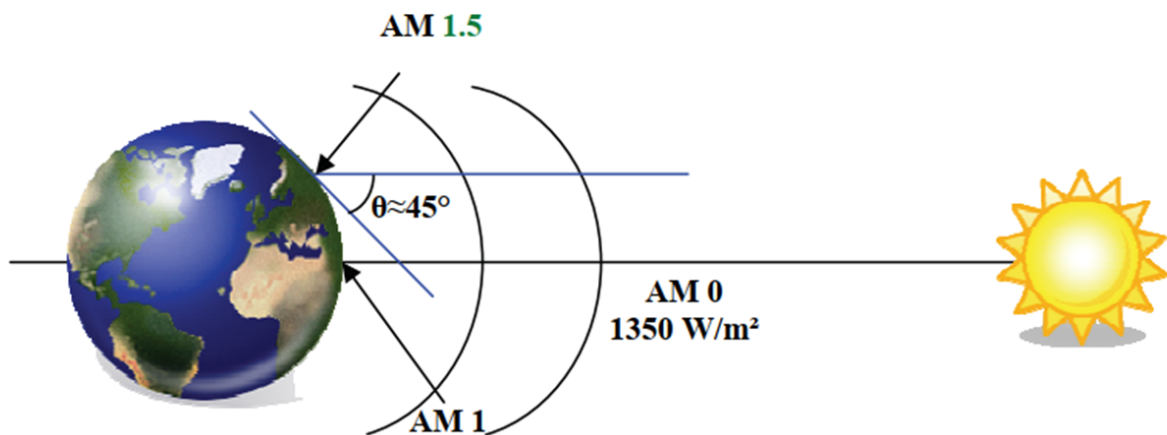


Figure I-5: Normes de mesures du spectre d'énergie lumineuse émis par le soleil, notion de la convention AM.

La Figure I-6 indique la bande d'absorption de quelques semi-conducteurs utilisés pour les applications photovoltaïques ainsi que leurs énergies de gap E_g correspondantes [8].

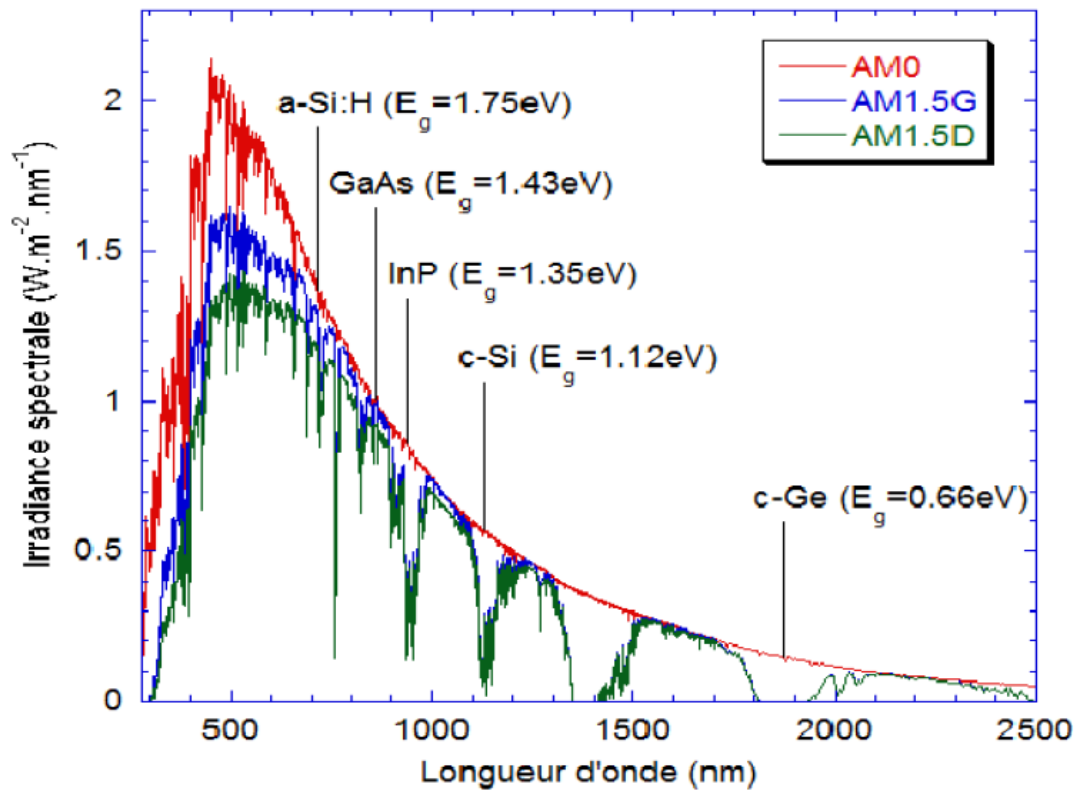


Figure I-6: Spectre solaire à la surface de l'atmosphère terrestre (AM0) et au sol (AM1.5D et AM1.5G)

I.3- Energie photovoltaïque

I.3.1- Généralités sur l'énergie photovoltaïque

I.3.1.1- Contexte

La demande énergétique mondiale ne cesse de croître au cours de son évolution due à la croissance démographique et du développement des pays émergents. L'énergie utilisée dans le quotidien des populations regorge plusieurs types d'énergies dont l'énergie fossile (pétrole, charbon, gaz...) est la plus dominante [10]. Parmi ces énergies fossiles, le pétrole occupe une grande place en raison de son utilité. Son exploitation et son utilisation massive provoquent sa disparition progressive, puisqu'il est une énergie non renouvelable. Dès 1973 le pétrole se fait rare si bien que son prix a connu une grande augmentation, ce qui engendre une crise énergétique mondiale [11]. De ce fait, le monde entier prend conscience de cette crise énergétique, car la disparition du pétrole était prévisible. De plus, l'utilisation du pétrole comporte des risques pour l'environnement. Il est donc question de préserver cette énergie d'origine fossile, mais aussi de se pencher surtout vers une autre source d'énergie. C'est pourquoi dans ce souci d'économiser de l'énergie, de limiter l'émission des gaz à effet de serre

due aux énergies d'origine fossile et de garder notre environnement sain, on trouve une grande motivation à s'orienter vers les énergies dites renouvelables qui sont inépuisables grâce au cycle naturel. C'est ainsi que l'on s'est intéressé aux énergies solaire, éolienne et géothermique qui sont des énergies inépuisables. Il sera donc important, pour mieux assurer les besoins de l'humanité en énergie, d'utiliser rationnellement les énergies d'origines fossiles et de développer les énergies renouvelables qui sont permanentes et propres.

Etant la source d'énergie la plus abondante sur la terre et non polluante, l'énergie solaire offre une solution aux problèmes liés au réchauffement climatique et aux émissions des gaz à effet de serre dus à l'utilisation des énergies fossiles. Malgré ces nombreux avantages, l'énergie renouvelable est moins utilisée aujourd'hui par rapport aux autres énergies. D'après les données de 2009 de l'Agence Internationale d'Energie [10], en 2009, 67,1% de la consommation électrique mondiale est produite à partir d'énergies fossiles (pétrole, charbon et gaz), 16,2%, 13,4% et 3,3% sont produites respectivement à partir d'énergies hydraulique, nucléaire et renouvelables. La Figure I-7 présente la répartition de la production mondiale d'électricité [10].

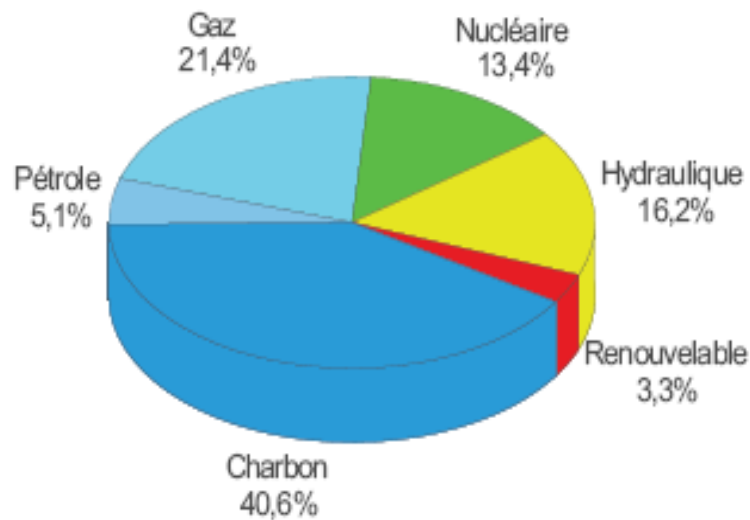


Figure I-7: Répartition de la production mondiale d'électricité

Le domaine de l'énergie renouvelable en particulier l'énergie photovoltaïque connaît un progrès. L'un de ses progrès est l'évolution des rendements des cellules photovoltaïques. La Figure I-8 montre l'évolution des rendements record de chaque type de cellules photovoltaïques au cours du temps [12]. Ces rendements records ont été établis à l'aide de cellules photovoltaïques certifiées par le National Renewable Energy Laboratory (NREL) des États-Unis, qui sert de référence mondiale pour l'état de l'art dans le domaine du photovoltaïque.

Quatre catégories se distinguent : les cellules GaAs à jonction multiple et à jonction simple (violet), les cellules à base de silicium cristallin (bleu), les technologies à couche mince (vert) et le photovoltaïque émergent (rouge) [12,13].

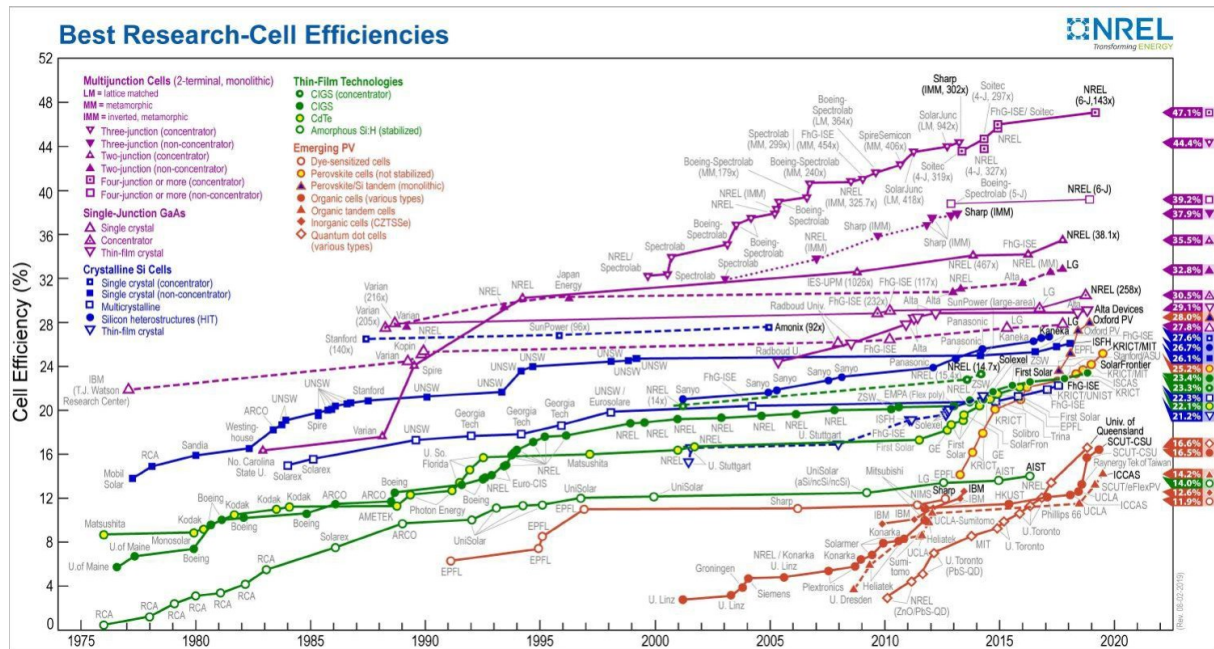


Figure I-8: NREL Chart - Evolution des rendements record pour chaque type de cellules photovoltaïques au cours du temps

Les cellules simple-jonctions GaAs sont les cellules simple-jonctions possédant les meilleurs rendements record. Les cellules multi-jonctions, quant à elles, se basent sur l'association de plusieurs cellules photovoltaïques et sont les plus performantes puisqu'elles permettent de dépasser la limite théorique d'une simple jonction qui est d'environ 33 % (limite de Shockley-Queisser) [13,14]. Le rendement des première cellules certifiées à base de silicium est autour de 15% dans les années 1970. Ce rendement passe à 27,60% en 2018. Le rendement de la catégorie couche mince de l'ordre de 23,30% en 2020 évolue très rapidement.

I.3.1.2- Principes de l'effet photovoltaïque

La transformation de l'énergie solaire en électricité se fait par le biais des cellules photovoltaïques. La cellule photovoltaïque est donc un composant électronique qui transforme directement l'énergie lumineuse portée par les photons en électricité. Cette conversion d'énergie solaire en électricité se fait grâce à l'effet photovoltaïque qui sera expliqué ultérieurement. Les cellules photovoltaïques sont constituées en majeure partie de semi-conducteurs. Leur principe

de fonctionnement est celui de la diode : c'est le principe de la jonction p-n. La Figure I-9 résume la conversion de l'énergie solaire en électricité [15].

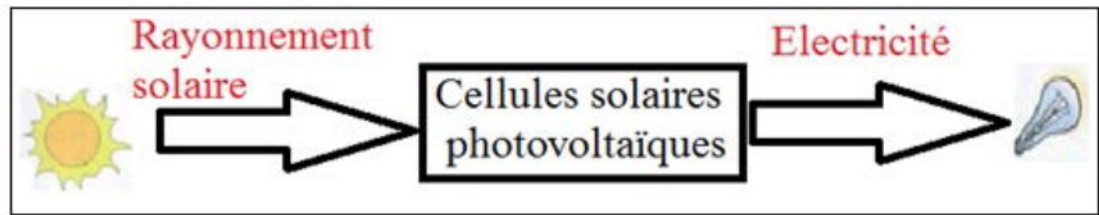


Figure I-9: Effet photovoltaïque

La majeure partie des panneaux photovoltaïques aujourd'hui sont constitués de semi-conducteur inorganique. Ceux-ci possèdent à zéro kelvin une bande de valence (BV) remplie d'électrons et une bande de conduction (BC) vide. Un électron participe à la conduction électrique lorsqu'il se délocalise dans le cristal en quittant la bande de valence pour se retrouver dans la bande de conduction. Entre les deux bandes, il existe une zone appelée bande interdite. Elle ne contient pas ou contient peu d'états capables d'accueillir des électrons pour un semi-conducteur intrinsèque, c'est-à-dire un semi-conducteur non dopé. A la température ambiante, l'agitation thermique permet à un certain nombre d'électrons de passer de la bande de valence à la bande de conduction. Ces électrons laissent ainsi dans la bande de valence des trous (quasi-particule de charge $+q$, q étant la charge élémentaire) de même nombre que les électrons délocalisés. C'est la différence entre un semi-conducteur et un isolant. La bande interdite d'un isolant est infranchissable à la température ambiante. Un semi-conducteur est également caractérisé par son niveau de Fermi (E_F) qui correspond à l'énergie pour laquelle la probabilité de trouver un électron est $\frac{1}{2}$. Il se situe approximativement au milieu de la bande interdite pour des semi-conducteurs intrinsèques (Figure I-10). Ce niveau de Fermi peut être modifié en apportant un dopant. Il existe deux types de dopage : le dopage de type n et le dopage de type p. Dans le dopage de type n, le semi-conducteur est dopé avec un élément ayant un électron de valence de plus que lui. L'énergie de cet électron supplémentaire se situe juste en dessous de la bande de conduction et l'énergie thermique à température ambiante est suffisante pour le faire passer dans la bande de conduction. Cet électron peut ainsi participer à la conduction électrique. Dans ce type de dopage, la densité des électrons augmente dans la bande de valence sans que celle des trous dans la bande de valence soit modifiée. Alors les électrons sont les porteurs de charge majoritaires. Le surplus d'électrons de l'atome dopant étant proche de la bande de conduction fait augmenter la probabilité d'avoir un électron dans cette bande. Ce qui engendre

un rapprochement du niveau de fermi à la bande de conduction (Figure I-10). Dans le dopage de type p, le semi-conducteur est dopé avec un élément ayant un électron de valence de moins que lui. Il existe juste au-dessus de la bande de valence un niveau accepteur d'électrons qui peut facilement accepter un électron situé dans la bande de valence. Le passage de l'électron de la bande de valence à ce niveau, laisse un trou dans ladite bande. L'élément dopant a « gagné » un électron et le trou formé est un trou libre. Dans ce type de dopage les trous sont les porteurs de charges majoritaires. Leur densité augmente dans la bande de valence Ce type de dopage entraîne un rapprochement entre le niveau de Fermi (E_F) et la bande de valence (Figure I-10) [16].

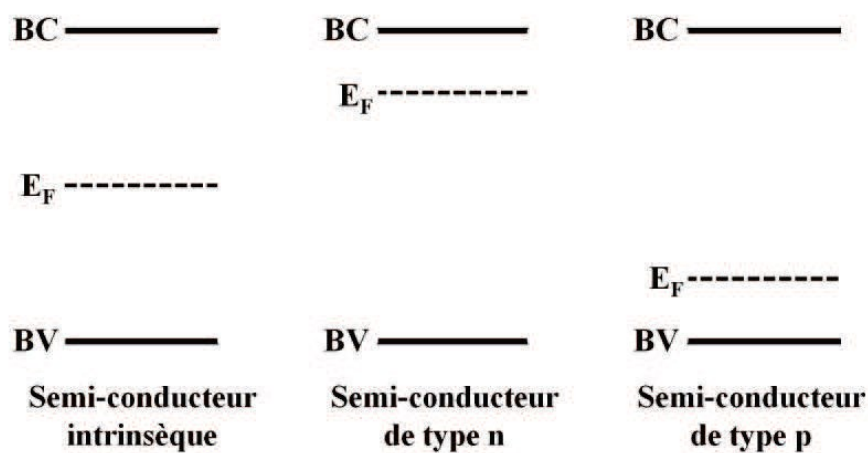


Figure I-10: Evolution du niveau de Fermi (E_F) en fonction du type de dopage du semi-conducteur.

La conversion photovoltaïque se réalise à partir de matériaux dopés p et n constitués en jonction. On parle alors de jonction p-n. Une jonction p-n est la mise en contact, dans un même matériau semi-conducteur, d'une région de type p et d'une région de type n. Lorsqu'on met les deux semi-conducteurs en contact, il y a un échange intensif d'électrons entre les deux solides. Les électrons du semi-conducteur de type n diffusent vers le semi-conducteur de type p. Ceci provoque, dans la région n, l'apparition de charges positives non compensées. Ces charges positives sont constituées par les ions d'impuretés donatrices. Dans le même temps, il y a une diffusion des trous de la zone p vers la zone n, provoquant ainsi l'apparition de charges négatives dans la zone p, constituées d'ions d'impuretés acceptrices. Il y a une recombinaison des électrons et des trous au niveau du contact de la jonction. Une zone de charge se crée où apparaît un champ électrique dû aux dopants. Ce champ électrique est orienté du semi-conducteur de type n vers le semi-conducteur de type p (Figure I-11). Entre le champ électrique E et la diffusion des porteurs de charges, il s'établit un équilibre. Il apparaît une différence de

potentiel entre les deux semi-conducteurs qui s'oppose à la poursuite de la diffusion des électrons et des trous. C'est le comportement d'une diode. A l'équilibre, le niveau de fermi du semi-conducteur de type n et du semi-conducteur de type p s'égalisent. Cela provoque une courbure des bandes (Figure I-11). La cellule photovoltaïque constituée de jonction p-n absorbe un photon ayant une énergie supérieure ou égale à celle du gap (bande interdite). Alors, un électron passe de la bande de valence à la bande de conduction laissant derrière lui un trou. Il y a formation d'une paire électron-trou libre. Pour une paire électron-trou formée au niveau de la zone de charge d'espace, le trou est attiré dans la région p et l'électron dans la région n grâce à l'effet du champ électrique. La zone de charge d'espace est beaucoup favorable à la séparation des porteurs de charges. En dehors de cette zone, les porteurs de charges peuvent se recombiner facilement. La Figure I-11 montre le principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque constituée de jonction p-n [16].

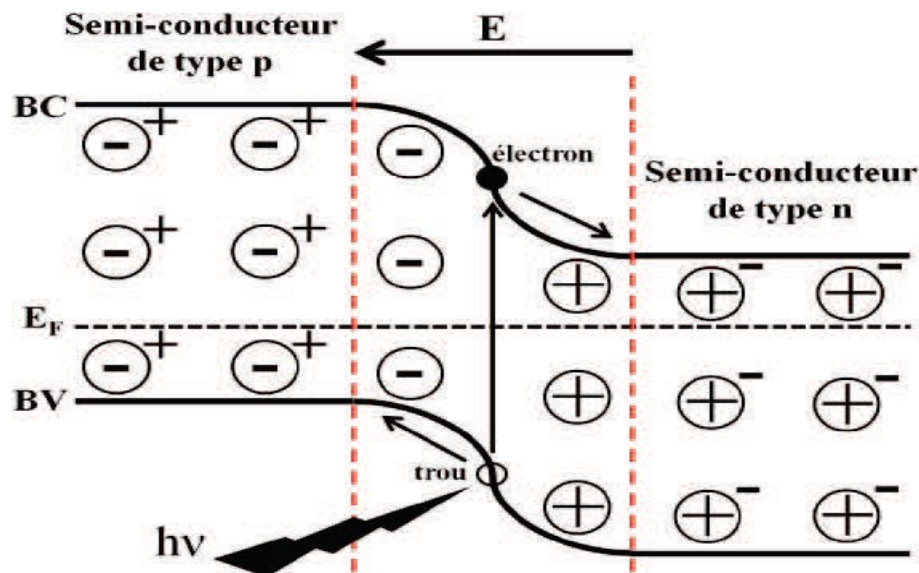


Figure I-11: Schéma simplifié du principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque composée d'une jonction p-n.

I.3.2- Cellules photovoltaïques

I.3.2.1- Historique

Edmond Becquerel physicien français a été retenu comme celui qui a découvert l'effet photovoltaïque [17,18]. Il montre l'existence d'un photo-courant en plongeant dans une solution d'acide des électrodes de platine recouvertes de chlorure d'argent ou de bromure d'argent qu'il expose à un éclairage.

A la suite de cette découverte, trois chercheurs américains Chapin, Pearson et Prince, créent en 1954 une cellule photovoltaïque pour aider l'industrie à alimenter ses satellites. Ayant découvert qu'il est possible d'augmenter la photosensibilité du silicium, les chercheurs dans les laboratoires Bell aux Etats-Unis développent la première cellule photovoltaïque par le principe du dopage. En 1983 la première maison alimentée par des cellules photovoltaïques est construite à l'Université de Delaware. L'énergie photovoltaïque a été également utilisée en 1983 pour alimenter une voiture [19].

Les premières cellules photovoltaïques étaient conçues à base de silicium qui sont d'ailleurs les plus dominantes présentement sur le marché. La technologie a connu une évolution au cours de laquelle d'autres types de cellules ont vu le jour. Parmi ces cellules, il y a les cellules des couches minces dont l'épaisseur des matériaux absorbeurs qui les constituent est de quelques microns. Parmi elles, on peut citer le silicium amorphe et les matériaux chalcogénures : CIGS (pour Cu(In,Ga)Se_2), tellure de cadmium (CdTe). Actuellement, de nouvelles cellules photovoltaïques sont conçues à base de pérovskites ainsi que les oxydes transparents conducteurs.

I.3.2.2- Structure des cellules photovoltaïques

Une cellule photovoltaïque est constituée de plusieurs éléments dont les principaux sont : le substrat, l'anode transparent, la couche active et la cathode.

Le substrat est le support sur lequel est déposée la couche active. Il peut être rigide (un verre) ou flexible (un polymère). La couche active est placée entre les électrodes. Une cellule photovoltaïque peut être, constituée d'une ou de plusieurs couches actives. Cette couche est composée des semi-conducteurs en jonction p-n. Il existe deux types de jonctions : les homo-jonctions et les hétérojonctions.

Une homo-jonction a sa couche active constituée de deux semi-conducteurs de même type où l'un est dopé n et l'autre dopé p. les deux semi-conducteurs sont mis en contact pour former la jonction.

Une hétérojonction est la jonction qui s'établit entre deux semi-conducteurs de gap différents. Il existe deux types d'hétérojonction : les hétérojonctions iso-types qui sont conçues à partir de deux semi-conducteurs de même type de conductivité (type n ou type p) et les hétérojonctions aniso-types pour lesquelles la conductivité des deux semi-conducteurs diffère (l'un est de type n et l'autre de type p). Ce type d'hétérojonction regorge de nombreux avantages [20]. Cette

structure peut être réalisée par le système bicouches ou le système à réseau interpénétré de deux matériaux

Dans un système bicouche, le semi-conducteur de type p est en contact avec l'oxyde d'indium dopée à l'étain (ITO) et celui de type n avec l'électrode métallique. Les interfaces donneur d'électrons/anode et accepteur d'électrons/cathode doivent être ohmiques. Les excitons se dissocient donc à l'interface entre donneur d'électrons /accepteur d'électrons. Il existe dans le matériau une différence entre le potentiel d'ionisation du donneur d'électrons et l'affinité électronique de l'accepteur. Cette différence crée un champ électrique à l'interface entre donneur d'électrons /accepteur d'électrons. Les excitons qui atteignent cette zone sont dissociés par ce champ et chaque porteur de charge migre vers son électrode. Les électrons migrent vers la cathode et les trous vers l'anode.

Dans ce système, la couche active est composée d'un mélange de semi-conducteur de type n et de type p. Pour ces types de cellule, l'interface donneur d'électrons/accepteur d'électrons est beaucoup plus grande. C'est un avantage pour ce type de système qui permet aux excitons (électrons et trous) d'atteindre facilement la zone de dissociation.

La structure conventionnelle d'une cellule silicium à hétérojonctions est représenté sur la Figure I-12. De part et d'autre des faces de la structure sont placés les contacts (contact avant et contact arrière). Une couche de a-Si: H est déposée sur la face arrière a le même type de dopage (dopée p) que le substrat de silicium cristallin. Elle est appelée (Back Surface Field (BSF)). Après cette couche, le substrat ou base conçu de c-Si (p) est ensuite placé sur lequel est déposée la couche de a-Si:H dopé n appelée émetteur. Enfin, au-dessus de cette couche est déposé l'oxyde transparent conducteur (TCO) qui permet de réaliser le contact électrique transparent en face avant. Les couches de silicium hydrogénées de part et d'autre du substrat vont créer des hétérojonctions entre le silicium cristallin et le silicium amorphe [21].

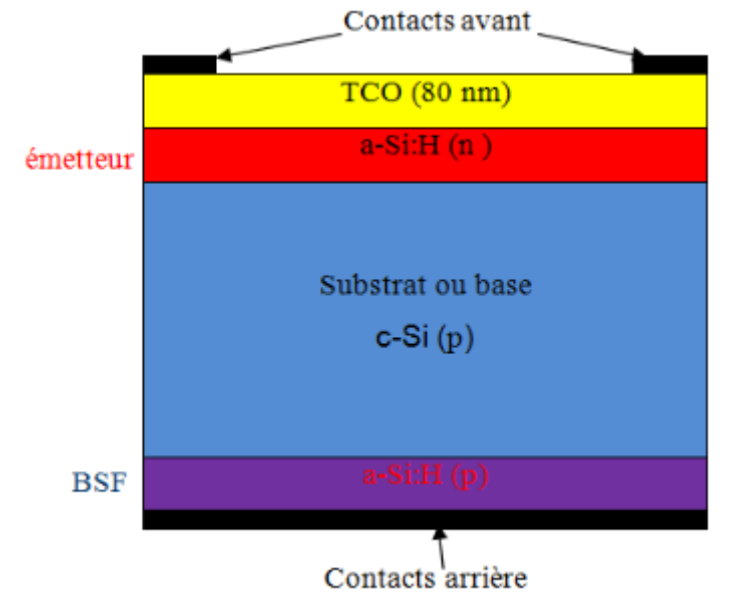


Figure I-12: Structure d'une cellule photovoltaïque à hétérojonction a-Si:H / c-Si.

I.3.2.3- Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque

La cellule photovoltaïque reçoit l'énergie solaire et la convertit en énergie électrique sous forme de courant continu. En effet, les photons issus du rayonnement solaire dont leurs énergies sont supérieures à l'énergie du gap du matériau semi-conducteur libèrent des électrons de charge négative. Cette libération d'électron crée dans le matériau des trous de charge positive. Grâce au champ électrique créé par la jonction p-n, les électrons se déplacent vers la région n et les trous se déplacent vers la région p. Le champ électrique créé fait apparaître une différence de potentielle entre les deux régions. Le dispositif permet ainsi de convertir l'énergie lumineuse en énergie électrique. Une charge connectée à la jonction reçoit un courant électrique de la cellule (I_{CELL}). La Figure I-13 montre la description du fonctionnement d'une cellule photovoltaïque [22]. La conversion est basée sur trois mécanismes : l'absorption des photons, la création des paires électrons-trous et la collecte des porteurs.

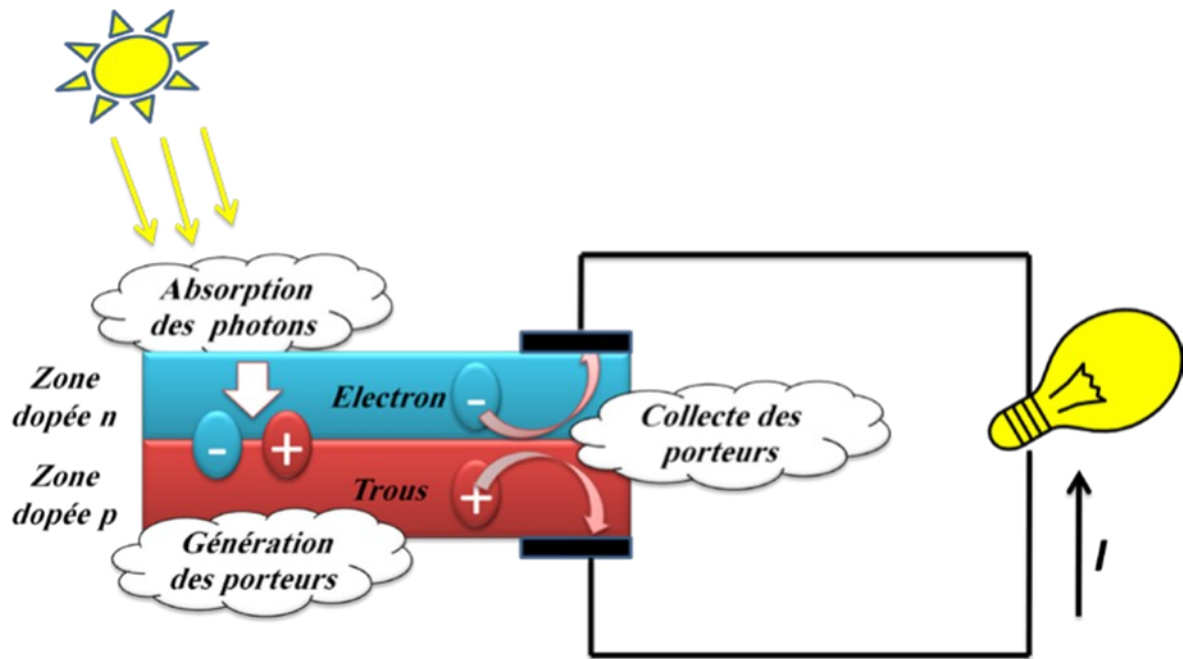


Figure I-13: Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque

I.3.2.4- Circuit équivalent

Une cellule photovoltaïque peut être représentée par un circuit. Sous un éclairage, le schéma équivalent de ce circuit est illustré par la Figure I-14 [23].

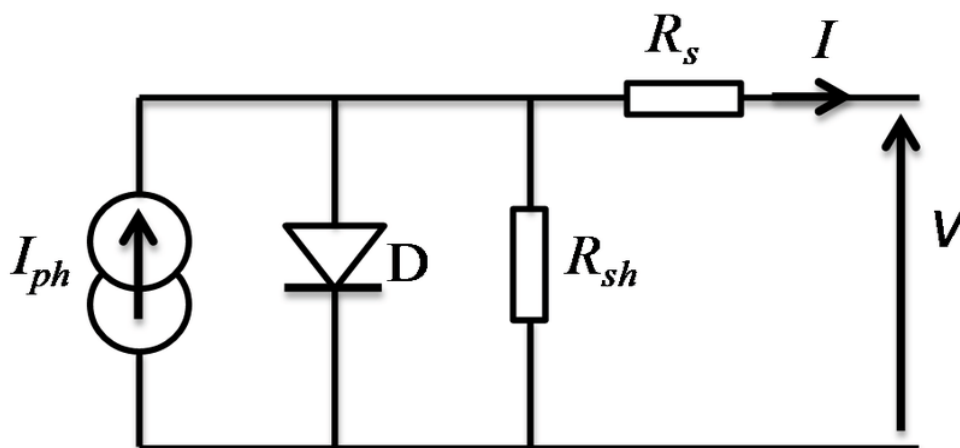


Figure I-14: Circuit électrique équivalent d'une cellule à colorant sous éclairage

Le photo-courant I_{ph} est délivré par le générateur. C'est le courant qui est fourni grâce à la dissociation des excitons (paire électron/trou) formés à la suite de l'absorption des photons. Pour une cellule non éclairée $I_{ph} = 0$ A.

La diode D traduit la conductivité asymétrique de la cellule photovoltaïque. Elle modélise la jonction p-n.

La résistance série (R_s) est associée à la mobilité des porteurs de charge. Cette mobilité dépend du matériau utilisé, des impuretés, des barrières notamment les charges d'espace et de l'épaisseur de la cellule. La valeur de cette résistance augmente avec l'épaisseur de la cellule et dépend également des problèmes de contact aux interfaces électrodes/ couches active ainsi que de la résistance des électrodes. La résistance série modélise donc la résistivité du matériau, de celle des électrodes et du contact semi-conducteur-métal [24]. La résistance série rend compte de la résistance du semi-conducteur utilisé, de la résistance de contact des grilles collectrices et de la résistivité de ces grilles. La résistance série est la résistance interne de la cellule qui a pour expression l'équation (I-5) [25].

$$R_s = \frac{V_{oc} - V}{I} \quad (I-5)$$

Où V_{oc} est la tension en circuit ouvert, I le courant délivré par la cellule et V le potentiel de polarisation (V)

La résistance shunt (R_{sh}) ou résistance parallèle est associée à la présence de courants de fuite dans la diode dus à la recombinaison des porteurs de charges à proximité des sites de dissociation des charges. Elle diminue avec l'augmentation des courants de fuite. Ces courants sont principalement liés aux éventuels courts-circuits qui peuvent exister dans la cellule photovoltaïque [24]. Cette résistance traduit les fuites de courant qui interviennent entre les bornes opposées d'une photopile [26]. La résistance shunt est donnée par l'équation (I-6) [27].

$$R_{sh} = \frac{V}{I_{cc} - I} \quad (I-6)$$

Avec I_{cc} le courant de court-circuit.

Ces deux résistances exercent une influence sur la pente de la caractéristique courant-tension. Cela fait varier les valeurs du courant et de la tension maximale qui à leur tour influencent le rendement de la cellule. Les valeurs de ces résistances sont liées à la structure et à la technologie de la cellule [15].

I est le courant délivré par la cellule pour alimenter une charge. La caractéristique courant - tension est donnée par l'équation (I-7) [28,29].

$$I = I_{ph} - \frac{(V + R_s \cdot I)}{R_{sh}} - I_s \cdot \left\{ \exp \left[\frac{q(V + R_s \cdot I)}{nKT} \right] - 1 \right\} \quad (I-7)$$

Avec :

I : Le courant délivré par la cellule

I_{ph} : Le photo-courant

I_s : Le courant de saturation

q : La charge électrique élémentaire

K : La constante de Boltzmann

T : La température (°K)

V : Le potentiel de polarisation (V)

R_s : La résistance série

R_{sh} : La résistance parallèle (ou shunt)

n : Le facteur de qualité.

I.3.3- Caractéristique courant-tension d'une cellule photovoltaïque

Les paramètres d'une cellule photovoltaïque sont définis grâce à sa caractéristique courant-tension. Ils influent sur la caractéristique courant-tension des cellules solaires, et dépendent de la température et de l'éclairement. Ces paramètres sont définis à partir des valeurs de l'intensité maximale (I_{max}), de la tension maximale (V_{max}), de la puissance maximale (P_{max}), de la tension en circuit ouvert (V_{oc}) et du courant de court-circuit (I_{cc}).

La tension maximale (V_{max}) et l'intensité maximale (I_{max}) sont déterminées à partir du point de puissance maximum. La puissance maximale (P_{max}) au point de puissance maximum est définie par l'équation (I-8) [30].

$$P_{max} = I_{max} \cdot V_{max} \quad (I-8)$$

Sur la Figure I-15, est représentée la caractéristique courant-tension d'une cellule photovoltaïque sous obscurité et sous éclairement [30].

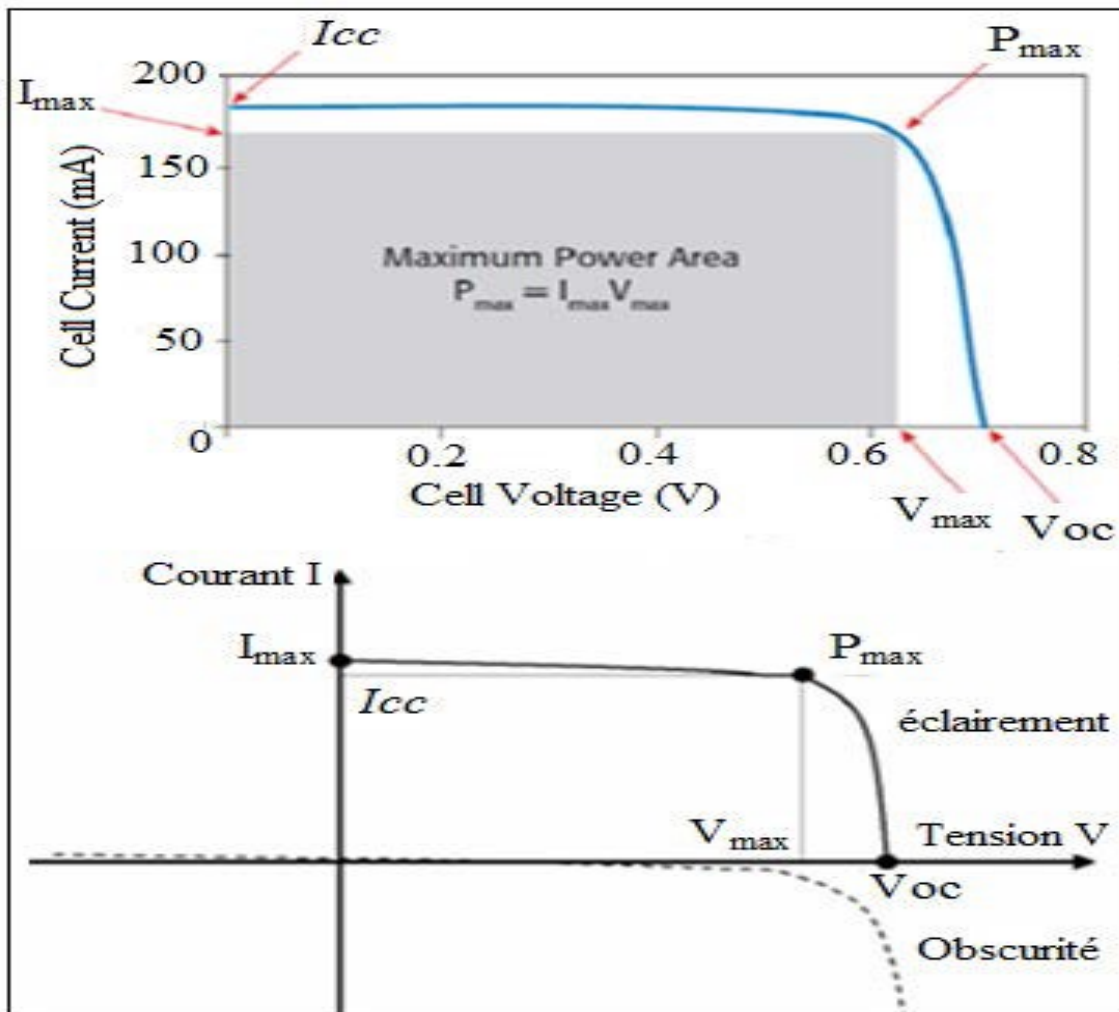


Figure I-15: Caractéristique courant-tension d'une cellule photovoltaïque sous obscurité et sous éclairage.

I.3.3.1- Courant de court-circuit

Le courant de court-circuit (I_{cc}) est le courant qui traverse la cellule photovoltaïque lorsque celle-ci est court-circuitée. C'est le courant le plus intense d'une cellule solaire. Sa valeur correspond à la valeur pour laquelle la tension est nulle ($V = 0$). Ainsi, la puissance fournie par la cellule est nulle.

I.3.3.2- Tension en circuit ouvert

La tension en circuit ouvert (V_{oc}) est la tension pour laquelle le courant est nul. Elle dépend du type de cellule solaire, des matériaux de la couche active et de l'éclairage de la cellule [31]. La puissance fournie par la cellule est également nulle dans ce cas.

I.3.3.3- Facteur de forme

Le facteur de forme (FF) est un paramètre qui permet de définir la qualité d'une cellule photovoltaïque. C'est un indicateur de la qualité de la jonction ainsi que des résistances séries ou parallèles qui s'opèrent dans la cellule. Ces résistances parasites en série et en parallèle auront pour effet de diminuer le facteur de forme et par conséquent la puissance délivrée par la cellule. Plus le facteur de forme se rapproche de 1 et meilleure est la cellule [32].

Le facteur de forme est le quotient de la puissance maximale (P_{max}) par le produit $V_{oc} \times I_{cc}$. Cette puissance maximale est la puissance fournie au circuit extérieur par une cellule photovoltaïque sous éclairage. Elle dépend de la résistance de charge. Ce point de puissance maximale correspond à l'aire du rectangle défini par les axes O_x , O_y et les droites $y = I_{max}$ et $x = V_{max}$ passe par un maximum (Figure I-15) [30]. Le facteur de forme est donc donné par la relation suivante [33].

$$FF = \frac{P_{max}}{V_{oc} \times I_{cc}} = \frac{V_{max} \times I_{max}}{V_{oc} \times I_{cc}} \quad (I-9)$$

Avec :

$P_{max} = V_{max} \times I_{max}$: la puissance maximale ;

V_{oc} : La tension en circuit ouvert

I_{cc} : Le courant de court-circuit

I.3.3.4- Rendement de conversion

Le rendement de conversion en puissance, η des cellules photovoltaïques est le quotient de la puissance maximale par la puissance lumineuse incidente P_{in} . Il est donné par la formule suivante [30].

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{FF \times V_{oc} \times I_{cc}}{P_{in}} \quad (I-10)$$

Le rendement peut s'améliorer en augmentant le facteur de forme, et/ou la tension en circuit ouvert et/ou le courant de court-circuit.

I.3.4- Différentes générations des cellules photovoltaïques

Les cellules photovoltaïques se sont développées en trois générations résumées dans la Figure I-16 [13].

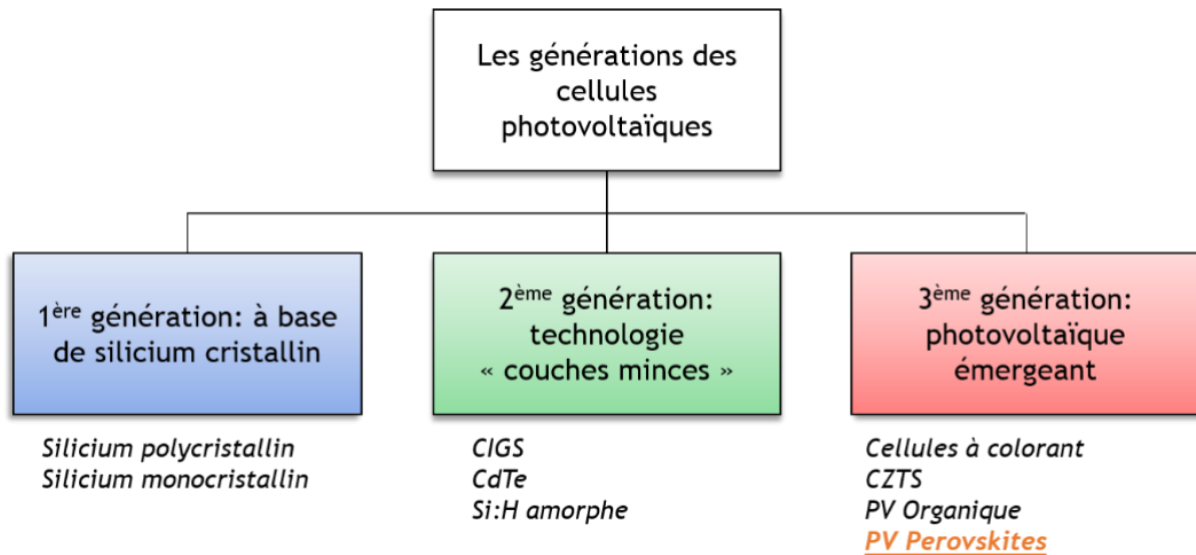


Figure I-16: Organigramme représentant les différentes générations de cellules photovoltaïques

I.3.4.1- Première génération

Les cellules à base de silicium cristallin massif (quelques centaines de microns d'épaisseur) sont les cellules de la première génération. Cette génération est la plus dominante sur le marché. Les connaissances acquises dans le domaine de la microélectronique ont permis son développement. Les premières cellules à base de silicium ont vu le jour en 1954 dans les laboratoires Bell [34].

Le silicium cristallin dans les cellules photovoltaïques est de deux type : le silicium monocristallin et le silicium poly cristallin. Le rendement des cellules à base du silicium monocristallin est plus important que celui des cellules photovoltaïques à base du silicium poly cristallin. Cependant les cellules photovoltaïques à base du silicium monocristallin sont les plus coûteuses à produire. Les cellules photovoltaïques à base du silicium monocristallin ont pour rendement 25,60% [35], contre 21,30% [36] pour les cellules photovoltaïques à base du silicium poly cristallin. Le rendement des deux systèmes est faible pour un éclairage diffus.

I.3.4.2- Deuxième génération

Cette génération est celle des couches minces dont l'épaisseur des matériaux absorbeurs qui les constituent est de quelques microns. Parmi ces couches minces, on peut citer le silicium amorphe et les matériaux chalcogénures : CIGS (pour Cu(In,Ga)Se_2), tellure de cadmium (CdTe) etc. Contrairement au silicium qui possède un gap indirect, ces matériaux ont un gap direct. Dans cette génération de couche mince, le tellure de cadmium est la technologie la plus

dominante sur le marché avec 22,10% comme rendement de la cellule [37]. Le rendement des cellules à base du silicium amorphe est de l'ordre 14,00% [38] et celui de la cellule CIGS, de 22,60% [39].

Le cadmium et le sélénium sont des éléments toxiques dans les cellules photovoltaïques à base de CIGS et de CdTe. En plus, ces cellules contiennent des éléments rares tels que l'indium et le tellure. C'est pourquoi de nombreux travaux ont été effectués en vue de remplacer les matériaux dangereux par ceux moins dangereux. C'est en cela que la technologie s'est penchée sur les cellules à base de CZTS (pour $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$) qui sont de la troisième génération. Ces cellules contiennent des éléments non toxiques et abondants. Leur rendement est de l'ordre de 12% [40].

I.3.4.3- Troisième génération

La troisième génération des cellules photovoltaïques est celle des autres technologies émergentes. Elle regroupe les cellules organiques, les cellules à bande intermédiaires, les cellules CZTS et les cellules pérovskites. Les cellules multi-jonctions font partie aussi de cette génération. Ces cellules ont des rendements qui dépassent la barrière théorique de Shockley et Queisser (33,00 %) [41].

Le Tableau I-2 regroupe les principales caractéristiques des trois générations [41].

Tableau I-2: Comparaison des différentes technologies de photovoltaïque

Technologie	Rendement record	Avantages	Inconvénients
Silicium cristallin <i>(1ère génération)</i>	25,60 % [35].	Disponibilité du matériau, stabilité	Rendement faible sous éclairement diffus
CdTe <i>(2ème génération)</i>	22,10 % [37].	Faible épaisseur, stabilité	Matériau rare/toxique
CIGS <i>(2ème génération)</i>	22,60 % [39].	Faible épaisseur, stabilité	Matériau rare/toxique
Pérovskites <i>(3ème génération)</i>	22,10 % [37].	Émergence	Non Stables
CZTS <i>(3ème génération)</i>	12% [40].	Non toxique	Rendement faible

Des exemples de cellules photovoltaïques sont présentés dans la Figure I-17 ainsi que leur état de développement actuel [13]. L'acronyme anglais DSSCs (Dye-Sensitized Solar Cells) représente les cellules Grätzel.

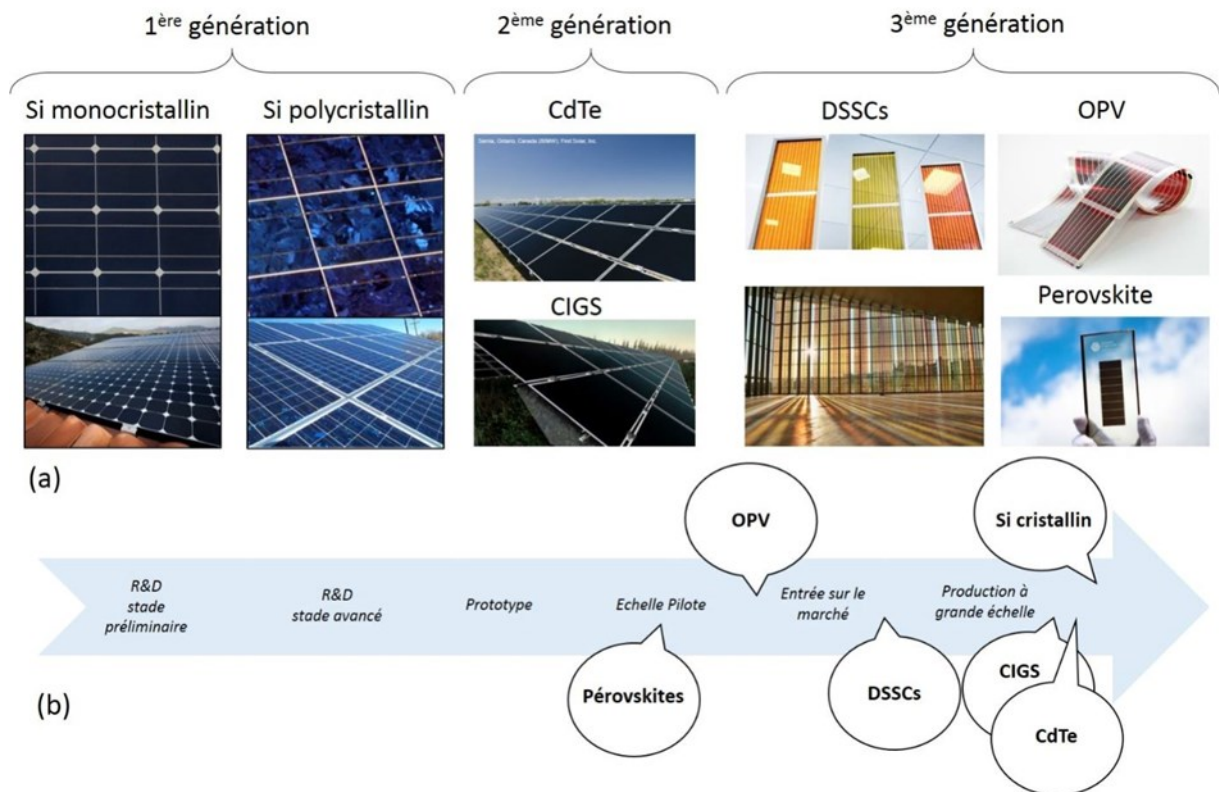


Figure I-17: (a) Exemples de technologies photovoltaïques (b) Etat du développement pour ces technologies photovoltaïques

I.3.5- Avantages et inconvénients de l'énergie photovoltaïque

I.3.5.1- Avantages de l'énergie photovoltaïque

L'utilisation de l'énergie photovoltaïque a de nombreux avantages. Nous citons entre autres :

- la source de l'énergie photovoltaïque (le soleil) est gratuite et inépuisable ;
- l'énergie photovoltaïque contrairement aux énergies fossiles est une énergie non polluante. Son utilisation a donc un avantage écologique et sur la santé de l'homme ;
- l'utilisation de l'énergie photovoltaïque lutte contre le changement climatique puisque son utilisation n'émet pas de gaz à effet de serre ;
- création d'activité économique et d'emploi dans la production, la vente et l'installation des panneaux solaires ;
- les panneaux sont garantis de 20 à 25 ans et continuent souvent de fonctionner longtemps après ;
- le système de production d'énergie photovoltaïque demande peu d'entretien. L'entretien a lieu généralement au niveau de l'onduleur et des batteries.

I.3.5.2- Inconvénients de l'énergie photovoltaïque

Il existe également des inconvénients à l'utilisation de l'énergie photovoltaïque. Enumérons quelques-uns d'entre eux :

- L'énergie photovoltaïque est une énergie intermittente, dépend donc de la présence du soleil. Elle augmente avec l'éclairement.
- La production des panneaux solaires demande de lourds investissements.
- Le coût d'installation est beaucoup élevé.
- Les installations de grandes dimensions demandent beaucoup d'espace.
- Un faible rendement de conversion d'un module photovoltaïque.

I.4- Différentes filières des cellules photovoltaïques

I.4.1- Filière silicium

I.4.1.1- Filière silicium monocristallin

On obtient le silicium monocristallin à partir de la silice de quartz ou de sable par transformation chimique métallurgique. Sa production est laborieuse et demande beaucoup de moyen financier par rapport autres technologies de silicium. Selon la technique de croissance de Czochralski dans les conditions de tirage spécifiques qui permet de former un bloc monocristallin, ces types de cellules sont élaborées à partir de silicium fondu [42]. Ces cellules ont un rendement qui varie entre 14% et 20% pour les cellules commerciales. Ce rendement baisse rapidement sous faible éclairement. Aussi, il est affecté d'une diminution importante avec l'élévation de la température. Leur durée de vie est de 30 ans en moyenne [15]. Ces cellules sont de couleur bleue uniforme. La Figure I-18 montre une image d'un panneau solaire monocristallin [43].



Figure I-18: Panneau solaire monocristallin

I.4.1.2- Filière silicium polycristallin

Le silicium polycristallin est un matériau composé de multiples petits cristaux de silicium monocristallin de tailles et de formes variées. Il est obtenu par fusion de lingots de silicium purifié suivi d'un refroidissement lent de l'ordre de quelques dizaines d'heures. Il est ainsi moins pur par rapport au monocristallin. Ces cellules ont un rendement légèrement inférieur à celles des monocristallins et sont les plus utilisées pour leur coût moins élevé [41]. Leur rendement nominal est de l'ordre de 11% à 15%. Ce rendement est faible sous un faible éclairage et diminue avec une élévation de la température [15]. Ces cellules sont de couleur bleue mais non uniforme. La Figure I-19 montre une image d'un panneau solaire polycristallin [43].

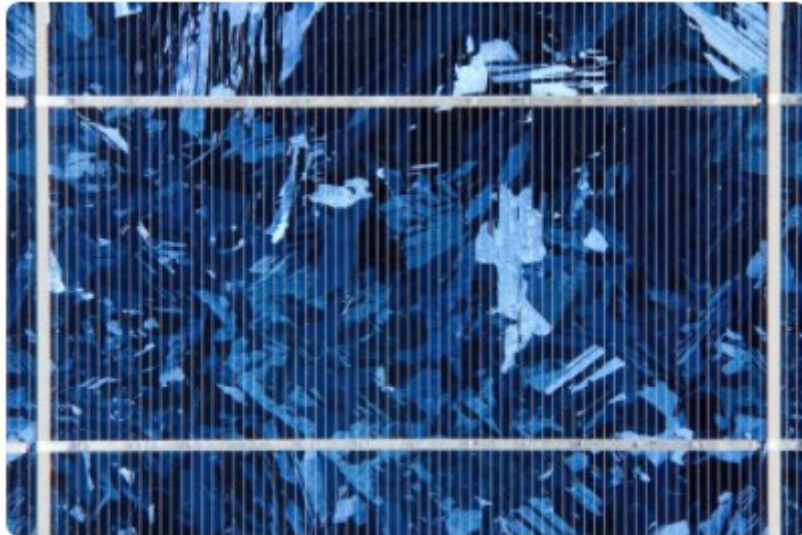


Figure I-19: Panneau solaire polycristallin

I.4.1.3- Filière silicium amorphe

Les cellules à base de silicium amorphe sont constituées des couches très minces de silicium déposées sur du verre, du plastique souple ou du métal par un procédé de vaporisation sous vide. Elles ont un coût de production bien plus bas par rapport aux deux premiers. Cependant, leur rendement est de l'ordre de 6% à 9% actuellement [45]. L'un de ses avantages est qu'elles peuvent fonctionner avec un éclairage faible ou diffus (même par temps couvert, y compris sous éclairage artificiel de 20 à 3000 lux). Ces types de cellules permettent une production des panneaux de grandes surfaces à coût réduit en utilisant peu de matière première. Leur durée de vie comparativement aux deux premiers est moins longue (environ 20 ans) et leur performance diminue plus fortement avec le temps. Ces cellules ont une faible sensibilité avec l'élévation de la température [42]. Une image de ces types de cellules est montrée à la Figure I-20 [46].



Figure I-20: Panneau photovoltaïque en silicium amorphe

I.4.2- Filière CIGS

Le développement des cellules solaires à base de CIGS (pour $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$) a débuté dans les années 1970 [47] et leur rendement est de l'ordre de 22,60% [39].

Une cellule à base de CIGS est formée d'un empilement de plusieurs matériaux en couches minces déposés les uns sur les autres sur un substrat qui est généralement une plaque de verre sodo-calcique (*Soda-Lime Glass*, SLG). Sur la Figure I-21, est présentée la structure standard d'une cellule à base de CIGS [48].

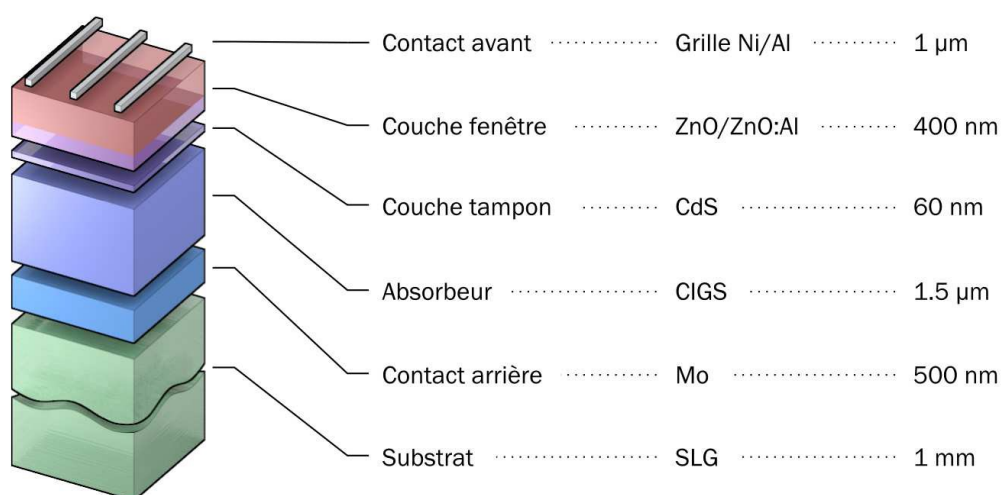


Figure I-21: Structure standard d'une cellule à base de CIGS.

Sur le substrat est déposée une couche qui est celle de l'électrode de contact arrière. Cette couche qui constitue le pôle positif du générateur photovoltaïque a pour rôle principal de collecter les charges générées dans la cellule. C'est une couche constituée de molybdène (Mo) et son épaisseur est d'environ 300 nm à 1000 nm. On utilise généralement la pulvérisation cathodique pour le dépôt de cette couche. Au-dessus du contact arrière est déposée la couche absorbante de CIGS qui est un semi-conducteur de type p. Elle forme la première partie de l'hétérojonction p-n. Son épaisseur varie de 1 μm à 2 μm . Il existe plusieurs méthodes de dépôt de cette couche mais les plus utilisées sont la co-évaporation et le recuit de précurseurs métalliques en présence de vapeurs de sélénium [48].

La couche tampon est déposée sur la couche absorbante formant ainsi l'hétérojonction p-n. Cette couche est également une couche protectrice du CIGS lors du dépôt par pulvérisation cathodique des couches suivantes. L'utilisation du sulfure de cadmium (CdS) dans la couche tampon augmente le rendement de la cellule. C'est d'ailleurs le matériau le plus utilisé. Cependant, certaines couches tampons alternatives (Zn(O, S), (Zn, Mg)O, $\text{In}_2(\text{S, Se})_3$, etc.) sont envisageables dues à la toxicité du cadmium. La couche tampon en CdS déposée généralement par la méthode de bain chimique (Chemical Bath Deposition, CBD) a une épaisseur d'environ 50 nm [49].

A la suite de la couche tampon, la couche fenêtre (*Window Layer*) constituée d'oxyde transparent conducteur (*Transparent Conducting Oxide*, TCO) est déposée. La couche de ZnO empêche les courts-circuits dans les zones présentant un recouvrement imparfait du CIGS par la couche tampon [50]. Le TCO permet à la couche fenêtre de constituer le contact avant de la cellule photovoltaïque. Les TCO couramment utilisés sont le ZnO dopé aluminium (ZnO:Al) et l'oxyde d'indium et d'étain (*Indium Tin Oxide*, ITO) déposés par pulvérisation cathodique. La couche fenêtre a une épaisseur comprise entre 300 nm à 500 nm [48].

Au-dessus de toutes ces couches, se trouve le contact avant. Il est conçu en ajoutant aux autres couches une grille composée d'une couche de nickel (Ni) et d'une couche d'aluminium. Son rôle est de collecter les charges générées par la cellule. Le Ni sert de couche d'accroche et permet d'éviter l'oxydation de l'aluminium liée à la présence du TCO. La méthode fréquente de dépôt de la grille est l'évaporation en utilisant un masque de dépôt.

I.4.3- Filière CdTe

Le tellure de cadmium (CdTe) est beaucoup utilisé dans les hétérojonctions. C'est une technologie qui semblait être la plus adaptée pour les couches minces. Cependant, deux problèmes majeurs se posent avec cette technologie qui sont des obstacles à son développement. Le premier problème est celui de la toxicité du cadmium. L'autre problème est la rareté du tellure qui parviendrait à ne plus satisfaire en termes de quantité les filières qui l'utilisent.

Le tellure de cadmium peut être un matériau de type n ou p suivant le processus de fabrication. Il possède une bande interdite directe de l'ordre de 1,44 eV. Parfois il est associé au sulfure de cadmium (CdS) qui est un matériau de type n. Le rendement des cellules à base de CdTe peut atteindre 16,70% [51].

I.4.4- Cellules organiques

Les cellules organiques comme indique son nom ne sont pas constituées de semi-conducteurs inorganiques mais plutôt de matériaux organiques. Le matériau organique peut être de petites molécules, des polymères ou même d'un mélange des deux. Les premières cellules organiques n'étaient constituées que d'un seul matériau organique placé entre deux électrodes. C'est pourquoi, les rendements de ces cellules étaient très faibles. Ces rendements connaissent actuellement une augmentation grâce aux nombreuses recherches menées dans le domaine. En effet, le seul matériau organique est remplacé par deux matériaux ; l'un donneur d'électrons et l'autre accepteur d'électron. Cela permet la séparation de l'exciton puis l'injection de l'électron du matériau donneur dans le matériau accepteur. Contrairement aux semi-conducteurs inorganiques, les excitons formés dans les cellules organiques sont fortement liés (énergie de liaison de 0,2 eV à 0,5 eV) et ne peuvent pas être dissociés grâce à l'énergie thermique à température ambiante. Ils peuvent l'être uniquement sous un champ électrique intense ou au niveau d'une interface matériau donneur/matériau accepteur. Le rendement des premières cellules de type hétérojonction composées d'un donneur et d'un accepteur d'électrons était toujours faible. En effet, la longueur de diffusion de l'exciton dans les cellules organiques n'est que de quelques dizaines de nanomètres, seuls les excitons générés à proximité de l'interface peuvent être dissociés [52]. La structure à hétérojonction volumique vient résoudre ce problème. Cette structure permet la dissociation de plusieurs excitons et augmente ainsi le rendement de la cellule. Ces rendements peuvent atteindre 13,20 % (taille 1,10 cm²) [53].

I.4.5- Filière Graetzel

Les cellules Graetzel ou cellules à colorant ont un principe de fonctionnement différent de celui des cellules traditionnelles qui ont pour principe de fonctionnement basé sur l'absorption des photons et la séparation des charges. Les cellules à colorant captent la lumière au moyen d'une couche moléculaire de sensibilisateur fixée à la surface d'un film composé de nanocristaux d'un semi-conducteur d'oxyde à large bande interdite et à forte rugosité. Leur simplicité de fabrication permet d'espérer une réduction significative du prix de l'électricité solaire. Le principe de fonctionnement illustré par la Figure I-22 [54]. Une pompe à électron est mise en action par l'énergie lumineuse absorbée. Le colorant ou le sensibilisateur (S) est fixé à la surface d'un oxyde semi-conducteur sous la forme d'une couche monomoléculaire. Cette couche d'oxyde est constituée de particules de petites tailles de l'ordre d'une dizaine de nanomètres (Figure I-22) qui permet d'avoir une structure mésoscopique qui capte efficacement la lumière. Les rayons lumineux absorbés par le colorant l'emmènent dans un état excité (S^*). Dans son état excité, le colorant peut injecter des électrons dans la bande de conduction de l'oxyde transparent conducteur. Les électrons injectés traversent la couche de l'oxyde et sont recueillis grâce à un collecteur de courant qui les évacue vers un circuit. Le mouvement de ces électrons dans le circuit produit de l'énergie électrique. Le rendement de ce type de cellule solaire est de 11,10% [54]

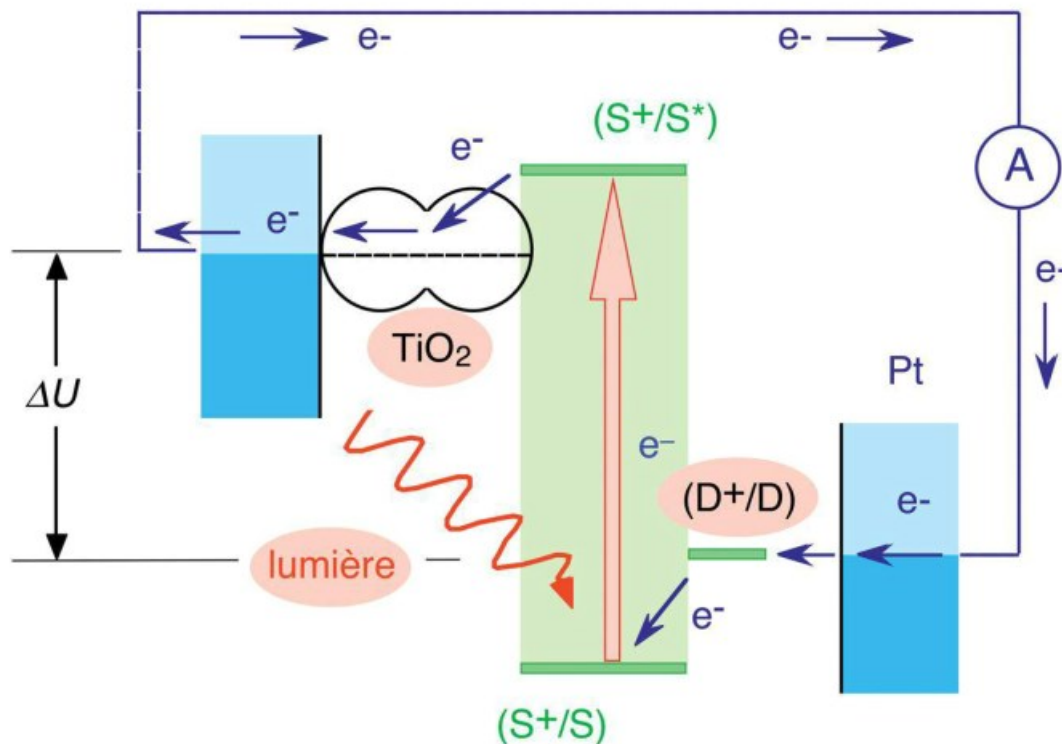


Figure I-22: Schéma énergétique de la cellule solaire nanocristalline à colorant

I.4.6- Filière pérovskite

La pérovskite est un composé minéral qui a été désigné d'abord par le titanate de calcium de formule CaTiO_3 , avant d'être étendu à l'ensemble des oxydes de formule générale ABX_3 , où A et B sont des cations et X un anion. Le cation A peut-être organique tel que l'ion méthylammonium (MA^+), l'ion Formamidinium (FA^+), ou inorganique comme le césium (Cs). Le cation B = ion plomb (Pb^{2+} ou ion étain (Sn^{2+}) et l'anion X = ion iodure I^- , ion bromure Br^- , ou ion chlorure Cl^- . Les études ont montré que l'halogénure de méthylammonium et de plomb (MAPbX_3) a un meilleur rendement de conversion d'énergie dû à ses propriétés optoélectroniques, sa bonne absorption de la lumière dans l'UV-Visible [55,56]. La structure cubique idéale de la pérovskite présente le cation B en coordination 6, entouré d'un octaèdre d'anions, et le cation A en coordination 12 octaédrique (Figure I-23) [57].

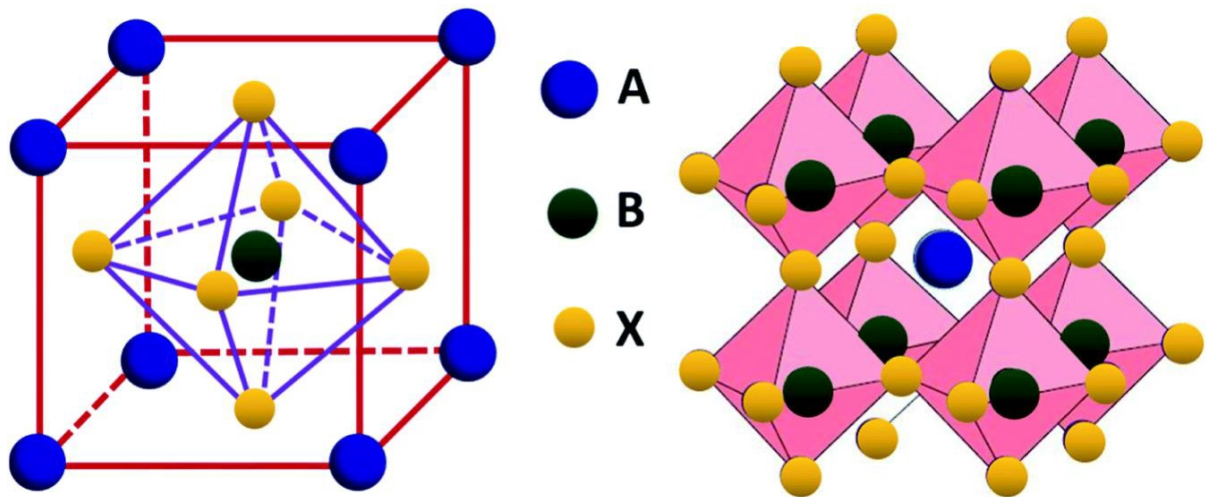


Figure I-23: Structure cristalline d'une pérovskite organique-inorganique à base d'halogénures métalliques

Les trois structures , cubique, tétragonale et orthorhombique de la pérovskite sont indiquées dans la Figure I-24 [58,59].

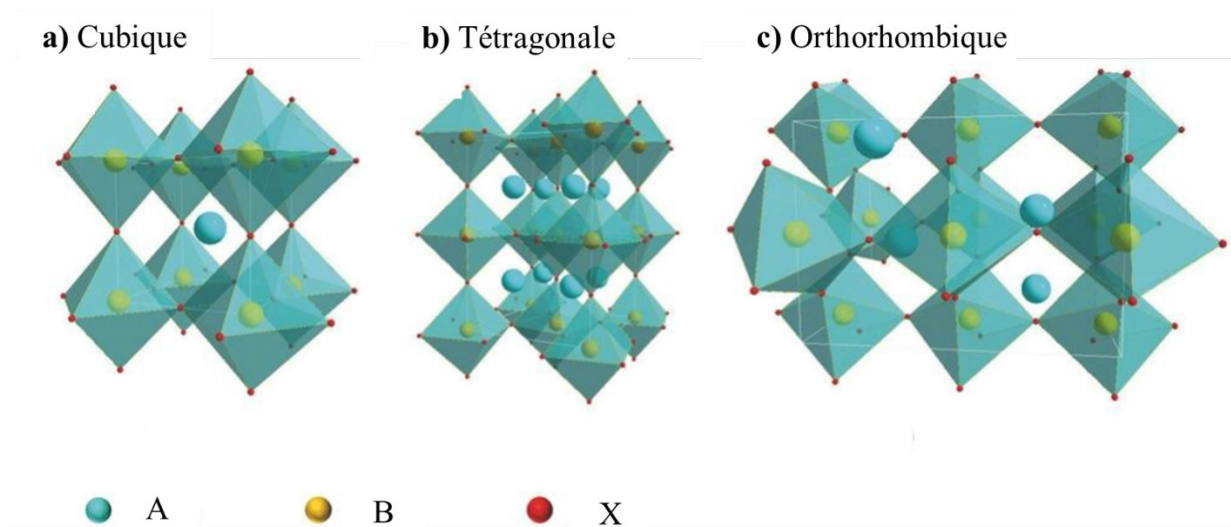


Figure I-24: Structure cubique (a), tétragonale (b) et orthorhombique de la pérovskite $\text{CH}_3\text{NH}_2\text{PbX}_3$

La pérovskite a été découverte par le minéralogiste russe Lev Alexeïevitch Perovski. La pérovskite possède des propriétés physiques intéressantes, elle a une très grande absorption de la lumière et une grande longueur de diffusion des charges. En effet, la pérovskite hybride $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (MAPbI_3) a un grand coefficient d'absorption et la longueur de diffusion des

électrons et des trous est assez grande (de 1 μm à 100 μm). Aussi, elle est caractérisée par une grande mobilité des porteurs de charges [60].

Contrairement aux autres filières, la filière pérovskite est beaucoup plus récente. Les cellules à base de pérovskite ont des qualités meilleures que celles du silicium. Sa capacité d'absorption des photons par exemple est supérieure à celle du silicium. En 2009, l'université de Toin au Japon invente la première cellule photovoltaïque à base de pérovskite avec un rendement de 3,8 % [61]. Les différentes recherches menées dans les laboratoires en vue d'augmenter ce rendement à permis d'obtenir un rendement supérieur à 22% [62].

Conclusion

La conversion photovoltaïque, transformation du rayonnement solaire en énergie électrique découverte en 1839 par Becquerel est une énergie saine et inépuisable. Depuis sa découverte elle connaît une évolution qui s'identifie en trois générations. La première génération est celle des cellules à base de silicium cristallin massif. C'est la plus dominante sur le marché. La seconde génération est celle des couches minces dont l'épaisseur des matériaux absorbeurs est de quelques microns. La troisième génération qui regroupe les cellules organiques, les cellules à bande intermédiaires, les cellules CZTS, les cellules pérovskites et les cellules multi-jonctions présentent quelques avantages soit au niveau du rendement, soit au niveau de la non toxicité.

Références bibliographiques

- [1] Brahim, A. (2016). Etude de performances d'un capteur solaire plan à eau (Doctoral dissertation, Université de Lorraine).
- [2] Bernard, J. (2004). Energie solaire, calculs et optimisation, Ellipse Edition Marketing. Collection Technosup.
- [3] Sen, Z. (2008). Solar energy fundamentals and modeling techniques: atmosphere, environment, climate change and renewable energy. Springer Science & Business Media.
- [4] Chassériaux, J. M., & Chassériaux, J. M. (1984). Conversion thermique du rayonnement solaire, Paris: Dunod. 273.
- [5] Bernard, R., Menguy, G., & Schwartz, M. (1980). Le rayonnement solaire : conversion thermique et applications. Technique et documentation. 243.
- [6] Jannot, Y. (2011). Thermique solaire. Cours de transfert thermique.
- [7] Duffie, J. A., & Beckman, W. A. (2013). Solar engineering of thermal processes. John Wiley & Sons.
- [8] Amar, H. (2014). Propriétés électriques de cellule solaire à base de diSélénure de Cuivre Indium Galium CuIn (1-x) Ga_xSe₂ (CIGS) (Doctoral dissertation, université de biskra).
- [9] Petibon, S. (2009). Nouvelles architectures distribuées de gestion et conversion de l'énergie pour les applications photovoltaïques (Doctoral dissertation, Université Paul Sabatier-Toulouse III).
- [10] IEA, I. (2015). International Energy Agency. Key World Energy Statistics.
- [11] Escudier, J. L. (1988). Crises mondiales de l'énergie et mutations du système productif au XIXe et au XXe siècle : la crise charbonnière de 1873 et la crise pétrolière de 1973. Revue économique, 369-389.
- [12] NREL Chart. (2019). Available at: <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>.
- [13] Belchi, R. (2019). Architectures à base de nanostructures de carbone et TiO₂ pour le photovoltaïque (Doctoral dissertation, Université Paris Saclay (COMUE)).
- [14] Shockley, W., & Queisser, H. J. (1961). Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells. Journal of applied physics, 32(3), 510-519.
- [15] Jean G. Z. (2007) Étude de la fiabilité des structures silicium employées dans le domaine des énergies renouvelables suite à leur fonctionnement sous conditions extrêmes. Optique [physics.optics] (Thèse de doctorat, Université de Lorraine ; Université libanaise, Français).

- [16] Hegedus, S., & Luque, A. (Eds.). (2011). Handbook of photovoltaic science and engineering. John Wiley & Sons.
- [17] Becquerel, A. E. (1839). Recherches sur les effets de la radiation chimique de la lumière solaire au moyen des courants électriques. CR Acad. Sci, 9(145), 1.
- [18] Becquerel, M. E. (1839). Mémoire sur les effets électriques produits sous l'influence des rayons solaires. Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences, 9, 561-567.
- [19] Reich, N. V., Van Sark, W. G. J. H. M., Alsema, E. A., Lof, R. W., Schropp, R. E. I., Sinke, W. C., & Turkenburg, W. C. (2009). Crystalline silicon cell performance at low light intensities. Solar Energy Materials and Solar Cells, 93(9), 1471-1481.
- [20] Réaux, D. (2017). Cellules photovoltaïques à hétérojonctions de silicium (a-Si: H/c-Si): modélisation des défauts et de la recombinaison à l'interface (Doctoral dissertation, Université Paris Saclay (COMUE)).
- [21] Abdeslem, M., & Abd Elaziz, S. (2015). Simulation d'une cellule, solaire photovoltaïque à base d'hétérojonction : a-Si: H (n)/c-Si (p) (Thème De Master, Université Kasdi Merbah Ouargla) 13-20.
- [22] Mancor, M. (2012). Simulation numérique des caractéristiques électriques d'une cellule solaire à double jonction en (AlGaAs/GaAs) (Doctoral dissertation, Université Mohamed Khider-Biskra).
- [23] Elbar, M. (2018). Etude par simulation numérique d'une cellule solaire en CIGS à multi-jonction par le logiciel Tcad Silvaco (Doctoral dissertation, Université Mohamed Khider-Biskra).
- [24] Koide, N., Islam, A., Chiba, Y., & Han, L. (2006). Improvement of efficiency of dye-sensitized solar cells based on analysis of equivalent circuit. Journal of Photochemistry and Photobiology A: chemistry, 182(3), 296-305.
- [25] Wolf, M., & Rauschenbach, H. (1963). Series resistance effects on solar cell measurements. Advanced energy conversion, 3(2), 455-479.
- [26] Ricaud, A., & Gratzel, M. (1997). Photopiles solaires : de la physique de la conversion photovoltaïque aux filières, matériaux et procédés. Cahiers de chimie.
- [27] Edoardo, B. (2000). Diffusion capacitance identification of PV cells. Proc. 16th European photovoltaic solar energy conference. ISBN 1 902916 18 2. 2000, Glasgow, UK.
- [28] Benmoussa, W. C., Amara, S., & Zerga, A. (2007). Etude comparative des modèles de la caractéristique courant-tension d'une cellule solaire au silicium monocristallin. Revue des Energies Renouvelables ICRES-07, Tlemcen, (301-306).

- [29] Mekkaoui Alaoui, I. (1984). Etude comparative des méthodes de détermination des paramètres des modèles de caractérisation I (V) des photopiles solaires (Doctoral dissertation, Académie de Montpellier, Université Montpellier II des Sciences et Techniques du Languedoc, Montpellier).
- [30] Navarro, J. M. (2008). Cellules photovoltaïques organiques transparentes dans le visible (Doctoral dissertation, Toulouse 3).
- [31] Hoppe, H., Arnold, N., Meissner, D., & Sariciftci, N. S. (2004). Modeling of optical absorption in conjugated polymer/fullerene bulk-heterojunction plastic solar cells. *Thin Solid Films*, 451, 589-592.
- [32] Mambrini, T. (2014). Caractérisation de panneaux solaires photovoltaïques en conditions réelles d'implantation et en fonction des différentes technologies (Doctoral dissertation, Paris 11).
- [33] Shockley, W. (1949). The Theory of p-n Junctions in Semiconductors and p-n Junction Transistors. *Bell System Technical Journal*, 28(3), 435-489.
- [34] Chapin, D. M., Fuller, C. S., & Pearson, G. L. (1954). A new silicon p-n junction photocell for converting solar radiation into electrical power. *Journal of applied physics*, 25(5), 676-677.
- [35] Masuko, K., Shigematsu, M., Hashiguchi, T., Fujishima, D., Kai, M., Yoshimura, N., ... & Okamoto, S. (2014). Achievement of more than 25% conversion efficiency with crystalline silicon heterojunction solar cell. *IEEE Journal of Photovoltaics*, 4(6), 1433-1435.
- [36] Deng, W., Chen, D., Xiong, Z., Verlinden, P. J., Dong, J., Ye, F., ... & Altermatt, P. (2015). 20.8% PERC solar cell on 156 mm× 156 mm P-type multicrystalline silicon substrate. *IEEE journal of photovoltaics*, 6(1), 3-9.
- [37] Green, M. A., Emery, K., Hishikawa, Y., Warta, W. & Dunlop, E. D. (2016). Solar cell efficiency tables (version 48),» *Prog. Photovolt. Res. Appl*, 24 (17), 905-913,
- [38] Green, M. A., Hishikawa, Y., Dunlop, E. D., Levi, D. H., Hohl-Ebinger, J., Yoshita, M., & Ho-Baillie, A. W. (2019). *Prog. Photovolt: Res. Appl*.
- [39] Jackson, P., Wuerz, R., Hariskos, D., Lotter, E., Witte, W., & Powalla, M. (2016). Effects of heavy alkali elements in Cu (In, Ga) Se₂ solar cells with efficiencies up to 22.6%. *physica status solidi (RRL)–Rapid Research Letters*, 10(8), 583-586.
- [40] Winkler, M. T., Wang, W., Gunawan, O., Hovel, H. J., Todorov, T. K., & Mitzi, D. B. (2014). Optical designs that improve the efficiency of Cu₂ZnSn(S, Se)₄ solar cells. *Energy & Environmental Science*, 7(3), 1029-1036.
- [41] Fabert, S. (2017). Élaboration et caractérisation de couches minces de Zn (O, S), Mo et ZnO: Al déposées par pulvérisation magnétron pour la réalisation de cellules photovoltaïques CIGS (Doctoral dissertation, Nantes).

- [42] Sidawi, J., Habchi, R., Abboud, N., Jaafar, A., Al Allouch, F., Moussa, G. E. H., ... & Salame, C. (2011). The effect of reverse current on the dark properties of photovoltaic solar modules. *Energy Procedia*, 6, 743-749.
- [43] S. W. T. IN, « Panneau solaire monocristallin ou polycristallin ? (2022),» [En ligne]. Available: <https://www.insunwetrust.solar/blog/le-solaire-et-vous/monocristallin-polycristallin/>. [Accès le 16 02 2022].
- [44] Green, M. A., Emery, K., Hishikawa Y. & Warta, W. (2008). *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, short communication, 16, 435-440.
- [45] Chala, S. (2017). *Design of II-VI thin film solar cells* (Doctoral dissertation, Université Mohamed Khider de Biskra, Département des Scienc).
- [46] « Panneau photovoltaïque en silisium amorphe et microcristallin,» [En ligne]. Available: <https://www.batiproduits.com/fiche/produits/panneau-photovoltaique-en-silicium-amorphe-et-mic-p69087698.html>. [Accès le 16 02 2022].
- [47] William, N. S., Susanne, S., & Lars, S. (2011). Cu(InGa)Se₂ Solar Cell. In *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*, 546-2011.
- [48] Roger, C. (2013). *Developpement de cellules photovoltaïques à base de CIGS sur substrats métalliques* (Doctoral dissertation, Université de Grenoble).
- [49] Naghavi, N., Abou-Ras, D., Allsop, N., Barreau, N., Bücheler, S., Ennaoui, A., ... & Törndahl, T. (2010). Buffer layers and transparent conducting oxides for chalcopyrite Cu (In, Ga)(S, Se) 2 based thin film photovoltaics: present status and current developments. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 18(6), 411-433.
- [50] Rau, U., Grabitz, P. O., & Werner, J. H. (2004). Resistive limitations to spatially inhomogeneous electronic losses in solar cells. *Applied Physics Letters*, 85(24), 6010-6012.
- [51] Green, M., Dunlop, E., Hohl-Ebinger, J., Yoshita, M., Kopidakis, N., & Hao, X. (2021). Solar cell efficiency tables (version 57). *Progress in photovoltaics: research and applications*, 29(1), 3-15.
- [52] Schlur, L. (2012). *Elaboration de cellules photovoltaïques hybrides solides à base d'oxyde de zinc nanostructuré* (Doctoral dissertation, Université de Strasbourg).
- [53] Xue, J., Uchida, S., Rand, B. P., & Forrest, S. R. (2004). 4.2% efficient organic photovoltaic cells with low series resistances. *Applied Physics Letters*, 84(16), 3013-3015.
- [54] Gratzel, M. (2007). Les nouvelles cellules solaires nanocristallines. *Actualite chimique*, 308, 57.

- [55] De Wolf, S., Holovsky, J., Moon, S. J., Loper, P., Niesen, B., Ledinsky, M., ... & Ballif, C. (2014). Organometallic halide perovskites: sharp optical absorption edge and its relation to photovoltaic performance. *The journal of physical chemistry letters*, 5(6), 1035-1039.
- [56] Kumar, Y., Sanal, K. C., Perez, T. D., Mathews, N. R., & Mathew, X. (2019). Band offset studies in MAPbI₃ perovskite solar cells using X-ray photoelectron spectroscopy. *Optical Materials*, 92, 425-431.
- [57] Ullah, S., Bouich, A., Ullah, H., Mari, B., & Mollar, M. (2020). Comparative study of binary cadmium sulfide (CdS) and tin disulfide (SnS₂) thin buffer layers. *Solar Energy*, 208, 637-642.
- [58] Kaelin, M., Rudmann, D., Kurdesau, F., Zogg, H., Meyer, T., & Tiwari, A. N. (2005). Low-cost CIGS solar cells by paste coating and selenization. *Thin Solid Films*, 480, 486-490.
- [59] Bouich, A. (2021). Study and characterization of hybrid perovskites and copper-indium-gallium selenide thin films for tandem solar cells (Doctoral dissertation, Universitat Politècnica de València).
- [60] Nazeeruddin, M. K., & Snaith, H. (2015). Methylammonium lead triiodide perovskite solar cells: A new paradigm in photovoltaics. *Mrs Bulletin*, 40, 641-645.
- [61] Kojima, A., Teshima, K., Shirai, Y., & Miyasaka, T. (2009). Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells. *Journal of the american chemical society*, 131(17), 6050-6051.
- [62] Correa-Baena, J. P., Saliba, M., Buonassisi, T., Grätzel, M., Abate, A., Tress, W., & Hagfeldt, A. (2017). Promises and challenges of perovskite solar cells. *Science*, 358(6364), 739-744.

CHAPITRE II : COUCHES MINCES DE TiO₂, NiO ET ZnO

Introduction

Les oxydes conducteurs transparents (TCO) jouent un rôle important dans la construction d'une cellule solaire. Ils transportent les électrons ou les trous générés par la couche absorbante. Ces oxydes peuvent également être utilisés comme couches de fenêtre dans les cellules solaires. Parmi ces oxydes, le ZnO , le TiO_2 et le NiO présentent de bonnes propriétés à cet effet. Les films minces d'oxyde de zinc et d'oxyde de titane sont utilisés comme couche de transport des électrons et l'oxyde de nickel comme couche de transport des trous en raison de leur meilleure performance avec une bande interdite appropriée et une transmittance élevée pour les applications photovoltaïques. Dans ce chapitre, il est question de faire l'état de l'art sur ces différents oxydes. Une attention particulière sera portée sur les applications de ces oxydes, les techniques de leur élaboration et leurs propriétés structurales et optoélectroniques. Une revue de littérature sera faite pour énumérer quelques travaux déjà effectués sur ces oxydes.

II.1- Applications des oxydes transparents conducteurs

II.1.1- Capteur à gaz

La détection de gaz par les oxydes métalliques repose sur la modification de la conductivité électrique de ceux-ci. En effet, l'absorption du gaz à détecter à la surface de l'oxyde transparent conducteur permet une modification de sa conductivité électrique. Cette modification de la conductivité électrique est due à une modification des états électroniques du semi-conducteur en déplaçant des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction. Ce processus se fait en trois étapes. D'abord, il y a la mise en contact du film avec l'air qui permet l'absorption des molécules d'oxygène. Ceux-ci se dissocient et s'ionisent sous forme d'oxygène⁻ par arrachement d'un électron de la bande de conduction. Ensuite, les molécules du gaz réducteur à détecter réagissent en surface avec les anions et libèrent un électron vers la bande de conduction de l'oxyde. Ce qui fait varier sa conductivité électrique. Enfin, à la suite de l'arrêt de l'introduction du gaz, l'oxygène présent dans l'atmosphère s'adsorbe à nouveau en surface avec retour à l'état d'équilibre [1].

Le rapport entre les résistivités avant et après la mise en présence du gaz est appelé sensibilité du capteur. Le gaz à détecter ne doit pas nécessairement être absorbé à la surface du capteur, il peut venir perturber les espèces oxygénées déjà présentes à la surface et perturber indirectement la résistivité [2]. La Figure II-1 présente un exemple de capteur à gaz à base du dioxyde d'étain (SnO_2) [2].

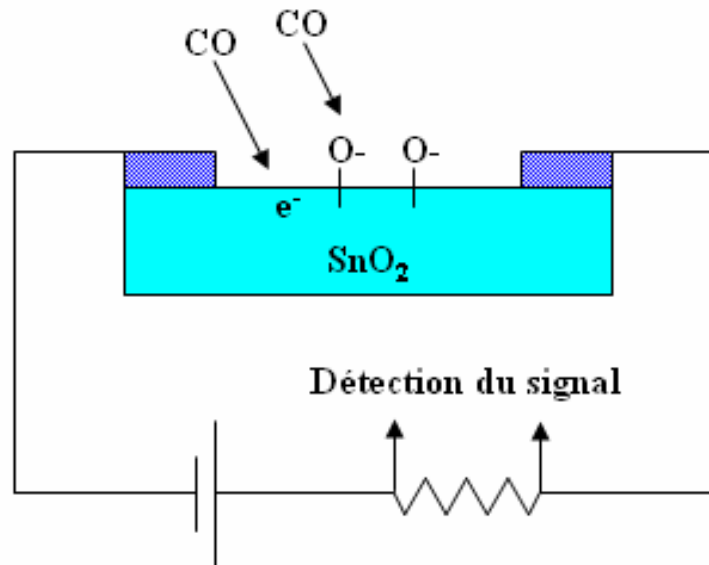


Figure II-1: Exemple de capteur à CO basé sur une couche mince de SnO_2 .

La grande réactivité des TCO en présence de nombreux gaz suscite la réalisation de certains capteurs. Les capteurs à éthanol et à humidité ont été réalisés grâce à des couches minces de SnO_2 et de ZnO [3]. La sensibilité de ces capteurs augmente grâce au dopage lanthane. D'autres capteurs ont été également réalisés avec le ZnO dopé à l'étain pour détecter le dioxyde de soufre (NO_2). Des études ont montré que les capteurs réalisés par le dopage étain (Sn) sont plus sensibles que les dopages aluminium (Al), cuivre (Cu) ou plomb (Pb) [4].

II.1.2- Revêtement-couches minces protectrices

L'une des applications simples des TCO est leur utilisation en tant que revêtements de surface. Les TCO, dans ce cas, réfléchissent les proches et lointains infrarouges grâce aux charges libres. Ainsi, les couches de TCO laissent passer la lumière visible et réfléchissent les infrarouges. Ils sont utilisés aussi pour réaliser des miroirs chauffants (Heat Mirror Films (HMF)). Chen Jie et Ge Xin-shi ont réalisé des travaux sur une application de HMF avec des couches minces d'ITO [5]. Des multicouches à base de TiO_2 ont été également réalisées pour des applications de miroirs chauffants [6]. Ces différentes applications sont dites passives car elles utilisent les propriétés intrinsèques des couches minces de TCO. Pour les applications dites actives, l'ITO est utilisé dans le domaine de l'automobile en tant que revêtement chauffant des rétroviseurs extérieurs par effet joule [2].

Aussi, les oxydes métalliques interviennent dans les fenêtres électrochromiques qui sont des dispositifs composés de plusieurs couches superposées les unes sur les autres et comprises entre

deux plaques de verres. Les TCO dans ces fenêtres assurent le contact électrique entre les électrodes. La solution d'électrolyte permet le passage des ions d'une électrode électrochromique à l'autre. La première couche libère grâce au passage d'un courant un ion qui va dans l'autre couche à travers l'électrolyte. Cet ion réagit avec la seconde couche électrochromique et le produit devient alors absorbant dans le domaine du visible [2]. De nombreux travaux ont été réalisés dans ce domaine [7,8]. Parmi ceux-ci, il y'a ceux de l'équipe de Granqvist qui a étudié l'ensemble oxyde de nickel (NiO) et trioxyde de tungstène (WO_3) [9]. La Figure II-2 montre un exemple d'une fenêtre électrochromique [2].

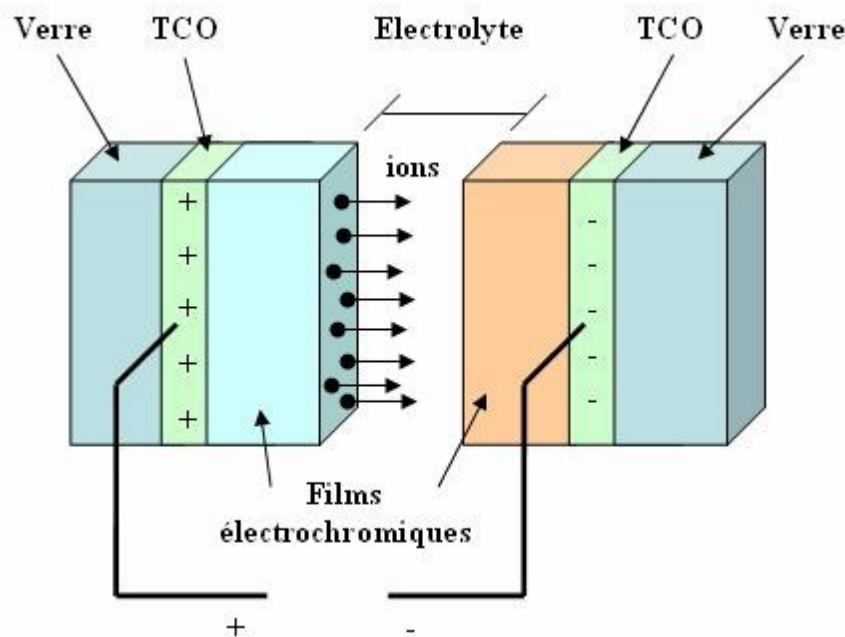


Figure II-2: Exemple d'une fenêtre électrochromique avec les différentes couches

II.1.3- Système optoélectroniques

Des couches de TCO sont également utilisées pour réaliser des diodes électroluminescentes. Il y a par exemple la réalisation des LED (Diode électroluminescente) avec la jonction n-ZnO/p-GaN [10]. L'émergence des TCO de type p a permis de réaliser des systèmes basés sur la jonction p-n. La jonction p-SrCu₂O₂/n-ZnO est réalisée pour la fabrication d'une LED [11]. Ayant la possibilité d'être un semi-conducteur de type p, il est donc envisageable de réaliser des jonctions p-n transparentes toutes en ZnO. L'équipe de J.M. Bian a réalisé une jonction p-n par dépôt de ZnO dopé à l'antimoine. Cela leur a permis d'avoir une émission du proche UV et du visible [12]. De nombreux travaux ont été réalisés sur p-ZnO pour des applications en tant que LED [13].

II.1.4- Cellules solaires

Les TCO sont utilisés comme des électrodes transparentes dans les cellules solaires. Leur rôle est de transporter les photons jusqu'à la couche active. C'est pourquoi ils doivent avoir des propriétés optiques et électriques intéressantes. En effet, leur transmission optique doit être importante afin d'assurer le transport des photons jusqu'à la couche active et une bonne conductivité électrique leur permettra de limiter les pertes de transport des charges photo générées. Ces deux propriétés sont liées à la concentration. La transmission lui est inversement proportionnelle alors que la conductivité lui est proportionnelle. En d'autres termes, plus la concentration est importante, plus la conductivité est élevée et la transmittance diminue dans le domaine du visible et du proche infrarouge. Les TCO sont aussi des transporteurs d'électrons et de trous dans une cellule solaire. Les électrons sont transportés par les TCO de type n comme le ZnO et les trous par les TCO de type p comme de NiO.

Le matériau doit remplir certaines conditions afin d'avoir une cellule performante. Par exemple, le TCO dans les cellules en silicium amorphe doit être inerte au flux d'hydrogène présent dans la phase de dépôt du silicium. En sa présence, l'ITO peut se brunir et perdre de sa transparence sous de telle condition, contrairement à une couche mince de ZnO qui reste stable [14]. De plus, la couche doit être stable dans le but de maintenir ses propriétés optico-électriques pendant au moins quinze ans.

II.2- Couches minces et leurs techniques de dépôts

II.2.1- Couches minces

Une couche mince est un matériau dont l'une des dimensions, généralement l'épaisseur, est très petite par rapport aux deux autres dimensions. Cette faible distance entre les deux surfaces limites du matériau entraîne une perturbation des propriétés physiques selon cette dimension [15].

II.2.2- Techniques de dépôts

De nombreuses méthodes de dépôts sont utilisées pour élaborer les couches minces d'oxydes transparents conducteurs. Les plus utilisées sont mentionnées dans cette partie. Ces méthodes peuvent être divisées en deux grands groupes basés sur la nature du processus physique ou chimique du dépôt. Les méthodes physiques les plus utilisées sont les méthodes de l'ablation laser, l'évaporation sous vide [14], l'épitaxie par jet moléculaire et la pulvérisation cathodique "Sputtering" [16]. Parmi les méthodes chimiques, on peut citer le dépôt chimique en phase

vapeur (CVD) [17], le spray pyrolyse [18]; le sol-gel [19], et le dépôt par bain chimique (CBD) [20]. La Figure II-3 donne un schéma synoptique de quelques techniques de dépôts en couches minces.

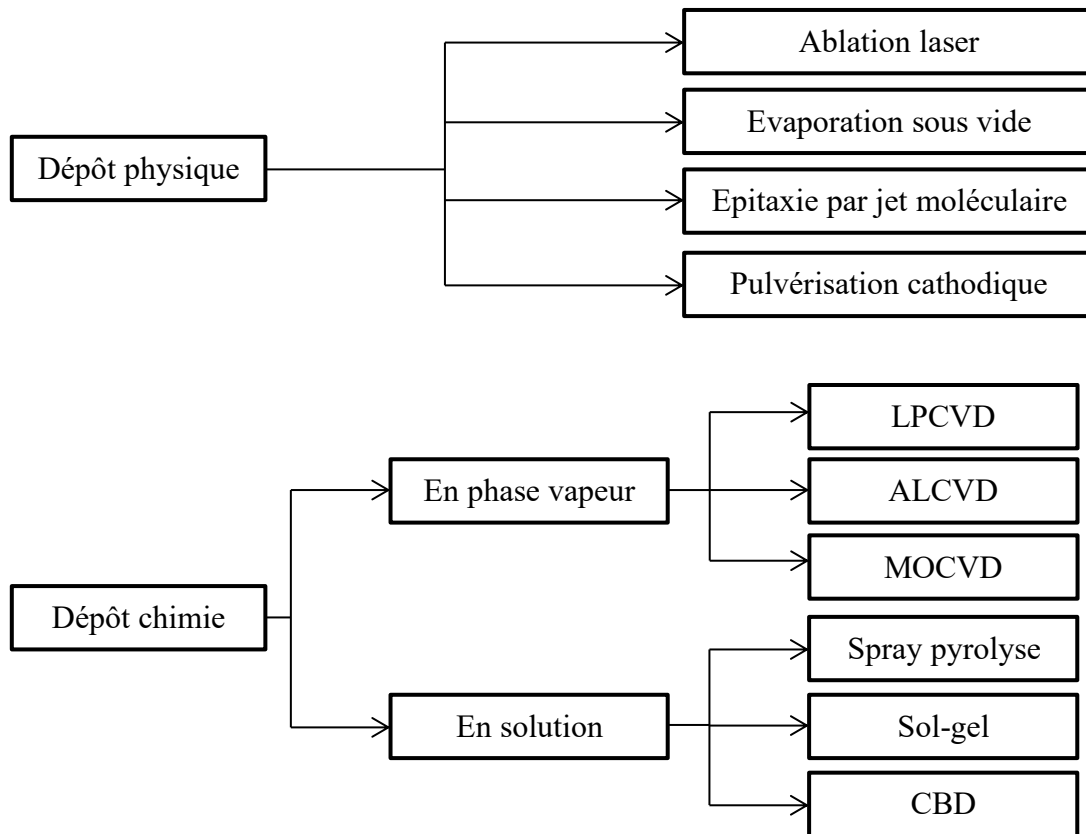


Figure II-3: Schéma synoptique de quelques techniques de dépôts de couches minces

II.2.2.1- Processus physique de dépôt

II.2.2.1.1- Ablation laser

L'ablation laser (PLD pour Pulsed Laser Deposition) est une technique de dépôt des couches minces qui utilise un faisceau laser. En effet, le matériau à déposer et le substrat sont placés face à face l'un de l'autre dans une enceinte d'ablation (sous vide ou sous atmosphère gazeuse). Un faisceau laser est focalisé sur la cible afin de le vaporiser. Les particules ionisées se condensent par la suite sur le substrat chauffé. On dépose ainsi des couches minces à l'aide de lasers dont les longueurs d'onde vont de l'ultraviolet ($\lambda=0,193 \mu\text{m}$) à l'infrarouge ($\lambda=10,6 \mu\text{m}$). Le schéma du principe cette technique est illustré par la Figure II-4 [21].

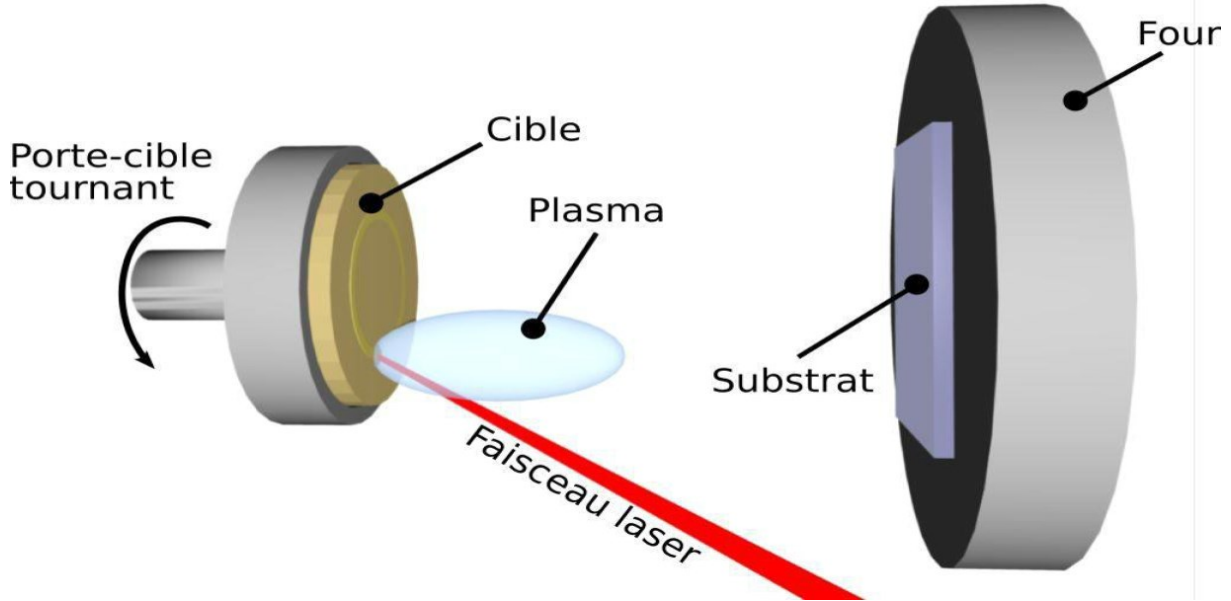


Figure II-4: Schéma du principe de la technique Ablation laser

II.2.2.1.2- Evaporation sous vide

Dans cette méthode, des vapeurs de divers métaux sont produits et transportées sous vide pour être déposées sur un substrat où elles se condensent. La chaleur d'évaporation est obtenue par effet joule par le passage d'un fort courant à travers la source d'évaporation. La qualité du dépôt dépend de plusieurs paramètres. Par exemple, la trajectoire des atomes qui s'évaporent est beaucoup influencée par la qualité du vide dans lequel ils s'évaporent. Il se forme un film mince sur le substrat que lorsque les atomes de la vapeur entrent en interaction avec celui-ci et forment des agrégats stables. La formation de ces derniers (agrégats) dépend de beaucoup de paramètres tels que la nature du matériau à évaporer, du substrat, de la température du substrat et de la vitesse d'évaporation [22]. Une illustration de cette méthode est faite sur la Figure II-5 [23].

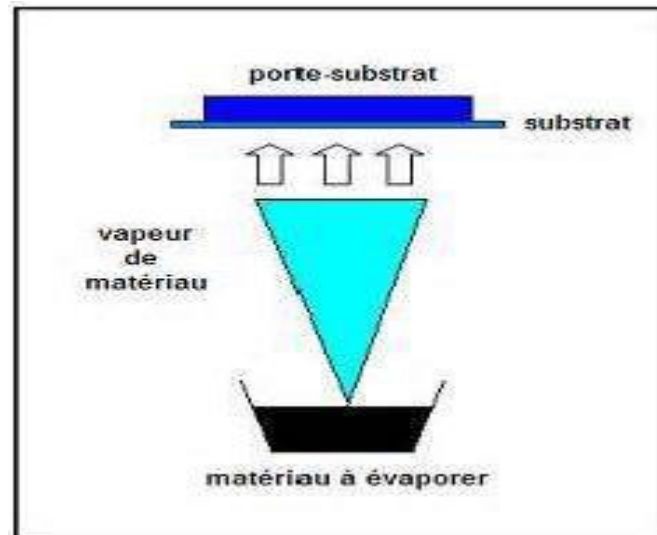


Figure II-5: Schéma du principe de l'évaporation sous vide.

II.2.2.1.3- Epitaxie par jet moléculaire

L'épitaxie par jet moléculaire (MBE : *Molecular Beam Epitaxy*) diffère par l'utilisation de l'élément à déposer comme source d'évaporation par les conditions d'ultravide (10^{-6} - 10^{-9} Pa). L'épitaxie du silicium va donc utiliser une source de silicium chauffé par bombardement électronique sous vide [24]. Le silicium va alors s'évaporer pour se condenser sur le substrat. On distingue deux types d'épitaxie. L'homoépitaxie et l'hétéroépitaxie. Pour le premier (homoépitaxie), la couche et le substrat sont du même matériau. Pour le second, la couche et le substrat sont constitués de matériaux différents [24].

Cette technique permet d'avoir des couches minces les mieux cristallisées et atteignant des épaisseurs aussi minces que des fractions de monocouches. De plus, elle permet d'avoir [25] :

- un bon état de surface : rugosité inférieure à 10 \AA ;
- une obtention de variations de dopage ;
- une opération à une température de substrat relativement faible qui permet d'éviter des phénomènes de diffusion couche-substrat ;
- un bon contrôle de la vitesse de croissance ;
- une pureté des dépôts liée à la technique se faisant sous ultra-vide.

II.2.2.1.4- Pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique est une technique qui consiste à éjecter des particules de la surface d'une cible solide par le bombardement de cette surface avec des particules énergétiques, en général des ions d'argon. En effet, le matériau à déposer (cible) et le substrat sont mis dans un

réacteur constitué de deux électrodes où règne un vide secondaire. La cible est fixée à la cathode et le substrat à l'anode. Une différence de potentielle est appliquée entre la cible et les parois du réacteur. Cela va engendrer un plasma froid. Les cations du plasma sont attirés sous l'effet du champ électrique par la cathode (cible) et entre en collision avec celle-ci. Ainsi, ces ions arrachent des particules à la cible. Les atomes arrachés à la cible par les ions du gaz se déposent sur le substrat. Les ions utilisés pour l'arrachage des atomes de la cible du matériau à déposer peuvent provenir soit d'un plasma, soit directement d'une source d'ions. Le schéma du processus de pulvérisation cathodique est représenté par la Figure II-6 [26].

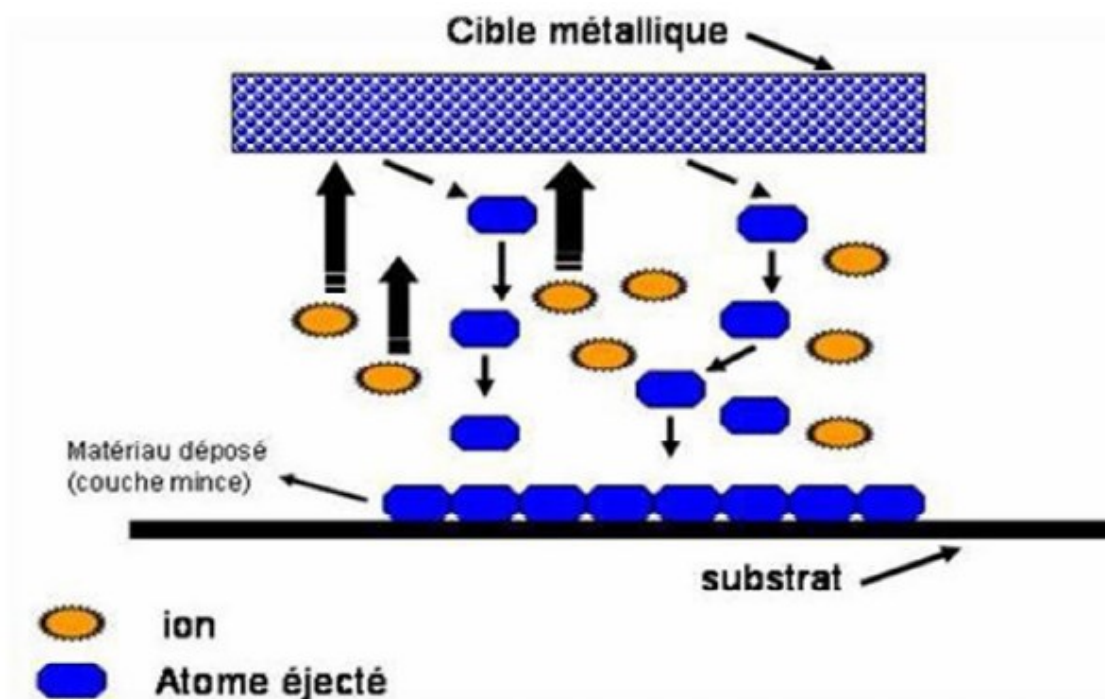


Figure II-6: Schéma du processus de pulvérisation cathodique

Cette technique a pour avantage d'obtenir des couches minces stoechiométriques ayant une faible résistivité électrique, et une transmission énergétique moyenne dans le visible. Cette méthode a également pour avantage de réaliser des dépôts sous atmosphères contrôlées. Cependant, le coût trop élevé de l'installation et le faible taux de production sont des inconvénients de cette pratique. Ce qui fait d'elle une technique réservée à des applications spécifiques réduites [24]. Les couches présentent généralement une faible densité et de nombreux défauts.

II.2.2.2- Processus chimique de dépôt

II.2.2.2.1- Dépôt chimique en phase vapeur

Dans cette technique, le matériau (précurseur) à déposer est transporté en phase vapeur généralement par un gaz inerte dit gaz vecteur sur un substrat où il réagit pour donner le produit solide souhaité. Les autres produits de réaction doivent être gazeux afin d'être éliminés hors du réacteur. La réaction chimique ou la décomposition chimique du précurseur est généralement déclenchée par une activation thermique du substrat. L'élévation de la température du substrat favorise cette réaction chimique. La Figure II-7 permet de décrire de manière globale les étapes d'un procédé CVD qui sont les suivantes [26] :

- transport du précurseur au-dessus du substrat ;
- diffusion du précurseur vers la surface du substrat;
- adsorption du précurseur sur la surface du substrat;
- diffusion des espèces sur la surface du substrat;
- réaction de surface (formation du matériau et des espèces gazeuses);
- désorption des espèces produites;
- diffusion des résidus gazeux à travers la couche limite.

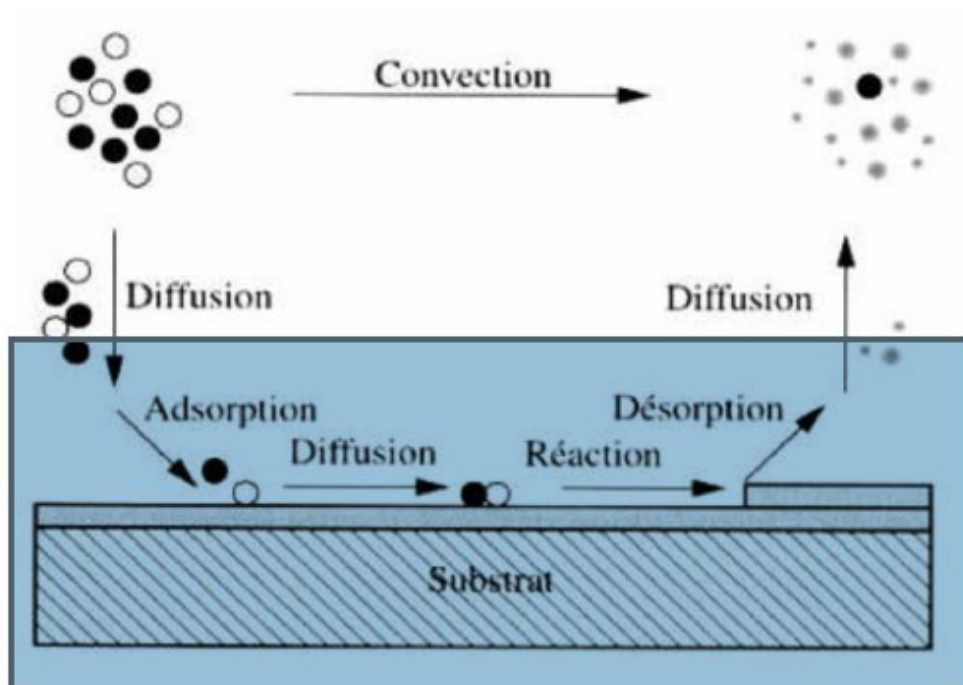


Figure II-7: Illustration des diverses étapes du procédé CVD

Cette technique connaît des variantes dues aux nombreuses applications des couches minces [26].

Low-pressure CVD (LPCVD): CVD réalisée à pression sous-atmosphérique [25]. Les basses pressions tendent à réduire les réactions en phase gazeuse non désirées et augmentent l'uniformité des films le long des substrats. C'est la plus utilisée pour le contrôle de la qualité des couches.

Atomic layer CVD (ALCVD): les dépôts successifs de couches de différentes substances qui doivent réagir pour former une monocouche avant de débiter une autre.

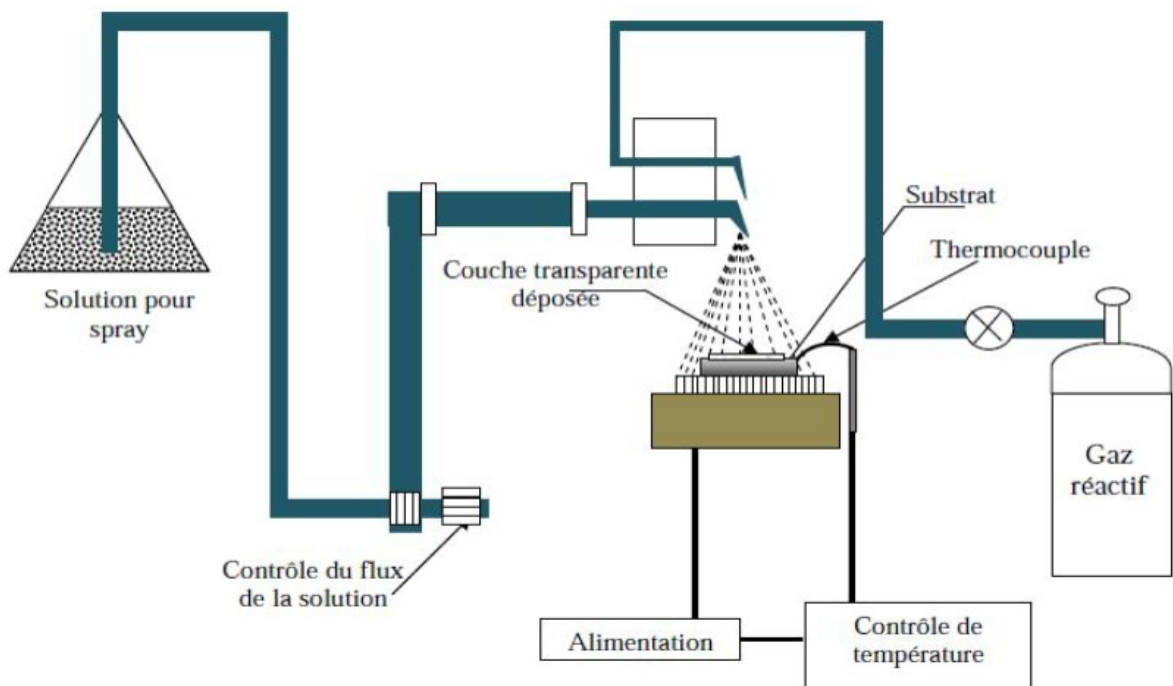
Metalorganic CVD (MOCVD): C'est un procédé CVD qui utilise des précurseurs plus réactifs tels que les organométalliques réagissant à basses températures.

Les principaux avantages de cette méthode sont la rapidité de mise en œuvre à des températures relativement basses, la possibilité de contrôler la composition durant le dépôt, la cristallisation des films sans avoir recours à un recuit, la réalisation d'un dépôt d'épaisseur et de composition uniformes.

Les principaux inconvénients de cette technique sont la possibilité de contamination des films par les résidus des précurseurs, la lourdeur des équipements, ce qui rend la synthèse assez onéreuse. De plus, on ne peut traiter que des petites surfaces de l'ordre du centimètre carré [27].

II.2.2.2.2- Spray pyrolyse

Cette technique appelée en anglais Spray Pyrolysis Deposition (SPD) présente un avantage important qui est le faible coût et la simplicité de sa mise en œuvre. En effet, elle consiste en la pulvérisation d'une solution ionique qui contient les éléments du matériau à déposer sur un substrat porté à une température appropriée. La solution arrive sur le substrat sous forme de petites gouttelettes où elles se décomposent pour former une couche [28]. La température du substrat permet de déclencher la réaction chimique entre les composés réactifs et le substrat. Ainsi, l'expérience peut être réalisée à l'air à l'inverse du procédé CVD qui nécessite un vide. La Figure II-8 illustre cette méthode [26].



FigureII-8: Schéma du dispositif spray.

II.2.2.2.3- Sol-gel

La méthode sol-gel correspondant à l'abréviation de « solution-gélification » est une technique de dépôt au cours de laquelle une solution à base de précurseurs en phase liquide se transforme en un solide par un ensemble de réactions chimiques à température ambiante. Les deux procédés les plus connus de cette technique sont le trempage-retrait (Dip-coating), et l'enduction-centrifuge (spin-coating). Le principal avantage de ces procédés est la facilité de leur mise en œuvre.

Pour la technique dip-coating, le revêtement de la couche sur le substrat s'effectue par tirage lent (quelques cm/min) d'un substrat immergé préalablement dans la solution. Lors de l'extraction, le liquide s'écoule sur le substrat. Après cet écoulement, le substrat est recouvert d'un film uniforme et très poreux qui va subir par la suite des changements. Ces changements sont produits par le drainage de la solution, l'évaporation des solvants, la condensation et les forces capillaires. Tous ces phénomènes physico-chimiques sont simultanés (Figure II-9) [26].

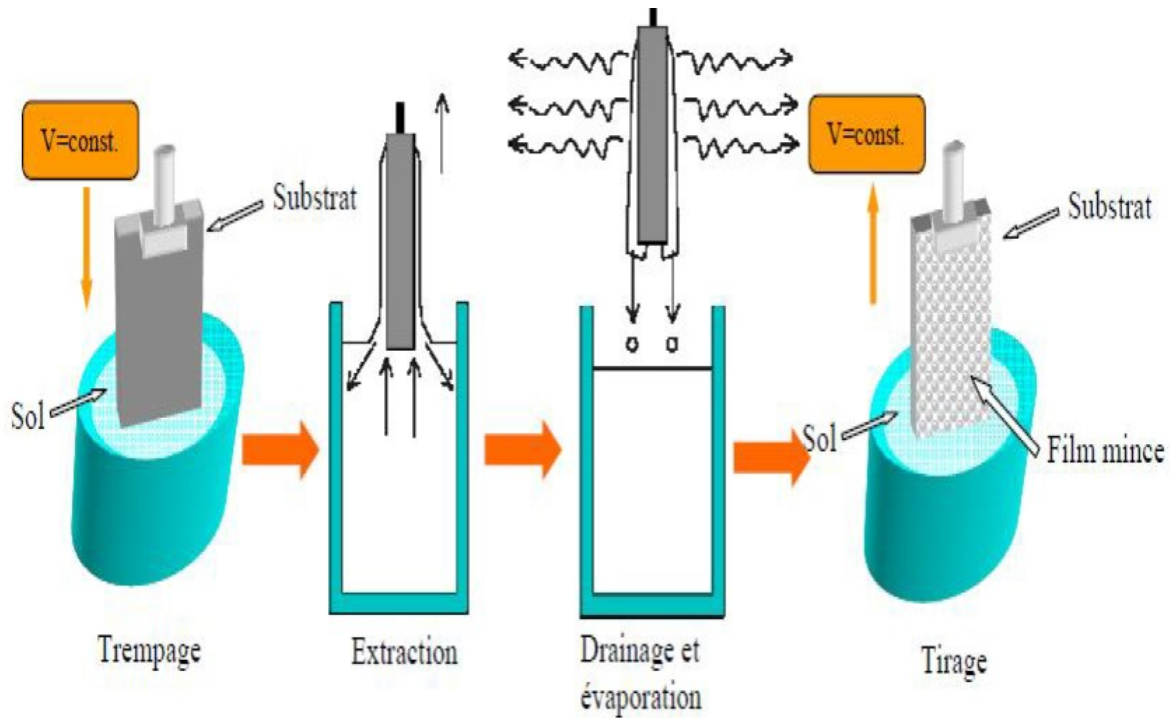


Figure II-9: Dépôt de couches minces par trempage–tirage (dip-coating)

Dans le procédé spin-coating, la solution est étalée par centrifugation sur un substrat qui tourne à une vitesse élevée (plusieurs milliers de tours par minute). Les quatre étapes suivantes décrivent cette technique :

- dépôt d'un excès de solution sur le substrat immobile ;
- le substrat est mis en rotation à travers le spinner et la solution s'étale ;
- évacuation de l'excès de la solution déposée par la force centrifuge ;
- évaporation du solvant et formation du gel.

Ces différentes étapes sont indiquées sur la Figure II-10 [29].



Figure II-10: Schéma représentant les différentes étapes de spin-coating

II.2.2.2.4- Dépôt par bain chimique

Le dépôt par bain chimique (CBD : *Chemical Bath Deposition*) appelé encore technique de croissance en solution est une ancienne technique de dépôt des films. Le dépôt des films sur le substrat a lieu dans une solution aqueuse à basse température inférieure à $100^{\circ}C$. Le dépôt s'effectue grâce à des réactions qui se produisent dans le bain chimique (solution aqueuse) [30]. La technique consiste à immerger le substrat dans des solutions diluées contenant des ions métalliques et une source de chalcogénure (ion négatif formé à partir d'un élément chimique de la famille des chalcogènes qui a gagné deux électrons) [31,32]. On met dans la solution aqueuse un agent complexant qui permet de stabiliser le bain et de limiter l'hydrolyse de l'ion métallique. Dans ces conditions, il y a un dégagement lent des ions chalcogènes (l'oxygène par exemple) dans la solution où l'ion métallique libre est complexé à basse concentration. Cette technique a été utilisée pour élaborer des couches minces de NiO et ZnO [33,34]. La Figure II-11 représente le schéma d'un équipement de dépôt par bain chimique [35].

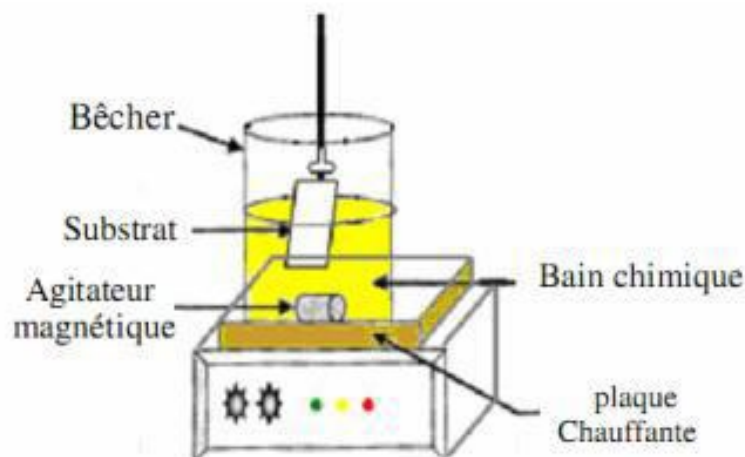


Figure II-11: Schéma représentatif d'un équipement de dépôt par bain chimique

II.3- Propriétés des couches minces métalliques

II.3.1- Propriétés de TiO_2

L'oxyde de titane a été découvert en 1791 et a connu une exploitation industrielle à partir de 1913 puis sa commercialisation commence en 1923. Actuellement, il fait partie des oxydes les plus utilisés à cause des avantages dont il regorge. C'est un matériau disponible, non toxique, moins coûteux, biodégradable et possédant des propriétés intéressantes pour les couches minces de cellules solaires. Le dioxyde de titane est un matériau chimiquement inerte, il est alors stable et peut exister sous forme de poudre [36].

Contrairement aux autres matériaux, l'oxyde de titane possède plusieurs phases. Il se présente sous trois différentes phases cristallines à basse pression (brookite, anatase et rutile). Les deux dernières phases (anatase et rutile) sont les plus utilisées dans les applications photovoltaïques. Les mailles élémentaires de ces différentes phases ont le même motif de base, c'est-à-dire qu'un atome de titane est entouré par 6 atomes d'oxygènes dans une configuration octaédrique [3]. Le motif de base des différentes formes allotropiques de TiO_2 est schématisé sur la Figure II-12 [36].

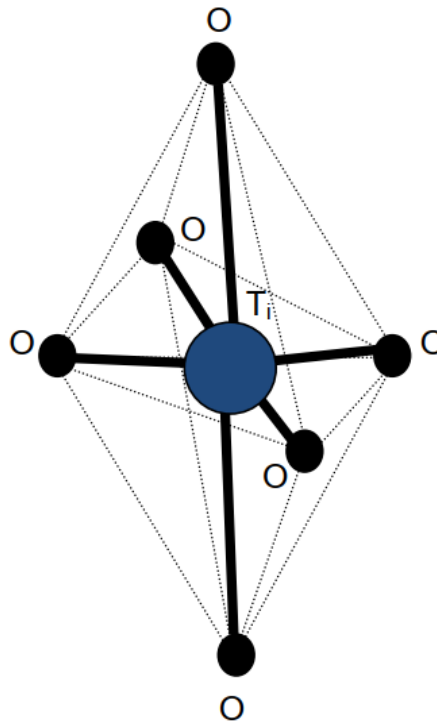


Figure II-12 : Motif de base des variétés allotropiques de TiO_2

Les formes rutile et anatase sont cristallisées en maille quadratique et le brookite en maille rhomboédrique. Parmi ces différentes formes allotropiques de TiO_2 , les formes rutile et anatase sont les plus utilisées dans les application du dioxyde de titane à cause de leurs propriétés intéressantes. Il existe certaines phases de TiO_2 qui sont formées à haute pression. Parmi elles il y a le TiO_2 -II (nommée aussi srilankite et columbite) d'une structure orthorhombique de type α - PbO_2 (groupe d'espace $Pbcn$). Cette phase est formée d'octaèdres TiO_6 qui forment des zig-zags selon l'axe c. Cela le rend plus dense que le rutile [37]. Pour la phase rutile, ces octaèdres sont alignés selon l'axe c. D'après la littérature, le TiO_2 -II peut être formé à partir d'anatase (plutôt par broyage) ou bien le plus souvent à partir de rutile [38].

La maille élémentaire de la phase rutile a une symétrie tétragonale. Dans cette maille, chaque atome de titane occupe le centre d'un octaèdre dans lequel il existe quatre liaisons courtes équatoriales Ti-O (1,945 Å) et deux liaisons apicales plus longues (1,979 Å (Figure II-12 et Figure II-13). C'est la phase qui a la forme cristallographique la plus stable [39]. Le rutile est un isolant mais il peut devenir conducteur par ajout de petite quantité de Ti^{3+} [40]. La Figure II-13 montre la structure de la maille élémentaire de la phase rutile de l'oxyde de titane [41].

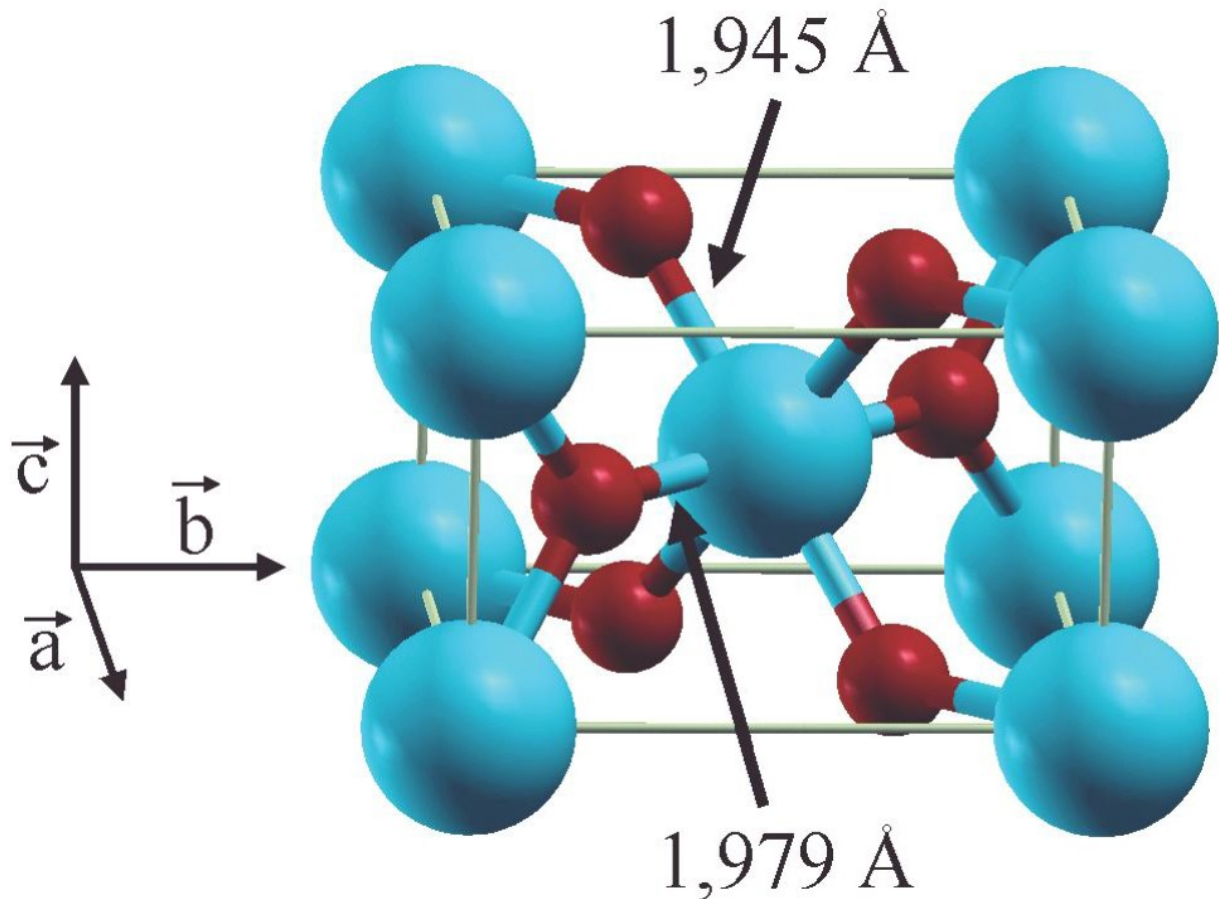


Figure II-13: Maille élémentaire de la phase rutile de l'oxyde de titane

La forme rutile de l'oxyde de titane, stable à haute température et de structure quadratique ou tétragonale a pour paramètre de maille $a = b = 0,4554$ nm, $c = 0,2953$ nm, $\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$ [42]. La maille élémentaire de cette forme est d'ordre 1. Elle possède un atome de titane et deux atomes d'oxygènes.

La maille élémentaire de la phase anatase est également tétragonale (Figure II-14), cependant la structure de cette phase est plus complexe que celle de la phase rutile. Les distances entre les atomes sont plus courtes par rapport à celles du rutile. Il existe quatre liaisons quasi-

équatoriales courtes (1,933 Å) et deux liaisons apicales longues (1,978 Å) pour chaque atome de titane. Les atomes d'oxygène sont trivalents avec deux liaisons courtes et une liaison longue. La maille élémentaire de cette phase est illustrée par la Figure II-14 [41].

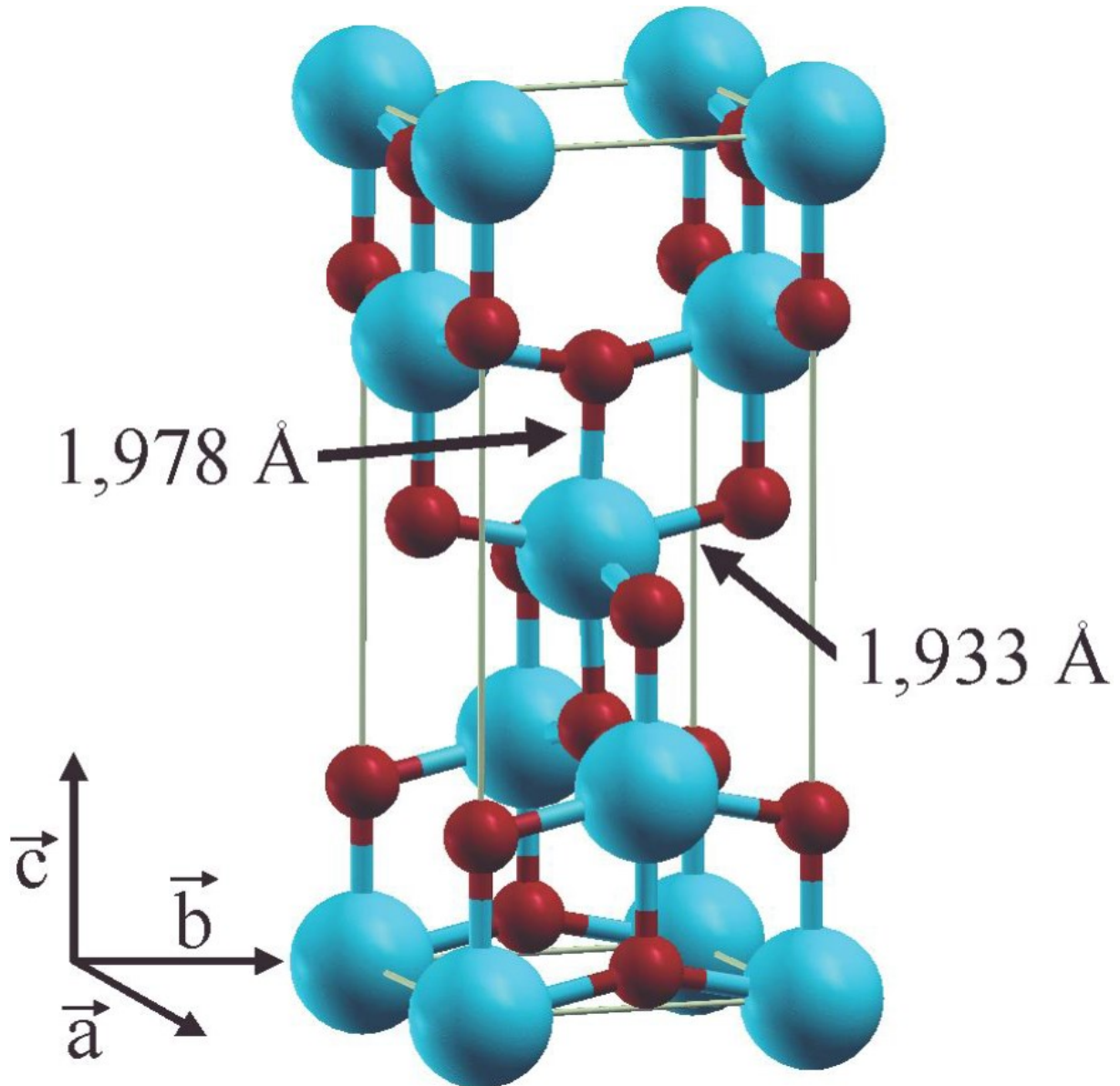


Figure II-14: Structure de la phases anatase de TiO_2

Cette phase anatase de l'oxyde de titane, stable à basse température et de structure quadratique ou tétragonale a pour paramètre de maille $a = b = 0,3782 \text{ nm}$, $c = 0,9502 \text{ nm}$, $\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$ [42]. La maille élémentaire de cette forme est d'ordre 2. Elle possède deux atomes de titanes et quatre atomes d'oxygènes.

La phase brookite est métastable. Elle apparaît à plus basse température que le rutile. A haute température, elle se transforme en rutile. Sa structure est représentée par la Figure II-15.

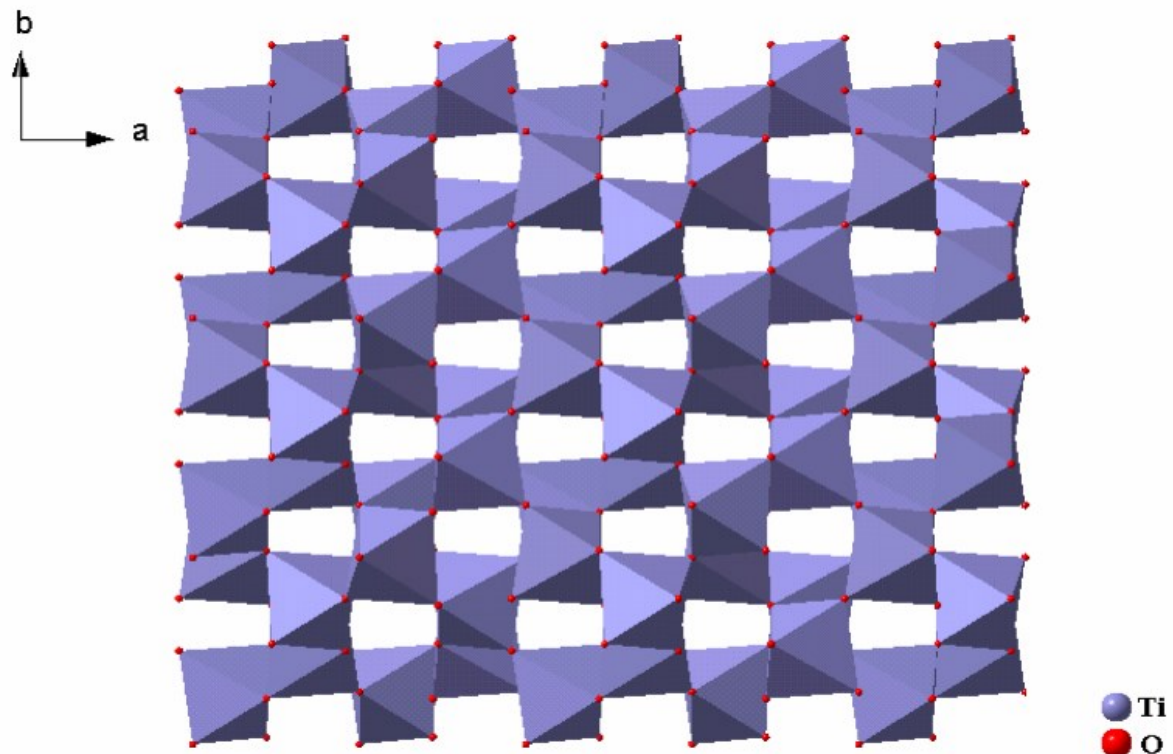


Figure II-15: Structure de la phase brookite de TiO_2

La forme brookite de structure rhomboédrique a pour paramètre de maille $a = 0,5436 \text{ nm}$, $b = 0,9166 \text{ nm}$, $c = 0,5135 \text{ nm}$, $\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$ [43]. Elle est stable pour des températures moyennes. C'est la forme la moins étudiée due à son faible intérêt dans les applications technologiques.

De ces trois phases d'oxyde de titane, la phase anatase est beaucoup demandée à cause de sa photo activité importante [44]. Mais la phase rutile est beaucoup plus stable à température et pression ambiantes pour une taille macroscopique. Cependant, en dessous d'une taille critique, de l'ordre du nanomètre, la phase anatase devient plus stable que la phase rutile [38].

A partir d'une certaine température de l'ordre de 500°C , la phase anatase peut être transformée en rutile (Figure II-16) [45-47]. La transformation entre ces deux phases est beaucoup étudiée. La Figure II-16 montre les conditions de température et de pression dans lesquelles les différentes phases peuvent être obtenues [46].

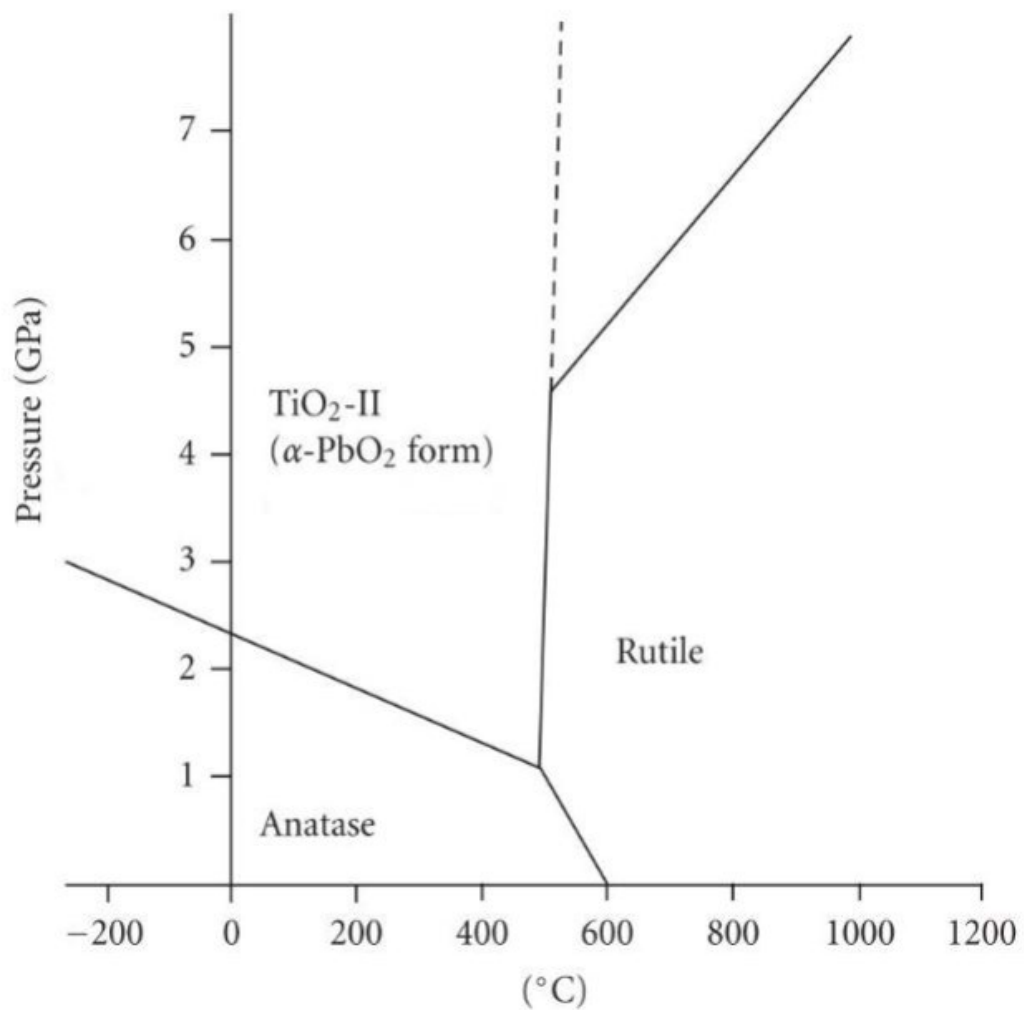


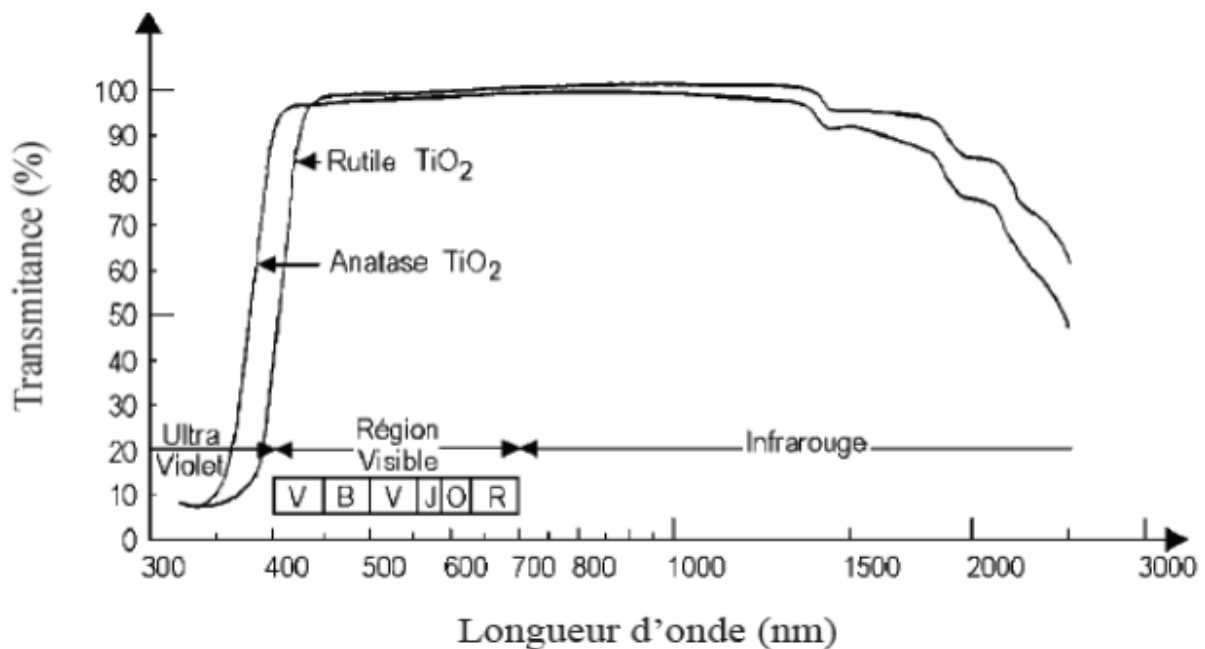
Figure II-16: Diagramme de phase du TiO_2 pour des températures jusqu'à 1200°C et une pression jusqu'à 7 GPa

Les propriétés optiques du dioxyde de titane fait de lui un potentiel candidat pour les applications photovoltaïques. Il a une large bande interdite qui peut atteindre 3,4 eV et une transmittance supérieure à 80% dans le visible [48]. Quelques propriétés optiques et électriques sont résumées dans le Tableau II-1 [49].

Tableau II-1: Comparaison des propriétés optiques et électroniques des différentes phases du dioxyde de titane

Phase	Rutile	Anatase	Brookite
Propriétés			
Constante diélectrique	89,00	31,00	78,00
Gap d'énergie (eV)	3,03	3,20	3,14
Indice de réfraction	2,70	2,57	2,55
Mobilité des porteurs de charge	Moins mobile	Plus mobile	-

La transmittance des phases rutile et anatase est illustrée dans la Figure II-17 [50]. Elle est très élevée dans le visible.

**Figure II-17:** Transmittance des phases rutile et anatase du dioxyde de titane

II.3.2- Propriétés de NiO

Le monoxyde de nickel est un oxyde transparent conducteur de type p. Il cristallise dans la structure de type NaCl (structure cubique à face centrée). Dans cette structure, les ions Ni^{2+} et les ions O^{2-} occupent les sites octaédriques [51]. La structure a pour paramètre de maille $a = 4,177 \text{ \AA}$ [52]. Le plan cristallographique (100) est un plan non polaire, donc stable et composé

de 50% de Ni et 50% de O. Le plan (111) présente une polarité. C'est donc une face non stable [52]. La Figure II-18 illustre la structure cristalline cubique à face centrée de NiO [52].

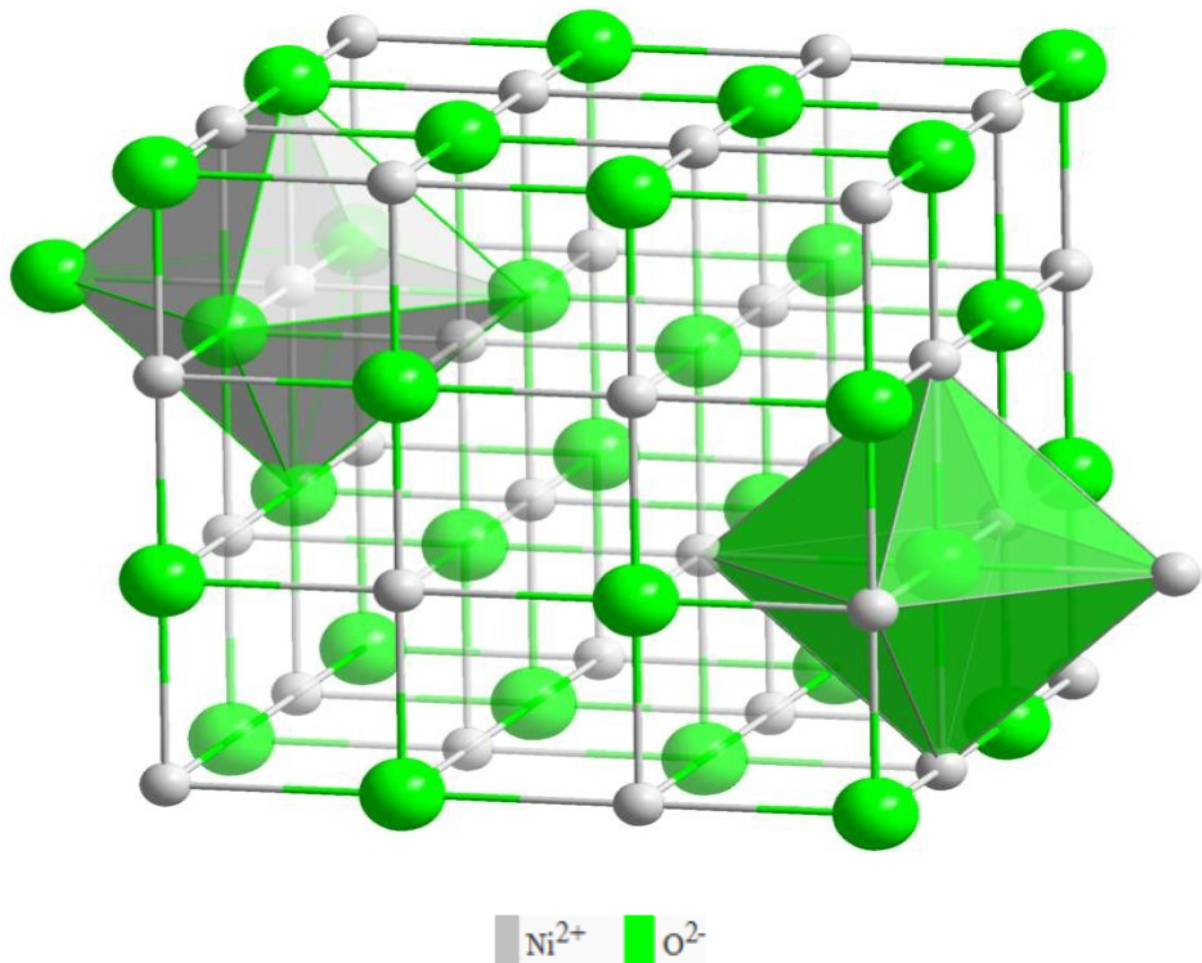


Figure II-18: Structure cristalline de NiO

Pour une structure non-stœchiométrique, il y a un changement de couleur du vert au marron/noire dû à la présence d'une valence mixte $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ au sein du matériau résultant de postes vacants de Ni. Ce phénomène engendre une conductivité de type p [52].

L'oxyde de nickel est un semi-conducteur dont l'énergie de la bande interdite est de l'ordre de 3,5 eV à 4 eV. C'est un oxyde transparent aux rayonnements UV-Visible et infrarouge [53]. Son indice de réfraction est de l'ordre 2,33 à des photons d'énergie de valeur 2 eV [54].

II.3.3- Propriétés de ZnO

Connu à l'état naturel sous le nom zincite, l'oxyde de zinc se trouve sous des formes colorées (de l'orange au rouge forcé) à cause d'impuretés et du fait que les cristaux pyramidaux sont très rares [55-57].

L'oxyde de zinc peut s'obtenir par synthèse sous forme de poudre blanche (Figure II-19) ou de cristal massif communément appelée « zinc blanc » ou « blanc de zinc » qui a une solubilité très faible dans l'eau mais élevée dans les acides et les alcalis [58].



Figure II-19: Poudre d'oxyde de zinc.

L'oxyde de zinc, selon les conditions d'élaboration se présente sous trois formes cristallines différentes (Figure II-20) [59]. La structure de type würtzite (hexagonale) est la plus stable dans les conditions normales. La condition de stabilité de cette structure würtzite est donnée par l'inéquation (II-1) [60].

$$0,225 \leq \frac{r_a}{r_c} \leq 0,414 \quad (\text{II-1})$$

Où r_a et r_c représentent le rayon de l'anion (O^{2-}) et celui du cation (Zn^{2+}) respectivement. La structure sphalérite (cfc) est instable et apparaît sous des pressions élevées. Quant à la structure Rock-Salt (NaCl), elle apparaît sous des pressions très élevées. La Figure II-20 montre les trois structures de l'oxyde de zinc [61].

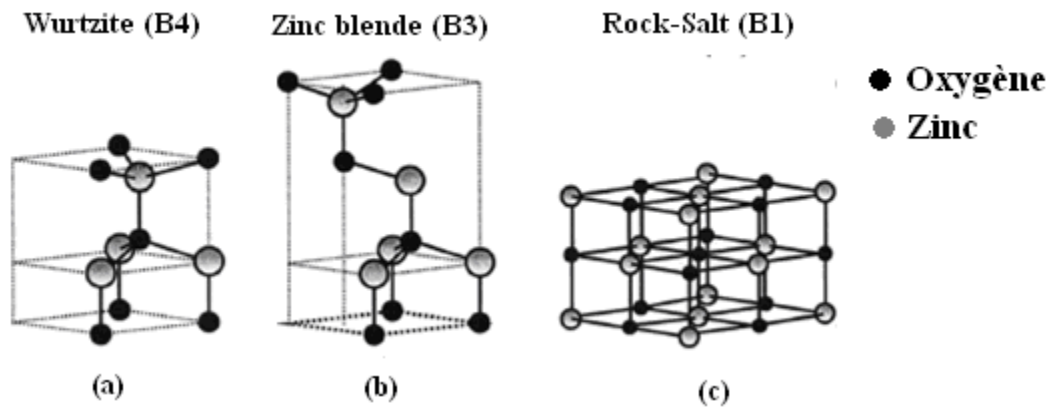


Figure II-20: Représentations en bâton et en boule des structures du cristal de ZnO : (a) hexagonal würtzite (B4), (b) structure sphalerite (B3), et (c) Structure Rock–Salt (B1)

A la température atmosphérique (300 K), la structure würtzite a pour paramètre de maille $a = (3,2492 \pm 0,0442) \text{ \AA}$, $c = (5,2053 \pm 0,031) \text{ \AA}$ et de coordination égale à 2 [61].

Les plans réticulaires d'indice (hkl) sont séparés par la distance d_{hkl} donnée par l'équation (II-2) [62].

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{1}{3 \cdot a^2} (h^2 + hk + k^2) + \frac{l^2}{c^2} \quad (\text{II-2})$$

Résumons dans le Tableau II-2 quelques paramètres de maille de l'oxyde de zinc [62,63].

Tableau II-2: Quelques caractéristiques de l'oxyde de zinc

Réseau	Hexagonal (würzite)
Paramètre de maille	$a = 3,2499 \text{ \AA}$, $c = 5,2060 \text{ \AA}$
Distance entre O ²⁻ et Zn ²⁺	$d = 1,96 \text{ \AA}$, selon l'axe c $d = 1,98 \text{ \AA}$, selon les trois axes
Rayon cristallin pour une coordination tétraédrique	Zn ²⁺ = $0,74 \text{ \AA}$ O ²⁻ = $1,24 \text{ \AA}$

L'oxyde de zinc est un matériau qui possède des propriétés optiques. C'est un matériau transparent dont la transmittance peut atteindre 80% et plus. Il absorbe moins dans le visible. Sa transmittance et son absorption dépendent des conditions de fabrication. L'indice de réfraction du ZnO massif vaut 2. Pour les couches minces de ZnO, l'indice de réfraction est

compris entre 1,37 et 2,20 [64]. Le Tableau II-3 regroupe quelques propriétés optiques de ZnO [65-67].

Tableau II-3: Quelques propriétés optiques de ZnO

Constante diélectrique relative $\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0}$	$\left\{ \begin{array}{l} \epsilon_{//} = 8,7 \\ \epsilon_{\perp} = 7,8 \end{array} \right.$
Coefficient d'absorption	10^4 cm^{-1}
Indice de réfraction à 560 nm	1,8-1,9
Indice de réfraction à 590 nm	2,013-2,029
Largeur de la bande excitonique	60 meV
Bande interdite	3,3 eV
Transmittance	Supérieure à 80%

II.4- Travaux réalisés sur quelques oxydes transparents conducteurs

II.4.1- Travaux réalisés sur le TiO₂

Dahnoun M. (2020) a élaboré et caractérisé des couches minces de TiO₂ par la technique spin-coating pour des applications opto-électriques. Pour préparer la solution, il utilise 0,605 mL de Tétra Isopropoxyde de Titane (TTIP) Ti[OCH(CH₃)₂]₄ (Masse molaire = 284,25 g.mol⁻¹) comme précurseur. Il utilise l'éthanol de volume 10 mL comme solvant et obtient une solution de concentration 0,2 mol/L. Les stabilisateurs utilisés sont l'Acétylacétone (AcAc), l'acide chlorhydrique (HCl) et l'acide sulfurique (H₂SO₄). Leur rapport molaire au TTIP a été fixé à 1. L'ensemble est chauffé à 50°C pendant 3 heures par un agitateur magnétique jusqu'à ce qu'il obtienne une solution claire, jaunâtre et un peu visqueuse. La solution ainsi préparée a été déposée sur un substrat de verre qui est mis en rotation à 4000 tr/min pendant 30 s. Le film obtenu après chaque revêtement a été séché à 250 °C pendant 10 min dans un four. Il répète cette étape 5 fois pour obtenir un film multicouche qui a été recuit au four à air pendant 2 heures. La caractérisation des films obtenus donne de bons résultats. La diffraction des rayons X a confirmé que le matériau est du TiO₂ polycristallin ayant une structure tétragonale d'anatase de direction préférentielle (101) pour tous les stabilisateurs utilisés. Cependant le pic est plus fort pour l'acétylacétone. Il calcule la taille des cristallites (D) en utilisant la formule de Scherrer. Il obtient 19,49 nm ; 15 nm et 13,12 nm respectivement pour l'acétylacétone ; l'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique. Le pic principal de la Spectroscopie Raman est situé à 145,1 cm⁻¹ et

correspond au mode E_g pour tous les stabilisateurs. En revanche, le pic est plus fort pour l'acide chlorhydrique et plus faible pour l'acétylacétone. Les transmittances des échantillons obtenus sont de 86% pour l'acétylacétone et 60% pour les deux autres stabilisateurs. Les gaps direct et indirect ont été déterminés pour chaque stabilisateur. L'acétylacétone permet d'obtenir un gap direct de 3,73 eV et un gap indirect de 3,36 eV. Pour l'acide chlorhydrique, le gap direct est de 3,78 eV et un gap indirect de 3,08 eV. Les échantillons élaborés en utilisant l'acide sulfurique ont un gap direct de 3,91 eV et un gap indirect de 3,11 eV. Il étudie l'effet de la température de recuit en la faisant varier de 400°C à 600°C par pas de 50°C. Ainsi, les épaisseurs des échantillons augmentent de 487 nm à 514 nm dans le même ordre que la température de recuit. Les autres paramètres sont mentionnés dans le Tableau II-4 [68].

Tableau II-4: Paramètres optiques des films de TiO₂ en fonction de la température de recuit

T(°C) de recuit	D (nm)	Indice de réfraction à 550 (nm)	Direct E _g (eV)	Indirect E _g (eV)
400	18,035	2,47	3,778	3,512
450	17,500	2,25	3,769	3,410
500	19,503	2,10	3,751	3,406
550	18,692	2,41	3,745	3,389
600	19,488	2,79	3,727	3,362

L'effet de la concentration a été également étudié. La valeur des gaps direct et indirect a diminué de 3,73 à 3,66 eV et de 3,39 à 3,25 eV lorsque la molarité a augmenté de 0,1 à 0,4. mol.L⁻¹, respectivement. Les épaisseurs et la taille des cristallites sont reportés dans le Tableau II-5 [68].

Tableau II-5: Epaisseur et taille des films de TiO₂ en fonction de la concentration

Concentration (mol/L)	Epaisseur (nm)	Taille D (nm) des cristallites
0,10	528	15,22
0,15	530	16,50
0,20	521	19,49
0,25	695	16,34
0,30	519	19,85
0,35	803	20,76
0,40	782	21,74

Bedoud et al. (2019) ont élaboré des nano-films de dioxyde de titane « TiO₂ » par pulvérisation cathodique (13,56 MHz) avec une pression maximale de 10⁻⁶ Torr et une puissance maximale de 600 W. L'argon pur (99,99%) étant utilisé comme gaz de pulvérisation. Ils utilisent une cible en céramique de Ti pur de 0,145 mm de diamètre et 0,012 mm d'épaisseur avec une pureté de 99,99% sur des substrats en verre à des épaisseurs différentes. L'objectif de leur travail est d'étudier l'effet de l'épaisseur sur les propriétés optiques de TiO₂ nano films. La puissance de pulvérisation cathodique est fixée à 210 W, puis l'argon (50 cm³/min) et de l'oxygène (10 cm³/min) sont introduits à des débits constants. En effet, l'épaisseur de chaque échantillon a été varié en fonction du temps de dépôt comme suit : 1h30min, 2h et 5h pour E1, E2 et E3, respectivement. Les spectres de transmittance optique ont été mesurés en utilisant un spectrophotomètre Jasco V-760 couvrant la gamme UV-visible avec une vitesse de balayage de 400 nm/min correspondant à la gamme de longueurs d'onde : 190-900 nm à la température ambiante. Les spectres de transmittance présentent une transmittance élevée qui peut atteindre 90% dans le visible et une diminution du gap optique de 3,81 eV à 3,67 eV avec l'augmentation de l'épaisseur des films déposés. La région de forte transparence se situe entre 360 et 600 nm. Leurs résultats sont présentés dans le Tableau II-6 [69].

Tableau II-6: Paramètres optique des trois échantillons de TiO₂ nano-films

ID	λ_1 (nm)	T_{M1} (%)	t_{m1} (%)	n_1 (-)	n_2 (-)	λ_2 (nm)	T_{M2} (%)	t_{m2} (%)	e_{meth} (nm)
E3	469,790	90,368	65,699	1,531	1,532	409,63	86,960	64,61	1042,14
E2	486,350	93,808	73,982	1,527	1,530	393,59	81,764	68,45	668,82
E1	465,772	91,199	75,528	1,525	1,526	366,21	77,356	64,59	579,99

Le Tableau II-6 récapitule les paramètres optiques des trois échantillons des nano-films déposés où n_1 et n_2 présentent, respectivement, les indices de réfraction des films pour les longueurs d'onde λ_1 et λ_2 adjacente ; T_M et t_m sont respectivement les transmittances maximales et minimales et e_{meth} l'épaisseur de l'échantillon.

L'augmentation de l'épaisseur des couches de TiO₂ entraîne une réduction de la transmission qui conduit à une augmentation de l'indice de réfraction et une diminution du gap optique. Le Tableau II-7 résume ces différents paramètres optiques [69].

Tableau II-7: Influence de l'épaisseur sur le gap optique et l'indice de réfraction des échantillons de TiO₂ nano-films

ID	Eg (eV)	n (-)	e _{meth} (nm)
E3	3,675	1,914	1042,1435
E2	3,742	1,903	668,8250
E1	3,812	1,892	579,9890

Raphaëlle (2019) dans sa thèse de doctorat a élaboré des nanoparticules de TiO₂ par la technique de pyrolyse laser en utilisant comme précurseur le tétraisopropoxyde de titane (TTIP). L'éthylène utilisé a pour rôle d'absorber la radiation laser, et de transmettre l'énergie au TTIP par collision des molécules, permettant ainsi la décomposition du TTIP. L'utilisation de gaz de confinement (Argon) qui est un gaz inerte permet d'isoler la zone de réaction des parois du réacteur. Il n'y a donc pas d'interaction avec les parois, permettant ainsi de produire des matériaux d'une grande pureté. Les différents paramètres utilisés pour la synthèse des nanoparticules de TiO₂ sont répertoriés dans le Tableau II-8 [70].

Tableau II-8: Principaux paramètres utilisés pour la synthèse de nanoparticules de TiO₂ par pyrolyse laser

Laser CO ₂	Puissance Laser	Pression	Débit Argon (gaz entrainement pyrosol)	Débit C ₂ H ₄	Volume TTIP
Continu et focalisé	490 W	740 Torr	2000 cm ³ /min	355 cm ³ /min	250 mL

La puissance laser correspond à la puissance mesurée en sortie de réacteur lorsqu'il est sous argon (avant le début de synthèse)

Les poudres brutes de TiO₂ issues de la pyrolyse laser contiennent du carbone amorphe issu de la décomposition des précurseurs lors du procédé de synthèse. Pour éliminer le carbone résiduel, des recuits ont été effectués avec des températures allant de 390 à 450°C et des durées de recuit de 3 à 6 heures. En effet, un recuit de température supérieure à 450°C peut transformer la phase anatase en phase rutile. La diffraction des rayons X (DRX) sur poudre a été utilisée pour caractériser le TiO₂ élaboré. Les mesures ont été réalisées de 20 à 80° grâce à un diffractomètre BRUKER D2-Phaser en géométrie Bragg-Brentano, qui possède une cathode en cuivre ($\lambda = 0,154184$ nm). Les résultats ont montré que la taille des cristallites est estimée à 36 nm pour la phase anatase et 56 nm pour la phase rutile. Il identifie les propriétés structurales

par spectroscopie Raman, par un laser vert 532 nm (XploRA PLUS – Horiba). Le pic principal de l'anatase est situé à 144 cm⁻¹ et correspond au mode E_g [70].

Berkani Oualid (2013) dans ses travaux de thèse a élaboré et caractérisé des couches minces d'oxyde de titane par la méthode Dip-coating (sol-gel). Il obtient la solution à partir d'un mélange de tétraisopropoxyde de titane (précurseur), d'isopropanol et d'acide acétique avec un rapport molaire [CH₃COOH] / [Ti] égal à 6. Le mélange est dilué avec du méthanol (solvant). La solution est évaporée lentement à température ambiante pour donner une poudre. Ensuite, il élimine les solvants organiques résiduels par chauffage à 120°C pendant 48 heures. Il obtient ainsi la solution de dépôt en mélangeant 3g de la poudre résultante dans 30 mL d'eau déminéralisée contenant 125 mg de polyéthylène glycol utilisé comme agent surfactant. Cette solution est maintenue sous agitation pendant plusieurs heures avant le dépôt. Les dépôts ont été effectués sur des substrats de verre bien nettoyés sauf pour l'échantillon consacré à la mesure d'épaisseur qui a été déposé sur un substrat de silicium. Les films de TiO₂ ont été déposés par la technique Dip-coating en utilisant une vitesse de retrait égale à 1 mm/s. Chaque dépôt passe par un séchage à 150°C pendant 10 min. Après avoir élaboré ces films de TiO₂, il passe à leur caractérisation. La microscopie électronique à balayage a montré que l'épaisseur du film est autour de 5 µm. Le spectre Raman de la poudre recuite à 400°C montre un pic de vibration bien résolu centré sur 145 cm⁻¹ et un autre pic mal résolu et peu intense centré sur 639 cm⁻¹. Ces deux pics sont attribués au mode de vibration E_g de l'anatase. Pour des recuits à des températures supérieures à 700°C, la phase anatase disparaît complètement au profit de la phase rutile. Pour un recuit à 700°C, il y a l'apparition de nouveaux pics de vibrations situés à 437 cm⁻¹ et 605 cm⁻¹ qui sont attribués aux vibrations E_g et A_{1g} de la phase rutile [27].

Aussi, Yassine Bouachiba (2014) a travaillé sur l'élaboration et la caractérisation des couches minces d'oxyde de titane par la méthode sol-gel de trempage-tirage (dip-coating) en utilisant l'isopropoxyde de titane $Ti(OCH(CH_3)_2)_4$ 97% comme précurseur. La solution est préparée dans un bécher en ajoutant au précurseur de l'isopropanol qui permet la dilution de celui-ci. Ensuite, il ajoute de l'acide acétique pour stabiliser l'isopropoxyde de titane en le complexant. Le méthanol est utilisé comme solvant compte tenu de son avantage d'offrir une bonne mouillabilité des substrats et il s'élimine rapidement par évaporation. Il permet d'obtenir une solution moins visqueuse. Il (Yassine) mélange l'ensemble pendant une heure. Pour l'élaboration des couches, des séchages de 30 minutes à 100°C ont été effectués. Les substrats utilisés sont des lames de verre dont l'indice de réfraction est de 1,513 pour une longueur d'onde

de 632,8 nm. Ces substrats sont mieux adaptés à la caractérisation optique des couches élaborées. Les spectres DRX des films de TiO₂ préparés sur verre et recuits à 500°C montrent que le film TiO₂ mono-couche est amorphe. Les spectres Raman confirment le caractère amorphe de ces films. La microscopie à force atomique (AFM) montre que la valeur la rugosité (Rms) pour les films de TiO₂ préparés sur verre et recuits à 500°C est de 5,5 nm. Le film obtenu a un gap optique de 3,42 eV. L'indice de réfraction de l'échantillon TiO₂/Verre est de 2,23 pour une longueur d'onde de 550 nm et de 2,10 pour une longueur d'onde de 633 nm. Dans ses travaux, il étudie l'influence de la température (300, 400 et 500°C) de recuit sur les films de TiO₂. La structure obtenue à 300°C est amorphe. Il y a apparition des modes Raman caractéristiques de la phase anatase 143 (Eg) et 639 (Eg) cm⁻¹ à partir de la température de 400°C. En élevant la température de recuit à 500°C, l'intensité de la bande principale augmente et il y a l'apparition des autres bandes caractéristiques de la même phase (143 (Eg), 198 (Eg), 399 (B1g), 516(A1g) et 639 (Eg) cm⁻¹). L'analyse des images AFM a montré que la rugosité (Rms) de la surface augmente avec le recuit thermique. Elle vaut 3 nm ; 3,6 nm et 4,6 nm pour les films recuit à 300°C, 400°C et 500°C respectivement. La température de recuit a un effet sur la transmittance. Il ressort dans ses travaux que l'échantillon recuit à 300°C montre une transmittance relativement inférieure dans l'intervalle spectral ~ 500 - 800 nm par rapport à celle mesurée dans l'échantillon recuit à 500°C. Aussi, ses travaux montrent que le gap optique diminue de 3,44 à 3,33 eV avec l'élévation de la température du recuit. Les spectres Raman des films de TiO₂ préparés sur des substrats en silicium et recuits de 500 à 650°C montre la présence de la phase anatase. C'est à partir de 800°C que la phase rutile apparaît [26].

II.4.2- Travaux réalisés sur le NiO

Herissi Labidi (2016) a élaboré par la méthode spray pyrolyse et a caractérisé des couches minces d'oxydes métalliques destinées à des applications optoélectroniques. Les conditions d'élaboration de ses couches sont consignées dans le Tableau II-9 [30].

Tableau II-9: Les paramètres ajustables de condition de dépôt.

Température de substrat (°C)	400
Molarités de la solution (mol/L)	0,05
Distance Bec-Substrat (cm)	30
Débit de pulvérisation (mL/min)	9
Temps de dépôt (min)	5
Substrat utilisé	Verre de microscope
Nature des précurseurs	- (Zn(CH ₃ COO) ₂ 2H ₂ O) - (NiCl ₂ 6H ₂ O)
Nature du solvant	Eau bidistillée
Valeur de x dans (NiO) _{1-x} (ZnO) _x	0,00 ; 0,25 ; 0,50 ; 0,75 ; 1,00

Pour $x = 0$, les résultats des caractérisations sont énumérés dans ce qui suit. Le modèle d'ajustement basé sur la méthode de Swanepoel [71,72] lui a permis de trouver l'épaisseur de l'échantillon qui est de l'ordre de 307 nm. Les diagrammes de DRX des couches minces de NiO pur ($x = 0$) montrent que l'oxyde de nickel est dans la phase cubique à face centrée (cfc) d'orientation préférentielle (111). L'équation de Debye-Scherrer lui a permis de déterminer la taille des grains qui est de l'ordre de 20,76 nm. Les images MEB des couches minces de NiO montrent que les échantillons ont une très bonne adhérence au substrat et présentent une surface rugueuse avec des grains dont les tailles sont distribuées de manière non uniforme. En utilisant un faisceau d'électrons de 15 keV d'énergie, la microanalyse EDS est réalisée sur deux zones (A et B) observées sur les images de MEB. Dans la zone A, l'échantillon est constitué de 51,94% d'oxygène et de 46,94% de nickel. Dans la zone B, l'échantillon est constitué de 41,29% d'oxygène et de 56,97% de nickel. La spectrophotométrie UV-Visible montre que les films minces ont une transparence comprise entre 60% et 80% dans le domaine visible et infrarouge proche (400nm-1500nm). Le gap optique de l'échantillon est de 3,65 eV. Son indice de réfraction vaut 1,63 et sa conductivité est de l'ordre de $5 \cdot 10^{-9} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Cette faible conductivité se justifie par le fait que NiO est un semi-conducteur de type p [30].

Soufiane Benhamida (2018) a caractérisé des couches minces d'oxyde de nickel élaboré par spray pyrolyse en utilisant le nitrate de nickel hydraté (Ni(NO₃)₂, 6H₂O) comme précurseur de

concentration 0,05M. Il prépare la solution de départ en dissolvant le précurseur dans trois différents solvants (le méthanol (CH₃OH), l'éthanol (C₂H₆O) et de l'eau désionisée (H₂O)) de 30 mL chacun. Le mélange obtenu est agité pendant 30 minutes. La solution est ensuite pulvérisée sur un substrat de verre chauffé à 500°C. Il fixe à 40 cm la distance entre le bec de pulvérisation et le substrat. Il maintient le débit de pulvérisation à 2 mL/min et l'intervalle de temps entre chaque pulvérisation à 10s. Chaque pulvérisation a duré 10s. Les substrats utilisés sont des lames de verre microscopiques de taille (75 × 25 × 1,1 mm³). La caractérisation DRX a montré que l'oxyde de nickel est dans la phase cubique à face centrée (cfc) d'orientation préférentielle (111). La taille des cristallites est de 29 nm ; 22 nm et 39 nm respectivement pour le méthanol, l'éthanol et l'eau désionisée. Les propriétés optiques obtenues sont dans le Tableau II-10 [73].

Tableau II-10: Propriétés optiques et électriques des films minces de NiO

Solvants	Epaisseurs	Gaps optiques E _g (eV)	Transmittances (%) (entre 300- 900nm)	Conductivités σ(Ω ⁻¹ cm ⁻¹)x10 ⁻²
Eau désionisée	116	3,58	84	39,5
Ethanol	204	3,61	82	20,8
Méthanol	253	3,65	71	13,4

Ghoughali et al. (2017) ont étudié l'effet de recuit sur les propriétés physiques de la couche mince de nanostructure NiO en utilisant la technique pneumatique sol-gel de pulvérisation. Le nitrate de nickel (précurseur) de concentration 0,15mol/L a été dissous dans 50 ml d'eau (solvant). Ils ont utilisé l'acide chlorhydrique comme stabilisateur. Le mélange est agité à 60°C pendant 2 heures pour obtenir une eau limpide et une solution homogène puis le mélange a été refroidi à température ambiante et placé dans un environnement sombre pendant 48 heures. Sur des substrats de verre chauffés à 480 °C, la solution est pulvérisée pendant 2 minutes par nébuliseur pneumatique. Les échantillons obtenus ont été caractérisés. La diffraction des rayons X montre que les échantillons sont dans la phase cubique d'orientation préférentielle (111). Les films recuits ont une meilleure qualité que ceux non recuits. La taille des cristallites est de 46,62 nm pour les échantillons non recuits et de 119,89 nm pour les échantillons recuits. Le gap optique des films minces obtenus est de 3,64 eV et de 2,98 eV respectivement des échantillons non recuits et ceux recuits. La conductivité de l'échantillon non recuit est de l'ordre de 0,04125 Ω⁻¹cm⁻¹ et celle de l'échantillon recuit est de 0,09241 Ω⁻¹cm⁻¹ [74].

Suresh et al. (2017) ont élaboré dans leur article des couches minces de NiO en utilisant la technique de dépôt par bain chimique (CBD). La solution préparée de pH de l'ordre de 10 est constituée des précurseurs de sulfate de nickel (II) hexahydraté ($NiSO_4 \cdot 6 H_2O$) (1 M), de persulfate de potassium ($K_2S_2O_8$) (0,1 M) et de 20 mL de solution d'ammoniaque et d'eau déminéralisée pour obtenir un volume total de 50 mL. La solution est agitée lentement au cours du dépôt à la température de 70°C. Après 6 heures, le substrat de verre est retiré et nettoyé avec de l'eau déminéralisée et séché dans le four chaud. La diffraction des rayons X montre les pics (111), (200), (220), et (311) qui correspondent à la formation de phase cubique d'orientation préférentielle (200). La taille moyenne des cristallites de NiO élaborés est de 21 nm. Les couches obtenues ont une bonne transparence dans le visible et ont un gap d'énergie égal à 3,30 eV [20].

II.4.3- Travaux réalisés sur le ZnO

De nombreux travaux ont été réalisés dans le cadre de l'élaboration et la caractérisation de l'oxyde de zinc. Nous verrons quelques-uns dans ce qui suit.

Le travail de Dilmi Smail et Tali Ibrahim (2018) a porté sur l'élaboration et la caractérisation des couches minces d'oxyde de zinc élaborées par la technique de spray ultrasonique pyrolyse afin d'étudier l'effet du temps de dépôt sur les propriétés structurales, morphologiques, optiques et électriques des couches. En effet, pour des temps de dépôt de 5 minutes et 10 minutes, ils fixent la température de substrat à 300°C, la molarité à 0,1 mol/L et la distance substrat-atomiseur (Nozzel) à 17 cm. Comme précurseur, ils utilisent l'acétate de Zinc dihydraté ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$). Les échantillons obtenus subissent différentes caractérisations. L'analyse par Diffraction des Rayons X (DRX) a confirmé que les couches minces de ZnO déposées ont une structure hexagonale Wurtzite avec une orientation préférentielle (002) suivant l'axe c perpendiculaire au substrat. La taille des cristallites varie entre 144 nm à 120 nm pour les temps de dépôt 5 minutes et 10 minutes respectivement. L'analyse par le spectrophotomètre UV-Visible a montré que les échantillons élaborés ont une bonne transmittance qui est supérieure à 80 % dans la région UV-Visible. La caractérisation des échantillons a montré également une augmentation du gap optique de 3,03 à 3.23 eV avec l'augmentation du temps de dépôt de la phase cristalline avec une diminution dans le gap optique (4,09 et 3,22 eV) dans la phase amorphe. Les films déposés pour les faibles temps sont de nature conductrice. Cependant, pour les temps de dépôt élevés les films élaborés présentent une nature isolante. Les observations au microscopie électronique à balayage (MEB) ont montré

que les couches de ZnO sont relativement denses, de plus, il y a présence de la rugosité pour toutes les surfaces des films [75].

Konan et al. (2009) ont étudié dans leur article l'effet du solvant sur l'orientation cristalline préférentielle (002) würtzite de l'oxyde de zinc élaboré par voie sol-gel. La voie sol-gel a été associée au spin-coating sur des substrats de verre. Le sol-gel a été préparé en utilisant comme précurseur une solution d'acétate de zinc dihydraté [Zn(CH₃COO)₂, 2H₂O] de concentration molaire 0,75 mol/L. A cette solution est ajoutée de monoéthanolamine [H₂N-CH₂-CH₂-OH] utilisée comme stabilisateur. Les différents solvants utilisés sont le méthanol, l'éthanol, l'isopropanol et le 2-méthoxyéthanol. Le ratio molaire de la monoéthanolamine à l'acétate de zinc dihydraté vaut 1. La solution de volume total de 50 mL est portée à un chauffage à reflux à 60°C pendant 120 minutes sous agitation magnétique. Après les 120 minutes, le chauffage est arrêté pour laisser refroidir la solution. Le dépôt sol-gel est suivi par la mise en rotation du spin-coater à la vitesse angulaire de 3000 tr.mn⁻¹ pendant 30 s. Après le dépôt, chaque couche subit une densification pendant 10 minutes, suivie d'un recuit thermique sous une température pendant 120 minutes. Les échantillons ainsi élaborés ont été caractérisés. La structure cristalline de ces échantillons a été investie par la technique de diffraction des rayons X à haute résolution avec une configuration Θ -2 Θ et une anticathode de cuivre ($\lambda = 0,154$ nm). Les résultats de cette caractérisation ont montré que les échantillons présentent une structure hexagonale Wurtzite avec une orientation préférentielle (002) suivant l'axe c perpendiculaire au substrat. Les grains d'atome des échantillons élaborés avec le solvant 2-méthoxyéthanol sont plus grands que ceux des échantillons élaborés avec les autres solvants. Leurs résultats confirment également le caractère polycristallin des couches de ZnO. La taille des grains consignée dans le Tableau II-11 évolue avec le solvant utilisé [75].

TableauII-11: Taille moyenne des cristallites de ZnO pour les solvants donnés

Solvants	Code des échantillons	Tailles des grains (nm)
Méthanol	HKF14	62
Ethanol	HKF11	69
Isopropanol	HKF13	54
2-méthoxyéthanol	HKF9	73

Les surfaces morphologiques des échantillons ont été observées par microscopie électronique à balayage qui indique leur uniformité. Leurs résultats sont très prometteurs pour l'utilisation des couches minces de ZnO dans les photopiles comme fenêtres optiques [76].

Konan et al. (2010) ont étudié la structure et la transmission optique des couches minces de l'oxyde de zinc élaboré par voie sol-gel via spin-coating. Pour ce faire, une solution sol-gel de volume total 50 cm^3 est préparée à partir d'acétate de zinc dihydraté (de concentration $0,75\text{ mol.L}^{-1}$) utilisé comme précurseur, d'isopropanol (solvant) et de monoéthanolamine (stabilisateur de ratio 1). La solution obtenue est portée à un chauffage à reflux à 60°C pendant 2 heures sous agitation magnétique. Après avoir fait le dépôt sol-gel à l'aide d'une seringue sur les substrats en verre, le spin-coater est mis en rotation à la vitesse angulaire de $3\ 000\text{ tr.mn}^{-1}$ pendant 30 s. Chaque couche subit un pré-recuit thermique pendant 10 minutes suivie d'un recuit thermique à 550°C pendant 2 heures. Les échantillons ainsi élaborés ont été caractérisés par les techniques de diffraction des rayons X, de microscopie électronique à balayage couplée à la microanalyse (EDX) et de spectrophotométrie UV-Vis. Les résultats de ces caractérisations ont montré une direction de croissance préférentielle (002) correspondant à la phase hexagonale wurtzite. Les échantillons présentent une surface homogène composée de cristallites de taille $44,48\text{ nm}$ et une composition chimique très proche de la stoechiométrie (53,63% pour l'oxygène et 46,37% pour le zinc). La transmission optique évaluée dans la région du visible est de l'ordre de 98% et le gap optique déterminé graphiquement vaut $3,28\text{ eV}$ [77].

Une étude a été réalisée par Touri et al. (2018) sur le dopage électrochimique d'oxyde de zinc par l'erbium (Er) pour l'applications aux photovoltaïques. Des couches minces de ZnO et de ZnO dopé d'erbium (1%, 2%, 3%) Er ont été élaborées par voie électrochimique. Dans les deux cas de figures la concentration en Zn^{2+} ainsi que la température d'élaboration sont maintenues constantes. Les dépôts de ZnO ont été réalisés en utilisant un bain de nitrate de zinc $Zn(NO_3)_2$ de concentration 10^{-2} mol/L . Cette solution est secondée par une autre de nitrate de potassium (KNO_3) 10 fois concentrée utilisée comme électrolyte support. La diffraction des rayons X a permis de confirmer la formation de ZnO avec une structure hexagonale de type wurtzite de direction préférentielle suivant (002). Les caractérisations morphologiques des dépôts de ZnO pur et dopé à Er réalisées par microscopie à force atomique. Les résultats montrent que les couches élaborées sont homogènes avec une structure granulaire. Les grains sont aléatoirement répartis sur toute la surface des échantillons. Les surfaces ne sont pas assez rugueuses. Cependant, le dopage à Er entraîne une surface rugueuse. Les spectres de photoluminescence

ont montré que tous les échantillons présentent une très bonne réponse dans le visible. De plus l'échantillon dopé à 3% de l'erbium présente la meilleure qualité optique [78].

Angelico Andriamasinady et al. (2019) ont effectué des travaux portant sur le dépôt de l'oxyde de zinc sur le substrat de verre pour les applications photovoltaïques. L'objectif de leur travail est d'élaborer par la technique spray pyrolyse une couche mince de ZnO et d'investiguer l'influence des paramètres de dépôt (concentration et temps) sur les propriétés optiques, structurales et électriques des échantillons. Deux solutions à déposer sur le substrat ont été préparées en utilisant deux précurseurs différents. La première solution est préparée avec 250 mL d'eau distillée à laquelle est ajoutée une masse de chlorure de zinc ($ZnCl_2$) calculée en fonction de la concentration de la solution voulue. Ils ajoutent quelques gouttes de l'acide méthanoïque ($HCOOH$) tout en contrôlant le pH jusque à la valeur 5. La deuxième solution est composée d'une masse de l'acétate de zinc deux fois hydraté [$Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$] dissout dans l'eau distillée de manière à obtenir une solution désirée. Les substrats utilisés sont des lames de verre, d'indice de réfraction $n = 1,5$ pour une longueur d'onde incidente environs $\lambda = 632,8$ nm, et de température de transition vitreuse $T_g = 650^\circ C$. Le spectre de la diffraction des rayons X obtenu pour la couche mince du ZnO , en utilisant $ZnCl_2$ comme précurseur de concentration $c = 0,1$ M présente le meilleur résultat que les autres concentrations ($c = 0,01$ M et $c = 0,001$ M). En effet, la caractérisation DRX montre que la couche étudiée est polycristalline et possède une structure hexagonale de type Wurtzite d'orientation préférentielle suivant la direction (002). Dans le but de connaître l'effet de la concentration sur la transmittance, ils fixent premièrement le temps à 5 minutes et ils font varier la concentration du précurseur. Pour une concentration du précurseur ($ZnCl_2$) égale à 10^{-3} M, la transmission augmente à partir de 300 nm et prend son maximum de 95% en 375 nm. En général il y a une stabilité dès que la courbe atteint sa valeur maximale, plus précisément dans la gamme de 500 nm à 700 nm. A 10^{-2} M, la transmission augmente à partir de 350 nm jusqu'à ce qu'elle prenne la valeur 93% à 800 nm. A 10^{-1} M, la transmission est de 77% à 800 nm. Le Tableau II-12 montre l'effet de concentration sur la transmission de la couche avec $ZnCl_2$ comme précurseur en fixant le temps de dépôt égal à 5 minutes et pH égal à 5 [79].

Tableau II-12: l'effet de concentration sur la transmission de la couche (précurseur ZnCl₂)

Concentrations du précurseur (mol/L)	Transmittances (%)	A partir de la longueur d'onde λ (nm)
0,001	95	375
0,010	93	800
0,100	77	800

Pour une concentration du précurseur (Acétate de zinc) égal à 10^{-2} M, le maximum de la transmission est de 68%. Pour la concentration à 10^{-3} M, dans la gamme de 450 nm à 800 nm, la transmission atteint une valeur de 70%. A 10^{-1} M la transmittance atteint 99% dans la gamme de 550 nm à 800 nm. Cependant il y a une très faible absorption pour la longueur d'onde inférieure à 350 nm. Le Tableau II-13 montre l'effet de concentration sur la transmission de la couche avec l'acétate de zinc comme précurseur et en fixant le temps de dépôt égal à 5 minutes et le pH égal à 5 [79].

Tableau II-13: Effet de concentration sur la transmission de la couche (précurseur Acétate)

Concentrations du précurseur (mol/L)	Transmittances (%)	A partir de la longueur d'onde λ (nm)
0,001	70	800
0,010	68	600
0,100	99	550

Après avoir varié la concentration du précurseur afin d'étudier son effet sur la transmittance, elle est maintenue constante à 10^{-2} mol/L en variant le temps de dépôt. Les Tableau II-14 et Tableau II-15 montrent l'effet du temps sur la transmission de la couche avec ZnCl₂ et l'acétate de zinc comme précurseurs.

En utilisant ZnCl₂ comme précurseur, on obtient ce qui suit. Pour une couche de ZnO déposée pendant 3 minutes, entre 360 nm et 500 nm il y a augmentation puis une zone de petite stabilité de la transmission. Pour les valeurs supérieures à 645 nm il y a une ré- augmentation de la transmission jusqu'à 79%. Pour la couche déposée pendant 5 minutes, il y a une large gamme d'augmentation de transmittance à partir de 350 nm à 800 nm. La transmission atteint la valeur jusqu'à 86% à 800 nm. La couche déposée pendant 10 minutes connaît une augmentation de sa

transmittance de 400 nm à 600 nm et diminue à partir de 640 nm. Dans la gamme de 375 nm à 800 nm les valeurs de la transmittance varient entre 70% à 84% [79].

Tableau II-14: Effet de temps de dépôt sur la transmittance de la couche (précurseur $ZnCl_2$)

Temps de dépôt (minute)	Transmittances (%)	A partir de la longueur d'onde λ (nm)
3	79	645
5	86	800
10	70-84	400-600

Pour la couche de ZnO déposée pendant 3 minutes obtenue à partir de l'acétate de zinc, sa transmittance augmente avec la longueur d'onde pour atteindre son maximum d'environ 85% en 465 nm. Ensuite, Elle décroît et se stabilise à 80% dans la gamme de 500 nm à 800 nm. De manière générale pour les temps de dépôt $t = 5$ min et $t = 10$ min, la transmittance croît avec de petites fluctuations dans la gamme de 370 nm à 800 nm. Pour les valeurs de $t = 5$ min et $t = 10$ min, les valeurs maximales de la transmission sont respectivement de 69% et 50% [79].

Tableau II-15: Effet de temps de dépôt sur la transmittance de la couche (précurseur Acétate de zinc)

Temps de dépôt (minute)	Transmittances (%)	A partir de la longueur d'onde λ (nm)
3	85	465
5	69	370-800
10	50	370-800

Conclusion

Ce chapitre a montré, dues à leurs différentes propriétés optiques et structurales, que les oxydes transparents conducteurs ont de nombreuses applications. Ils peuvent être utilisés dans les capteurs à gaz, dans un système optoélectronique, dans une cellule solaire et en revêtement couche mince protectrice. La bonne transmittance dans le visible de l'ordre de 80% et la large bande interdite de l'oxyde de zinc, l'oxyde de titane et l'oxyde de nickel font d'eux de potentiels candidats pour des applications photovoltaïques. De nombres techniques de dépôt existent mais

les plus utilisées sont les techniques de sol-gel et spray pyrolyse dus à la facilité de leur utilisation et leur bas coût. Il existe aussi plusieurs techniques de caractérisation à savoir la diffraction des rayons X, UV-Visible et la microscopie électronique à balayage. Les méthodes de dépôt et de caractérisation de nos échantillons feront l'objet du prochain chapitre.

Références bibliographiques

- [1] Garnier, J. (2009). Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray cvd assiste par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques (Doctoral dissertation, Arts et Métiers ParisTech).
- [2] Bachelet, R. (2006). Couches minces d'oxydes élaborées par voie sol-gel, épitaxiées et nanostructurées par traitements thermiques post-dépôt (Doctoral dissertation, Limoges).
- [3] Stambolova, I., Konstantinov, K., Vassilev, S., Peshev, P., & Tsacheva, T. (2000). Lanthanum doped SnO₂ and ZnO thin films sensitive to ethanol and humidity. *Materials Chemistry and Physics*, 63(2), 104-108.
- [4] Shishiyanu, S. T., Shishiyanu, T. S., & Lupan, O. I. (2005). Sensing characteristics of tin-doped ZnO thin films as NO₂ gas sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 107(1), 379-386.
- [5] Jie, C., Xin-shi, G., & Xing-fang, H. (1998). Single-layer heat mirror films and an improved method for evaluation of its optical and radiative properties in infrared. *Solar energy materials and solar cells*, 55(4), 323-329.
- [6] Jin, P. & Miao, L. (2003). Formation and characterization of TiO₂ thin films with application to a multifunctional heat mirror. *Applied Surface Science*, 1, 775-781.
- [7] Rosseinsky, D. R., & Mortimer, R. J. (2001). Electrochromic systems and the prospects for devices. *Advanced Materials*, 13(11), 783-793.
- [8] Somani, P. R., & Radhakrishnan, S. J. M. C. (2003). Electrochromic materials and devices: present and future. *Materials chemistry and physics*, 77(1), 117-133.
- [9] Niklasson, G. A., & Granqvist, C. G. (2007). Electrochromics for smart windows: thin films of tungsten oxide and nickel oxide, and devices based on these. *Journal of Materials Chemistry*, 17(2), 127-156.
- [10] Lee, J. Y., Lee, J. H., Kim, H. S., Lee, C. H., Ahn, H. S., Cho, H. K., ... & Lee, H. S. (2009). A study on the origin of emission of the annealed n-ZnO/p-GaN heterostructure LED. *Thin Solid Films*, 517(17), 5157-5160.
- [11] Ohta, H., Kawamura, K. I., Orita, M., Hirano, M., Sarukura, N., & Hosono, H. (2000). Current injection emission from a transparent p-n junction composed of p-SrCu₂O₂/n-ZnO. *Applied Physics Letters*, 77(4), 475-477.
- [12] Zhao, J. Z., Liang, H. W., Sun, J. C., Bian, J. M., Feng, Q. J., Hu, L. Z., ... & Du, G. T. (2008). Electroluminescence from n-ZnO/p-ZnO: Sb homojunction light emitting diode on sapphire substrate with metal-organic precursors doped p-type ZnO layer grown by MOCVD technology. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 41(19), 195110.

- [13] Tsukazaki, A., Ohtomo, A., Onuma, T., Ohtani, M., Makino, T., Sumiya, M., ... & Kawasaki, M. (2005). Repeated temperature modulation epitaxy for p-type doping and light-emitting diode based on ZnO. *Nature materials*, 4(1), 42-46.
- [14] Lei Z. & LIAN Jian-she, (2007). Effect of substrate temperature on structural properties and photocatalytic activity of TiO₂ thin films. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 17, 772-776.
- [15] Holland, L. (1966). *Vacuum deposited thin films*. Champmann et hall, London.
- [16] Ben Mbarek, I., Chaabouni, F., Selmi, M., Abaab, M., & Rezig, B. (2010). Effect of the substrate temperature on the properties of the RF sputtered TiO₂ thin films. *physica status solidi c*, 7(9), 2311-2315.
- [17] Bessergenev, V., & Gomes, H. L. (2010). Electrical properties of thin-films wide-band gap semiconductor TiO₂ prepared by CVD. *physica status solidi c*, 7(3-4), 949-952.
- [18] Raut, N. C., Mathews, T., Chandramohan, P., Srinivasan, M. P., Dash, S., & Tyagi, A. K. (2011). Effect of temperature on the growth of TiO₂ thin films synthesized by spray pyrolysis: structural, compositional and optical properties. *Materials Research Bulletin*, 46(11), 2057-2063.
- [19] Legrand-Buscema, C., Malibert, C., & Bach, S. (2002). Elaboration and characterization of thin films of TiO₂ prepared by sol-gel process. *Thin solid films*, 418(2), 79-84.
- [20] Suresh S. R. S. & Isha D. (2017). Studies on Nanocrystalline Nickel Oxide Thin Films for Potential Applications, *Materials Today: Proceedings*. 5th International Conference of Materials Processing and Characterization (ICMPC 2016). 4, 4123-4129.
- [21] Kheloui, M. (2016). *Elaboration de couches minces d'alumine par ablation laser et leurs caractérisations* (Doctoral dissertation).
- [22] Lamrani, S. (2016). *Etude des propriétés structurales et magnétique des couches minces de Permalloy élaborées par évaporation sous vide et électrodéposition* (Doctoral dissertation, Université Mouloud Mammeri).
- [23] Bouabellou, A., & Kermiche, F. (2017). *Elaboration de couches minces ZnO par ablation laser et caractérisation physique*.
- [24] Tomasini, L. (2001). Les traitements de surface sous vide. *Revue de metallurgie cahiers d'information techniques*, 98(4), 411-418.
- [25] Becquerel A. (1839). *Compt. Rend. Acad. Sci.*, 9(1145).
- [26] Bouachiba, Y. (2014). *Contribution à l'élaboration de l'oxyde de titane par le procédé sol-gel: Effet du dopage et des conditions expérimentales* (Doctoral dissertation, Université de Constantine 1).

- [27] Latrous, K., & Berkani, O. (2017). Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de titane par la méthode sol-gel (Doctoral dissertation, Université Constantine 1).
- [28] Schuegraf, K. K. (Ed.). (1988). Handbook of thin-film deposition processes and techniques: principles, methods, equipment, and applications. William Andrew.
- [29] Nie, W., Tsai, H., Asadpour, R., Blancon, J. C., Neukirch, A. J., Gupta, G., ... & Mohite, A. D. (2015). High-efficiency solution-processed perovskite solar cells with millimeter-scale grains. *Science*, 347(6221), 522-525.
- [30] Labidi, H., & Hedjeris, L. (2016). Elaboration et caractérisations de couches minces d'oxydes métalliques destinées à des applications optoélectroniques (Doctoral dissertation Université d' Oum El Bouaghi).
- [31] Aida, M. S., & Hariech, S. (2017). Élaboration et caractérisation des films minces chalcogénures à base de cadmium et de cuivre pour des applications photovoltaïques (Doctoral dissertation, Université Constantine 1).
- [32] Moualkia, H., Attaf, N., Hadjeris, L., Herissi, L., & Abdelmalek, N. (2011). Investigation on chemical bath deposited CdS thin films. *JN Tech. Mat*, 1, 1-6.
- [33] Abdulwahab, A. M., Asma'a Ahmed, A. A., & Ahmed, A. A. A. (2021). Influence of Ni-Co dual doping on structural and optical properties of CdSe thin films prepared by chemical bath deposition method. *Optik*, 236, 166659.
- [34] Ezema, F. I., Ekwealor, A. B. C., & Osuji, R. U. (2008). Optical properties of chemical bath deposited nickel oxide (NiOx) thin films. *Superficies y vacío*, 21(1), 6-10.
- [35] Moualkia, H., & Attaf, N. (2017). Elaboration et caractérisation de couches minces de Sulfure de Cadmium (CdS) (Doctoral dissertation, Université Mentouri – Constantine).
- [36] Latrous, K., & Berkani, O. (2013). Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de titane par la methode sol-gel (Doctoral dissertation, Université Constantine 1).
- [37] Zhu, T., & Gao, S. P. (2014). The stability, electronic structure, and optical property of TiO₂ polymorphs. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(21), 11385-11396.
- [38] Belchi, R. (2019). Architectures à base de nanostructures de carbone et TiO₂ pour le photovoltaïque (Doctoral dissertation, Université Paris Saclay (COMUE)).
- [39] Börnstein, L. (1984). Semiconductors Physics of Non-tetrahedrally Bonded Binary Compounds III. New Series, Springer-Verlag, Berlin, 179, 133-150.
- [40] Goodenough, J. B. (1960). Direct cation--cation interactions in several oxides. *Physical Review*, 117(6), 1442.
- [41] Diebold, U. (2003). The surface science of titanium dioxide. *Surface science reports*, 48(5-8), 53-229.

- [42] Grant, F. A. (1959). Properties of rutile (titanium dioxide). *Reviews of Modern Physics*, 31(3), 646.
- [43] Samsonov, G. V. (2013). *The oxide handbook*. Springer Science & Business Media.
- [44] Duta, L., & Popescu, A. C. (2021). Current research in pulsed laser deposition. *Coatings*, 11(3), 274.
- [45] Rahimi, N., Pax, R. A., & Gray, E. M. (2016). Review of functional titanium oxides. I: TiO₂ and its modifications. *Progress in Solid State Chemistry*, 44(3), 86-105.
- [46] Sohlberg, K., Nie, X., Zhuo, S., Maeng, G. & Sohlberg, K. (2009) Doping of TiO₂ Polymorphs for Altered Optical and Photocatalytic Properties. *Int. J. Photoenergy* 2009, 1–22.
- [47] Hanaor, D. A., & Sorrell, C. C. (2011). Review of the anatase to rutile phase transformation. *Journal of Materials science*, 46, 855-874.
- [48] Koné, K. E., Bouich, A., Soucase, B. M., & Soro, D. (2023). Manufacture of different oxides with high uniformity for copper zinc tin sulfide (CZTS) based solar cells. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, 121, 108448.
- [49] Hoffmann, M. R., Martin, S. T., Choi, W., & Bahnemann, D. W. (1995). Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chemical reviews*, 95(1), 69-96.
- [50] Azouani, R. (2009). *Elaboration de nouveaux nanomatériaux photocatalytiques actifs sous rayonnement visible* (Doctoral dissertation, Université Paris-Nord-Paris XIII).
- [51] Stanescu, S. (2002). *Structure and morphology of NiO/Cu (111) and NiO/FeNi/Cu (111) ultra-thin layers and nanostructures* (Doctoral dissertation, Université Louis Pasteur-Strasbourg I).
- [52] Le Pévédic, S. (2007). *Etude de la formation et de l'oxydation de couches minces d'alliages Al-Ni après dépôt d'Al sur un monocristal de Ni (111)* (Doctoral dissertation, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI).
- [53] Venter, A., & Botha, J. R. (2011). Optical and electrical properties of NiO for possible dielectric applications. *South African Journal of Science*, 107(1), 1-6.
- [54] Kofstad, P. (1995). Defects and transport properties of metal oxides. *Oxidation of metals*, 44, 3-27.
- [55] Herissi, L. (2008). *Élaboration par pulvérisation pyrolytique et caractérisation de couches minces semi-conductrices et transparentes d'oxyde de zinc: Perfectionnement du système de dépôt* (Mémoire de Magister, Université Larbi ben M'hidi-Oum el Bouaghi) 8(3).
- [56] Moustaghfir, A. (2004). *Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc. Application à la photoprotection du polycarbonate* (Doctoral dissertation, Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II).

- [57] Klingshirn, C. (2007). ZnO: material, physics and applications. *ChemPhysChem*, 8(6), 782-803.
- [58] Kemache, S. (2014). Elaboration et caractérisation de couches minces de Ni_{1-x}Zn_xO (Mémoire de master, Université Larbi Tébessi-Tébessa-Algérie)
- [59] Denis, A. (2003). Elaboration, cristalllogénèse et caractérisations physico-chimiques des nitrures des éléments de la colonne IIIA et en particulier de GaN (Doctoral dissertation, Université Sciences et Technologies-Bordeaux I).
- [60] Herissi, L. (2008). Élaboration par pulvérisation pyrolytique et caractérisation de couches minces semi-conductrices et transparentes d'oxyde de zinc: Perfectionnement du système de dépôt. Mémoire de Magister, Université Larbi ben M'hidi-Oum el Bouaghi, 8(3).
- [61] Daoudi, K. (2003). élaboration et caractérisation de films minces d'oxyde d'indium dope a l'étain obtenus par voie sol-gel Potentialité pour la réalisation d'électrodes sur silicium poreux (Doctoral dissertation, Université Claude Bernard-Lyon I).
- [62] Moustaghfir, A. (2004). Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc. Application à la photoprotection du polycarbonate (Doctoral dissertation, Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II).
- [63] Hafdallah, A., & Attaf, N. (2017). Étude du dopage des couches minces de ZnO élaborées par spray ultrasonique (Doctoral dissertation, Université Mentouri-Constantine).
- [64] Sato, N. (1998). Semiconductor photoelectrodes. *Electrochemistry at Metal and Semiconductor Electrodes*, 325-371.
- [65] Rebien, M., Henrion, W., Bär, M., & Fischer, C. H. (2002). Optical properties of ZnO thin films: Ion layer gas reaction compared to sputter deposition. *Applied Physics Letters*, 80(19), 3518-3520.
- [66] Attia, G. (2019). Détection gravimétrique d'ions lourds métalliques par des dérivés de bisphénols. Corrélation entre résultats expérimentaux et modélisation par DFT (Doctoral dissertation, Faculté des sciences de Monastir).
- [67] Judeinstein, P., & Sanchez, C. (1996). Hybrid organic–inorganic materials: a land of multidisciplinary. *Journal of Materials Chemistry*, 6(4), 511-525.
- [68] Dahnoun, M. (2020). Preparation and characterization of Titanium dioxide and Zinc oxide thin films via Sol-Gel (spin coating) technique for optoelectronic applications (Doctoral dissertation, University Mohamed Khider Biskra).
- [69] Bedoud, K., Graine, R., & Merabet, H. (2018). Propriétés Optique de TiO₂ et Application de la Méthode de Swanepoel pour la Détermination de l'Épaisseur Optique et de l'Indice de Réfraction. In *Couches minces, pulvérisation, semi-conducteur, TiO₂, nano-films, UV-Vis, épaisseur, indice de réfraction, Swanepoel*.

- [70] Belchi, R. (2019). Architectures à base de nanostructures de carbone et TiO_2 pour le photovoltaïque (Doctoral dissertation, Université Paris Saclay (COMUE)).
- [71] Swanepoel, R. (1983). Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon. *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, 16(12), 1214.
- [72] Shaaban, E., Yahia, I., & El-Metwally, E. (2012). Validity of Swanepoel's method for calculating the optical constants of thick films. *Acta physica polonica a*, 121(3), 628-635.
- [73] Benhamida, S. (2018). Caractérisation Des Couches Minces D'oxyde De Nickel (NiO) Elaboré Par Spray Pyrolyse (Doctoral dissertation, Université Mohamed Khider-Biskra).
- [74] Ghougali, M., Belahssen, O., & Chala, A. (2017). Effect of annealing in physical properties of NiO nanostructure thin film. *Sumy State University*, 9(3).03043
- [75] Dilmi, S. (2018). Élaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de zinc par spray ultrasonique pyrolyse (Doctoral dissertation, Université Mohamed Boudiaf-M'sila).
- [76] Konan K. F, Hartiti B., Aka B., Ridah A., Dakhsi K. & Arba Y. (2009). l'effet du solvant sur l'orientation cristalline preferentielle (002) würtzite de l'oxyde de zinc (ZnO) élaboré par voie sol-gel. *Rev. Ivoir. Sci. Technol.* 14, 87-96.
- [77] Konan, K. F., Hartiti, B., Aka, B., Ridah, A., Dakhsi, K., Arba, Y., & Thevenin, P. (2010). Propriétés structurales et optiques de couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) texturées (002) par voie sol-gel via spin-coating. *Afrique Science*, 6(1), 29-37.
- [78] Touri, F., Sahari, A., & Zouaoui, A. (2018). Dopage électrochimique d'oxyde de zinc par l'erbium pour l'applications aux photovoltaïque.
- [79] Angelico A., Rida A. B., Ramaroson M. & Rajaonah R. (2019). Dépôt de l'oxide de zinc (zno) sur le substrat de verre pour les applications photovoltaïques. *American Journal of Innovative Research and Applied Sciences*. 64-79.

CHAPITRE III : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Introduction

Ce chapitre est réservé au processus expérimental, c'est-à-dire tout ce qui est en rapport avec la manipulation pour effectuer les dépôts et les caractérisations des échantillons. Les techniques de dépôt utilisées et la procédure de dépôt sont étalées. Deux méthodes en raison de leurs avantages ont été utilisées pour réaliser les dépôts, en occurrence la technique de spray pyrolyse et le spin coating. Les raisons des choix de ces techniques sont évoquées. Les matériaux et les matériels utilisés pour élaborer et caractériser les échantillons font aussi l'objet de ce chapitre. Trois techniques de caractérisation ont permis d'analyser les différents films. Les échantillons obtenus sont caractérisés par la diffraction des rayons X pour analyser leurs propriétés structurales, par UV-Visible pour déterminer leurs propriétés optiques et leurs images de surface ont été prises par la microscopie électronique à balayage. Toutes les manipulations effectuées avant et après les dépôts sont expliquées dans les moindres détails. Une partie de ce chapitre présente également les méthodes de détermination des propriétés des échantillons.

III.1- Choix des techniques de dépôt

III.1.1- Dépôt par spray pyrolyse

La méthode de dépôt des couches minces par spray pyrolyse est une méthode de pulvérisation chimique réactive en phase liquide qui regorge de nombreux avantages. Cette méthode a été choisie pour plusieurs raisons. Elle est simple, moins coûteuse et facile à utiliser. Elle permet aussi une bonne distribution de dépôt qui peut s'effectuer sur de grandes surfaces.

III.1.2- Dépôt par spin coating

La technique de spin coating a été préférée à cause de sa simplicité d'utilisation, son bas-coût et surtout sa bonne qualité de dépôt. Dans cette méthode, la quantité de la solution à verser sur le substrat est connue et mesurable. Il n'y a pas assez de perte de solution et la rotation du substrat permet un bon étalage de la solution sur tout le substrat.

III.2- Choix et traitement des substrats

III.2.1- Choix des substrats

Le substrat utilisé a une influence sur les propriétés des films produits. En effet, la rugosité et les propriétés chimiques de la surface du substrat ont un effet sur la couche déposée. C'est pourquoi il faut utiliser des substrats qui remplissent certaines conditions. Les substrats utilisés dans ce travail sont des lames de verre de volume 2cm x 2cm x 0,1 cm. Ces verres ont été choisis pour les raisons suivantes :

- leur transparence qui est adaptée à la caractérisation optique des films ;
- leur disponibilité et leur coût moins élevé ;
- leur coefficient de dilatation thermique voisin à celui des films ce qui minimise les contraintes lors des refroidissements de la température de dépôt ou de recuit de 450° C à la température ambiante ($\alpha_{\text{verre}} = 8,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_{\text{ZnO}} = 7,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) [1,2] ;
- leur caractère isolant n'affecte pas la mesure de la conductivité de l'échantillon.

III.2.2- Traitement des substrats

Avant l'utilisation des substrats pour effectuer les dépôts, ils ont été nettoyés. Le nettoyage de ces substrats implique plusieurs étapes. Les substrats ont été mis dans le verre à substrat dans lequel sont ajoutés 2 mL de hellmanex III plus 98 mL d'eau distillée. Le verre à substrat est ensuite fermé avec le parafilm et mis dans la boîte à ultrason où il fait 15 minutes de traitement. Après les 15 minutes, le verre à substrat contenant les substrats à traiter est retiré de la boîte à ultrason. La solution est renversée dans un récipient pour être jetée et les substrats sont lavés 3 fois avec de l'eau de robinet et 3 fois avec de l'eau distillée. Une solution d'éthanol est ensuite mise dans le verre à substrat qui contient toujours les substrats. Le verre est couvert avec du parafilm et mis encore dans la boîte à ultrason où il passe encore 15 minutes. Après les 15 minutes, la solution est renversée dans un récipient. On y ajoute par la suite une solution d'acétone et l'étape précédente est reprise. Enfin, la même étape est reprise mais avec une solution d'isopropanol. Après cela, les substrats sont séchés sous pression et mis dans l'ossila pour 15 minutes. C'est après ces 15 minutes que les substrats sont prêts à être utilisés. La Figure III-1 montre l'ultrason et l'ossila utilisés lors du traitement des substrats.



Figure III-1: Images de l'ultrason et de l'ossila utilisés pour le traitement des substrats.

III.3- Préparation des solutions pour les différents dépôts

III.3.1- Solution de ZnO

La préparation de la solution de l'oxyde de zinc nécessite un précurseur et un solvant dans lequel le précurseur est dissout. Dans ce travail, la solution de l'oxyde de zinc a été préparée en utilisant 8,25 g d'acétate de zinc ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) que l'on dissout dans 50 mL d'éthanol. A cette solution sont ajoutés 2 mL de diéthanolamine comme stabilisateur. Pour obtenir une bonne dissolution du précurseur, le mélange obtenu est agité pendant 3 heures à 60°C sur la plaque chauffante. Pour l'étude de la concentration, la masse de l'acétate de zinc et/ou le volume de l'éthanol sont modifiés de telle sorte à avoir différentes concentrations. Quatre solutions ont donc été préparées à cet effet de concentration 0,1 M ; 0,3 M ; 0,5 M et 0,7 M.

III.3.2- Solution de TiO_2

La solution d'oxyde de titane est obtenue par dissolution de 1,80 mL d'isopropoxyde de titane (IV) ($\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$) dans 10 mL d'éthanol. Ces valeurs sont ajustées pour l'étude de la concentration. Cinq solutions ont été préparées de concentrations différentes afin d'étudier l'effet de la concentration sur les propriétés optiques, morphologique et structurale des films produits. Pour ce faire, le volume de l'isopropoxyde de titane a été varié de 1mL à 3mL par pas de 0,5mL dans 10 mL d'éthanol.

III.3.3- Solution de NiO

Le nitrate de nickel (II) hexa hydraté $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2, 6\text{H}_2\text{O}]$ est utilisé comme précurseur pour préparer la solution de l'oxyde de nickel. Pour ce faire, 1,45g de ce précurseur ont été dissouts dans 50 mL d'eau distillée. Afin de dissoudre le maximum des cristaux, la solution obtenue est agitée sur la plaque chauffante pendant 20 minutes à 60° C.

III.3.4- Solution de pérovskite

Une solution de pérovskite a été préparée afin de faire le dépôt de celle-ci sur une couche d'oxyde de zinc et étudier les propriétés de l'hétérojonction obtenue. Cette solution de pérovskite a été préparée en utilisant de l'iodure de méthylammonium (MAI) et du bromure de plomb (PbBr_2) qui ont été dissouts dans un mélange de N, N-diméthylformamide (DMF) et de sulfoxyde de diméthyle (DMSO 99,9%). En effet, Les précurseurs à base d'iodure se dissolvent plus facilement dans du DMF, et les précurseurs à base de bromure dans du diméthylsulfoxyde (DMSO). Le mélange des deux solvants permettra la dissolution des deux précurseurs [3]. La Figure III-2 montre une solution de pérovskite sur la plaque chauffante utilisée pour la dissolution des solutions.

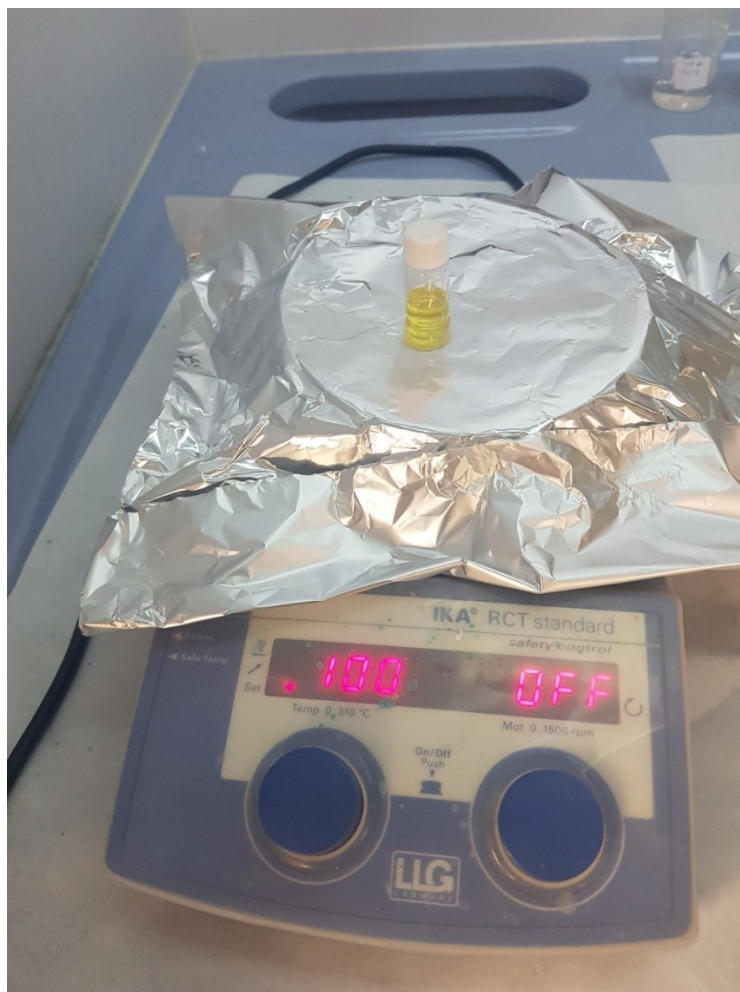


Figure III-2: Image de la plaque chauffante utilisée pour dissoudre les précurseurs dans le solvant

D'autres solutions de pérovskite ont été préparées en vue d'améliorer certaines propriétés du MAPbI_3 par le mixage de l'iode avec le brome et le chlore. Les films produits sont des hétérojonctions composées d'une couche de ZnO et d'une couche de pérovskite. La couche de ZnO a été déposée en premier sur un substrat de verre de Fluorine dopé Tin oxide (FTO). Les films obtenus ont été traités puis réutilisés pour le dépôt de la solution de pérovskite. Pour parvenir à cela la solution de ZnO a été préparée en utilisant l'acétate de zinc dihydraté $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2, 2\text{H}_2\text{O}]$ dont la pureté est supérieure à 99,5%. Ce précurseur a été dissout dans une solution d'éthanol de telle sorte à obtenir une solution de molarité 0,5 M. Pour obtenir une bonne dissolution du précurseur, le mélange obtenu est agité pendant 3 heures à 60°C sur la plaque chauffante. Pour ce qui est des solutions de pérovskite, trois solutions ont été préparées. La première solution est préparée en utilisant de l'iodure de méthylammonium et de l'iodure de plomb (PbI_2) qui ont été dissouts dans un mélange de DMF afin d'obtenir l'iodure de

méthylammonium à base de plomb (MAPbI_3). La seconde solution de pérovskite est préparée en utilisant du bromure de méthylammonium (MABr) et de l'iodure de plomb (PbI_2) dissouts dans un mélange de DMF et de DMSO 99,9% afin d'obtenir le MAPbI_2Br . La troisième solution est préparée à l'aide du chlorure de méthylammonium (MACl) et de l'iodure de plomb dissouts dans un mélange de DMF et de DMSO.

III.4- Procédure de dépôt des couches minces

III.4.1- Dépôt par spray pyrolyse

Les couches de ZnO , NiO et de TiO_2 ont été déposées par spray pyrolyse. Les substrats correctement nettoyés sont placés l'un après l'autre sur la plaque chauffante pour chaque dépôt. Avant de commencer la pulvérisation, la température de la plaque chauffante est fixée à 450°C , la pression est créée au niveau du pistolet en ouvrant le gaz. Après ceci, la solution à pulvériser est introduite dans le pistolet et la pulvérisation commence. La température de la plaque chauffante augmente au fur et à mesure que la pulvérisation a lieu. Pour éviter les fissures sur le substrat par les chocs thermiques, on commence la pulvérisation à une basse température (entre 50°C et 100°C). Lorsque la solution à pulvériser est finie, les échantillons sont laissés sur la plaque chauffante jusqu'à ce qu'elle atteigne 450°C . A cette température, le chauffage est arrêté et les échantillons sont récupérés que lorsque la plaque chauffante atteint la température ambiante. La Figure III-3 montre le dispositif du dépôt par spray pyrolyse utilisé.

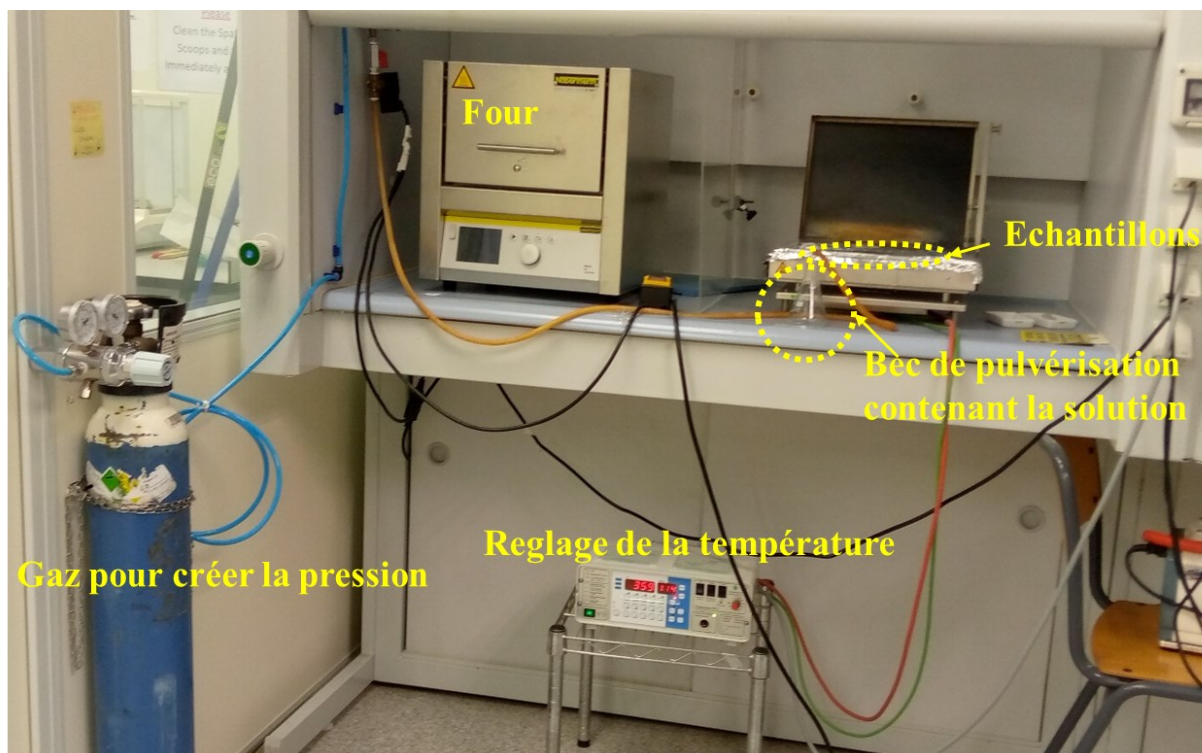


Figure III-3: Image du dispositif du dépôt par spray pyrolyse

III.4.2- Dépôt par spin coating

Les couches de pérovskites et certaines couches de ZnO ont été déposées par spin coating. Le spin coater est mis en marche et la vitesse de rotation est réglée à 5000 tr/s pendant 30 secondes. Après avoir mis le substrat sur la plaque de rotation, la solution y est déposée et la plaque est mise en rotation. La rotation comporte deux phases, une phase lente et une phase rapide. Pour les solutions de pérovskite, on y ajoute pendant la phase lente quelques gouttes d'antisolvant (le diéther) pour faciliter l'évaporation du solvant. Cela permet d'avoir des échantillons présentant une bonne morphologie ainsi qu'une bonne cristallinité. Après l'arrêt de la rotation, l'échantillon est récupéré et mis sur la plaque chauffante sous la température de 100° C pendant 15 minutes pour être séché. Les échantillons de pérovskite sont prêts à être caractérisés et les échantillons de l'oxyde de zinc sont recuits dans le four à la température de 450 °C pendant 45 minutes. Après les 45 minutes, on laisse les échantillons se refroidir et ils sont récupérés pour la caractérisation. Pour une question de stabilité, le dépôt de la solution de pérovskite se fait dans le glovebox pour éviter le contact des échantillons avec l'air. En effet, la pérovskite se dégrade très vite au contact de l'air et de l'humidité. Nous pouvons voir dans la Figure III-4 le spin coater utilisé pour réaliser les dépôts ainsi que le four dans lequel les échantillons de ZnO ont été recuits.

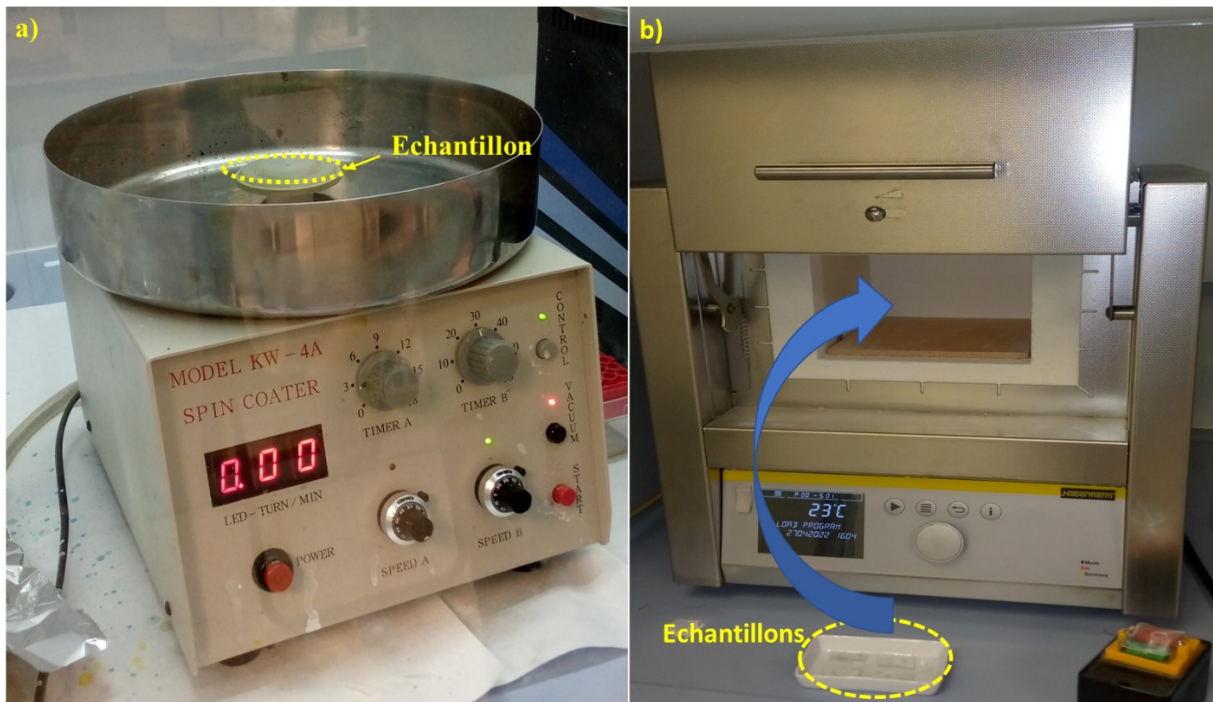


Figure III-4: a) Images du spin-coater, b) Image du four

L'élaboration des films d'hétérojonction s'est faite en plusieurs étapes. La couche de ZnO a été déposée en premier sur un substrat de verre de FTO. Les films obtenus ont été traités puis réutilisés pour le dépôt de la solution de pérovskite. La Figure III-5 résume les différentes étapes de l'élaboration et la caractérisation des hétérojonctions.

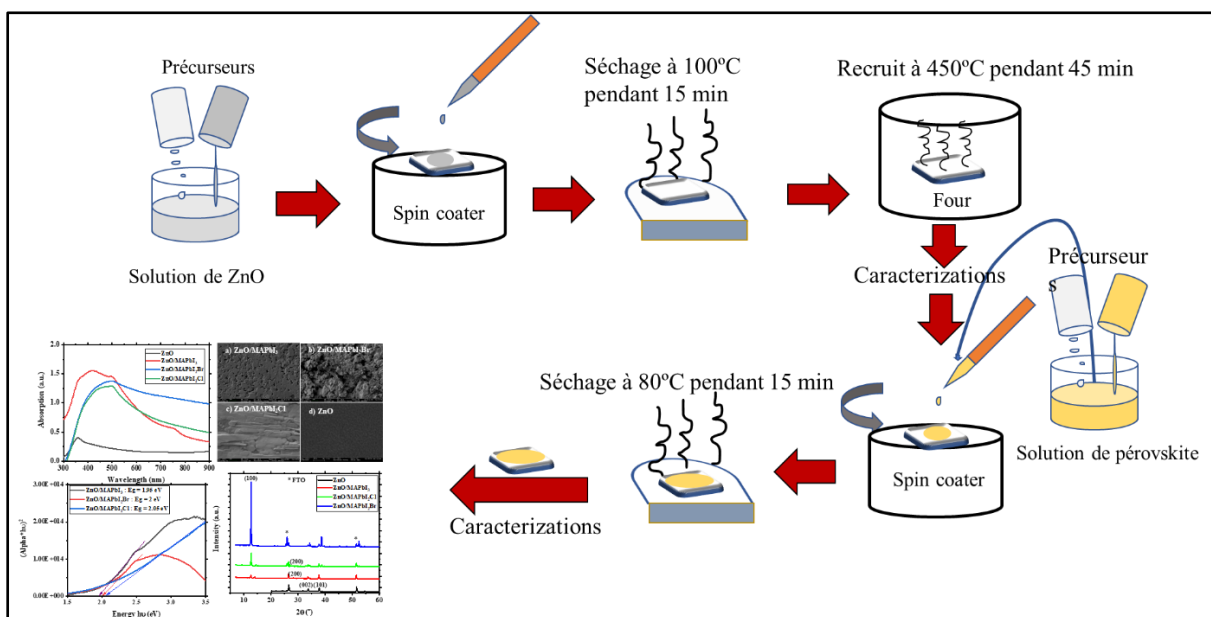


Figure III-5: Etapes de dépôt et de caractérisation des hétérojonctions

III.5- Techniques de caractérisations

III.5.1- Diffraction des rayons X

III.5.1.1- Méthode

La diffraction des rayons X permet de déterminer la cristallinité de la structure ainsi que l'orientation cristallographique. Les résultats des analyses se présentent sous forme de spectre appelé spectre de diffraction des rayons X. Cette mesure produit un diffractogramme montrant l'intensité détectée en fonction de l'angle 2θ . Pour un échantillon cristallin un ou plusieurs pics sont observés dans le diffractogramme. En analysant les positions relatives et les intensités de chaque pic, et en les comparant à des tables, il est possible d'identifier les phases cristallines présentes dans l'échantillon. La connaissance du groupe d'espace du réseau, couplée à la loi de Bragg, révèle à quel plan (hkl) correspond chaque pic [4]. Les pics du spectre sont comparés avec ceux de références cataloguées dans les bases de données (fichier J.C.P.D.S : Joint Committee for Powder Diffraction Standards) ou dans la littérature, pour confirmer ou infirmer la formation d'une phase cristalline [5].

L'échantillon à analyser est introduit dans le diffractomètre et un faisceau de rayons X est envoyé sur l'échantillon sous un angle θ pour que la diffraction des photons X soit une entité mesurable. L'interaction entre le rayonnement envoyé et la matière donne lieu à un rayonnement diffus de même longueur d'onde et de phase cohérente dans toutes les directions. La diffusion par un électron ou un atome produit des ondes de faibles amplitudes. Cependant, cela est important avec la diffusion par la matière dû au phénomène d'interférence constructive des ondes cohérentes diffusées par chaque atome. L'onde diffractée dépend de la structure atomique de la matière. La Figure III-6 indique une famille de plans cristallins en condition de Bragg et une photographie d'un diffractomètre Bruker AXS D8 Advance [6].

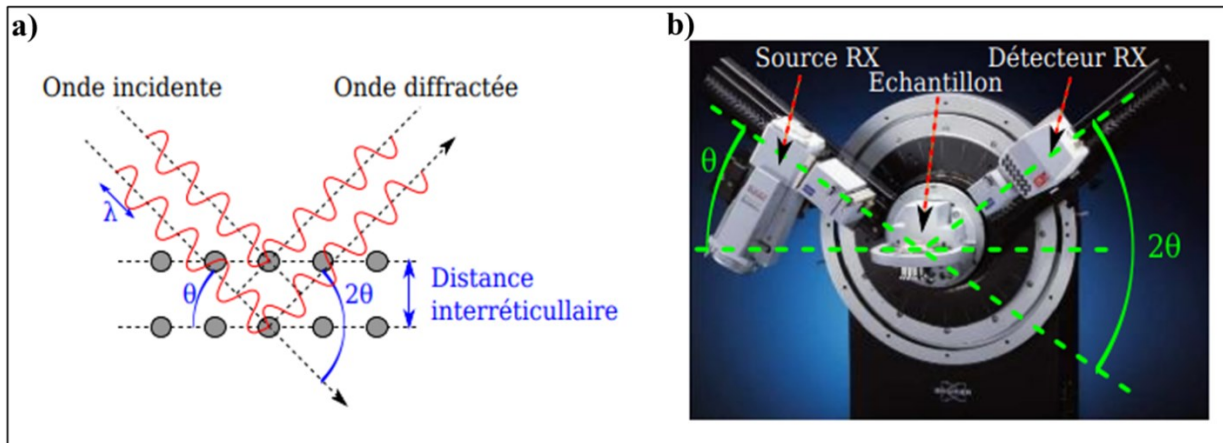


Figure III-6 : a) Famille de plans cristallins en condition de Bragg, b) Photographie d'un diffractomètre Bruker AXS D8 Advance

La loi de Bragg donne les conditions nécessaires pour avoir une interférence constructive [7]

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

Où :

- θ est la moitié de déviation (angle de Bragg), c'est-à-dire l'angle entre une onde plane incidente d'une famille de plan hkl.
- d_{hkl} est la distance réticulaires.
- λ représente la longueur d'onde de rayon X.
- n , le nombre entier appelé ordre d'interférence.

III.5.1.2- Détermination de quelques paramètres

La taille des cristallites (D), la déformation du réseau (ϵ) et la densité de dislocation (δ) ont été déterminées à partir des données des résultats de la caractérisation DRX [8,9].

La taille des cristallites a été calculée en utilisant l'équation de Scherrer [10].

$$D = \frac{\lambda K}{\beta \cos\theta} \quad (\text{III-2})$$

Dans cette équation, λ est la longueur d'onde (0,1540 nm), $k = 0,94$ est la constante de Scherrer, θ est l'angle de diffraction de Bragg et β est la largeur à mi-hauteur (FWHM).

L'équation (III-3) nous a permis de déterminer la déformation du réseau (ϵ). Cette déformation nous donne une idée des déformations et imperfections des grains [11].

$$\epsilon = \frac{\beta}{4 \tan \theta} \quad (\text{III-3})$$

La densité de dislocation (δ) calculée à l'aide de l'équation (III-4) nous donne plus de précision sur une zone spécifique des couches [12].

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (\text{III-4})$$

III.5.1.3- Diffractomètre DRX

Le diffractomètre XPERT-PRO (Figure III-7) avec une longueur d'onde de 0,15406 nm a été utilisé pour la caractérisation des échantillons. Un rayon d'incidence normale, une tension d'accélération de 20 kV, et le rayonnement Cu-K α ont été utilisés comme configurations pour caractériser les échantillons [3].

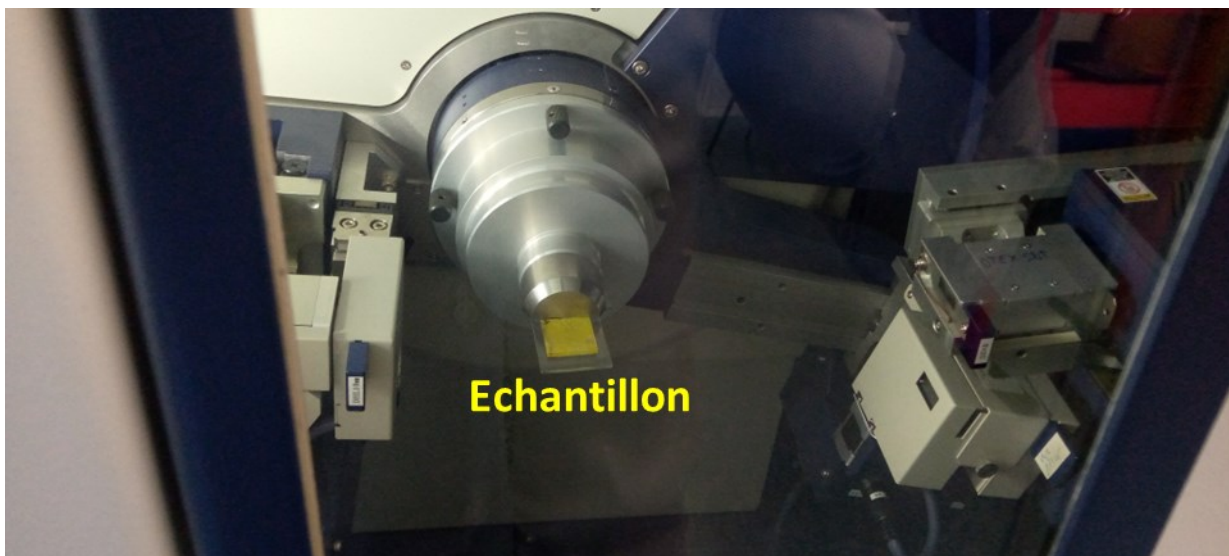


Figure III-7: Image du diffractomètre utilisé pour la caractérisation DRX

III.5.2- Caractérisation optique

III.5.2.1- Spectromètre

Les paramètres optiques des échantillons ont été déterminés en mesurant l'absorbance et la transmittance dans la gamme de longueurs d'onde 400-800 nm à l'aide du spectromètre SPECTROVIO C5210-C5220 avec une fente d'entrée. 50 μm \times 1000 μm [3] (Figure III-8). Les

résultats de l'absorption ont été exploitées pour déterminer les bandes interdites. Le spectromètre utilisé est piloté par un logiciel à travers un ordinateur. Des réglages sont effectués avant de commencer les mesures. Les manipulations s'effectuent en absence de lumière pour minimiser les erreurs dans les résultats. Les mesures ont été effectuées dans l'UV-Visible. Les données sont récupérées et traitées avec le logiciel origin.

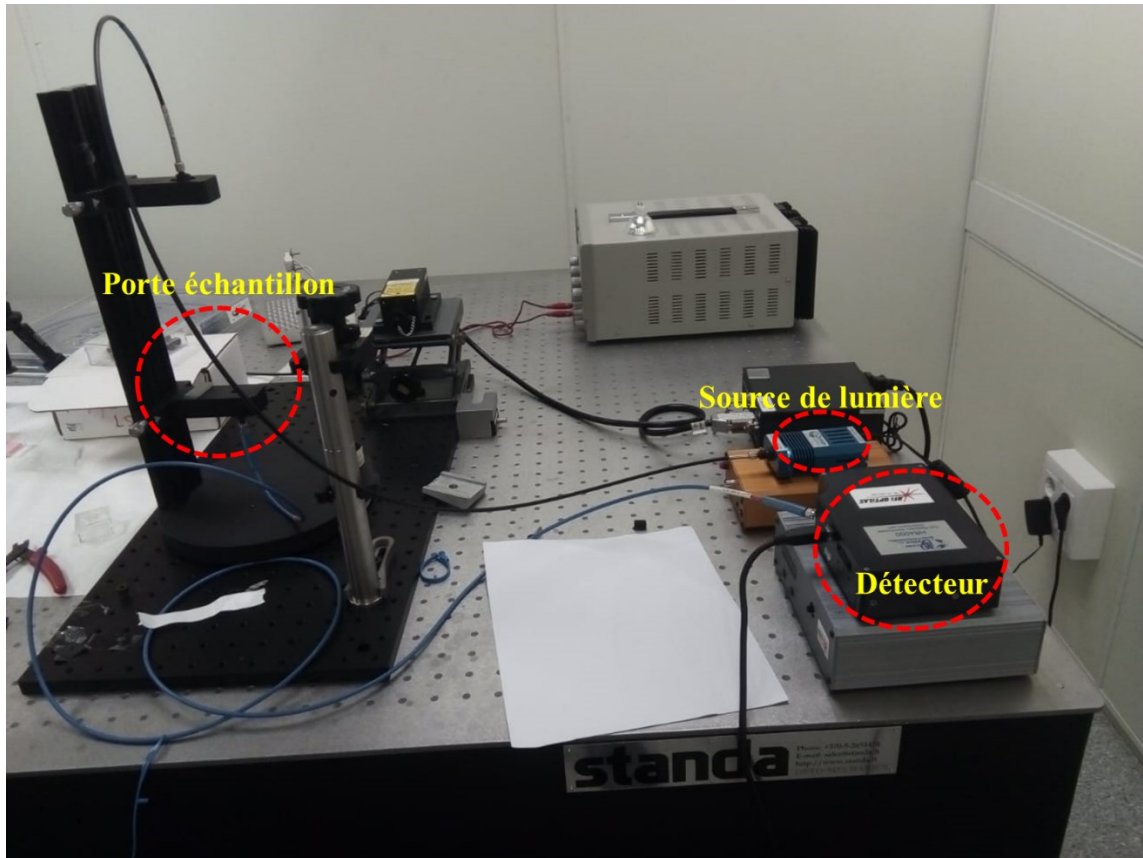


Figure III-8: Spectromètre utilisé pour la mesure de l'absorbance et la transmittance des échantillons

III.5.2.2- Détermination du coefficient d'absorption

Connaissant la transmittance et l'épaisseur "d" de la couche, la loi de beer-lamber permet de déterminer le coefficient d'absorption [13].

$$T = \frac{I}{I_0} \times 100 \quad (\text{III-5})$$

$$\frac{I}{I_0} = \frac{T}{100} = \exp(-\alpha d) \quad (\text{III-6})$$

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln(100/T) \quad (\text{III-7})$$

Où I_0 est l'intensité de la lumière incidente, I l'intensité lumineuse transmise, α le coefficient d'absorption et d l'épaisseur de la couche déposée.

III.5.2.3- Détermination de l'énergie de la bande interdite E_g

L'équation de Tauc a été utilisée pour la détermination de la bande interdite [14].

$$(\alpha h\nu)^2 = \beta (h\nu - E_g) \quad (\text{III-8})$$

Dans cette équation, α est le coefficient d'absorption, $h\nu$ est l'énergie (eV), β une constante et E_g l'énergie de la bande interdite (eV)

La fonction $(\alpha h\nu)^2$ est construite en fonction de l'énergie $h\nu$ et l'énergie de la bande interdite est déterminée par extrapolation.

III.5.2.4- Calcul de l'épaisseur

La méthode de Swanepoel a été utilisée pour le calcul des épaisseurs des couches. Dans cette méthode, la transmittance optique théorique des films minces est calculée en se basant sur la connaissance de leurs paramètres optiques [15]. L'équation (III-9) a été utilisée pour déterminer l'épaisseur des échantillons [16,17].

$$d = \frac{\lambda_1 n_1}{2(\lambda_1 n_1 - \lambda_2 n_2)} \quad (\text{III-9})$$

Où n_1 et n_2 sont les indices de réfraction des films pour les longueurs d'onde λ_1 et λ_2 adjacentes respectivement. Pour une zone de transparence faible ou moyenne, l'indice de réfraction est calculée suivant l'équation III-10 [18].

$$n = [N + (N^2 - n_v^2)^{1/2}]^{1/2} \quad (\text{III-10})$$

Avec $n_v = 1,5172$ l'indice de réfraction du verre et N le coefficient de Swanepoel qui est calculé pour une zone spectrale transparente par la formule de l'équation III- 11

$$N = \frac{2n_v}{t_m} + \frac{n_v^2 + 1}{2} \quad (\text{III-11})$$

Où t_m est la transmittance minimale en % de la région.

Pour une région transparente faible ou moyenne, le coefficient N de Swanepoel se calcule en utilisant l'équation III-12.

$$N = \frac{2n_v(T_M - t_m)}{T_M t_m} + \frac{n_v^2 + 1}{2} \quad (\text{III-12})$$

Où T_M est la transmittance maximale en % de la région.

III.5.3- Microscope électronique à balayage

Le microscope électronique à balayage (MEB) peut fournir des informations sur la topographie de la surface, la structure cristalline, la composition chimique et le comportement électrique de la partie supérieure de l'échantillon [19]. Il fonctionne sur un principe d'interaction électron-matière. Un canon à électron porté à une tension élevée (une dizaine de kV) bombarde la face supérieure de l'échantillon. La sonde électronique, en balayant la surface de l'échantillon émet des informations qui sont transformées en signal électriques. Chaque point de l'image correspond à un point de l'objet.

Dans un MEB, les électrons incidents (provenant d'un canon à électrons) ont une énergie de 2 à 40 keV. Trois types de pistolets à électrons généralement utilisés [19]. Le plus courant est le filament en épingle à cheveux tungsten qui est chauffé (par le passage d'un courant) à plus de 2500 °C pour produire l'émission thermique d'électrons à partir de son extrémité. Il y a aussi les filaments d'hexaboride de lanthane (LaB_6). Les filaments fonctionnent également par émission mais ils présentent l'avantage d'avoir un courant de faisceau maximal plus important, c'est-à-dire un faisceau plus "brillant" (parce que le LaB_6 a une fonction de travail plus faible que le tungstène) et une durée de vie plus longue. Cependant, ces filaments sont plus coûteux. Enfin, les pistolets à émission de champ (non chauffés, donc également connus sous le nom d'émetteurs à "cathode froide") fournissent le faisceau le plus brillant avec de très faibles d'énergie des électrons en appliquant un champ électrique très élevé à une pointe très fine jusqu'à ce que l'effet tunnel de la mécanique quantique des électrons se produise.

Les images morphologiques des échantillons ont été prises par microscopie électronique à balayage à une tension d'accélération de 25 kV. Les échantillons sont collés sur un disque de telle sorte à avoir la partie recouverte du produit visible et la partie du substrat est collée sur le disque. Quatre échantillons sont collés sur le disque et numérotés de 1 à 4. Ce disque avec les échantillons collés là-dessus, est introduit dans une chambre. Le dispositif étant connecté à des ordinateurs, les images sont prises par l'un des ordinateurs et enregistrées dans le second.

Conclusion

Ce chapitre a traité la procédure expérimentale du travail effectué. Les techniques de spray pyrolyse et spin coating ont été utilisées pour effectuer les dépôts des films sur des substrats de FTO à cause de leur faible coût et à la facilité de leur utilisation. Toutes les étapes et principes pour effectuer les dépôts ont été expliqués. A la suite de des différents dépôts, les échantillons ont été caractérisés. Trois types de caractérisation ont été effectués. La diffraction des rayons-X, la caractérisation UV-Visible et la microscopie électronique à balayage. Les résultats des caractérisations sont exploités et discutés dans le prochain chapitre.

Références bibliographiques

- [1] Singh, R. Rajakanan, K. Brodie, D. E. & Morgan, J. H. (1980). IEEE Transaction on electron devices, ED 27(4), 656.
- [2]. Irodov, I. (1983). Problème de physique général, ed. Mir- Moscou.
- [3] Koné, K. E., Bouich, A., Soro, D., & Soucase, B. M. (2023). Surface engineering of zinc oxide thin as an electron transport layer for perovskite solar cells. Optical and Quantum Electronics, 55(7), 1-11.
- [4] Bergerot, L. (2015). Etude de l'élaboration d'oxyde transparent conducteur de type-p en couches minces pour des applications à l'électronique transparente ou au photovoltaïque (Doctoral dissertation, Université Grenoble Alpes (ComUE)).
- [5] Yang, L. (2012, September). Caractérisation de couches minces de ZnO élaborées par la pulvérisation cathodique en continu (Doctoral dissertation, Université du Littoral Côte d'Opale)
- [6] Rey, G. (2012). Etude d'oxydes métalliques nanostructurés (ZnO, SnO₂) pour applications photovoltaïques notamment oxydes transparents conducteurs et cellules solaires à coloran (Doctoral dissertation, Université de Grenoble).
- [7] Dhas, C. R., Christy, A. J., Venkatesh, R., Anuratha, K. S., Ravichandran, K., Raj, A. M. E., ... & Panda, S. K. (2017). Nebulizer spray-deposited CuInGaS₂ thin films, a viable candidate for counter electrode in dye-sensitized solar cells. Solar energy, 157, 58-70.
- [8] Latrous, K., & Berkani, O. (2017). Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de titane par la méthode sol-gel (Doctoral dissertation, Université Constantine 1).
- [9] Diebold, U. (2003) The Surface Science of Titanium Dioxide. Surface Science Reports, 48, 53-229. [https://doi.org/10.1016/S0167-5729\(02\)00100-0](https://doi.org/10.1016/S0167-5729(02)00100-0).
- [10] Ullah, S., Bouich, A., Ullah, H., Mari, B., & Mollar, M. (2020). Enhanced optical and structural properties of V-doped binary SnS₂ buffer layer. Solar Energy, 204, 654-659.
- [11] Ullah, S., Bouich, A., Ullah, H., Mari, B., & Mollar, M. (2020). Comparative study of binary cadmium sulfide (CdS) and tin disulfide (SnS₂) thin buffer layers. Solar Energy, 208, 637-642.
- [12] Bouich, A., Hartiti, B., Ullah, S., Ullah, H., Ebn Touhami, M., Santos, D. M. F., & Mari, B. (2019). Optoelectronic characterization of CuInGa (S)₂ thin films grown by spray pyrolysis for photovoltaic application. Applied Physics A, 125, 1-9.
- [13] Kantzer, M. (1944). La loi de Beer et le spectre d'absorption moléculaire de quelques vapeurs. Etude expérimentale. J. Phys. Radium, 5(7), 121-136.

- [14] Sharma, R., Acharya, A. D., Shrivastava, S. B., Patidar, M. M., Gangrade, M., Shripathi, T., & Ganesan, V. (2016). Studies on the structure optical and electrical properties of Zn-doped NiO thin films grown by spray pyrolysis. *Optik*, 127(11), 4661-4668.
- [15] Poelman, D., & Smet, P. F. (2003). Methods for the determination of the optical constants of thin films from single transmission measurements: a critical review. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 36(15), 1850.
- [16] Manifacier, J. C., Gasiot, J., & Fillard, J. P. (1976). A simple method for the determination of the optical constants n , k and the thickness of a weakly absorbing thin film. *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, 9(11), 1002.
- [17] Bedoud, K., Graine, R., & Merabet, H. (2018). Propriétés Optique de TiO_2 et Application de la Méthode de Swanepoel pour la Détermination de l'Épaisseur Optique et de l'Indice de Réfraction. In *Couches minces, pulvérisation, semi-conducteur, TiO_2 , nano-films, UV-Vis, épaisseur, indice de réfraction, Swanepoel.*
- [18] Shaaban, E., Yahia, I., & El-Metwally, E. (2012). Validity of Swanepoel's method for calculating the optical constants of thick films. *Acta physica polonica a*, 121(3), 628-635.
- [19] Vernon-Parry, K. D. (2000). Scanning electron microscopy: an introduction. III-Vs review, 13(4), 40-44.

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS

Introduction

Les résultats des caractérisations des films produits par les techniques de spray pyrolyse et spin coating sont exploités et interprétés dans ce chapitre. Certaines données de caractérisations ont été traitées à l'aide du logiciel Origin et présentées sous forme graphiques. Les paramètres déterminés sont présentés dans des tableaux et la topographie des surfaces des échantillons sous forme d'images. Cette étude qui porte sur les couches minces de ZnO, TiO₂ et NiO a donc permis d'avoir des informations plus poussées sur chacune de ces couches. Des études complémentaires, en occurrence l'influence de la concentration de ZnO et de TiO₂ sur les différentes propriétés ont été faites. Les études de l'influence du nombre de couches de ZnO, de l'influence de dopage de ZnO ont été envisagées pour optimiser la méthode. Tous les échantillons obtenus ont été caractérisés par la diffraction des rayons X pour analyser leurs propriétés structurales, par UV-Visible pour déterminer leurs propriétés optiques et leurs images de surface ont été prises par la microscopie électronique à balayage.

IV.1- Etude des couches minces de ZnO, TiO₂, et NiO

IV.1.1- Analyse de la diffraction des rayons X

Les films des trois échantillons obtenus ont été caractérisés par la diffraction des rayons X (DRX). La Figure IV-1 indique le diagramme DRX des trois oxydes élaborés. Les diagrammes obtenus pour les films minces de ZnO montrent trois pics de diffraction situés à $2\theta = 33,617^\circ$, $2\theta = 37,639^\circ$, et $2\theta = 54,440^\circ$ (Figure IV-1a), correspondant respectivement aux plans (002), (101), et (110) de la structure hexagonale wurtzite de ZnO (Carte JCPDS N° 00-036-1451). On peut déduire de la DRX que les films obtenus sont polycristallins. Pour l'oxyde de nickel (Figure IV- 1b), le pic indexé (111) à $2\theta = 37,636^\circ$ correspond à la structure cubique des nanoparticules de NiO qui est en accord avec la fiche de JCPDS (N° 47-1049). La Figure IV-1c montre le diagramme DRX des films de TiO₂ obtenus par spray pyrolyse. Les pics identifiés sont (101) et (004) qui correspondent tous à la phase anatase tétragonale du TiO₂ (JCPDS n° 01-078-2486). La direction (101) correspond à l'orientation préférentielle des grains. Les films de dioxyde de titane atteignent une intensité plus élevée du pic caractéristique par rapport à ceux des autres oxydes [1].

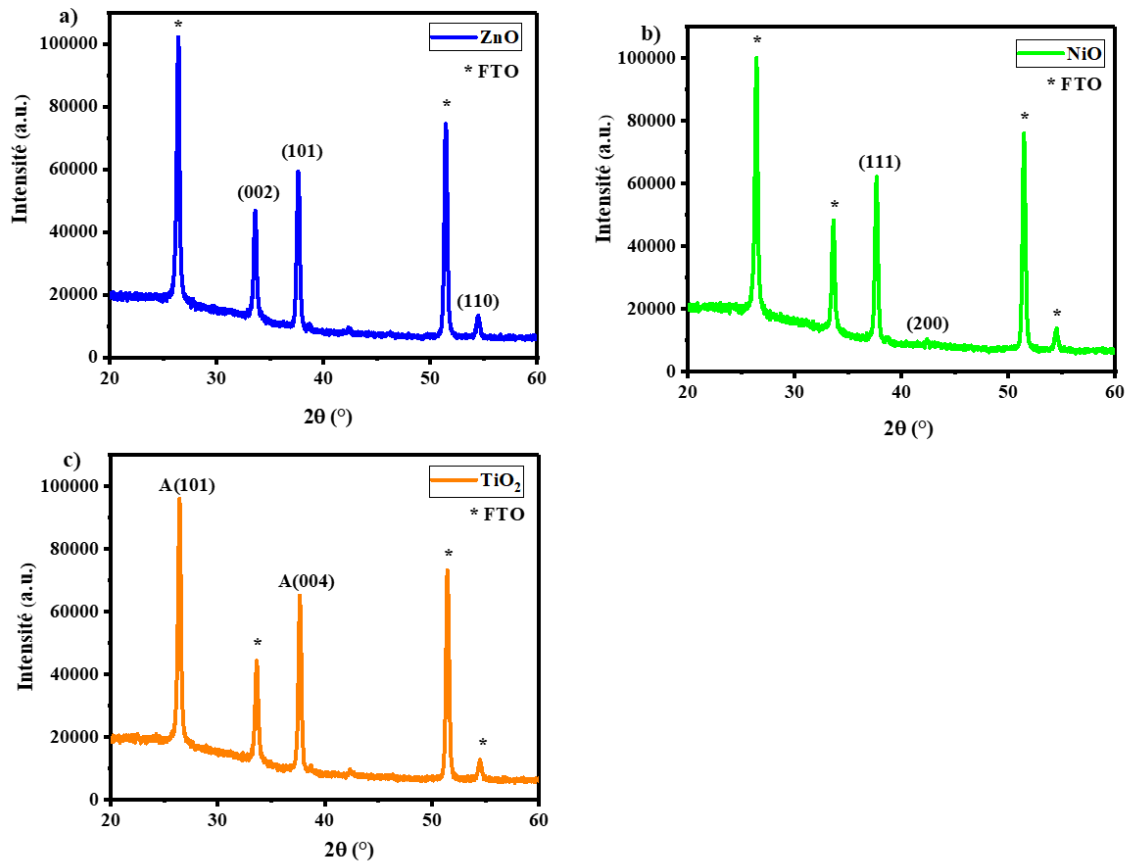


Figure IV-1: Diagramme DRX des différentes couches minces d'oxydes : a) ZnO, b) NiO, c) TiO₂.

Les résultats donnés par la caractérisation de la DRX ont permis de déterminer certains paramètres des films produits. Ainsi, la taille des cristaux a été calculée en utilisant l'équation III-2. La déformation du réseau (ϵ) a été calculée également à l'aide de l'équation III-3. Cette déformation donne une idée des déformations et imperfections des grains dans le réseau. La densité de dislocation (δ) calculée à partir de l'équation III-4 informe avec plus de précision sur une zone spécifique des couches. Les résultats sont consignés dans le Tableau IV-1.

Tableau IV-1: Différents paramètres calculés : taille moyenne des cristallites (D), densité de dislocation (δ) et la déformation du réseau (ϵ) de ZnO, NiO et TiO₂.

Echantillons	2θ		$\beta(\text{FWHM})$	D	D Moyen	$\delta \times 10^3$	
ID	(deg)	hkl	(deg)	(nm)	(nm)	(nm ⁻²)	ϵ
ZnO	33,62	002	0,281	28,26	27,50	1,25	0,239
	37,64	101	0,297	26,74		1,40	0,226
NiO	37,64	111	0,298	26,65	20,30	1,41	0,227
	42,27	200	0,570	13,95		5,14	0,386
TiO₂	26,43	101	0,289	27,48	27,16	1,32	0,313
	37,65	004	0,296	26,83		1,39	0,225

Le Tableau IV-1 montre que l'oxyde de zinc et l'oxyde de titane ont presque la même cristallinité contrairement à l'oxyde de nickel. La taille des grains de l'oxyde de nickel est la plus faible due à sa largeur totale à mi-hauteur (En anglais : Full width at half maximum : FWHM) qui est la plus importante. ZnO présente la meilleure cristallinité avec la plus grande taille moyenne de grain de 27,50 nm. En outre, l'oxyde de zinc a la plus faible densité de dislocation. Il contient donc moins de défauts et une faible déformation que les autres oxydes.

La Figure IV- 2a montre la taille des grains en fonction des échantillons. Ces tailles n'ont pas été calculées mais ont été données directement par les résultats de la DRX. La figure montre que la taille des grains des différents oxydes est d'environ 30 nm, avec une légère augmentation de celle de l'oxyde de zinc. En outre, l'oxyde de nickel a une taille de grains de 15,60 nm dans le plan (200), ce qui n'est pas assez intéressant. Cependant, l'on peut retenir que les échantillons ont une bonne taille de grains. La Figure IV- 2b représente le diagramme de FWHM en fonction des échantillons pour montrer la cristallinité des différents oxydes. Une faible largeur à mi-hauteur (FWHM) correspond à une meilleure cristallinité. Ces oxydes ont pratiquement la même cristallinité, à l'exception du NiO, qui présente une défaillance au niveau du plan (200). Ce plan est donc moins cristallin et n'influence pas suffisamment la cristallinité de la couche puisque le pic de ce plan est très négligeable par rapport au pic du plan (111).

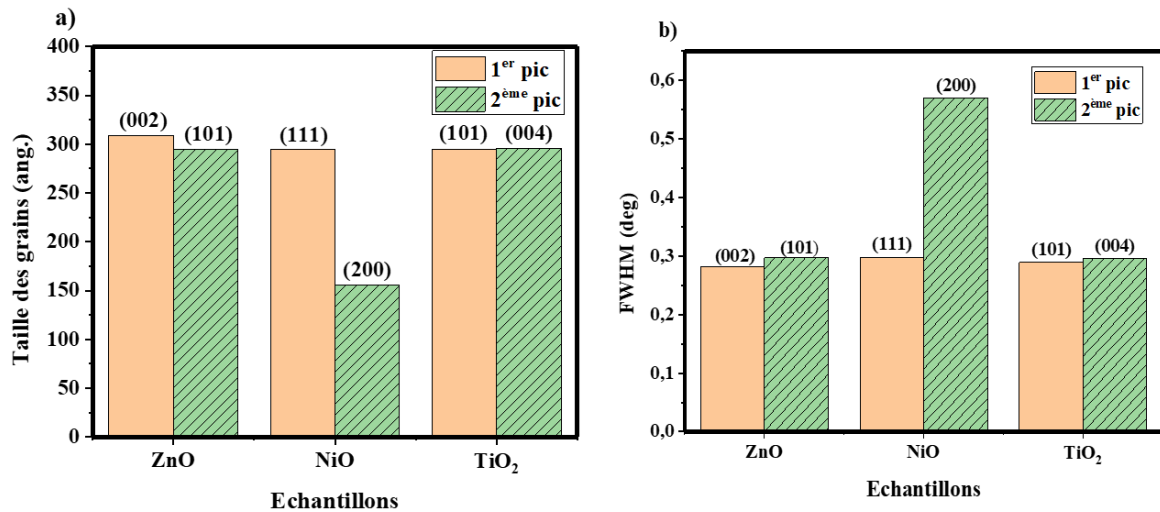


Figure IV-2: a) Taille des grains des différents films d'oxydes et b) FWHM des différents films d'oxydes.

IV.1.2- Analyse de la spectroscopie UV-Visible

La Figure IV-3 montre quelques propriétés optiques des différents oxydes élaborés. Les absorbances de ces oxydes sont indiquées dans la Figure IV-3a. L'absorbance de ces oxydes est d'environ 24 %, 26 % et 29 % autour de 400 nm, respectivement pour l'oxyde de titane, l'oxyde de zinc et l'oxyde de nickel. La Figure IV-3b représente la transmittance optique en fonction de la longueur d'onde dans la gamme de 300 nm à 1000 nm des trois oxydes. Les transmittances de ces oxydes dans le domaine du visible pour une longueur d'onde d'à-peu-près 700 nm sont d'environ 81% pour ZnO, 76% pour NiO, et 80% pour TiO₂. Ces résultats sont comparés à ceux de la littérature et consignés dans le Tableau IV-2.

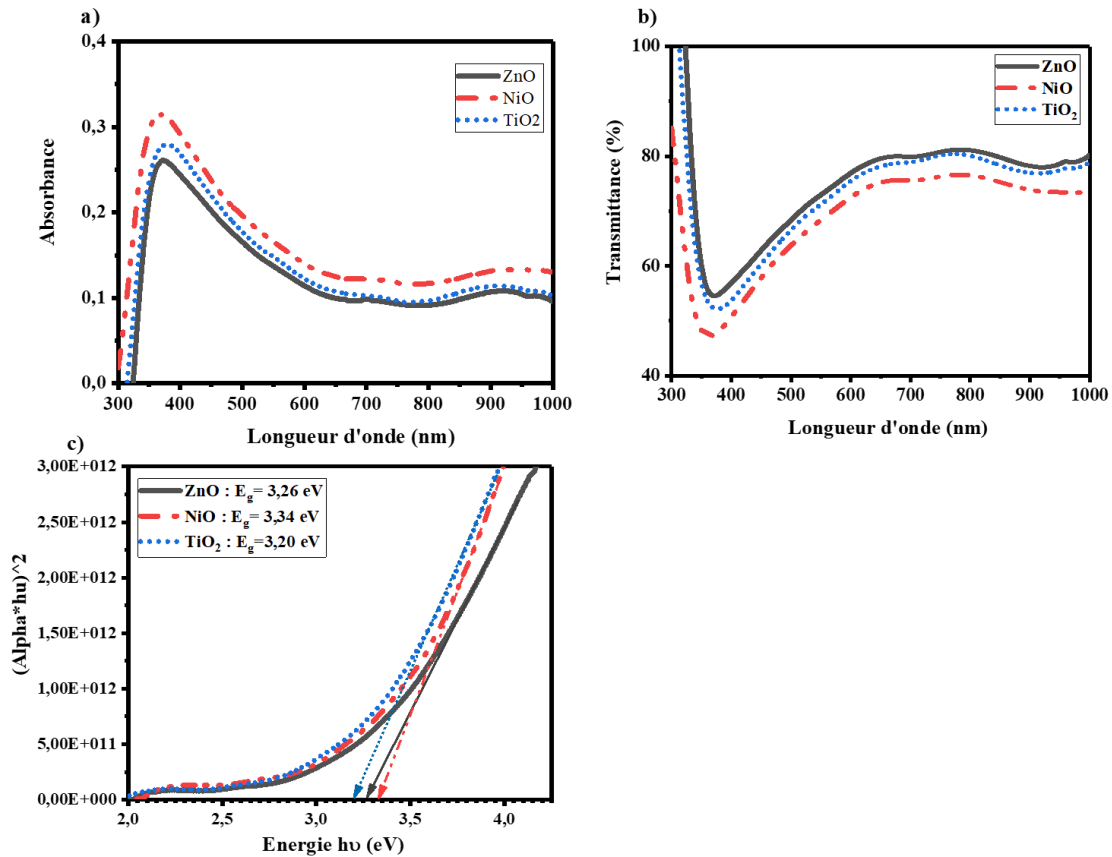


Figure IV-3: Propriétés optiques des différents oxydes : a) Spectre d'absorbance b) spectre de transmittance c) Bandes interdites

Les énergies des bandes interdites sont indiquées sur la Figure IV-3c. Ces énergies ont été déterminées en utilisant l'équation de Tauc (Equation III-8). La bande interdite des oxydes varie de 1,70 eV à 3,34 eV. Les résultats obtenus et comparés à ceux de la littérature sont résumés dans le Tableau IV-2.

Tableau IV-2: Transmittance et bande interdite des films d'oxydes.

Echantillon	Transmittances (%)		Bande interdite (eV)	
	Résultats expérimentaux	Résultats de la littérature	Résultats expérimentaux	Résultats de la littérature
ZnO	81	70 [2]	3,26	2,57 [2]
NiO	76	55 [3]	3,20	2,98 [3]
TiO ₂	80	75 [4]	3,34	3,50 [4]

La différence entre les résultats serait due aux conditions expérimentales tels que la procédure de fabrication, le volume de solution pulvérisée et le traitement par recuit. Cela affecte l'épaisseur et la cristallinité du film.

IV.1.3- Analyse de la microscopie électronique à balayage

Les images des surfaces des films produits ont été prises à l'aide d'un microscope électronique à balayage équipé d'un système de détection pour les analyses EDX. Les images de la morphologie de surface des films sont présentées dans la Figure IV-4.

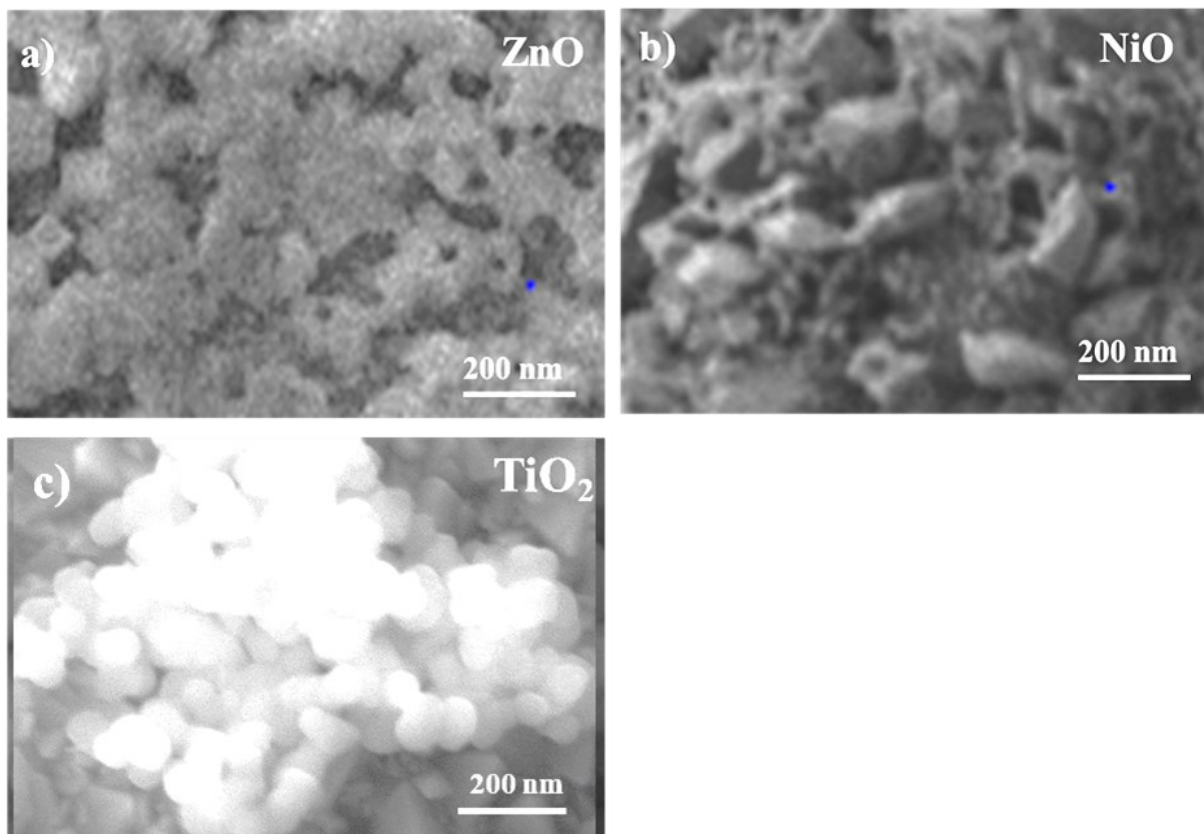


Figure IV-4: Morphologie de surface des couches minces d'oxyde : a) ZnO, b) NiO, et c) TiO₂

Les images révèlent le caractère cristallin des films préparés. On peut observer la présence de cristaux de ZnO (Figure IV-4a) dont la distribution est homogène. Ces cristaux présentent une bonne homogénéité par rapport au TiO₂ (Figure IV-4c). L'oxyde de nickel présente des défauts en surface. Il a une faible cristallinité qui concorde avec les résultats de la DRX (Figure IV-2). Parmi ces trois échantillons, l'oxyde de zinc est l'échantillon qui présente une meilleure image de la morphologie de surface.

La Figure IV-5 montre les images EDX des échantillons. Ces images fournissent les différents éléments qui constituent les films d'oxyde préparés. La Figure IV-5a montre la distribution pour la première image des atomes de zinc et d'oxygène. On constate une bonne stœchiométrie de ces éléments. La seconde image (celle du milieu) montre la distribution unique de l'atome de zinc et la troisième image, celle de l'atome d'oxygène. On enregistre une bonne distribution de ces atomes. Il en est de même pour les films de NiO en b) et TiO₂ en c). Pour tous les films, on remarque une bonne répartition de chaque atome. L'analyse EDX confirme l'excellente distribution des éléments constituant les différents oxydes élaborés.

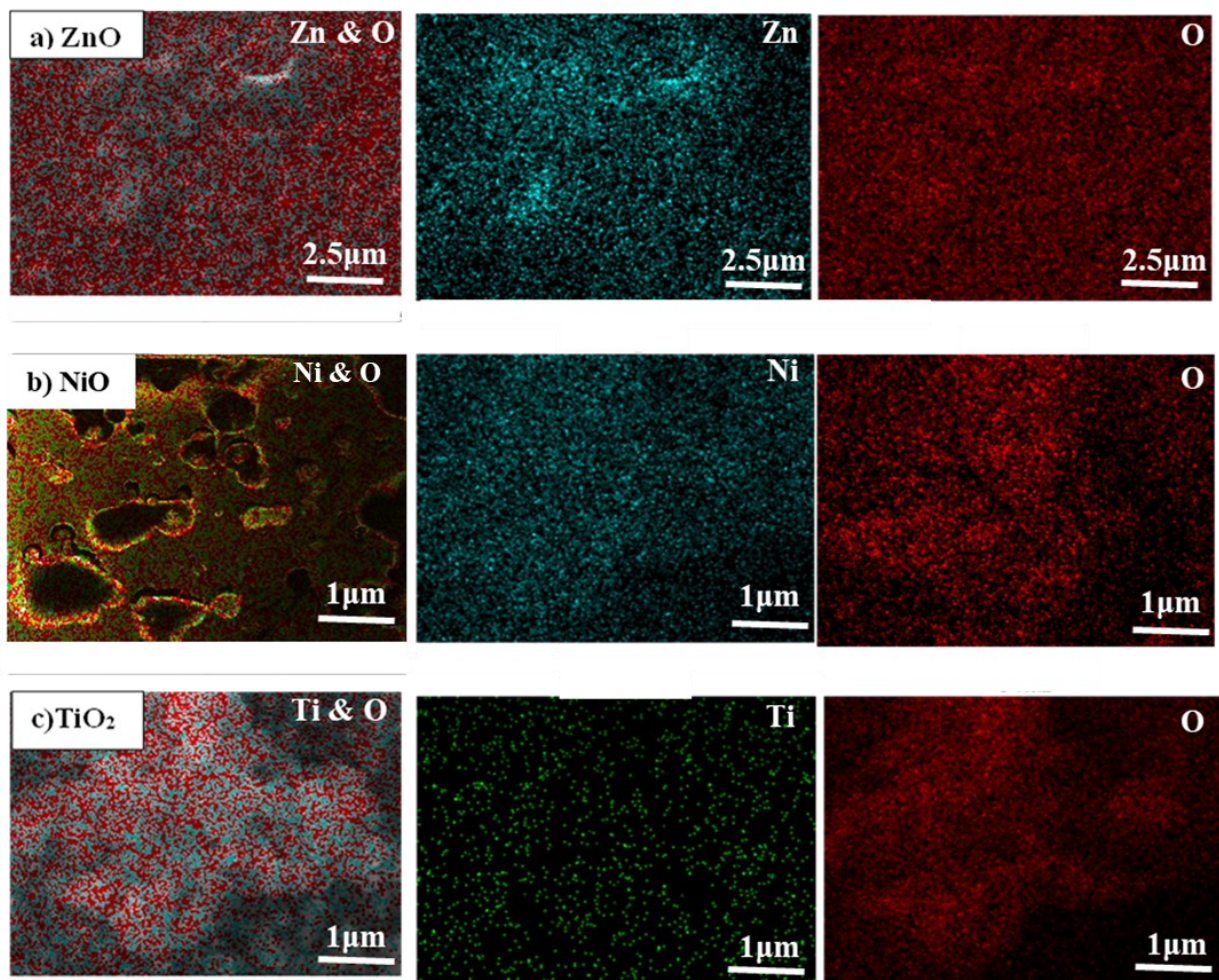


Figure IV-5: Cartographie MEB des oxydes : a) ZnO ; b) NiO ; et c) TiO₂

L'étude des trois oxydes montre qu'ils peuvent être tous utilisés dans une cellule solaire vu les différents résultats présentés. Cependant, les résultats de ZnO sont plus intéressants rapports à ceux des deux autres. C'est pourquoi la suite du travail sera beaucoup consacré à l'oxyde de zinc.

IV.2- Etude de l'influence de la concentration de TiO₂

IV.2.1- Analyse de la diffraction des rayons X

Les films de TiO₂ déposés par la technique de spray pyrolyse avec différentes concentrations ont été caractérisés pour voir l'effet de la concentration sur les propriétés structurales, optiques et morphologiques. Cette partie présente les résultats de la caractérisation de la diffraction des rayons X. La Figure IV-6 montre le spectre DRX des films élaborés. Deux pics sont identifiés autour de $2\theta = 26,50^\circ$ et autour de $2\theta = 38,80^\circ$ selon les plans cristallographiques (101) et (004) respectivement. Ces pics correspondent tous à la phase anatase tétragonale du TiO₂ (JCPDS n° 01-078- 2486). La direction (101) correspond à l'orientation préférentielle des grains. Les échantillons de 1,5 mL et 2,5 mL en Figure IV-6b et Figure IV-6d respectivement présentent les pics les plus intenses.

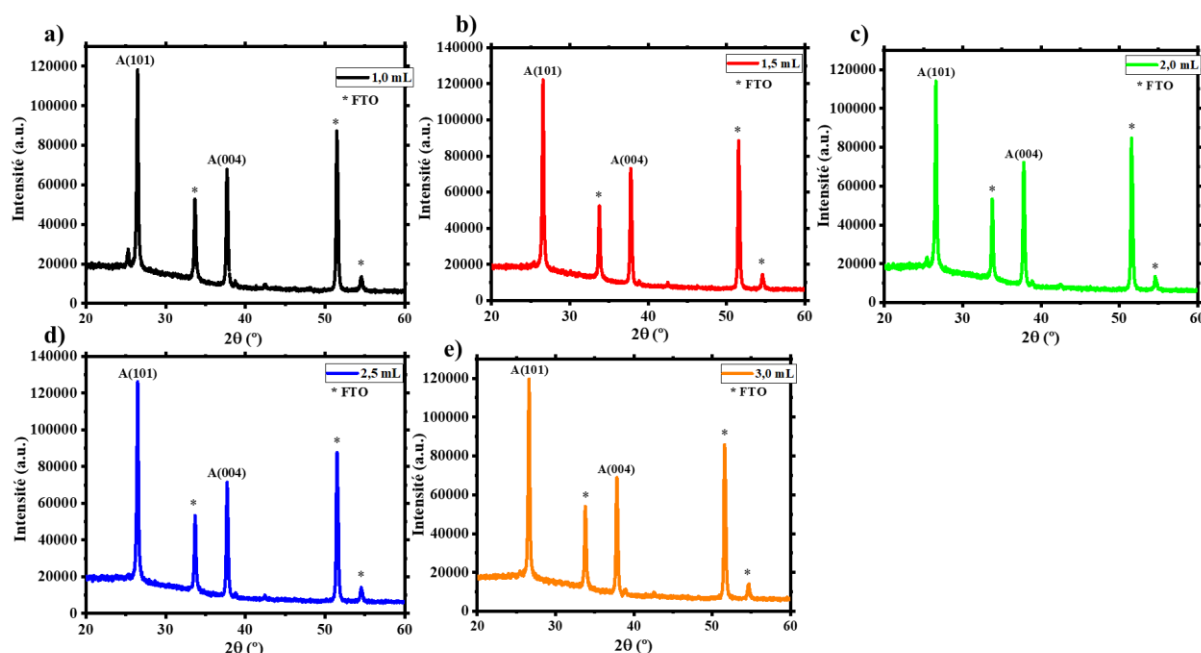


Figure IV-6: Diagrammes de diffraction des rayons X des couches de TiO₂ a) 1,0 mL, b) 1,5 mL c) 2,0 mL, d) 2,5 mL; e) 3,0 mL

Les résultats obtenus de la caractérisation structurale ont permis de déterminer certains paramètres des films produits. Ces paramètres (la taille des cristaux (D), la déformation du réseau (ϵ) et la densité de dislocation (δ)) ont été calculés et consignés dans le Tableau IV-3.

Tableau IV-3: Taille moyenne des cristallites (D), la densité de dislocation (δ) et la déformation du réseau (ϵ) des pics caractéristiques des différents échantillons de TiO₂.

Echantillons ID	2 θ (deg)	hkl	β (FWHM) (deg)	D (nm)	D Moyen (nm)	$\delta \times 10^4$ (nm ⁻²)	ϵ
1,0 mL	26,47	101	0,203	42,1	50,65	5,64	0,216
	38,77	004	0,15	59,2		2,85	0,107
1,5 mL	26,56	101	0,199	42,8	48,15	5,46	0,211
	38,78	004	0,16	53,5		3,49	0,114
2,0 mL	26,57	101	0,199	42,9	40,85	5,43	0,211
	37,76	004	0,226	38,8		6,64	0,165
2,5 mL	26,48	101	0,202	42,2	40,15	5,62	0,215
	37,69	004	0,23	38,1		6,89	0,168
3,0 mL	26,60	101	0,196	43,5	45,70	5,28	0,207
	38,83	004	0,18	47,9		4,36	0,128

Le Tableau IV-3 montre que tous les films produits ont une bonne taille des grains qui varie entre 40,15 nm et 50,65 nm en moyenne. Cette taille des grains diminue lorsque la quantité du soluté augmente jusqu'à 2,5 mL. Cela pourrait s'expliquer par le fait que les grains étant assez denses, n'ont pas d'espace pour se développer et avoir une grande taille. La taille des grains de 45,70 nm de l'échantillon à 3,0 mL peut être due à une faible densité des grains de la partie de l'échantillon qui a reçu les rayons X. Pour ce qui est de la densité de déformation, on constate qu'il n'y a pas un écart important de celle-ci pour tous les échantillons. Cependant, en dehors des échantillons à 2,0 mL et 2,5 mL, cette densité est plus importante dans le plan cristallographique (101). Les calculs de la déformation du réseau montrent que le réseau cristallin de tous les échantillons est plus déformé dans le plan cristallographique (101). De manière générale, tous les échantillons sont dans le même ordre de déformation. Cependant, l'échantillon à 3 mL présente le moins de déformation du réseau.

IV.2.2- Analyse de la spectroscopie UV-Visible

La Figure IV-7 montre les propriétés optiques des films de TiO₂ élaborés par la technique de spray pyrolyse avec les différents volumes du précurseur. L'absorbance et la transmittance de ces échantillons ont été mesurées. Les données de l'absorbance ont servi à déterminer la bande interdite des films en utilisant la relation de Tauc. On observe sur la Figure IV-7a une faible

absorbance des échantillons dans le visible. Cette absorbance augmente lorsque le volume augmente. Son maximum est autour de 400 nm et diminue avec l'augmentation de la longueur d'onde. Dans la Figure IV-7b, on peut apercevoir la transmittance des échantillons qui diminue lorsque la concentration augmente. Elle est maximale entre 600 nm et 800 nm. La Figure IV-7c indique les bandes interdites des films élaborés. La construction de la fonction $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie a permis de déterminer par extrapolation les bandes interdites. Ces bandes interdites varient entre 3,30 eV et 3,50 eV. Elles diminuent lorsque la concentration de la solution augmente.

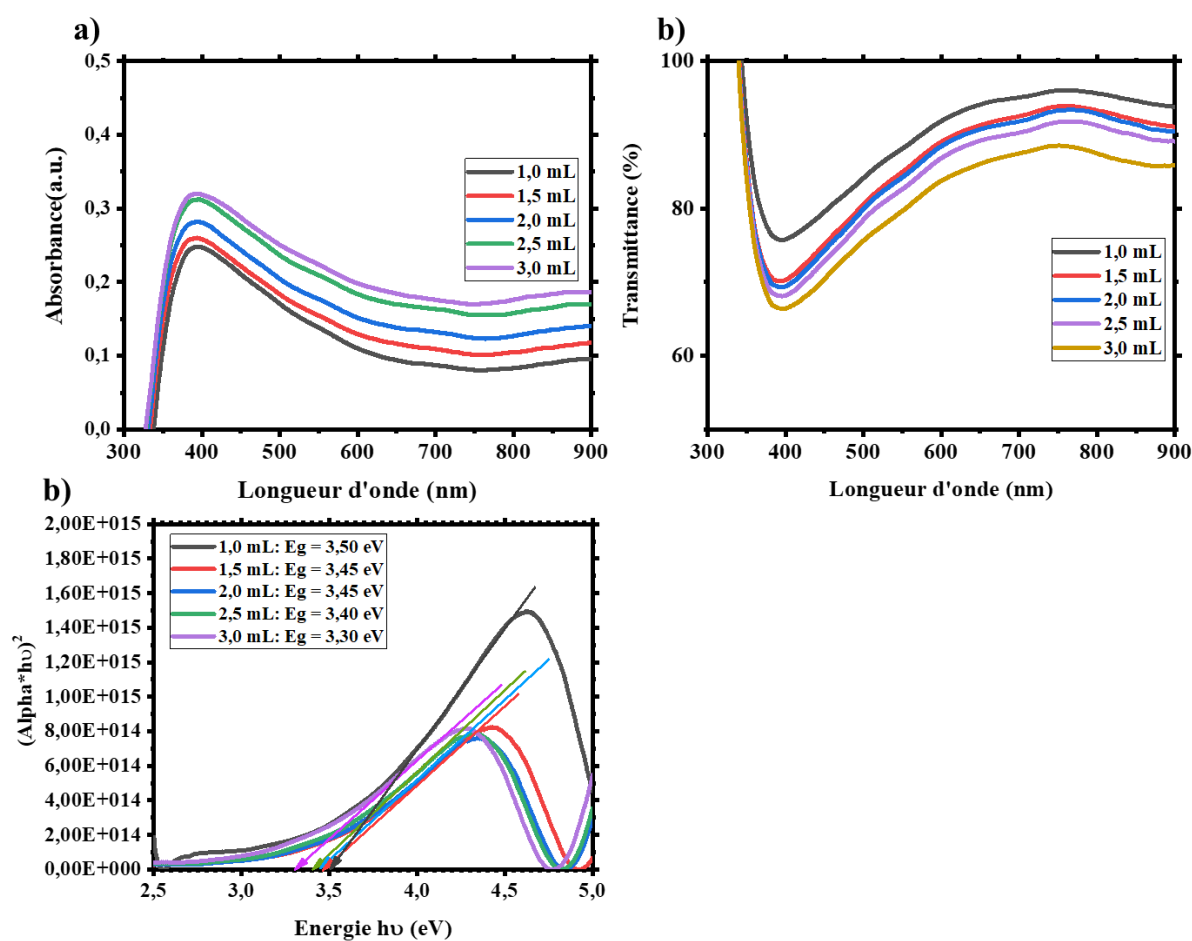


Figure IV-7: Propriétés optiques des films de TiO₂ : a) Spectre d'absorbance, a) Spectre de transmittance, c) Bandes interdites.

IV.2.3- Analyse de la microscopie électronique à balayage

Les images de la morphologie de surface des échantillons ont été prises par la microscopie électronique à balayage. Ces images sont indiquées par la Figure IV-8. On note la présence des films de TiO₂ à la surface du substrat de verre FTO. La densité des films déposés augmente

lorsque la concentration de la solution augmente. On peut voir une bonne couverture des films de TiO_2 en Figure IV-7d et Figure IV-7e. Ces échantillons présentent plus de matériaux à la surface du substrat. Pour tous les échantillons, les surfaces paraissent rugueuses.

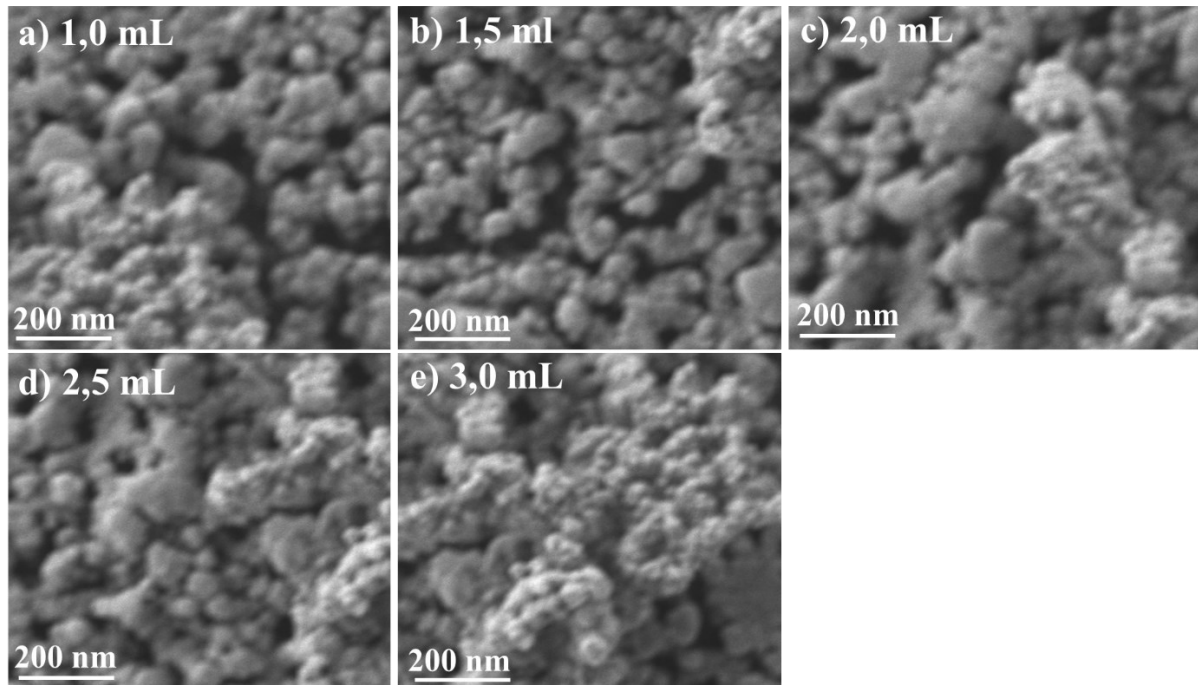


Figure IV-8: Image MEB des échantillons de TiO_2 a) 1,0 mL, b) 1,5 mL c) 2,0 mL, d) 2,5 mL; e) 3,0 mL

IV.3- Etude de l'influence du nombre de couches de ZnO

IV.3.1- Analyse de la diffraction des rayons X

Pour l'étude de l'influence du nombre de couche sur les différentes propriétés, quatre échantillons ont été élaborés dont un échantillon d'une couche (ZnO-1), un échantillon de deux couches (ZnO-2), un échantillon de trois couches (ZnO-3) et un échantillon de quatre couches (ZnO-4). Le diagramme DRX obtenu pour les différentes couches de ZnO est illustré dans la Figure IV-9. Tous les échantillons de ZnO présentent deux pics principaux situés autour de $2\theta = 33,66^\circ$ et $2\theta = 37,69^\circ$ correspondant respectivement aux plans (002) et (101) de la structure hexagonale wurtzite du ZnO (JCPDS Card N° 00-036-1451). On peut déduire du diagramme DRX que les films obtenus sont polycristallins. Cette cristallinité augmente avec le nombre de couches. Ces pics identifiés correspondent à ceux trouvés dans la littérature [5,6].

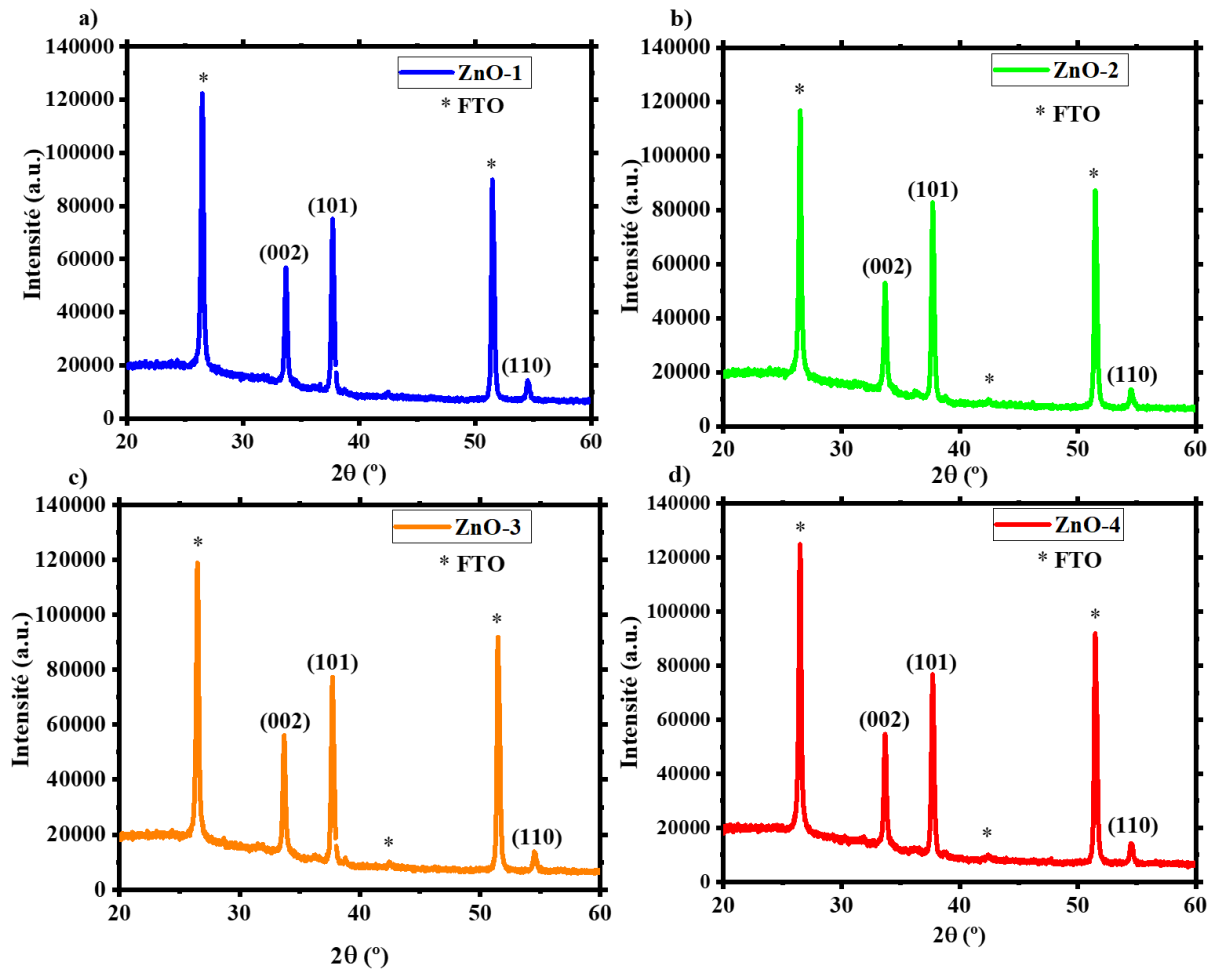


Figure IV-9: Diagrammes de diffraction des rayons X des couches de ZnO a) 1 couche, b) 2 couches, c) 3 couches, d) 4 couches

Les paramètres tels que la taille des grains, la déformation du réseau (ϵ) et la densité de dislocation ont été calculées et résumées dans le Tableau IV-4. Ce Tableau montre que le nombre de couches n'a pas d'effet important sur la taille des grains, la densité de dislocation et la déformation du réseau. Cependant, les échantillons ont une bonne taille de grain d'environ 37 nm, qui augmente avec le nombre de couches. Leur densité de dislocation et leur déformation du réseau sont faibles. Il y a donc moins de dislocations et moins de déformation dans les échantillons.

Tableau IV-4: Taille moyenne des cristallites (D), densité de dislocation (δ), déformation du réseau (ϵ) des pics caractéristiques de différents échantillons.

Echantillons ID	2 θ (deg)	hkl	β (FWHM) (deg)	D (nm)	D Moyen (nm)	$\delta \times 10^{-4}$ (nm ⁻²)	ϵ
1 couche	33,684	002	0,204	38,928	36,361	6,599	0,168
	37,696	101	0,235	33,793		8,757	0,172
2 couches	33,681	002	0,204	38,928	37,112	6,599	0,168
	37,693	101	0,225	35,295		8,027	0,165
3 couches	33,662	002	0,200	39,706	37,423	6,343	0,165
	37,690	101	0,226	35,139		8,099	0,166
4 couches	33,662	002	0,194	40,935	37,732	5,968	0,160
	37,692	101	0,230	34,528		8,388	0,168

La taille des grains ainsi que la largeur à mi-hauteur (FWHM) des pics obtenus directement par les résultats de la DRX ont été utilisées pour construire les diagrammes de la Figure IV-10. Au regard des Figures IV-10a et Figures IV-10b, on constate que plus la largeur à mi-hauteur est faible, plus la taille des grains est importante. Cette taille de grain est meilleure dans le plan (002) que dans le plan (101). La cristallinité des films augmente avec le nombre de couches.

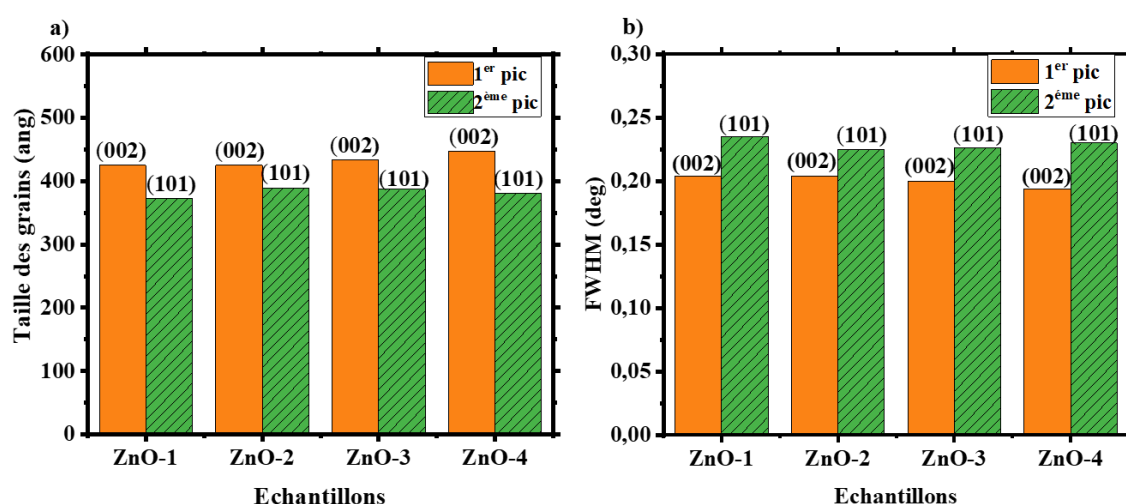


Figure IV-10: a) Tracé de la taille des grains en fonction des différentes couches et b) Tracé du FWHM en fonction des différentes couches.

IV.3.2- Analyse de la spectroscopie UV-Visible

Les films élaborés avec différentes couches ont subi la caractérisation UV-Visible. La Figure IV-11 montre les propriétés optiques des différentes couches de ZnO. La Figure IV-11a montre l'absorbance des différentes couches. On remarque que l'absorbance augmente avec le nombre de couches et diminue pour des longueurs d'onde supérieures à-peu-près à 360 nm. Les transmittances de ces échantillons dans la région du visible sont observées à la Figure IV-11b. Elle diminue avec le nombre de couches et augmente pour des longueurs d'onde supérieures environ à 360 nm. Quant à la Figure IV-11c, elle montre les valeurs des bandes interdites de ces différentes couches. Ces différentes valeurs diminuent de 3,29 eV à 3,25 eV lorsque le nombre de couches augmente. La transmittance à 600 nm des différentes couches et les bandes interdites sont résumées dans le Tableau IV-5.

Tableau IV-5: Transmittances et bandes interdites des films de ZnO des différentes couches

Echantillons	Transmittances (%)	Bandes interdites (eV)
ZnO-1	92	3,29
ZnO-2	85	3,27
ZnO-3	78	3,26
ZnO-4	70	3,25

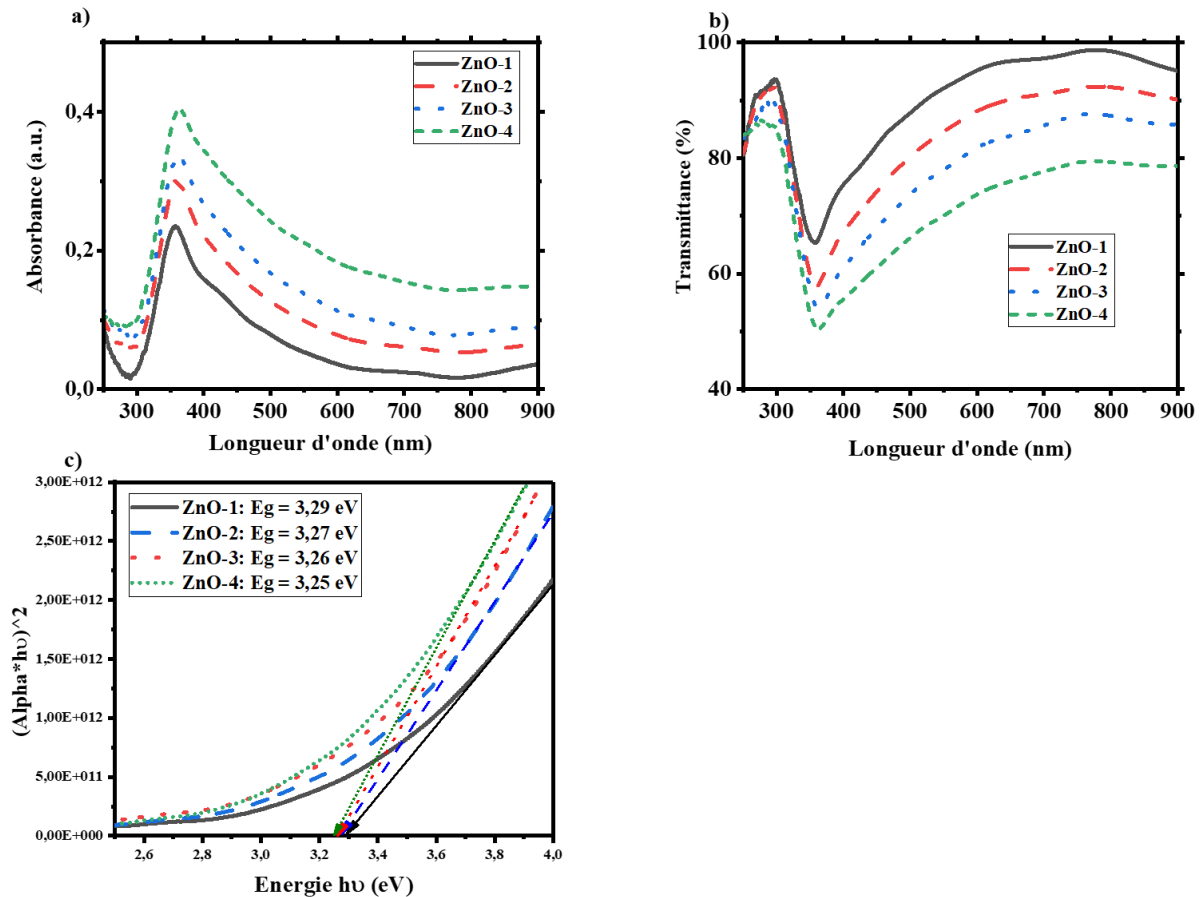


Figure IV-11: Propriétés optiques des couches de ZnO a) Spectre d'absorbance b) Spectre de transmittance et c) bandes interdites

IV.3.3- Analyse de la microscopie électronique à balayage

Les images MEB des échantillons dont le dépôt a été réalisé par la technique de spin coating avec les différentes couches sont représentées à la Figure IV-12. Ces images morphologiques de surface montrent une bonne couverture du matériau sur le substrat. Les surfaces sont lisses et le nombre de grains augmente avec le nombre de couches. De plus, les échantillons ZnO-1 et ZnO-2 présentent des défauts de surface contrairement aux échantillons ZnO-3 et ZnO-4. Pour les échantillons ZnO-3 et ZnO-4, on note une bonne densité des grains. L'échantillon ZnO-4 présente plus de grains. Cet échantillon pourra très bien assurer le transport des électrons dans la cellule solaire.

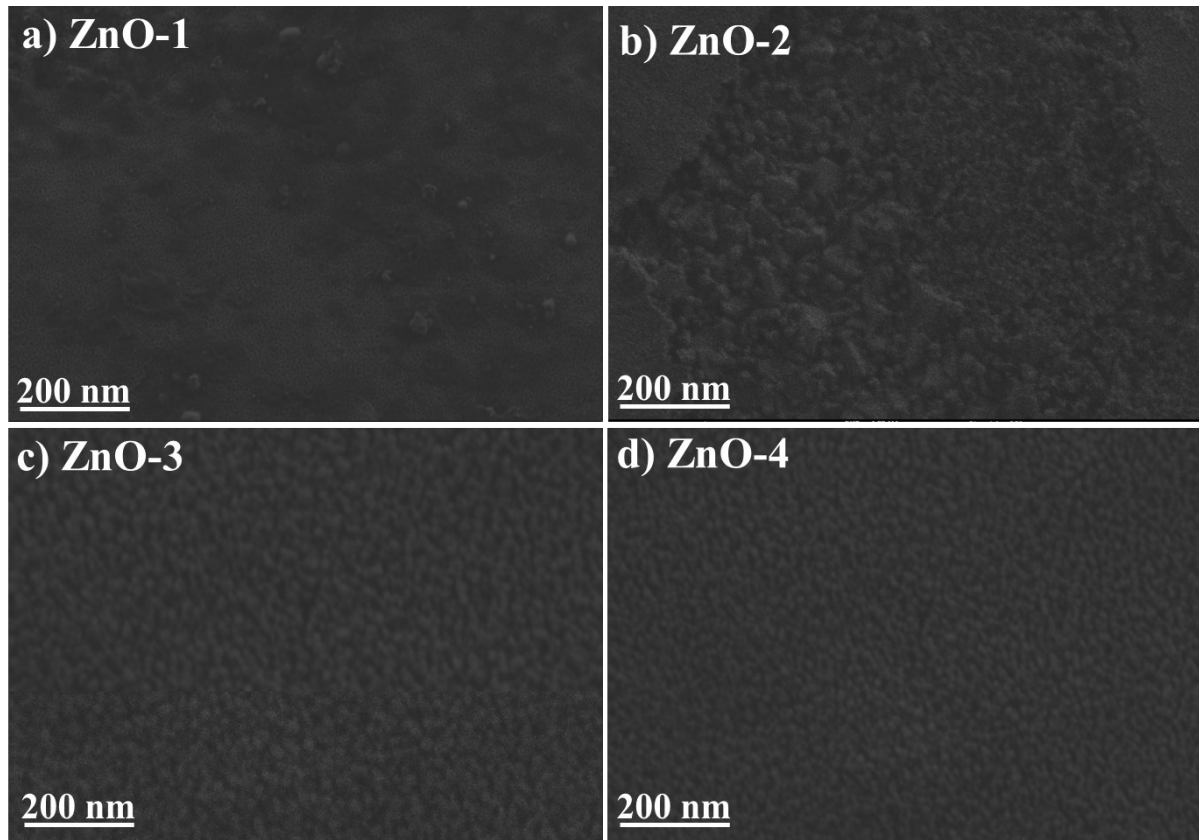


Figure IV-12: Images MEB des échantillons a) ZnO-1 ; b) ZnO-2 ; c) ZnO-3 ; d) ZnO-4

IV.4- Etude de l'influence de la concentration de ZnO

IV.4.1- Analyse de la diffraction des rayons X

Les films déposés par la méthode de spin coating avec différentes concentrations (0,1 M ; 0,3 M ; 0,5 M et 0,7 M) ont été caractérisés par la diffraction des rayons X. La Figure IV-13 montre le spectre obtenu de la diffraction des rayons X. Tous les échantillons de ZnO présentent deux pics principaux situés autour de $2\theta = 33,66^\circ$ et $2\theta = 37,69^\circ$ correspondant respectivement aux plans (002) et (101) de la structure hexagonale wurtzite du ZnO (JCPDS Card N° 00-036-1451). On déduit du diagramme DRX que les films obtenus sont polycristallins. De plus, les figures montrent une similarité des résultats. Cependant, le spectre de l'échantillon de 0,1 M en Figure IV-13a a des pics dont les intensités sont légèrement supérieures à celles des autres échantillons.

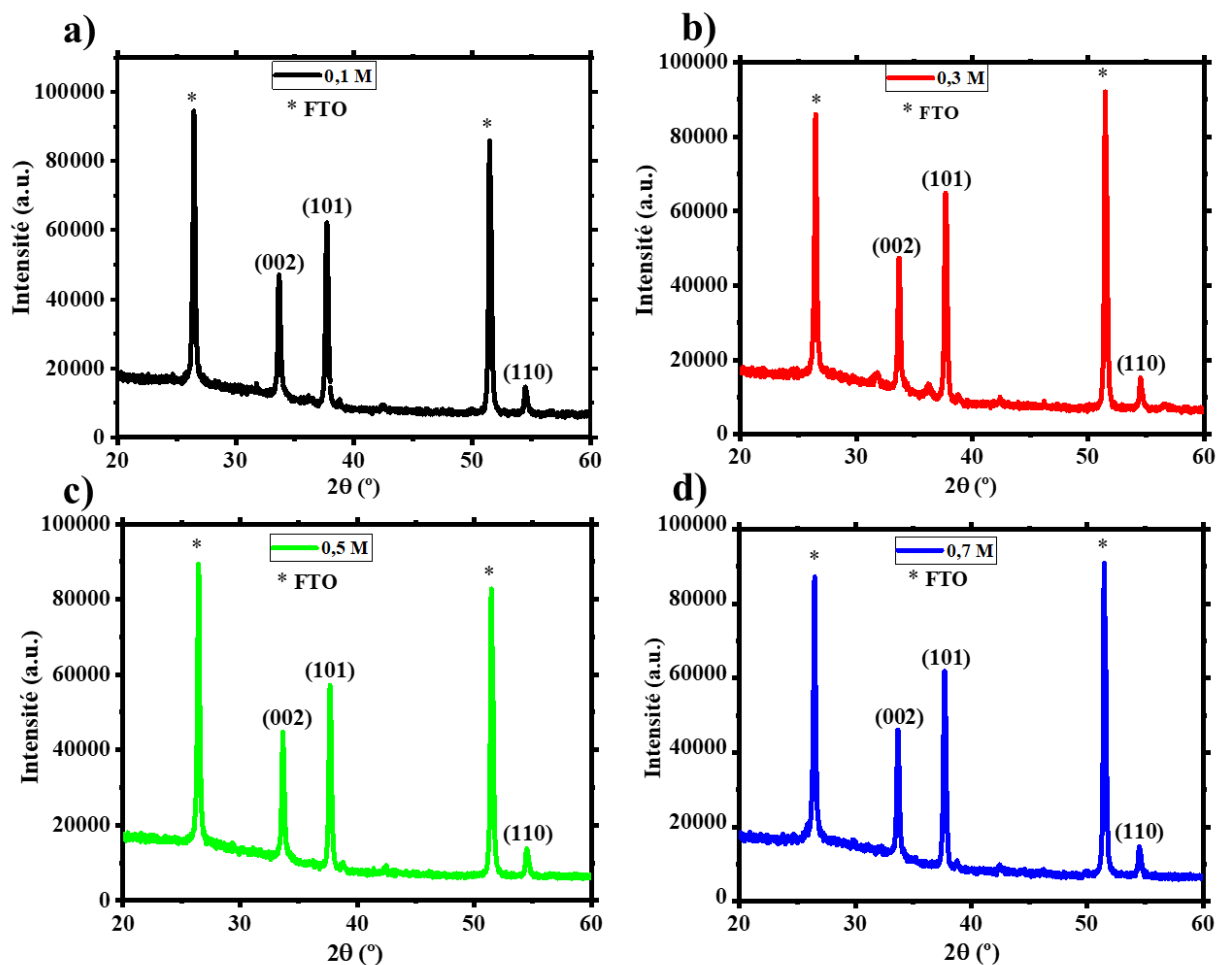


Figure IV-13: Diagrammes de diffraction des rayons X des couches de ZnO : a) 0,1 M, b) 0,3 M, c) 0,5 M, d) 0,7 M

Les résultats de la DRX ont permis de déterminer la taille des grains, la déformation du réseau (ϵ) et la densité de dislocation (δ). Ces résultats sont résumés dans le Tableau IV-6. Ils montrent que la concentration n'a pas d'effet important sur la taille des grains, la densité de dislocation et la déformation du réseau. Cependant, les échantillons ont une bonne taille de grain d'environ 42 nm, qui augmente légèrement avec la concentration. La faible valeur de la taille des grains de l'échantillon à 0,3 M serait due à une mauvaise distribution des particules sur le substrat. La zone recevant les rayons X présente une faible densité du matériau. La densité de dislocation et la déformation du réseau des échantillons sont faibles. Il y a donc moins de défauts dans le réseau des différents échantillons.

Tableau IV-6: Taille moyenne des cristallites (D), densité de dislocation (δ) et déformation du réseau (ϵ) des pics caractéristiques des différents échantillons.

Echantillons ID	2θ (deg)	hkl	β (FWHM) (deg)	D (nm)	D Moyen (nm)	$\delta \times 10^{-4}$ (nm ⁻²)	ϵ
0,1 M	33,65	002	0,191	45,4	42,05	4,85	0,158
	37,68	101	0,226	38,7		6,67	0,166
0,3 M	33,67	002	0,194	44,6	41,60	5,03	0,160
	37,67	101	0,227	38,6		6,71	0,166
0,5 M	33,64	002	0,183	47,3	43,25	4,47	0,151
	37,66	101	0,223	39,2		6,51	0,163
0,7 M	33,61	002	0,180	47,6	43,85	4,41	0,149
	37,62	101	0,220	40,1		6,22	0,161

IV.4.2- Analyse de la spectroscopie UV-Visible

Les quatre échantillons de différentes concentrations (0,1 M, 0,3 M, 0,5 M et 0,7 M) élaborés ont subi des caractérisations optiques. La Figure IV-14 montre quelques propriétés optiques de ces films. La Figure IV-14a indique l'absorbance des films. Cette absorbance diminue avec la longueur d'onde de 400 nm à 800 nm et augmente avec la concentration. L'augmentation de l'absorbance est due à une densité accrue des particules dans l'échantillon. Chaque particule absorbe une partie du rayonnement. Donc, plus les particules sont nombreuses, elles absorbent d'avantage une plus grande partie du rayonnement. Cela est opposé à la transmittance qui diminue avec la concentration (Figure IV-14b). La transmittance des films élaborés varie entre 70 % et 80 % autour de 650 nm. L'équation de Tauc a permis de déterminer par extrapolation l'énergie des bandes interdites. Les résultats de ces énergies sont illustrés par la Figure IV-14c. Les énergies des bandes interdites varient de 3,15 eV à 3,34 eV et diminuent lorsque la concentration augmente. On conclut alors que plus la concentration augmente, plus l'échantillon absorbe et plus l'énergie de la bande interdite diminue.

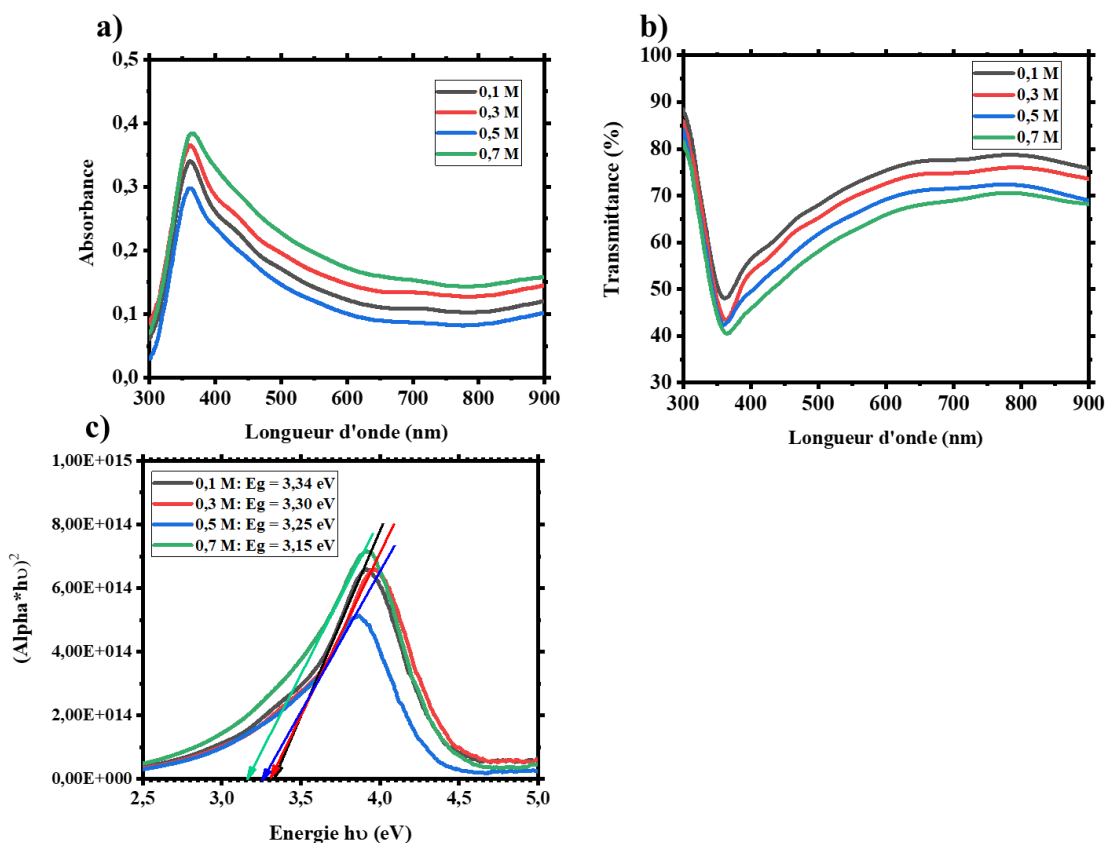


Figure IV-14: Propriétés optiques des films de ZnO : a) Spectre d'absorbance, a) Spectre de transmittance, c) Bandes interdites.

IV.4.3- Analyse de la microscopie électronique à balayage

Les images MEB des échantillons de ZnO de concentrations différentes ont été prises et représentées par la Figure IV-15. On constate que les grains augmentent avec la concentration. Ainsi, l'échantillon de 0,7 M présente plus de grains par rapport aux autres. Les images morphologiques de surface de ces couches minces montrent une uniformité de couverture du matériau sur le substrat et présente des surfaces toutes lisses. Les résultats indiquent que le nombre de grains augmentent avec la concentration. On note une bonne densité des grains de l'échantillons de concentration 0,7 M. Cet échantillon présente plus de grains.

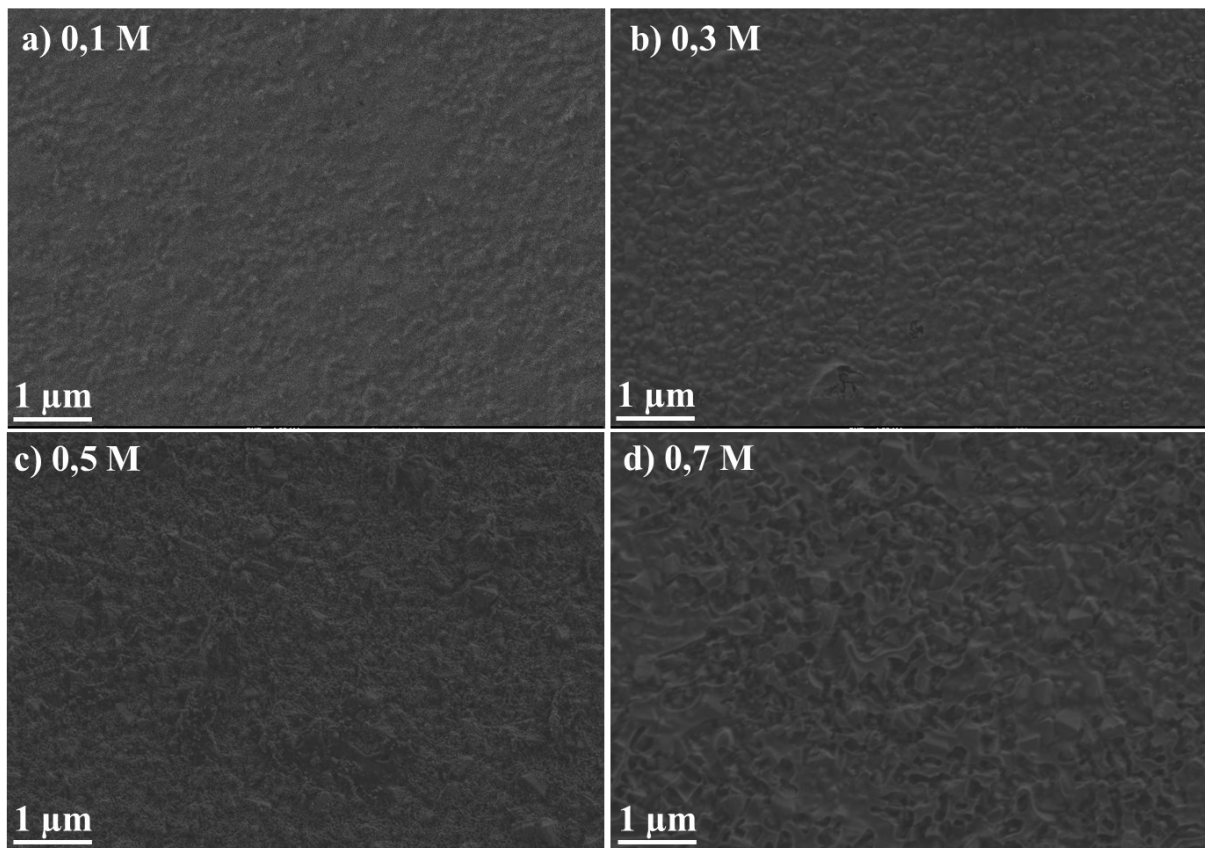


Figure IV-15: Image MEB des échantillons de ZnO: a) 0,1 M; b) 0,3 M; c) 0,5 M ; d) 0,7 M

IV.5- Etude du dopage de ZnO par l'alumine

IV.5.1- Analyse de la diffraction des rayons X

Dans cette section, l'effet de dopage de ZnO par l'alumine (Al_2O_3) est étudié. Les résultats du diagramme DRX sont représentés dans la Figure IV-16 avec les variations des concentrations de dopage de l'alumine. Tous les échantillons présentent deux pics principaux dont les premiers sont situés entre $2\theta = 33^\circ$ et $2\theta = 34^\circ$ et le second entre $2\theta = 37^\circ$ et $2\theta = 38^\circ$ (Figure IV-16a). Ces pics correspondent respectivement aux plans (002) et (101) de la structure hexagonale wurtzite de ZnO [7]. Aussi, l'intensité des pics diminue avec l'augmentation du dopage. On constate également que la taille moyenne des grains diminue lorsque la concentration du dopant augmente (Figure IV-16b). Cela s'explique par le fait que l'alumine a des grains de petite taille par rapport à l'oxyde de zinc. Ainsi, la taille moyenne du mélange ZnO-Alumine va diminuer lorsque la quantité d'alumine augmente dans l'oxyde de zinc.

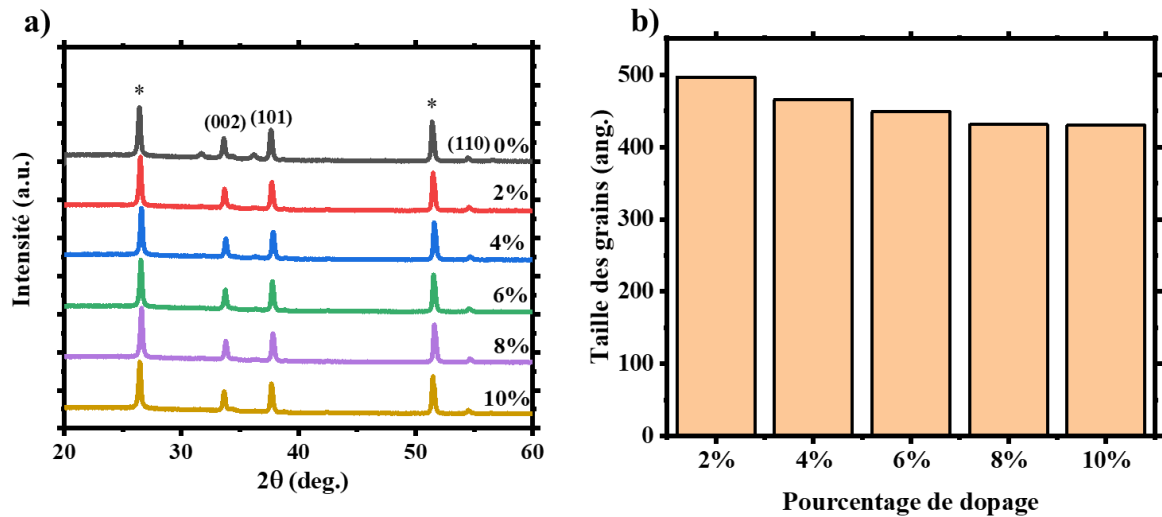


Figure IV-16: a) Diagramme de diffraction des rayons X de ZnO pur et ZnO dopés par l'alumine ; b) Tailles des grains

IV.5.2- Analyse de la spectroscopie UV-Visible

La caractérisation UV-Visible des échantillons de ZnO dopé de 0% à 10% par l'alumine a été effectuée. Les résultats des transmittances et des énergies des bandes interdites sont indiqués dans la Figure IV-17. La Figure IV-17a affiche la transmittance des différents échantillons. On observe une augmentation de ladite transmittance avec l'augmentation du pourcentage de dopage. L'échantillon dopé 10% présente alors la meilleure transmittance. Autour de 600 nm, la transmittance des échantillons varie entre 75% et 90%. Le dopage a donc un effet important sur la transmittance des échantillons. Il permet de l'améliorer.

Les énergies des bandes interdites ont été déterminées et sont présentées sur la Figure IV-17b. Ces énergies varient de 3,20 eV à 3,41 eV. La plus petite valeur des énergies des bandes interdites (3,20 eV) est celle de l'échantillon non dopé et la plus grande valeur correspond à celle de l'échantillon dopé à 10%. Par conséquent, on en déduit que le gap croît avec l'augmentation du pourcentage de dopage.

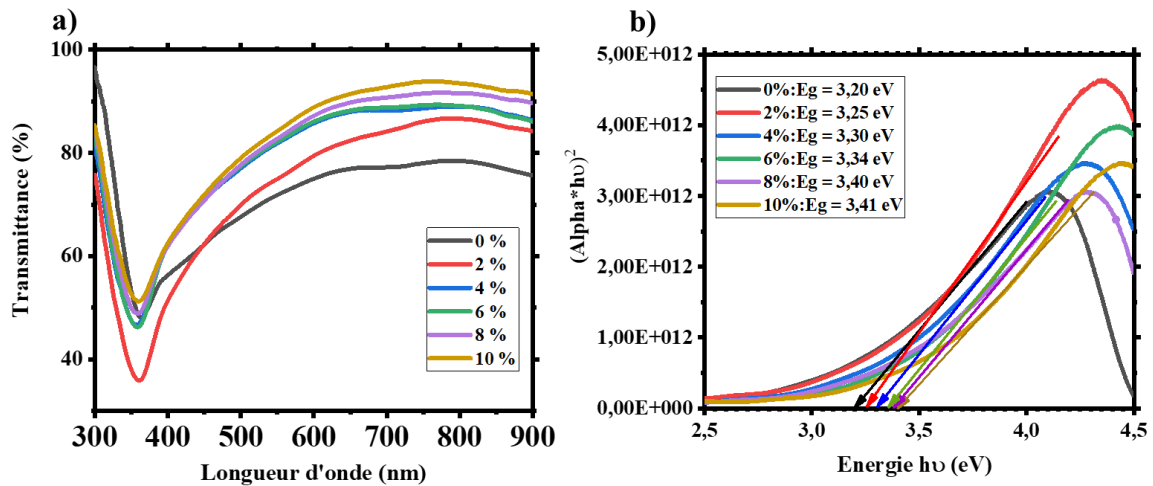


Figure IV-17: Propriétés optiques des films de ZnO dopés par l'alumine : a) Spectre de transmittance ; b) bandes interdites

IV.5.3- Analyse de la microscopie électronique à balayage

Les images MEB des échantillons de ZnO pur et ZnO dopé par l'alumine ont été prises. Ces images sont montrées par la Figure IV-18. La Figure IV-18a illustre l'image de la surface de ZnO pur. C'est l'échantillon témoin non dopé. Sur le substrat FTO, il n'y a que du ZnO. La différence entre cet échantillon et les autres échantillons est perceptible. Cette différence montre bien la présence de l'alumine dans le ZnO. Plus le pourcentage de dopage augmente, plus la présence de l'alumine est perceptible. De plus, on constate une bonne distribution au point où la couche de ZnO n'est pas visible. L'alumine a bien couvert toute la surface du substrat sur lequel est déposé l'oxyde de zinc. Ces échantillons présentent une surface moins lisse que celle de l'oxyde de zinc.

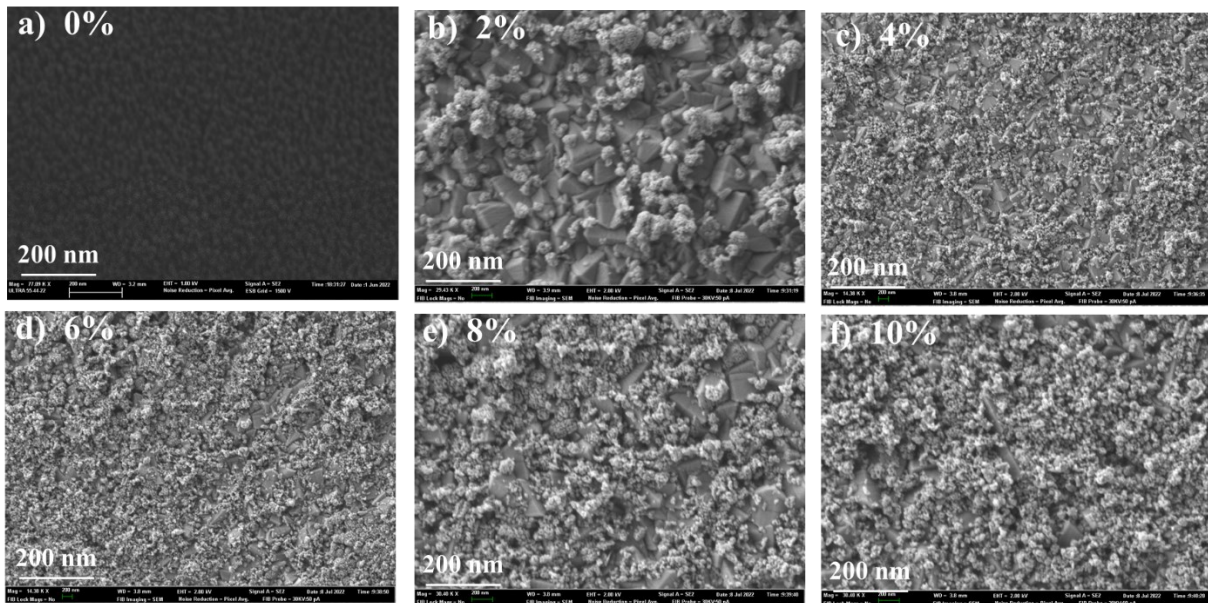


Figure IV-18: Images MEB des films de ZnO dopés par l'alumine avec différents pourcentages

IV.6- Etude de l'hétérojonction ZnO/MAPbBr₂I

IV.6.1- Analyse de la diffraction des rayons X

Le dépôt de la pérovskite sur l'oxyde de zinc à quatre (4) couches (ZnO-4) a été réalisé et caractérisé par la diffraction des rayons X. La Figure IV-19 indique les résultats de cette caractérisation. L'échantillon ZnO-4 sans la pérovskite est l'échantillon témoin. Cet échantillon a deux principaux pics localisés à $2\theta = 33,66^\circ$ et $2\theta = 37,69^\circ$ correspondant au plan (002) et (101) respectivement de la structure hexagonale wurzite de ZnO [8]. Le film de ZnO sur lequel est déposée la pérovskite est donc polycristallin. Les principaux pics de cet échantillon apparaissent parmi les pics de l'hétérojonction. Ce qui montre effectivement que l'hétérojonction est composée des deux matériaux (ZnO et pérovskite). Pour l'échantillon de l'hétérojonction, ils apparaissent également deux principaux pics dans la même direction localisés à $2\theta = 14,71^\circ$ et $2\theta = 29,83^\circ$ qui correspondent aux plans (100) et (200) respectivement. Ces pics identifiés sont en accord avec ceux trouvés dans la littérature [9].

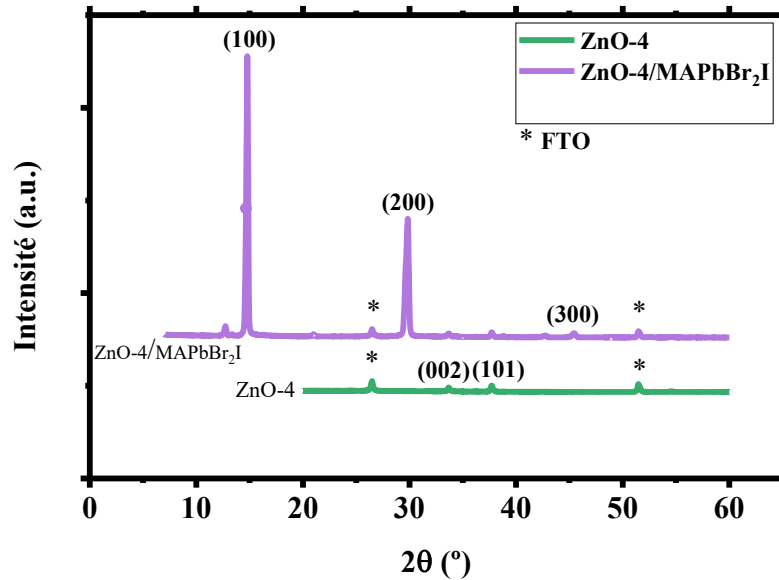


Figure IV-19: Diagramme DRX de ZnO-4 et de l'hétérojonction ZnO-4/MAPbBr₂I

Quelques paramètres ont été calculés et résumés dans le Tableau IV-7. La densité de dislocation des films (δ), la déformation du réseau (ϵ) ont été déterminées afin d'avoir une idée sur les défauts du réseau. La taille (D) des cristallites est celle donnée par la diffraction des rayons X.

Tableau IV-7: Taille des cristallites (D), densité de dislocation (δ) et déformation du réseau (ϵ) des pics caractéristiques des différents échantillons.

Echantillons ID	2 θ (deg)	hkl	β (FWHM) (deg)	D (nm)	D Moyen (nm)	$\delta \times 10^{-4}$ (nm ⁻²)	ϵ
ZnO-4	33,662	002	0,194	40,935	37,732	5,968	0,160
	37,692	101	0,230	34,528		8,388	0,168
ZnO-4/MAPbBr ₂ I	14,792	100	0,212	37,459	38,783	7,127	0,408
	29,826	200	0,198	40,107		6,217	0,186

Le Tableau IV-7 indique des différences et des similarités entre les deux échantillons. La similarité est au niveau de la taille des grains qui est de l'ordre de 38 nm. Les deux échantillons possèdent des grains de bonne taille. La taille des grains de l'hétérojonction est meilleure dans

le plan (200) par rapport au plan (100). Pour la couche de ZnO, cette taille des grains est meilleure dans le plan (002). En ce qui concerne la densité de dislocation des films (δ) et la déformation du réseau (ϵ), l'hétérojonction présente plus de défauts dans le réseau. En outre, le plan cristallographique (200) de l'hétérojonction présente moins de défaut par rapport au plans (100). Pour l'oxyde de zinc, le plan cristallographique (002) est celui qui a moins de défaut.

IV.6.2- Analyse de la spectroscopie UV-Visible

Quelques propriétés telles que l'absorbance, la transmittance et la bande interdite des échantillons ont été déterminées. Ces différentes propriétés sont illustrées sur la Figure IV-20. La Figure IV-20a montre l'absorbance des échantillons. L'absorbance des deux échantillons est incomparable. Ce qui justifie la présence d'une couche absorbante dans l'échantillon de l'hétérojonction. Cette absorbance est maximale entre 350 nm et 650 nm. La similarité de l'allure des deux courbes est un indicateur de la présence de l'oxyde de zinc dans l'échantillon de l'hétérojonction. La faible absorbance de l'échantillon ZnO pur montre qu'il n'est pas une couche absorbante mais plutôt une couche transparente d'où sa transmittance élevée.

La Figure IV-20b montre la transmittance des échantillons. La transmittance de l'oxyde de zinc varie entre 75% et 80% pour des longueurs d'onde comprises entre 500 nm et 700 nm. Celle de l'hétérojonction est beaucoup faible. Elle absorbe beaucoup et transmet peu. Cela est en accord avec les résultats de l'absorbance. Les Figures IV-20c et IV-20d indiquent les bandes interdites des échantillons. La bande interdite de l'oxyde de zinc est de 3,25 eV et celle de l'hétérojonction, de 1,90 eV.

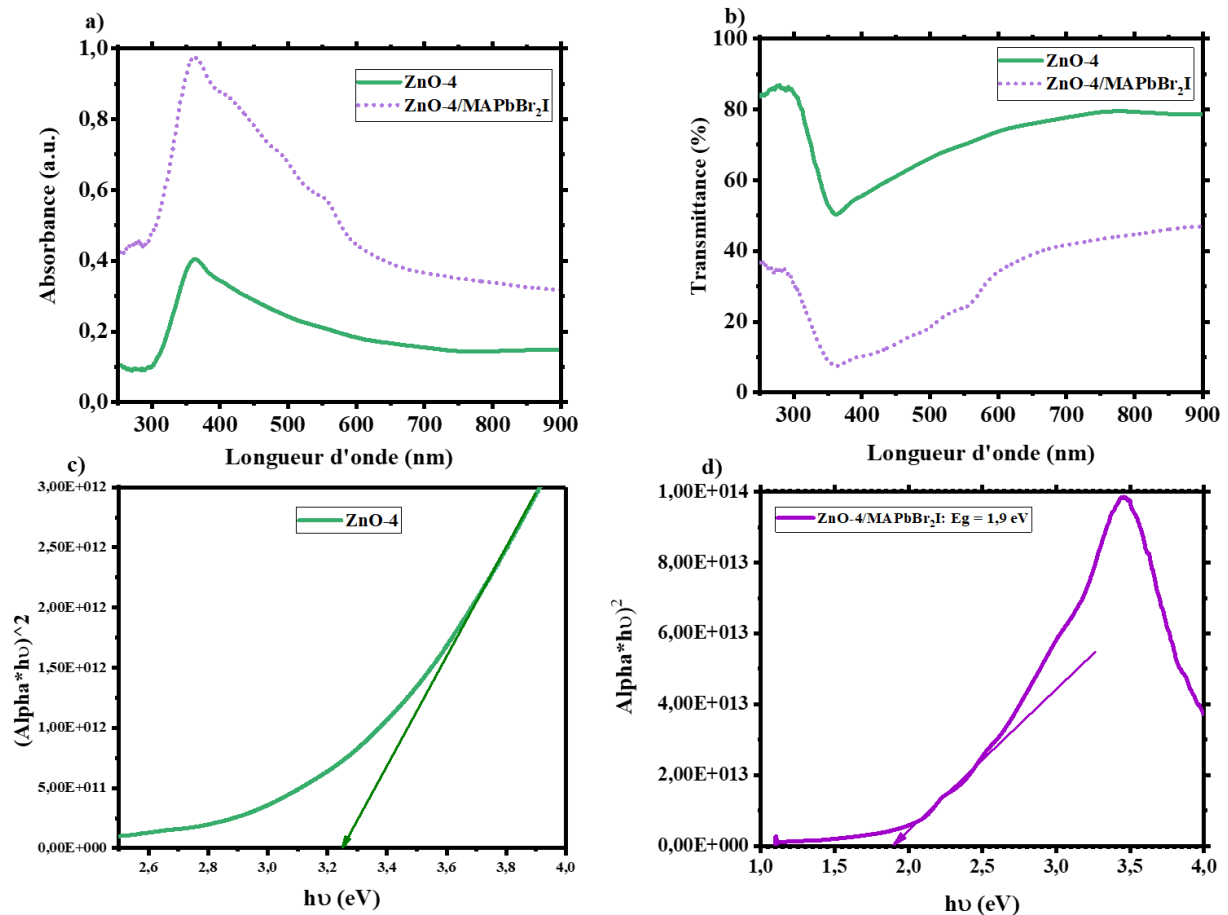


Figure IV-20: Propriétés optiques de ZnO-4 et de ZnO-4 /MAPbBr₂I : a) Spectre d'absorbance ; b) Spectre de transmittance et c,d) Bandes interdites

IV.6.3- Analyse de la microscopie électronique à balayage

La Figure IV-21 montre les images de la surface des échantillons de ZnO-4 et de ZnO-4/MAPbBr₂I. On constate la présence de la pérovskite sur la Figure IV-21b qui couvre très bien toute la surface de ZnO sur laquelle elle est déposée. Cependant, on remarque une faible densité de la pérovskite au centre de l'image. Cela pourrait être dû à une mauvaise manipulation. Contrairement à la surface rugueuse de la pérovskite, celle de l'oxyde de zinc est beaucoup plus lisse.

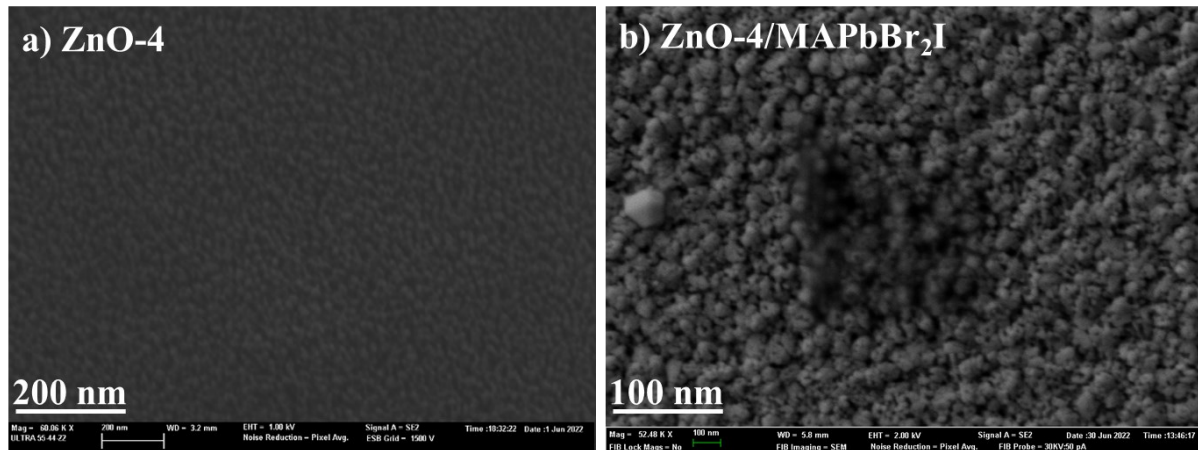


Figure IV-21: Image MEB de ZnO-4 et de l'hétérojonction : a) ZnO-4 et b) hétérojonction ZnO-4/MAPbBr₂I

IV.7- Etude du mixage de l'hétérojonction ZnO/MAPbI₃

Dans cette section du travail, l'influence du mixage du brome (Br) et du chlore (Cl) dans l'iodure de méthylammonium à base de plomb (MAPbI₃) déposé par la technique de spin coating sur une couche d'oxyde de zinc (ZnO) a été étudié. Cette étude de mixage a porté sur les propriétés structurales, optiques et morphologiques des films. Pour ce faire, les différents films élaborés ont été caractérisés par la diffraction des rayons X, UV-Visible et par la microscopie électronique à balayage.

IV.7.1- Analyse de la diffraction des rayons X

Les données obtenues à partir de la caractérisation DRX des échantillons ont été traitées et représentées sous forme de spectre dans la Figure IV-22. L'échantillon qui ne possède qu'une couche de ZnO est un témoin. Ses pics visibles dans ceux des hétérojonctions est une confirmation de la présence de ZnO dans les échantillons à hétérojonction. Pour l'échantillon de ZnO, on obtient deux principaux pics selon les plans (002) et (101) qui correspondent à la structure hexagonale wurtzite de ZnO [10,11]. Ces deux principaux pics sont localisés à $2\theta = 33,64^\circ$ et $2\theta = 37,71^\circ$ respectivement (JCPDS Card N° 00-036-1451). Ces résultats de la diffraction des rayons X montrent ainsi le caractère polycristallin des films de ZnO élaborés [12,13]. Le spectre des échantillons à hétérojonction a un pic principal selon le plan cristallographique (100) qui se localisent à $2\theta = 12,69^\circ$. Ce pic est répété une fois pour l'échantillons mixés avec le chlore et l'échantillon non mixé selon le plan (200) et situé à $2\theta = 29,68^\circ$ et à $2\theta = 28,30^\circ$ respectivement. Les films d'hétérojonction élaborés sont donc monophasés. Ces résultats sont conformes avec ceux trouvés dans la littérature [14,15]. Il faut

noter également que les intensités des pics sont différentes d'un échantillon à un autre. L'échantillon mixé avec le brome présente un pic qui a la plus grande intensité, ensuite vient l'échantillon mixé avec le chlore. Cela montre que le mixage a permis d'augmenter l'intensité des pics.

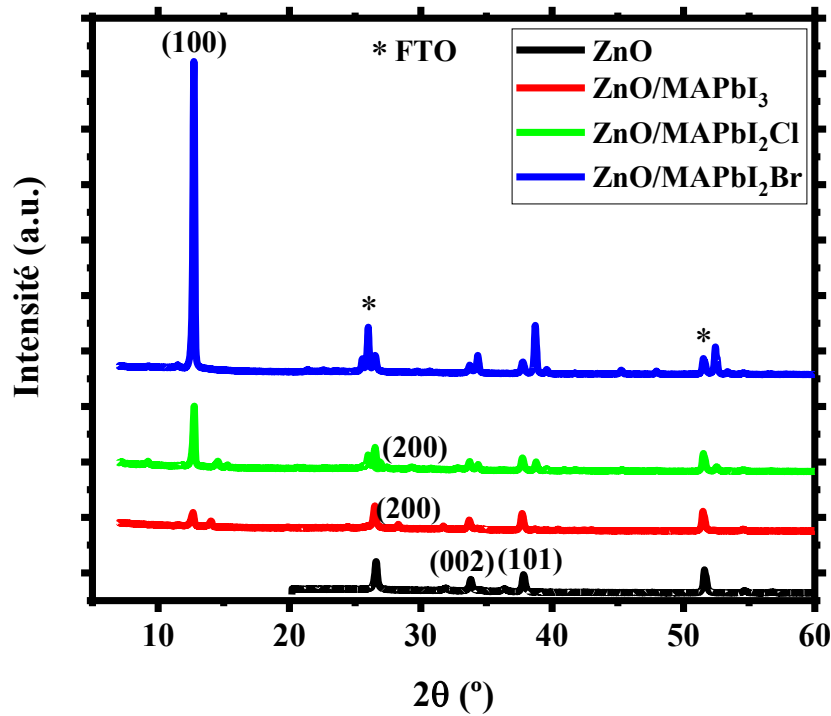


Figure IV-22: Spectre DRX de ZnO et des hétérojonctions ZnO/MAPbI₃, ZnO/MAPbI₂Br et ZnO/MAPbI₂Cl

Ces données de la diffraction des rayons X ont permis de calculer aussi la densité de dislocation (δ) et la déformation du réseau (ϵ). Ces paramètres donnent une idée sur les défauts dans le réseau cristallin. Leurs valeurs sont reportées dans le Tableau IV-8. La taille des grains a été prise directement des résultats de la diffraction des rayons X. Cette taille des grains varie de 401 nm à 551 nm. L'échantillon non mixé a la plus petite taille parmi les hétérojonctions. Le mixage par le brome et le chlore a amélioré la taille des grains. La plus grande taille des gains est observée au niveau de l'échantillon mixé avec le chlore. Cet échantillon a la plus faible densité de dislocation de $0,48 \times 10^{-6} \text{ nm}^{-2}$. Les calculs de la déformation du réseau montrent que l'échantillon de ZnO est le moins déformé avec une déformation du réseau de 0,173. Parmi les hétérojonctions, l'échantillon mixé avec le chlore a le réseau le moins déformé avec une déformation du réseau de 0,341.

Tableau IV-8: Taille des grains, densité de dislocation, déformation du réseau des échantillons

Echantillons ID	Taille des grains D (nm)	Densité de dislocation δ (nm ⁻²)	Déformation du réseau (ϵ)
ZnO	401	6,22x10 ⁻⁶	0,173
ZnO/MAPbI ₃	412	5,89x10 ⁻⁶	0,382
ZnO/MAPbI ₂ Br	490	4,16x10 ⁻⁶	0,381
ZnO/MAPbI ₂ Cl	551	0,48x10 ⁻⁶	0,341

IV.7.2- Analyse de la spectroscopie UV-Visible

Les échantillons élaborés par la technique de spin coating ont été caractérisés par UV-Visible afin de connaître leurs propriétés optiques. Lors de cette caractérisation, l'absorbance et la transmittance des échantillons sont enregistrées. Les transmittances des hétérojonctions ne sont pas présentées ici car elles n'ont pas assez d'intérêt dans ce travail. Les résultats obtenus sont illustrés par la Figure IV-23. La transmittance de l'oxyde de zinc en Figure IV-23a varie de 85% à 90% entre 550 nm et 800 nm. Cette propriété lui permet de transmettre avec beaucoup d'efficacité le rayonnement reçu. La Figure IV-23b montre l'absorbance des échantillons. Selon cette figure, l'échantillon non mixé absorbe le plus entre 300 nm et 550 nm. Cette absorbance diminue brutalement après 550 nm et devient la plus petite autour de 630 nm. Aussi, à partir de 550 nm, l'absorbance de l'échantillon mixé avec le brome est la plus grande. Quant à l'oxyde de zinc, il a une faible absorbance dans le visible et une bonne transmittance. C'est une propriété qui le caractérise en tant qu'oxyde transparent conducteur.

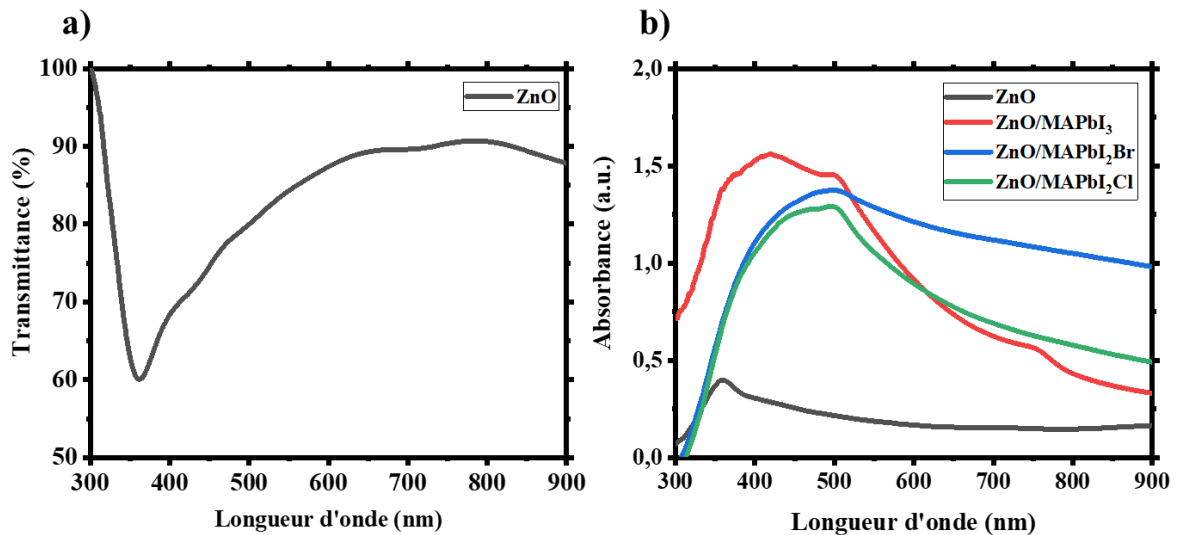


Figure IV-23: Propriétés optiques des échantillons : a) Transmittance de ZnO ; b)

Absorbances de ZnO et des hétérojonctions ZnO/MAPbI₃, ZnO/MAPbI₂Br et ZnO/MAPbI₂Cl

Les données de l'absorbance ont été utilisées pour le calcul des énergies des bandes interdites. Ces bandes interdites des échantillons ont été déterminées par extrapolation après avoir construit la fonction $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie $h\nu$. Les résultats obtenus sont indiqués dans la Figure IV-24.

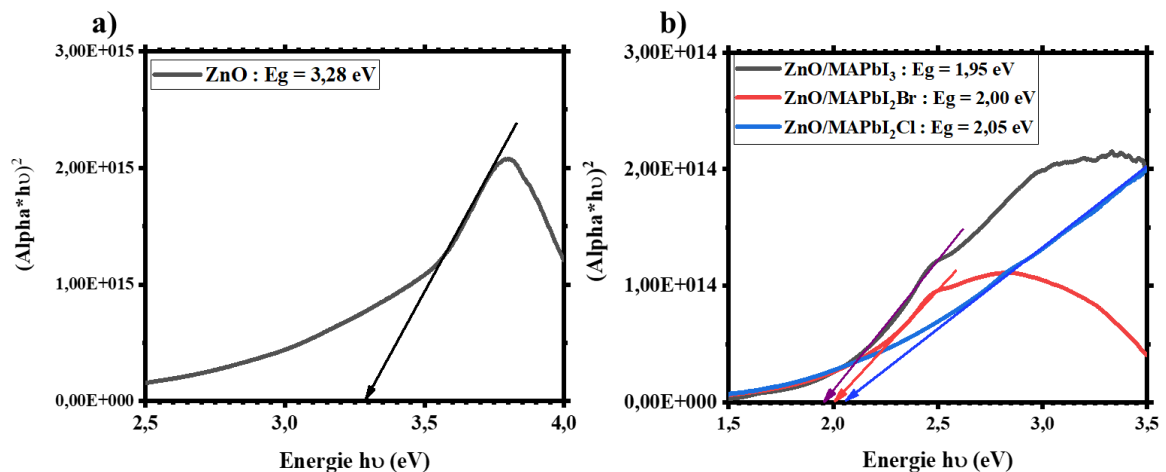


Figure IV-24: Bandes interdites des échantillons : a) Bande interdite de ZnO, b) bandes interdites des hétérojonctions ZnO/MAPbI₃, ZnO/MAPbI₂Br et ZnO/MAPbI₂Cl

La bande interdite de l'oxyde de zinc sans la pérovskite est de 3,28 eV. Cette valeur se retrouve dans la littérature [16]. Les bandes interdites des hétérojonctions vont de 1,95 eV à 2,05 eV où ces deux valeurs correspondent aux bandes interdites de ZnO/MAPbI₃ et ZnO/MAPbI₂Cl

respectivement. Le mixage fait augmenter les valeurs des bandes interdites. Ces valeurs sont résumées dans le Tableau IV-9.

Tableau IV-9: Bandes interdites de ZnO et des hétérojonctions ZnO/MAPbI₃, ZnO/MAPbI₂Br et ZnO/MAPbI₂Cl

Échantillons	ZnO	ZnO/MAPbI ₃	ZnO/MAPbI ₂ Br	ZnO/MAPbI ₂ Cl
Bandes interdites (eV)	3,28	1,95	2,00	2,05
Longueur d'onde (nm)	378	635,69	619,98	604,75

IV.7.3- Analyse de la microscopie électronique à balayage

Les images de la surface des échantillons ont été prises et sont indiquées par la Figure IV-25. L'image de la surface de la couche de ZnO sur laquelle est déposée les couches de pérovskite a été prise avant le dépôt de la pérovskite. Cette image est illustrée par la Figure IV-25d. L'observation de cette image montre une surface lisse et un substrat totalement couvert. Les grains sont également visibles et de petites tailles par rapport à ceux des autres échantillons. Ce constat est en accord avec les résultats de la diffraction des rayons X. Les images des surfaces des échantillons de pérovskite montrent également une bonne couverture de la pérovskite sur la couche de ZnO de telle sorte que la couche de ZnO n'est plus visible. L'échantillon non mixé présente une surface plus lisse que celle des deux autres. En ce qui concerne l'échantillon mixé avec le brome, sa surface est la moins lisse. La couche de pérovskite déposée sur la couche de ZnO crée une interface entre ces deux couches. La diffusion des électrons d'une de ces couches à l'autre provoque un défaut de surface entre les deux couches [17].

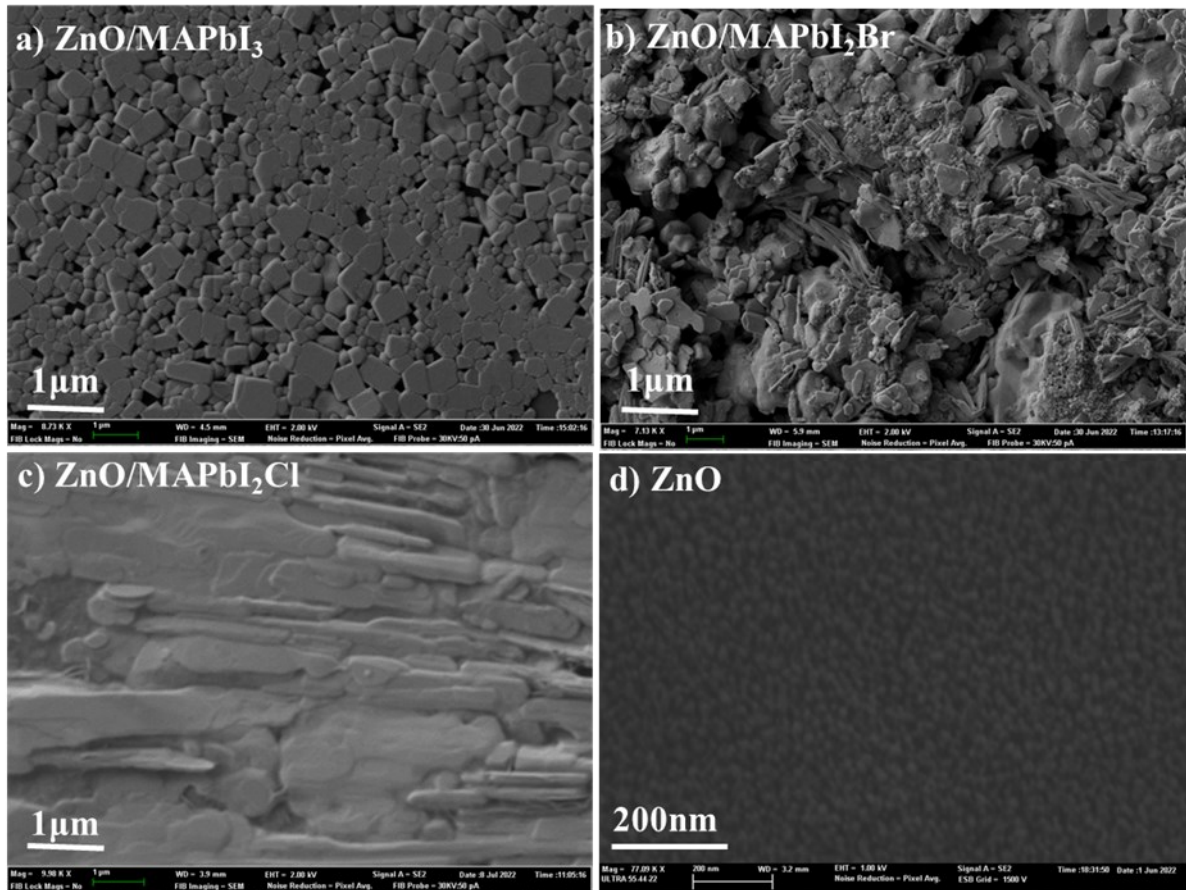


Figure IV-25: Images MEB des échantillons : a) ZnO/MAPbI₃; b) ZnO/MAPbI₂Br; c) ZnO/MAPbI₂Cl; d) ZnO

IV.7.4- Etude de la dégradation des échantillons de pérovskite

Bien que la pérovskite étant un matériau qui booste le domaine de l'énergie photovoltaïque à cause de ses propriétés intéressantes, l'on rencontre des difficultés dans son utilisation. En effet, c'est un matériau qui se dégrade très vite au contact de l'air ou de l'humidité [18]. Cette partie du travail est donc réservée à l'étude de la stabilité des couches de pérovskite déposées par la méthode de spin coating sur une couche de ZnO. L'équation (IV-1) montre le mécanisme de dégradation de la pérovskite.



Dans cette équation, X = I, Br ou Cl.

Les caractérisations des échantillons pour l'étude de leur stabilité ont été faites deux semaines après les dépôts.

La caractérisation de la diffraction des rayons X a été faite. Le spectre issu de cette caractérisation est indiqué à la Figure IV-26. La dégradation des échantillons est constatée par la diminution des intensités des pics. Toutes les couches de pérovskite se sont dégradées deux semaines après leur dépôt. La diminution de l'intensité du pic correspondant au plan cristallographique (100) est beaucoup plus remarquable pour les échantillons mixés parce qu'ils ont de grands pics, donc une échelle différente à celle de l'échantillon non mixé. Cependant, l'échantillon le plus dégradé est l'échantillon non mixé. Ces résultats montrent ainsi que la stabilité des couches augmente avec le mixage par le brome et le chlore.

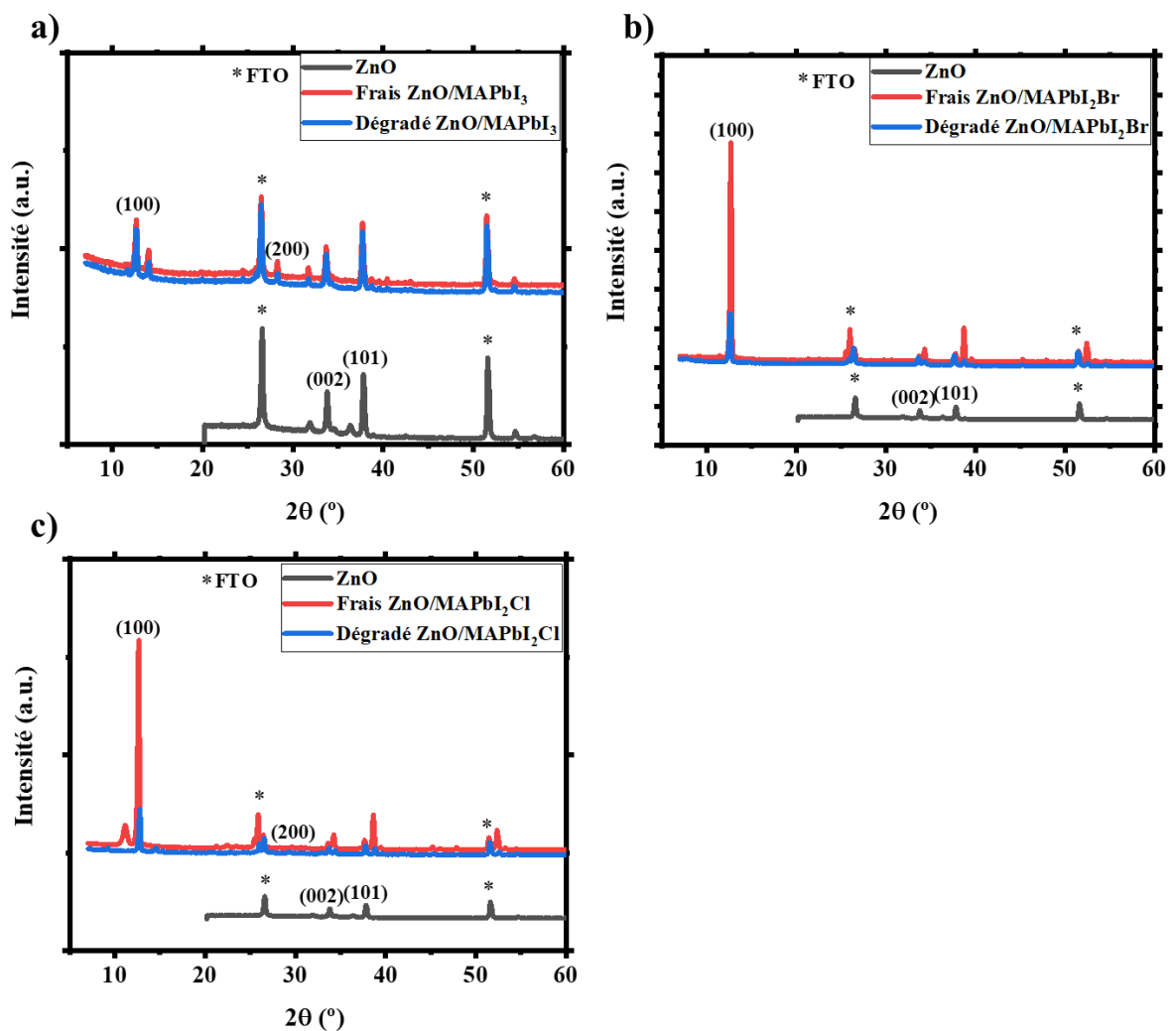


Figure IV-26: Spectre DRX des échantillons frais et dégradés des hétérojonctions : a) ZnO/MAPbI₃; b) ZnO/MAPbI₂Br; c) ZnO/MAPbI₂Cl

L'absorbance des échantillons dégradés a été mesurée et représentée sur la Figure IV-27. On constate une diminution de l'absorbance au niveau de tous les échantillons. Cependant, cette diminution est plus importante pour l'échantillon non mixé (Figure IV-27a). Cet échantillon se

dégrade donc plus vite que les autres. Cela concorde avec les résultats de la diffraction des rayons X. Le mixage augmente donc la stabilité du matériau.

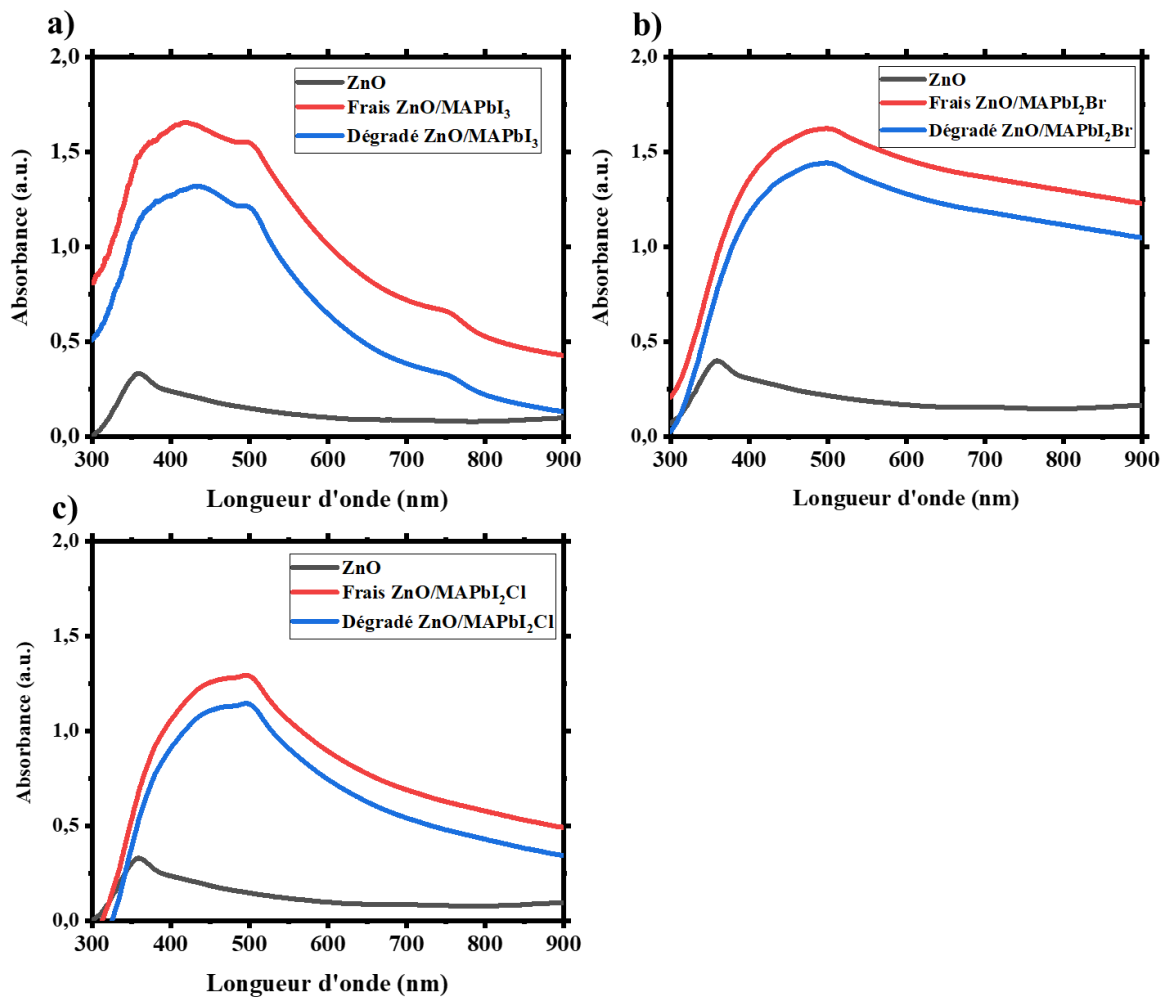


Figure IV-27: Absorbance des échantillons frais et dégradés des hétérojonctions : a) ZnO/MAPbI₃; b) ZnO/MAPbI₂Br, c) ZnO/MAPbI₂Cl

Les images MEB des surfaces des échantillons dégradés présentées par la Figure IV-28 montrent visiblement que ces échantillons ont subi une dégradation. Des défauts de surface et des trous apparaissent sur la surface des échantillons. Les défauts sont plus importants à la surface de l'échantillon non mixé (Figure IV-28a). L'échantillon mixé avec le chlore est le moins dégradé. Une fois de plus, ce résultat montre que le mixage améliore la stabilité.

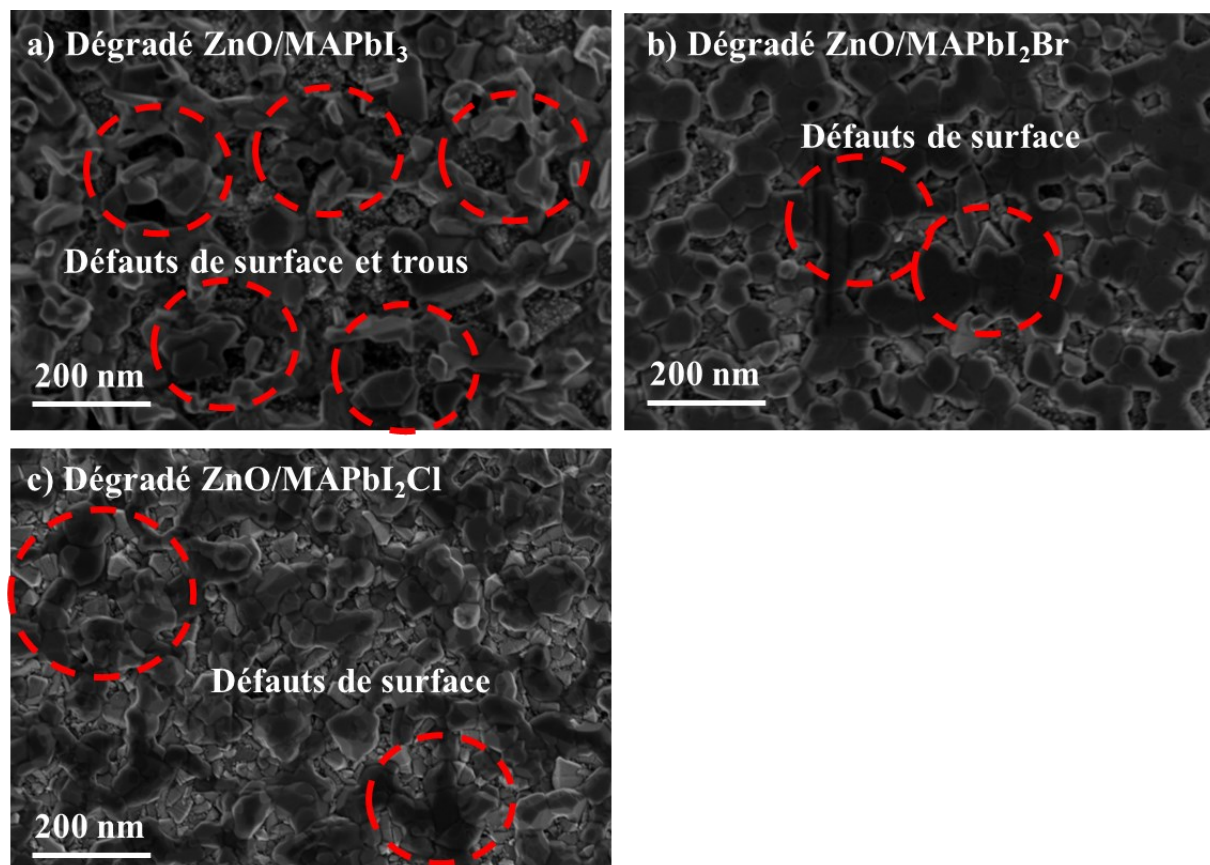


Figure IV-28 : Images MEB des échantillons frais et dégradés : a) ZnO/MAPbI₃; b) ZnO/MAPbI₂Br, c) ZnO/MAPbI₂Cl

Conclusion

Les résultats des caractérisations des films élaborés ont été traités, présentés et discutés dans ce chapitre. Tous les films produits ont été caractérisés par la diffraction des rayons X, la spectroscopie UV-Visible et par la microscopie électronique à balayage. Pour tous les dépôts, les résultats de la diffraction des rayons X ont montré que l'oxyde de zinc présente deux principaux pics caractéristiques correspondant aux plans cristallographiques (002) et (101). Tous les films de ZnO produits sont polycristallins. Les pics identifiés du film de TiO₂ correspondent aux plans (101) et (004), tous correspondant à la phase anatase tétragonale de TiO₂. L'orientation préférentielle des grains est la direction (101). Pour l'oxyde de nickel, le pic indexé (111) à 37,636° correspond à la structure cubique des nanoparticules de NiO. Les résultats de l'UV-Visible ont montré que tous les TCO élaborés ont une transmittance autour de 80% et une large bande interdite qui varie entre 3,20 eV et 3,40 eV. La perception des grains sur les images MEB a confirmé la cristallinité des films. Bien que les films produits présentent quelques défauts, ils peuvent être utilisés pour des applications photovoltaïques vu leurs

différentes propriétés. Quant aux hétérojonctions mixés ou non mixés, un pic principal est apparu selon le plan cristallographique (100). L'analyse UV-Visible a montré que l'échantillon non mixé absorbe plus le rayonnement. Il possède la plus petite bande interdite de 1,95 eV et se dégrade plus rapidement.

Références bibliographiques

- [1] Koné, K. E., Bouich, A., Soucase, B. M., & Soro, D. (2023). Manufacture of different oxides with high uniformity for copper zinc tin sulfide (CZTS) based solar cells. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, 121, 108448.
- [2] Sahal, M., Hartiti, B., Ridah, A., Mollar, M., & Mari, B. (2008). Structural, electrical and optical properties of ZnO thin films deposited by sol-gel method. *Microelectronics Journal*, 39(12), 1425-1428.
- [3] Ghougali, M., Belahssen, O., & Chala, A. (2017). Effect of annealing in physical properties of NiO nanostructure thin film, *Journal of nano- and electronic physi.*, 9(3),30-43.
- [4] Zhang, S. Y. F. D. E., Zhu, Y. F., & Brodie, D. E. (1992). Photoconducting TiO₂ prepared by spray pyrolysis using TiCl₄. *Thin Solid Films*, 213(2), 265-270.
- [5] Jang, D. M., Park, K., Kim, D. H., Park, J., Shojaei, F., Kang, H. S., ... & Song, J. K. (2015). Reversible halide exchange reaction of organometal trihalide perovskite colloidal nanocrystals for full-range band gap tuning. *Nano letters*, 15(8), 5191-5199.
- [6] Maache, A. (2021). Elaboration et caractérisation optique des couches minces de ZnO dopé ou Co-dopéobtenues par méthodesol-gel (Doctoral dissertation, Université Ferhat ABBAS - Sétif 1).
- [7] Bai, S. N., & Tseng, T. Y. (2006). Effect of alumina doping on structural, electrical, and optical properties of sputtered ZnO thin films. *Thin solid films*, 515(3), 872-875.
- [8] Koné, K. E., Bouich, A., Soro, D., & Soucase, B. M. (2023). Surface engineering of zinc oxide thin as an electron transport layer for perovskite solar cells. *Optical and Quantum Electronics*, 55(7), 1-11.
- [9] Jang, D.M., Park, K., Kim, D.H., Park, J., Shojaei, F., Kang, H.S., ..., Song, J.K.:(2015). Reversible halide exchange reaction of organometal trihalide perovskite colloidal nanocrystals for full-range band gap tuning. *Nano Lett.* 15(8), 5191–5199.
- [10] Debanath, M. K., & Karmakar, S. (2013). Study of blueshift of optical band gap in zinc oxide (ZnO) nanoparticles prepared by low-temperature wet chemical method. *Materials Letters*, 111, 116-119.
- [11] Talam, S., Karumuri, S. R., & Gunnam, N. (2012). Synthesis, characterization, and spectroscopic properties of ZnO nanoparticles. *International Scholarly Research Notices*, 2012.

- [12] Andriamasinady, A., Belakhmima, R. A., Mamiarijaona, R., & Rabevala, R. (2019). Dépôt De L'oxyde De Zinc ZnO Sur Le Substrat De Verre Pour Les Applications Photovoltaïques, *Am. Jinnov. Res. Appl. Sci*, 9(1), 64-79.
- [13] Ghosh, R., Basak, D., & Fujihara, S. (2004). Effect of substrate-induced strain on the structural, electrical, and optical properties of polycrystalline ZnO thin films. *Journal of applied physics*, 96(5), 2689-2692.
- [14] Jang, D. M., Park, K., Kim, D. H., Park, J., Shojaei, F., Kang, H. S., ... & Song, J. K. (2015). Reversible halide exchange reaction of organometal trihalide perovskite colloidal nanocrystals for full-range band gap tuning. *Nano letters*, 15(8), 5191-5199.
- [15] Doumbia, Y., Bouich, A., Soro, D., & Soucase, B. M. (2022). Mixed halide lead perovskites thin films: Stability and growth investigation. *Optik*, 261, 169222.
- [16] Rai, S. C., Wang, K., Ding, Y., Marmon, J. K., Bhatt, M., Zhang, Y., ... & Wang, Z. L. (2015). Piezo-phototronic effect enhanced UV/visible photodetector based on fully wide band gap type-II ZnO/ZnS core/shell nanowire array. *ACS nano*, 9(6), 6419-6427.
- [17] Fakharuddin, A., Schmidt-Mende, L., Garcia-Belmonte, G., Jose, R., & Mora-Sero, I. (2017). Interfaces in perovskite solar cells. *Advanced Energy Materials*, 7(22), 1700623.
- [18] Niu, G., Guo, X., & Wang, L. (2015). Review of recent progress in chemical stability of perovskite solar cells. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(17), 8970-8980.

CONCLUSION GENERALE

La planète terre bénéficie d'une énorme source d'énergie (le soleil) qui reste inépuisable. Par un processus de conversion photovoltaïque, le rayonnement du soleil est converti en énergie électrique. L'utilisation de cette énergie permet de garder l'environnement sain et d'utiliser les énergies fossiles de manière rationnelle. A partir des panneaux solaires constitués de cellules solaires, les rayons du soleil sont transformés en énergie électrique. Lesdites cellules solaires sont composées de différents matériaux. Parmi ces matériaux, les oxydes transparents conducteurs jouent un rôle important. Ils transportent les électrons ou les trous générés par la couche absorbante. Ces oxydes peuvent également être utilisés comme couches fenêtre dans les cellules solaires. Parmi ces oxydes, ZnO, TiO₂ et NiO présentent de bonnes propriétés à cet effet. Les films minces d'oxyde de zinc et d'oxyde de titane sont utilisés comme couche de transport des électrons et l'oxyde de nickel comme couche de transport des trous en raison de leur meilleure performance avec une bande interdite appropriée et une transmittance élevée pour les applications photovoltaïques.

Dans ce travail, les oxydes transparents conducteurs ZnO, TiO₂ et NiO ont été élaborés et caractérisés. En vue d'améliorer les propriétés de ces oxydes, plusieurs dépôts ont été effectués. Le premier dépôt a permis de comparer leurs propriétés. L'oxyde de zinc ayant de bonnes propriétés telles qu'une transmittance de plus 80%, une bande interdite de plus de 3,25 eV et une bonne cristallinité, c'est pourquoi de nombreux dépôts ont été réalisés en sa faveur pour améliorer ses propriétés. Un dépôt a été effectué pour étudier l'influence de la concentration de la solution de ZnO sur les différentes propriétés. Il est ressorti de cette étude que 0,5 M a donné de meilleurs résultats avec une transmittance de plus de 80% dans le visible et une bande interdite de 3,25 eV. Pour le dépôt de l'étude de l'effet du nombre de couches sur les différentes propriétés, l'échantillon à 4 couches a présenté de bons résultats. En plus d'avoir une bonne transparence dans le visible (plus de 70%) et une bande interdite de 3,25 eV, il possède le plus de grains. Les résultats du dopage de l'oxyde de zinc par l'alumine ont montré que ses propriétés s'améliorent avec le dopage. Ainsi, l'échantillon dopé à 10% a donné de bons résultats avec une transmittance de plus de 90% et une bande interdite de 3,41 eV. Pour tous les dépôts, les résultats de la diffraction des rayons X ont montré que l'oxyde de zinc présente deux principaux pics caractéristiques correspondant aux plans cristallographiques (002) et (101). Tous les films de ZnO produits sont polycristallins. Les résultats de l'UV-Visible ont montré que tous les TCO élaborés ont une transmittance autour de 80% et une large bande interdite qui varie entre 3,20 eV et 3,41 eV. La perception des grains sur les images MEB a confirmé la cristallinité des films. Les pics identifiés du film de TiO₂ correspondent aux plans (101) et (004), tous correspondant

à la phase anatase tétragonale du TiO_2 . L'orientation préférentielle des grains est la direction (101). Le pic indexé (111) à $37,636^\circ$ correspond à la structure cubique des nanoparticules de NiO. Bien que les films produits présentent quelques défauts, ils peuvent être utilisés pour des applications photovoltaïques vu leurs différentes propriétés.

Les dépôts de pérovskite sur la couche de ZnO en hétérojonction ont permis d'initier la fabrication d'une cellule solaire et d'améliorer les propriétés de la couche absorbante par le mixage. Les prochains travaux auront ainsi pour objectif de fabriquer la cellule solaire entière avec un bon rendement.

ANNEXE

Publications

1. Soro, D., Sidibé, M., **Kone, K. E.**, Bouich, A., Marí, B., & Toure, S. (2021). Experimental Results of Cooking Tests in the Dry Season in a Subequatorial Country Using a Box-type Solar Cooker with an Inclined Receiving Surface Fitted with a Flat Reflector. *Physical Science International Journal*, 25(11), 47-55.
2. **Koné, K. E.**, Bouich, A., Marí-Guaita, J., Soucase, B. M., & Soro, D. (2023). Insight into the effect of halogen X in methylammonium lead halide (MAPbX₃) spin-coated on zinc oxide film. *Optical Materials*, 135, 113238.
3. **Koné, K. E.**, Bouich, A., Soucase, B. M., & Soro, D. (2023). Manufacture of different oxides with high uniformity for copper zinc tin sulfide (CZTS) based solar cells. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, 121, 108448.
4. **Koné, K. E.**, Bouich, A., Soro, D., & Soucase, B. M. (2023). Surface engineering of zinc oxide thin as an electron transport layer for perovskite solar cells. *Optical and Quantum Electronics*, 55(7), 1-11.
5. **Koné, K. E.**, Bouich, A., Soro, D., & Soucase, B. M. (2023). Insight of ZnO/CuO and ZnO/Cu₂O solar cells efficiency with SCAPS simulator. *Optical and Quantum Electronics*, 55(7), 616.
6. Soro, D., **Koné, K. E.**, Bouich, A., Marí-Guaita, J., & Soucase, B. M. (2023). Investigation on the crystallinity and optoelectronic properties of thin films of zno/mapbx₃ heterojunction synthesized via the spin-coating method. *International Journal of Advanced Research*, 11(06), 457-464.
7. **Koné, K. E.**, Bouich, A., Soro, D., & Soucase, B. M. (2023). Effect of mixed iodine and bromine on optical properties in methylammonium lead chlorine (MAPbCl₃) spin-coated on the zinc oxide film. In *E3S Web of Conferences* 412, 01066. EDP Sciences.
8. **Koné, K. E.**, Bouich, A., Soucase, B. M., & Soro, D. (2023). Optical and structural investigation of methylammonium lead perovskite Mixed Halide (I, Br, and Cl) on spin-coated zinc oxide. *Results in Optics*, 100531.

Conférences

1. **Klègayéré Emmanuel Koné**, Amal Bouich, Donafologo Soro, and Bernabé Marí Soucase; Surface engineering of Zinc Oxide thin as an electron transport layer for perovskite solar cells; Conference oral presentation; 2022 1st Advanced Functional Materials for Optics, Lasers and Photovoltaics Applications (AFMOLPHA).
2. **Klègayéré Emmanuel Koné**, Amal Bouich, Donafologo Soro, and Bernabé Marí Soucase; Insight of ZnO/CuO and ZnO/Cu₂O solar cells efficiency with SCAPS simulator; Conference oral presentation; XXXVIII Reunión Bienal de la RSEF - Murcia 2022.
3. **Klègayéré Emmanuel Koné**, Amal Bouich, Donafologo Soro, and Bernabé Marí Soucase; Comparative study of MAPbI₃, MAPbBr₃, and MAPbCl₃ spin-coated on zinc oxide film : growth investigation and stability ζ ; conference oral presentation; 2023, Science festival, conférence internationale d'innovation en sciences de données et techniques.
4. **Klègayéré Emmanuel Koné**, Amal Bouich, Donafologo Soro, and Bernabé Marí Soucase; Influence of alumina doping on different properties of zinc oxide thin films deposited by spin coating; conference oral presentation; 2023, ANSOLE's 12th Anniversary International Online Conference (A2IOC 2023)
5. **Klègayéré Emmanuel Koné**, Amal Bouich, Donafologo Soro, and Bernabé Marí Soucase; Effect of mixed iodine and bromine in methylammonium lead chlorine (MAPbCl₃) spin-coated on the zinc oxide film; conference oral presentation; 2023, International Conference on Innovation Applied Sciences and Social choice (FSJESTé) "Sciences and Innovation Festival of Tetouan"
6. **Klègayéré Emmanuel Koné**, Amal Bouich, Donafologo Soro, and Bernabé Marí Soucase; Study of Methylammonium Lead Iodine (MAPbI₃) mixed with Bromine (MAPbI₂Br) or Chlorine (MAPbI₂Cl) Spin-Coated on Zinc Oxide film, conference oral presentation; 2023, Colloque International en Hommage au Professeur Jean KOULIDIATI

7. **Klègayéré Emmanuel Koné**, Amal Bouich, Donafologo Soro, and Bernabé Marí Soucase; Manufacture of different oxides for copper zinc tin sulfide (CZTS) based solar cells, conference oral presentation; 2023, 4èmes journées scientifiques Annuelles du Réseau Sous-Régional de recherche en Energies Renouvelables (RESER)

Séminaires et cours

1. **Klègayéré Emmanuel Koné** ; l'école de météorologie de l'espace ; séminaire de formation ; ISWI-MAGHREB-AFRIQUE DE L'OUEST ET DU CENTRE (IMAO 2022).
2. **Klègayéré Emmanuel Koné** ; Fundamentals of Photovoltaic Energy ; Course, Universitat Politècnica de València (2023).