الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
جامعة وهران للعلوم و التكنولوجيا محمد بوضياف

THÈSE

En vue de l'obtention du

Diplôme de Doctorat en Sciences

Présentée par : MELOUKI Mohamed

Intitulé

Optimisation des propriétés physiques des couches minces TiO_2, CdS et ZnO en vue de la formation d'une jonction photovoltaïque.

Faculté	***Physique***
Département	***Technologie des matériaux***
Spécialité	***Physique***
Option	***Technologie des matériaux***

Devant le Jury Composé de :

Membres de Jury	*Grade*	*Qualité*	*Domiciliation*
BAHLOULI Samia	*Professeur*	*Président*	*USTO-MB*
ADNANE Mohammed	*Professeur*	*Encadreur*	*USTO-MB*
ZIANI Nossaîr	**MCA**	*Examinateur*	*USTO-MB*
BENRABAH Beldhiaf	*Professeur*	*Examinateur*	*Univ– Tiaret*
BAKHA Yamna	*MRA*	*Examinateur*	*CDTA*
RIANE Houaria	*MCA*	*Examinateur*	*Univ– Mascara*

Année Universitaire : 2021-2022

« Celui qui ne remercie pas les gens n'a pas remercié Allah»

Ce travail de thèse a été effectué au sein du Laboratoire de Microscopie Electronique et Sciences des Matériaux (LMESM), dirigé par Monsieur le professeur HAMZAOUI Saad à l'université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohammed Boudiaf.

Mes remerciements vont en premier lieu à Allah le tout Puissant pour la volonté, la santé et la patience qu'il m'a données durant des années de labeur.

Je tiens très sincèrement à remercier monsieur : Saad HAMZAOUI ; Professeur et directeur du laboratoire, de m'avoir reçu au sein de son laboratoire, pour ces précieux conseils qu'il m'a donné et pour ces connaissances théoriques et expérimentales que j'ai exploité durant mon travail.

Je tiens à remercier énormément mon rapporteur Monsieur Mohammed ADNANE; Professeur à l'université des Sciences et de la Technologie d'Oran, Sans lui ce travail n'existerait tout simplement pas. Je tiens à lui exprimer ici toute ma gratitude de m'avoir accueilli dans son groupe de recherche, et de m'avoir permis de faire ce travail de thèse, pour ses conseils ainsi que ces connaissances scientifiques qui m'ont aidé à mener mon travail dans des bonnes conditions.

Mes sincères remerciements vont aussi à Mr Denis CHAUMONT directeur du laboratoire Interdisciplinaire Carnot Bourgogne ICB pour son accueil dans son laboratoire et son équipe Nanostructures et formulation (nanoform), et pour la mise en disposition des produits et des équipements du laboratoire et aussi pour ces conseils précieux et sa méthode de travail qui m'a facilité ma tâche au cours de mon stage.

Je tiens à présenter mes plus vifs remerciements à Madame Professeur BAHLOULI Samia, pour l'honneur qu'elle me fait de présider ce jury de thèse. J'adresse mes plus vifs remerciements à Monsieur Dr. ZIANI Nossaîr, Maitre de Conférence à l'Université USTO-MB à Monsieur le Professeur BERRABAH Bedhiaf, de l'Université de Tiaret à Madame, Dr. BAKHA Yemna, Maître de Recherche du centre de recherche CDTA, à Madame, Dr. RIANE Houaria Maitre de Conférence à l'Université de Mascara, pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail et l'honneur qu'ils me font de juger ce travail. Leurs critiques et suggestions me seront certainement utiles et constructives.

Je tiens à remercier également mes enseignants Messieurs ***Toufik SAHRAOUI****,* ***Yemna BAKHA*** *du laboratoire LMESM, ainsi que Monsieur* ***H. Bouziane*** *ingénieur au laboratoire, et mes collègues de laboratoire LMESM (****Y. Larbah****,* ***A.Djelloul, A. Crisbasan, K. Laid****,* ***C. Tamin****,* ***K. Bensaci****,* ***S. Benghabrit****……), pour leurs aides, et pour leurs qualités humaines.*

Dédicace

Je dédie le présent travaille :

A mes parents pour leurs affections et amours et soutiens,

A ma femme et mes enfants,

A mes frères et sœurs pour leurs encouragements,

A toute ma famille,

A tous mes amis,

A tous mes enseignants en graduation et en post graduation,

A tous ceux et celles que j'aime de près comme de loin.

MELOUKI Mohamed

Résumé :

Au cours des dernières années les oxydes métalliques ; TCO (Transparent conductive oxide) sont devenu d'un grand intérêt. Cela est pour leurs propriétés uniques qui conviennent à de nombreuses exigences des technologies solaires. Tels que les cellules solaires à base de colorant organique. Cette dernière rencontre un problème de séchage du colorant avec le temps. L'objectif de notre travail est de remplacer le colorant organique avec une jonction. Pour monter ces cellules nous avons élaboré des couches minces de TiO_2 par la méthode MOCVD sur deux types de substrats, des couches de CdS par la méthode bain chimique (CBD) et des couches ZnO par la méthode Spray pyrolyse. La jonction CdS/ZnO va jouer le rôle du colorant organique. Nous avons effectué des séries de caractérisation : mesures électriques et optique, DRX, EDX, MEB et I(V) des cellules verre/ITO/TiO_2/CdS/ZnO/électrolyte/ITO/verre.

Les cellules ont montré un rendement qui varie de 0.41% jusqu'à 0.68%, cette variation est due au temps de dépôt des couches de CdS.

Mots-clés : TCO, TiO_2, MOCVD, CdS, CBD, ZnO, jonction

Abstract:

In recent years metal oxides; TCO (Transparent conductive oxide) have become of great interest. This is for their unique properties, which suit many requirements of solar technologies. Such as solar cells based on organic dye.

The latter encounters a problem of dye drying over time. The objective of our work is to replace the organic dye with a junction. To mount these cells, we developed thin layers of TiO_2 using the MOCVD method on two types of substrates, CdS layers using the chemical bath (CBD) method and ZnO layers using the Spray pyrolysis method. The CdS/ZnO junction will play the role of the organic dye.

We carried out characterization series: electrical and optical measurements, XRD, EDX, SEM and I(V) of glass/ITO/TiO_2/CdS/ZnO/electrolyte/ITO/glass cells.

The cells showed a yield that varies from 0.41% to 0.68%, this variation is due to the deposition time of the CdS layers.

Keywords: TCO, TiO_2, MOCVD, CdS, CBD, ZnO, junction.

ملخص

أصبح أكاسيد المعادن في السنوات الأخيرة؛ TCO (أكسيد موصل شفاف) ذات أهمية كبيرة. هذا لخصائصها الفريدة التي تناسب العديد من متطلبات تقنيات الطاقة الشمسية. مثل الخلايا الشمسية العضوية الصبغية.

هذه الأخيرة تواجه مشكلة تجفيف الصبغة بمرور الوقت. الهدف من عملنا هو استبدال الصبغة العضوية بوصلة. لتركيب هذه الخلايا، قمنا بتطوير طبقات رقيقة من ثاني أكسيد التيتانيومTiO_2 باستخدام طريقة MOCVD على نوعين من الركائز، طبقات كبريتيد الكادميوم CdS باستخدام طريقة الحمام الكيميائيCBD، طبقات أكسيد الزنك ZnO باستخدام طريقة الانحلال الحراري بالرش.

سيلعب دور الصبغة العضوية كبريتيد الكادميوم، أكسيد الزنك CdS/ZnO

قمنا بتنفيذ سلسلة التوصيف: القياسات الكهربائية والبصرية، DRX، EDX، SEMو I(V)

الزجاج/ITO/TiO_2/CdS/ZnO/المنحل بالكهرباء/ITO/الزجاج .

أظهرت الخلايا عائدًا يتراوح من 0.41٪ إلى 0.68٪، ويرجع هذا الاختلاف إلى وقت ترسيب طبقات كبريتيد الكادميوم

الكلمات الدالة: TCO، TiO_2, MOCVD, CdS, CBD, ZnO وصلة

Liste des figures

Introduction générale :

Figure 1 *: consommation énergétique mondiale par types de ressources.*

Chapitre I :

Figure I.1 *: carte de irradience solaire sur la terre, d'apres 3TIER.*

Figure I.2 *: Définition du nombre d'air masse (AM) et spectre d'émission du rayonnement solaire homologué par la Société Américaine de Tests et Matériaux*

Figure I.3 *: Phénomène d'absorption dans un semi-conducteur.* ***(a)*** *Un photon incident pénètre dans le semi-conducteur.* ***(b)*** *Son énergie est suffisante pour extraire un électron libre de la bande de valence et le transférer à la bande de conduction*

Figure I.4 *: Principe simplifie d'une jonction p-n*

Figure I.5 *: cellules à base de silicium 1 : monocristallin. 2 : polycristallin. 3 : ruban*

Figure I.6*: module PV CdTe.*

Figure I.7 : *module PV CIGS.*

Figure I.8 : *module PV Si amorphe*

Figure I.9 : *Evolution du nombre de publications « dye-sensitized solar cells »*

Figure I.10 : *Composition et principe de fonctionnement d'une cellule solaire à colorants. BC : bande de conduction*

Figure I.11 *: Les deux architectures de tandems les plus classiques : connexion en série (gauche) et en parallèle (droite). A et B distinguent les types d'électrodes (anode ou cathode).*

Figure I.12 : *Principe de la cellule à plusieurs jonctions.*

Figure I.13 *: module PVO sur substrat de film PET.*

Figue I.14 *: diagramme de nombre de publications des cellules Grätzel et les cellules à base de couches minces.*

Chapitre II :

Figure II.1 : *nombre d'article publié contenant le terme TiO_2.*

Figure II.2 *: les différentes morphologies de TiO_2.*

Figure II.3 *: (a) Rutile, (b) anatase, (c)brookite.*

Figure II.4 : *illustration schématique des mécanismes catalytiques du TiO_2: **1)** excitation et création d'une paire électron-trou, **2)** recombinaison, **3)** transfert électronique à un accepteur (A, fréquemment l'oxygène dissous), **4)** transfert électronique à une molécule de dioxygène, **5)** formation de radical hydroxyperoxyl OH· via réduction, **6)** formation de peroxyde d'hydrogène, **7)** formation du radical OH·, **8)** transfert de charge positive vers un donneur (D, fréquemment des polluants organiques), **9)** transfert de charge positive vers un groupement hydroxyle de surface pour générer un radical OH· , **10)** oxydation via OH· d'une espèce organique*

Figure II.5 *: (a) structure hexagonale (wurtzite) et (b) structure cubique.*

Figure II.6 *: Evolution du nombre de publications portant sur « ZnO » d'après ISI Web of Knowledge.-*

Figure II.7 *: Oxyde de Zinc (ZnO) massif sous forme naturelle (a, b) et provenant de synthèse hydrothermal (c).*

Figure II.8 *: Maille primitive de la phase würtzite du ZnO.*

Figure II.9 *: (a) Structure de bande du diagramme en énergie ZnO, (b) Diagramme de bande d'énergie du ZnO et niveaux d'énergie des défauts*

Figure II.10 *: Différents techniques de dépôt des couches minces.*

Figure II.11 *: Photographie et schéma de principe d'évaporation.*

Figure II.12 *: Schéma conventionnel d'un système d'ablation laser*

Figure II.13 *: principe de fonctionnement de la pulvérisation cathodique.*

Figure II.14 *: Schéma conventionnel pour le procédé sol gel.*

Figure II.15 *: Schéma conventionnel de la méthode Spray Pyrolyse.*

Figure II.16 *: schéma de dépôt par bain chimique CBD.*

Figure II.17 *: principe de dépôt par MOCVD.*

Figure II.18 *: schéma de principe de fonctionnement du MEB*

Figure II.19 *: Schéma du principe d'un microscope a force atomique AFM.*

Figure II.20 *: schéma du principe de fonctionnement DRX*

Figure II.21 *: Schéma montrant les trois étapes impliquées dans le processus Auger. La transition Auger KL_2L_3 est illustrée.*

Figure II.22 *: Représentation schématique du mécanisme de la spectroscopie de perte d'énergie.*

Chapitre III :

Figure III.1 *: montage expérimental MOCVD.*

Figure III.2 *: dépôt de CdS par CBD sous hôte, (a) : substrat fixe (b) : rotation du substrat.*

Figure III.3 *: montage expérimental pour la filtration des solutions CdS résiduel.*

Figure III.4 *: Appareil MEB JEOL JSM 7600F (source. ICB Dijon).*

Figure III.5 *: photos MEB de Couches de TiO_2 sur verre/ITO (échantillon FF16-11)*

Figure III.6 *: photos MEB de Couches de TiO_2 sur Silicium (échantillon FF15-84b, échantillon FF15-93).*

Figure III.7 *: photos MEB de Couches de TiO_2 dopée ferrocène sur Silicium (échantillon FF16-08).*

Figure III. 8 *: Equipement du microscope AFM utilisé au niveau de notre Laboratoire Matériaux de l'Ecole National Polytechnique MAURICE Audin d'Oran (ENPO-MA).*

Figure III. 9 *: les images AFM (2D et 3D) avec deux dimensions (2µm) de TiO_2.*

Figure III. 10 *: les images AFM (2D et 3D) avec deux dimensions (5µm) de TiO_2 dopé ferrocène.*

Figure III.11 *: Diagramme de diffraction de rayons X des échantillons de TiO_2 déposé sur Silicium.*

Figure III. 12 *: Image des équipements du système UHV-scientaomicron.*

Figure III.13 *: Spectre XPS complet de TiO_2 avec l'anode Al.*

Figure III.14 *: Spectre XPS complet de TiO_2 avec l'anode de Mg.*

Figure III.15 *: comparaison des spectres XPS résolus deux anodes Mg et Al sur le spectre XPS divisé sur plusieurs plage (a, b, c).*

Figure III.16 *: spectre XPS en fonction de l'énergie cinétique des couches de TiO_2, on utilisant deux anodes Mg et Al.*

Figure III.17 *: Spectres Auger caractéristiques du TiO_2/Si (**500°C à 1h**) et TiO2/Si (**800°C à 1h**) obtenu avant et après décapage par Ar^+*

Figure III.18 : *Spectres Auger caractéristiques du TiO_2 (O KLL: 512 eV et Ti LMM :380 et Ti , LMM à 430 eV et LMM à 449 eV).*

Figure III.17 *: Spectre REELS détaillé de la couche TiO_2 sur substrat de Si.*

Figure III.19 *: spectre de transmittance d'un substrat de verre/ITO et d'une couche de TiO_2 déposée sur un substrat verre/ITO (FF 16 - 19).*

Figure III.20 *: montage expérimental pour étude de PL.*

Figure III.21 *: spectre de photoluminescence de TiO_2 et TiO_2 dopé ferrocène.*

Figure III.22 *: dispositif pour dépôt de couche de métallisation par PVD.*

Figure III.23 *: photos MEB de couches de CdS déposer sur verre (CdS/04 après recuit).*

Figure III.24 *: photo MEB de la poudre après filtration et séchage (P CdS 09, poudre de la solution S CdS 15/05 utilisée pour le dépôt de CdS 9).*

Figure III.25 *: photos MEB d'une couche de CdS déposé sur un substrat Si/TiO_2 avant recuit (FF 15 – 09/CdS 17).*

Figure III.26 *: photos MEB d'une couche de CdS déposé sur un substrat Si/TiO_2 après recuit à 500°C, 60 min, sous azote (FF 15 – 09/CdS 17).*

Figure III.27 *: photos MEB de Couches de CdS déposé sur un substrat Si/TiO_2–fer après recuit à 500°C, 60 min, sous azote (FF 16 – 08/CdS 24).*

Figure III.28 *: Spectres de diffraction à rayons X de la couche de CdS recuit, (a) : sous air, (b) tel que déposé, (c) : sous azote.*

Figure III.29 *: Evolution des % atomiques (déterminés par EDX) des éléments détectés avant et après traitement thermique (recuit à 500°C, 60 min, sous azote) dans l'échantillon Si/TiO_2/CdS (FF 15 – 09/CdS 17).*

Figure III.30 *: spectre de transmittances des couches de CdS sur verre après recuit à 500°C, entre 40 et 120 min sous azote.*

Figure III.31 *: Variation de (αhυ) 2 en fonction de (hυ) pour différents échantillons de CdS (CdS 1.2, CdS 4, CdS 6, CdS 10).*

Figure III.32 *: photo MEB de dépôts de ZnO sur substrats de verre (ZnO 17 et ZnO 19).*

Figure III.33 *: Spectre de transmittance des dépôts de ZnO(6) déposé à 250°C/ 8min et ZnO(8) déposé à 250°C/ deux fois 5 min, par Spray pyrolyse.*

Figure III.34 *: Variation de $(\alpha h\upsilon)^2$ en fonction de (hυ) pour différents échantillons de ZnO. (ZnO 06 et ZnO 08).*

Chapitre IV :

Figure IV.1 *: schéma des cellules solaire élaboré.*

Figure IV. 2. *Schéma illustrant les différentes étapes d'élaboration d'une celles solaires à base de TiO_2.*

Figure IV.3 *: Jonction des couches recuites déposée (a) substrats Silicium (b) substrats verre. (FF 15 – 83/CdS 16/ZnO 09).et (FF 16 – 03/CdS 21/ZnO13).*

Figure IV.4 *: Spectre d'EDX de la jonction sans recuit. (FF 15 – 83/CdS 16/ZnO 09).*

Figure IV.5 *: Spectre d'EDX de la jonction après recuit à 500°C, 60 minutes sous azote (FF 15 – 83/CdS 16/ZnO 09).*

Figure IV.6 *: spectre de transmittance de la couche de verre/ITO, verre/ITO/TiO_2, verre/ITO/TiO_2/CdS et verre/ITO/TiO_2/CdS/ZnO.*

Figure IV.7 *: l'électrolyte réparé.*

Figure IV.8 *: Cellule solaires (du type Si/TiO_2/CdS/ZnO/ électrolyte/ITO/Verre) assemblée (CS03)*

Figure IV.9 *: simulateur solaire utiliser.*

Figure IV.10 *: Caractéristique d'une cellule solaire à l'obscurité.*

Figure IV.11 *: caractérisation (IV) d'une cellule solaire sous éclairement.*

Figure IV.12 *: Caractéristique d'une cellule solaire à l'obscurité.*

Figure IV.13 *: caractérisation (IV) d'une cellule solaire sous éclairement.*

Figure IV.14 *: Caractérisation courant en fonction de la température, pour différents cycles successifs pour la cellule solaire CS 4.*

Figure IV.15 *: banc de mesure Suns-Voc.*

Figure IV. 16 : *Caractéristique I(V) sous éclairement d'une cellule solaire, mesurée par Suns-V_{oc}.*

Figure IV.17 *: Variation de l'intensité lumineuse prise sur la cellule de référence et de la tension V_{oc} mesurée aux bornes de la cellule test, en fonction de la durée de l'éclairement de la lampe Flash.*

Liste des tableaux

Chapitre I :

Tableau 1 : *les dates notables dans l'histoire des énergies solaires.*

Chapitre II :

Tableau II.1 *: Caractéristiques de TiO_2.*

Tableau II.2 *: Les valeurs des paramètres de la maille pour la structure hexagonale et cubique du CdS obtenus sous différentes conditions de dépôt.*

Tableau II.3 *: propriétés physique et chimique du sulfure de cadmium.*

Tableau II.4 *: Caractéristiques cristallographiques du ZnO.*

Tableau II.5 : *Classification des procédés CVD d'après Dhallun.*

Chapitre III :

Tableau III.1 *: composition chimique du bain CBD.*

Tableau III.2 *: composition de la solution de dépôt de ZnO.*

Tableau III.3 *: tableau des tailles de cristallites de TiO_2 de l'échantillon FF15 - 93(b)*

Tableau III.4 *: tableau des tailles de cristallites de poudre de CdS de l'échantillon P CdS15/09 après recuit sous azote.*

Tableau III.5 *: tableau des tailles de cristallites de poudre de CdS de l'échantillon P CdS15/09 après recuit sous air.*

Tableau III.*6 : tableau des compositions atomiques des couches de Si/TiO_2/CdS avant recuit. (FF 15 – 09/CdS 17).*

Tableau III.*7* : tableau des compositions atomiques des couches de Si/TiO_2/CdS après recuit à 500°C, 60 min, sous azote. (FF 15 – 09/CdS 17).

Tableau III.8 *: Paramètres de dépôt et de traitement thermique des couches de CdS sur verre.*

Tableau III.9 *: Paramètres de dépôt et de traitement thermique des couches de ZnO sur verre.*

Chapitre IV :

Tableau IV.1 *: composition de l'électrolyte.*

Tableau IV.2 *: les performances des cellules solaire TiO_2/CdS/ZnO selon le temps de dépôt de la couche de CdS.*

Liste des abréviations :

AFM	Atomic Force Microscopy (Microscope à force atomique)
at.	atomic
CH	Chalcopyrite
CIGS	$CuInGaS_2$
CIS	$CuInS_2$
CVD	Chemical Vapor Deposition
DF	Dark Field
EDAX	Energy Dispersive X-ray Analysis (Energie de Dispersion des rayons X)
fcc	face centered cubic
HVPE	Hydride Vapor Phase Epitaxy
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
MBE	Molecular Beam Epitaxy
MOCVD	Metalorganic Chamical Vapor Deposition
PL	Photoluminescence
PV	Photovoltaic (Photovoltaïque)
SIMS	Secondary Ion Mass Spectrometry (Spectrométrie de Masse d'Ions Secondaires).
RF	Radio Frequency
RMS	Root Mean Square
RT	Room Temperature
MEB	Microscope Electronique à Balayage
PVD	Physical Vapor Deposition
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy (Spectroscopie des photoélectrons).
DRX	X-Ray Diffraction (Diffraction des rayons X)
AZO	ZnO dopé à l'Al
IZO	ZnO dopé à l'In
BHJ	Bulk Heterojunction (hétérojunction de volume)
DI	Déionisée
Eg	Bande interdite
ECD	Electrodéposition
FF	Fill Factor (facteur de forme)
FTO	SnO_2 : F
Jsc	Densité de courant de court-circuit (short circuit current density)
NCx	Nanocristaux
NPs	Nanoparticules
PCE	Power Conversion Efficiency (rendement de conversion énergétique)
SILAR	Successive Ion Layer Absorption and Reaction (absorption successive de couches d'ions et réaction)
TCO	Transparent Conductive Oxyde (oxyde transparent conducteur)
TEA	Triéthanolamine
VOC	Tension à circuit ouvert (open circuit voltage)

Iph	Courant photoélectrique
μn	Mobilité des électrons
μp	Mobilité des trous
m*n	Masse effective des électrons
m*p	Masse effective des trous
Er	Permittivité relative
E00	Energie d‘Urbach
UV	Ultraviolets
PVD	Physical Vapor Deposition
DC	Dépôt chimique
Rc	Rayon critique
ASTM	American Society for Testing Materials
TM1	Transmission du maxima
Tm	Transmission du minima
Rsq	Résistance carrée
VH	Tension de Hall
AC	Alternating Current
AM	Air Mass
GPV	Générateur Photovoltaïque
Icc	Courant de Court-Circuit
PPM	Point de Puissance Maximum
Iopt et	Courant et Tension Optimaux au PPM
Vopt	Maximum Power Point Tracking
MPPT	Rendement d‘un GPV
η PV	Rendement MPPT
ηMPPT	Rendement de conversion
ηconv	Modulation de Largeur d‘Impulsion
MLI	
D	Rapport Cyclique
Si	Silicium
ZnO	Oxyde de Zinc
ITO	Indium Tin Oxide
HIT	Heterojunction with Intrinsic Thin Layer
SRH	Shockley-Read-Hall
SPV	Photo-voltage de surface
BC	Bande de conduction
BV	Bande de valence
PECVD	Plasma-enhanced chemical vapour deposition
LPCVD	Low pressure chemical vapour deposition
APCVD	Atmospheric pressure chemical vapour deposition
MOVPE	Metal Organic Vapour Phase Epitaxy
ALD	Atomic Layer Deposition
LPE	Epitaxie en phase liquide
PLD	Pulse Laser Deposition
RTP	Rapid Thermal Processing
AES	Auguer Electron Spectroscopie
REELS	Reflection Energy Electron Loss Spectroscopy
UPS	UV Photoelectron Spectroscopy

Table des matières

Remerciements ..... a
Dédicaces ..... b
Résumé c
Introduction générale..... i

Chapitre I : État de l'art sur les cellules solaire et leurs différents types.

Introduction :……..…..……01

Historique :..…….……...……..01

Le gisement solaire :……..……...03

La conversion de l'énergie solaire :……..05

L'absorption des photons :……...…….06

Le transfert d'énergie des photons aux charges électriques :……06

Les différents types des cellules solaires :…….……...……07

Premières générations :…….07

Cellules à base de silicium monocristallin :…….....08

Cellules à base de silicium polycristallin :…….....08

Les cellules ruban :……...…….……...09

Deuxièmes générations :…….……..10

Cellules de film mince de CdTe :…….. …….…….……10

Cellules de film mince de CIGS :…….……11

Cellules de silicium amorphes :…….……...12

Troisièmes générations :…….....13

Les cellules Grätzel :…….....13

Les cellules tandem :…….16

Présentation :…….…….....16

Fonctionnement du tandem :……18

Cellules multi jonctions :……..……19

Jonction tunnel entre les cellules :……20

Cellule solaire organique : ……...20

Les avantages et les inconvénients des énergies photovoltaïques :……..……21

Problématique de la thèse : ……..…….23

Référence :……...…….25

Chapitre II : Matériaux utilisé, méthodes de dépôt et méthode de caractérisation.

Introduction:…….…….....27

Généralité sur les semi-conducteurs :……..…..……27

Théories des bandes :……28

Choix des matériaux : ……..…..……29

Le dioxyde de titane :…….…..……... 29

Historique : …….…….…….30

Structure et état de surface : …….…….…...30

Propriétés et application : …….…..……...31

Le sulfure de cadmium : ……..…….…….. 34

Historique : …….……..... 34

Structure et état de surface : …….…….……...35

Propriétés et application : …….…….……...36

L'oxyde du zinc :……..38

Historique : ……...38

Structure et état de surface : ……....39

Propriétés et application : ……..……...41

Méthodes de dépôt des couches minces : …….……...42

Les couches minces : ……....42

Les techniques de dépôt de couches minces :…….……..42

Les méthodes physiques : ……..……..43

Les méthodes chimiques : ……45

Sol-Gel : ……..…….45

Description du montage du Spray : ……..……..45

Dépôt par bain chimique : ……...…….48

Dépôt par CVD : ……..……49

Dépôt par MOCVD : ……..……..50

Méthodes de caractérisations des couches minces :……..52

Caractérisation morphologique : ……..……52

Microscopie électronique à balayage (MEB) :…….52

Microscopie à force atomique (AFM) :……53

Caractérisation Structurales : ……...54

Diffraction des rayons X :…….……54

Analyse de la composition chimique :……..55

Spectrométrie EDS (Energy dispersive spectrometry) :……...55

Caractérisation quantitative par (XPS) :…….……..56

Caractérisation qualitative par AES :……...57

Spectrométrie par pertes d'énergies par réflexion (REELS) :…….…….58

Caractérisation optiques : ……..…….……..58

Spectroscopie optique : …….…….……..58

Spectroscopie de photoluminescence (PL) :……..…….……..58

Caractérisation électrique : ……..……..….59

La mesure Suns-Voc : …….……....……59

Chapitre III : Matériaux pour les cellules solaires TiO_2, CdS et ZnO, de la synthèse à la caractérisation :

Élaboration des couches mince :……..…… ……65

Préparation des substrats :……...…..65

Élaboration des couches minces de TiO_2 par MOCVD :……...……...66

Élaboration des couches minces de CdS :.…….67

Récupération de la poudre de CdS : ……....69

Élaboration des couches de ZnO : ……69

Caractérisation des couches minces :……...…….71

Caractérisation des couches de TiO_2 :……..….71

Caractérisation morphologique :…….……..71

Caractérisation Structurale :……..76

Analyse de la composition chimique :…….…….78

Analyse optique :…….…….87

Caractérisation des couches de CdS :……..……..90

Caractérisation morphologique :……...90

Caractérisation Structurale :…….……96

Analyse composition :……..…….....98

Analyse optiques :…….……..100

Caractérisation des couches de ZnO :…….....…103

Caractérisation morphologique :……...…….…… 103

Caractérisation optique :……..……...105

Conclusion…….....107

Référence :…….....108

Chapitre IV : Élaboration et caractérisation des cellules solaire

Introduction :……..... ……110

Réalisation d'une cellule solaire de type verre/TiO_2/CdS/ZnO :……..…….110

Étapes de réalisation de la cellule solaire :……..111

Caractérisation de la jonction TiO_2/CdS/ZnO :……..113

Caractérisation photo MEB :……..…….113

Caractérisation EDX :……..……...116

Caractérisation optique :……..……...116

Bilan sur la formation de la jonction TiO_2/CdS/ZnO :……..... 117

Préparation de l'électrolyte :…….……..……..…. 117

Montage des cellules solaire :…….……..……..120

Caractérisation des cellules solaire :……..….120

La mesure I-V :……...121

Caractérisation des cellules :……..…….123

Effets de la température sur le rendement de nos cellules :……...…….125

Mesures Suns-Voc :……..... 126

Caractérisations des cellules par Suns- Voc :…….……...…… 127

Conclusion :……..……..128

Références : ……..……...….... 129

Conclusion générale ……..…….130

Annexes……..133

Introduction générale

Tout comme l'eau potable ou bien la nourriture, l'énergie est indispensable à notre société elle est étroitement lié à nos besoins. Depuis le dernier siècle le mot énergie entre dans tous les débats, la majorité des consommations énergétiques est assuré par les énergies fossiles (pétrole, gaz, charbon...), mes ces dernière ont causé beaucoup de dégâts, réchauffement climatique, gaz à effet de serre (GES) pollution atmosphérique…

Due à l'épuisement de ces ressources et pour la préservation de notre planète, et suite à l'augmentation de la population et l'accroissement du salaire moyen par habitant qui a conduit à une hausse constante des besoins énergétiques ; les grandes puissances mondiales pense à leur sécurité énergétique. Pour pouvoir répondre à ce fort demande en énergie, il leurs faut donc se tourner vers des énergies qui ne sont pas fossile c'est-à-dire renouvelable.

Il existe deux sources naturelles des énergies renouvelables : le soleil et la terre. Surnommé aussi l'énergie propres ou verte. Leur fonctionnement génère très peu de déchets et d'émissions polluantes, mais leur puissance énergétique est bien inférieure aux énergies non renouvelables. Elles sont divisées à six catégories : hydraulique, éolienne, solaire, géothermique, biomasse et énergies marines.

D'après IEA (International Energy Agency) l'agence internationale de l'énergie La figure 1 nous montre que les principales sources d'énergie telles que le pétrole, le charbon et même le gaz naturel sont les sources qui contrôle le secteur de l'énergie, tandis que les énergies renouvelables sont encore une source secondaire par rapport aux autres sources.

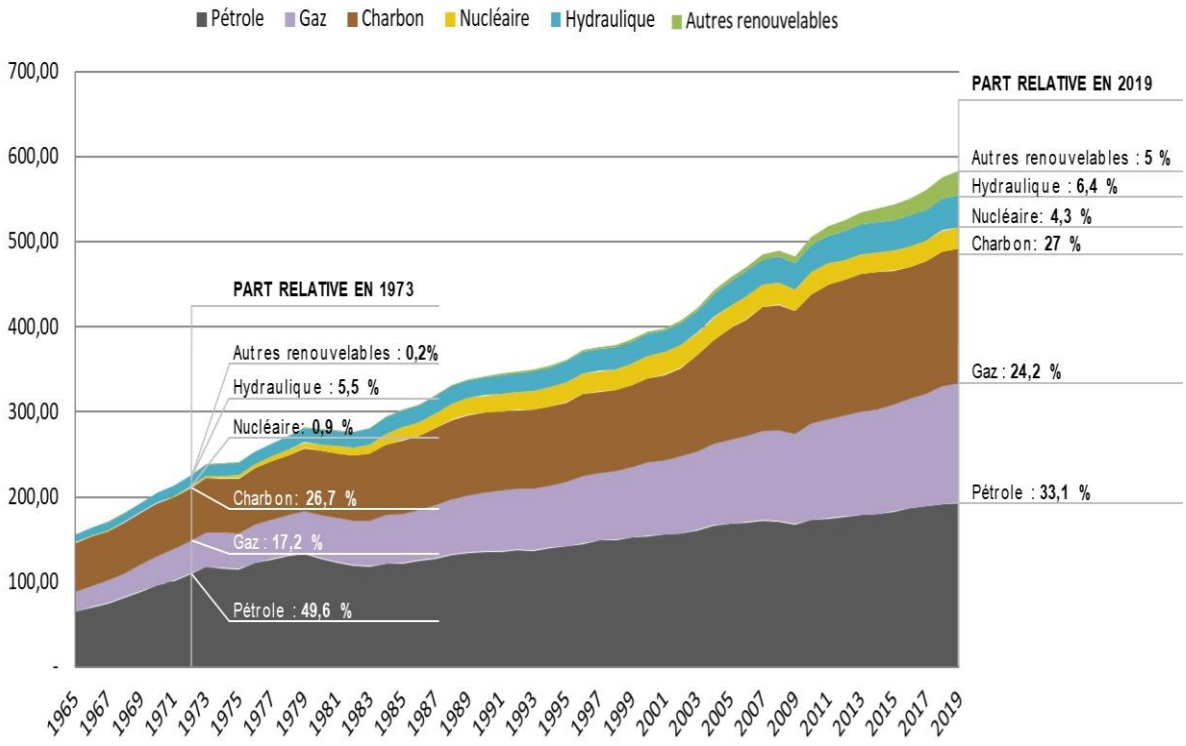


Figure 1 : *Consommation énergétique mondiale par types de ressources [1].*

IEA, à proposer un scénario pour augmenter la production électrique jusqu'à 2035, les énergies renouvelables contribue pour près de la moitié. [1]

La volonté de l'État algérien pour faire une transition énergétique, à donner une large chance aux ressources renouvelables tel que la technologie photovoltaïque (PV), les éoliens et l'hydroélectricité. L'exploitation des principales ressources énergétiques renouvelables, remonte loin dans le temps et ce à travers des utilisations ponctuelles et très limitées quant à leur portée. Ainsi, des applications très connues ont été développées dans l'hydraulique (moulins à eau...), l'éolien (moulins à vent, navires à voile...), le solaire (chauffage, séchage...), la biomasse (chauffage, cuisson...) et la géothermie (chauffage...)

Les énergies renouvelables doivent être suffisamment compétitives pour réaliser la transition énergétique mondiale. En effet, lorsque le soleil est au zénith et que la qualité de l'air est de 1,5, la puissance lumineuse atteignant notre planète est d'environ 1000 W/m^2 [2]. Le soleil envoie 885 millions d'énergie à la terre par an, ce qui équivaut à 6 200 fois l'énergie primaire consommée par l'homme en 2008 et 4 200 fois la consommation énergétique estimée en 2035 [3]. C'est pourquoi des efforts sont faits pour développer la production d'énergie renouvelable.

Selon le rapport publié du Commissariat aux Energies Renouvelables et à l'Efficacité Energétique (CEREFE) édition 2020, les hydrocarbures sont la principale composante des ressources énergétiques de l'Algérie, alors que les énergies renouvelables (hydraulique, solaire, bio- masse...) constituent à peine 0.1 %. [4].

Plusieurs laboratoires universitaires et centre de recherche travaille sur les différents types des cellules photovoltaïques, parmi ces laboratoire le laboratoire LMESM (laboratoire de Microscopie Electronique et Science des Matériaux) au sien de l'université des Sciences et de la Technologie d'Oran. Ce dernier ces focalisé depuis longtemps sur les couches minces et leur application dans les cellules solaires.

Dans ce travaille nous nous somme intéressé à l'élaboration et caractérisations des couches minces de TiO_2, CdS et ZnO par différents modes de dépôt ; pour application photovoltaïque.

Ce rapport de thèse et organisé comme suite :

Le premier chapitre et composé d'une recherche bibliographique sur les cellules solaires, leurs différents types, le mode de fonctionnement et les principales applications technologiques.

Le second chapitre contient en premier lieu des définitions sur les matériaux utilisés TiO_2, CdS et ZnO, les types des techniques de dépôt existantes, et les méthodes de caractérisation utilisée pour mener à bien ce travaille.

Le troisième chapitre est consacré à l'élaboration et des différentes caractérisations (structurales, morphologiques, optiques et électriques) des couches minces obtenues par déférentes méthodes : MOCVD, CBD et Spray sur des substrats en verre et en silicium.

Le dernier chapitre sera dédié à préparation de l'électrolyte et à la caractérisation de la jonction TiO_2/CdS/ZnO et enfin à la réalisation des cellules solaires de type verre/ITO/TiO_2/CdS/ZnO/électrolyte/ITO/verre et à la discussion des différents résultats des caractérisations électriques (mesures IV et Suns-Voc).

Nous terminerons cette thèse par une conclusion générale sur les résultats obtenus et des perspectives.

References:

[1]: International Energy Agency (IEA) & Agency, I. E. Renewables Information 2018 Overview. (2018). doi:10.1787/re_mar-2018-en

[2] : Antoine De Kergommeaux. Synthèse de nouveaux types de nanocristaux semi-conducteurs pour application en cellules solaires. Université de Grenoble, **2012**.

[3] : Raphaëlle Belchi. Architectures à base de nanostructures de carbone et TiO pour le photovoltaïque. Université Paris Saclay (COMUE), 2019. Français.

[4] : CEREFE (2020), Transition Energétique en Algérie : Leçons, Etat des Lieux et Perspectives pour un Développement Accéléré des Energies Renouvelables, (Edition 2020) : Commissariat aux Energies Renouvelables et à l'Efficacité Energétique, Premier Ministre, Alger. EISSN/ISSN 2716-8654

Chapitre I *: État de l'art sur les cellules solaires et leurs différents types*

Introduction :

Dans les dernières années les cellules solaires ont devenu un candidat prometteur pour les énergies renouvelables. La PV est une source illimitée d'énergie et sans aucune émission GES, cette énergie est inépuisable, a l'abondant et peut être installé dans tous les régions là où il y a du gisement solaire et elle nécessite que peu d'entretien régulier. La technologie des PV est basée sur quelques matériaux semi-conducteurs.

Le principe de la PV et de convertir la puissance lumineuse du soleil en puissances électrique, le développement des systèmes solaires est rapide, mais généralement il est retenu par le cout de la production de ces systèmes. La puissance moyenne reçue à la surface de la terre par an est comprise entre 85 et 290 watts par mètre carré.[1]

I.1- Historique :

L'énergie solaire ou dite l'énergie verte. Une nouvelle source d'énergie au quel le monde entier s'intéresse. Depuis ca naissances en 1839 par ALEXANDR-EDMONDE BECQUEREL, Puis décrit en 1870 par HEINRICH HERTZ et en 1873 et 1876 SMITH et ADAMS ont rédigé respectivement les premiers rapports sur la photoconductivité redéveloppé et en 1883 FRITTS réalise des cellules solaires de grande surface à base de Sélénium (Se) , et en 1905 ALBERT EINSTEIN a expliqué le phénomène photoélectrique ce qui lui a permis d'obtenir le prix Nobel de physique en 1921[2]. Avant de commencer a exposé le travail réalisé dans cette thèse de doctorat on va exposer les notions de bases pour comprendre la photovoltaïque et leurs filières.

BECQUEREL à découvert l'effet photovoltaïque en mesurant un photo-courant émis par des électrodes en platine (couvertes en bromure d'argent ou de chlorure d'argent) illuminé. Le tableau 1 représente les dates qui touchent l'histoire de l'énergie photovoltaïque.

1839	Edmonde becquerel découvre l'effet photovoltaïque
1883	Fritts réalise des cellules solaires de grande surface à base de Se
1954	Des rendements de 6% sont obtenus : Si (Bell Lab, USA) and Cu_2S/CdS (Air Force, USA)
1955	Hoffman electronics (USA) propose des cellules Si à 2 % de rendement à $1500/W
1958	Kearns et Calvin ont démontré l'effet photovoltaïque d'une cellule à base de MgPh
1970	Première cellule solaire à hétéro structures GaAs élaborée par Alferov, Andree et all. en URSS
1973	Première maison alimentée par des cellules photovoltaïques est construite à l'université Delaware, USA ; à base de Cu_2S
1980	La première cellule à base de Cu2S/CdS délivrant un rendement > 10%
1982	Première unité de production de 1 MW (Californie, USA) avec des cellules Arco Si
1985	Les cellules à base de Si donnent un rendement > 20% sous le rayonnement solaire
1994	Des rendements > 30 % avec des cellules à concentration multi jonctions à base de GaInP/GaAs (NREL, USA)
1996	Les cellules solaires hybrides à colorants atteignent un rendement de 11% (EPFL, Switzerland)
1998	Cellules couches minces Cu (In, Ga) Se_2 atteignent un rendement de 19% (NREL, US)

2007	Cellules solaires organiques en structure tandem avec un rendement de 6,5 % (UCSB, USA)
2008	Un rendement homologué de 5,9% sur une surface active de 2 cm² obtenu par Heliatek, BASF et l'Institut de photovoltaïque appliquée (IAPP) de l'Université technique de Dresde (Allemagne)
2009	Cellule polymère simple jonction avec un rendement de 6,1 % à base de PCDTBT et PC70BM (UCSB, USA)
	Cellule polymère simple jonction avec un rendement de 7,4 % à base de PBDTTT-CF et PC70BM (Solarmer Energy Inc., University of California, University of Chicago, USA)

Tableau I.1 *: Les dates notables dans l'histoire des énergies solaires* [3]

I.2- Le gisement solaire :

Le soleil est une étoile d'un rayon de 696.000 kilomètres et d'une masse de 1.99.1030 kilogrammes. Sa température interne est d'environ 15 millions de Kelvin. Grâce à des réactions de fusion atomique, il peut convertir 700 millions de tonnes d'hydrogène par seconde, ce qui équivaut à 386 milliards de mégawatts d'énergie. Une partie de l'énergie atteint la surface de la terre sous forme de rayonnement électromagnétique. La figure I.1 montre la puissance moyenne du rayonnement solaire reçu en un an sur une surface horizontale dans différentes régions du monde. L'Afrique subsaharienne reçoit la majeure partie du rayonnement solaire. Ainsi, des projets d'envergure sont mis en œuvre, visant à utiliser le désert comme lieu de production d'énergie solaire (thermique ou photovoltaïque).

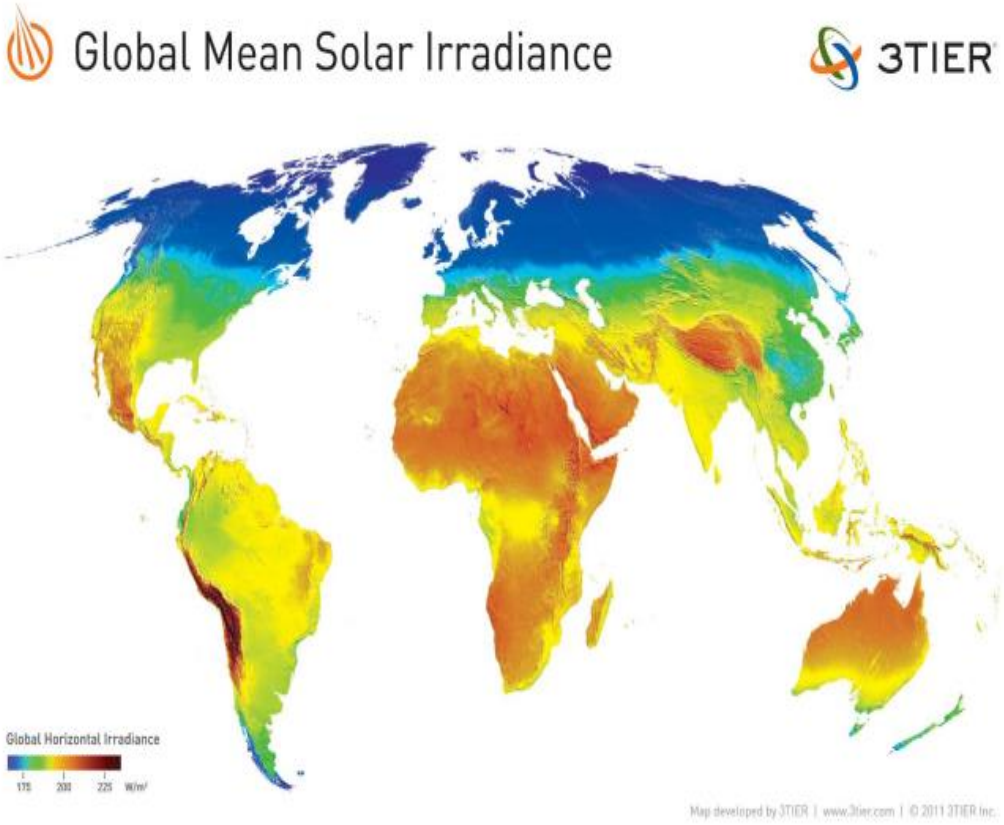


Figure I-1 *: La carte de irradience solaire sur la terre, d'apres 3TIER* [5]

Hors atmosphère, l'énergie moyenne reçue par la Terre est d'environ 7 kWh/m² par jour. L'Algérie et soumise à une moyenne annuelle de 4.72 et 7.36 kWh/m^2 / jour selon la région[6].

En traversant l'atmosphère, le rayonnement solaire s'atténue et modifie son spectre. Ainsi, la couche d'ozone absorbe la majeure partie du rayonnement ultraviolet, tandis que la vapeur d'eau absorbe le rayonnement infrarouge.

Par conséquent, le rayonnement solaire au sol dépend de l'épaisseur de l'atmosphère à travers laquelle la lumière passe, il n'est donc pas uniforme sur toute la surface de la terre. Afin de tenir compte de ces différences, nous avons introduit un coefficient x appelé masse d'air ou nombre de masse d'air (AM_x), qui s'exprime par :

$$AM_x \approx \frac{1}{\sin\theta} \qquad \text{I.1}$$

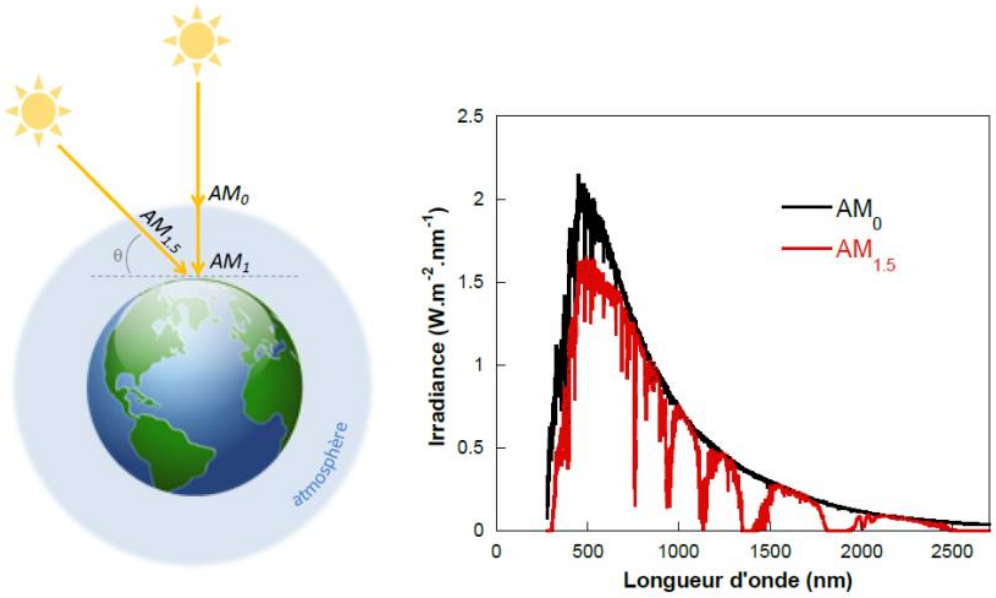


Figure I-2 *: Définition du nombre d'air masse (AM) et spectre d'émission du rayonnement solaire homologué par la Société Américaine de Tests et Matériaux (ASTM G173-03)*[7]

Le principal désagrément de l'énergie solaire est son caractère temporaire. Cela oblige à stocker l'énergie accumulée au cours de la journée. Ainsi, les recherches sur l'énergie solaire s'accompagnent de recherches approfondies sur le stockage de l'énergie, notamment grâce aux batteries. Un autre inconvénient est particularité diffusive. Par conséquent, il est nécessaire de développer la production d'électricité à grande échelle. Cet inconvénient peut être réduit en utilisant des panneaux solaires sur les toitures des maisons, dont la plupart ne sont pas utilisés.

I.3-La conversion de l'énergie solaire :

Les cellules photovoltaïques ne peuvent pas stocker d'énergie. Elle doit être connectée à une charge pour fournir de l'énergie. En fonctionnement, les dispositifs photovoltaïques convertissent la lumière (photons) en électricité (électrons). Par conséquent, les deux étapes de la conversion sont :

-L'absorption lumineuse peut générer des paires électron-trou (également appelées porteurs libres) ;

-Une collection de porteurs photo-générés utilisés dans les circuits.

I.4- L'absorption des photons :

Le transfert de photoélectrons est un phénomène de base qui se produit dans les cellules photovoltaïques et de nombreux systèmes de conversion d'énergie lumineuse. Lorsque les deux parties du système photovoltaïque sont placées sur le côté, il y aura une différence de potentiel. Le matériau utilisé pour convertir l'énergie solaire en énergie photovoltaïque est un semi-conducteur, qui peut absorber une partie du rayonnement solaire en transférant des électrons de la bande de valence à la bande de conduction.

L'absorption du soleil par les semi-conducteurs peut être décrite par quantique. Schématiquement, des photons incidents d'énergie égale à la bande interdite du matériau sont absorbés. L'énergie du photon est transférée à l'électron dans la bande de valence, qui traverse la bande de conduction, laissant un trou (chargé positivement) dans la bande de valence, voir Figure I.3. Si l'énergie du photon incident est moindre à la bande interdite du matériau, le photon le traverse sans être absorbé. Si l'énergie du photon est supérieure à la bande interdite du matériau, l'énergie excédentaire donnée aux électrons (par rapport à la bande interdite du matériau) est convertie en chaleur et est donc perdue, et c'est l'échauffement des porteurs[5], [8].

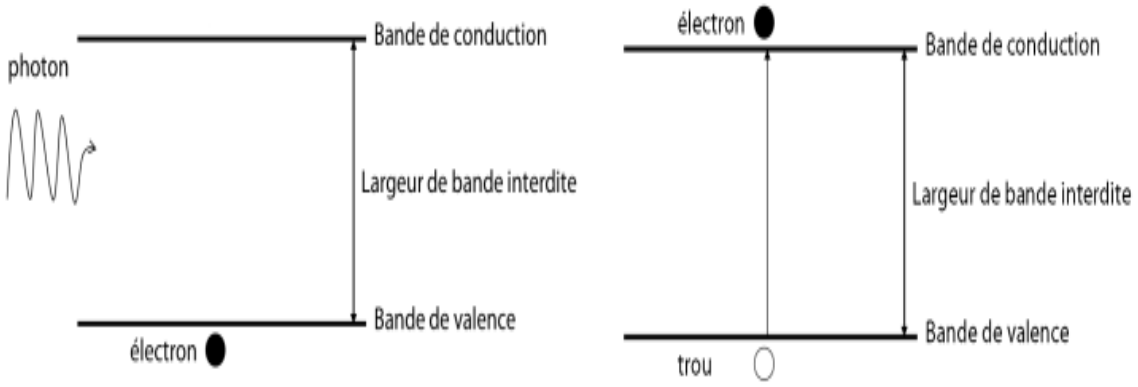


Figure I-3 : *Phénomène d'absorption dans un semi-conducteur.* ***(a)*** *Un photon incident pénètre dans le semi-conducteur.* ***(b)*** *Son énergie est suffisante pour extraire un électron libre de la bande de valence et le transférer à la bande de conduction*[5].

I.4.1- Le transfert d'énergie des photons aux charges électriques :

En effet, tous les porteurs photo-générés ne peuvent pas être récupérés à l'extrémité de la cellule solaire. Il y a un phénomène de réorganisation. La cellule solaire se compose d'un

absorbeur et de deux membranes semi-perméables, l'une aux électrons et l'autre aux trous. Dans le cas des cellules en silicium cristallin, la membrane semi-perméable aux électrons est l'émetteur, une fine couche de silicium dopé de type n. L'absorbeur est du silicium de type p modérément dopé, et la membrane traversant le trou est le contact arrière de l'absorbeur.

Une jonction p-n est formée à l'interface entre l'émetteur (type n) et l'absorbeur (type p). La génération de cette jonction p-n s'accompagne de la génération d'un champ électrique interne, qui compense la diffusion des porteurs de part et d'autre de la jonction. La figure I-4 montre un schéma de la jonction p-n.[9]

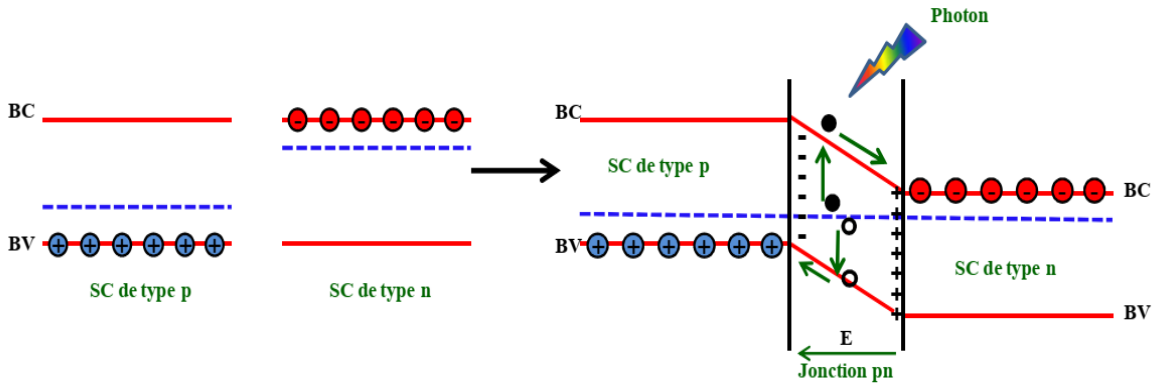


Figure I-4 *: Principe simplifie d'une jonction p-n.*[9].

I.5- Les différents types des cellules solaires :

Il existe distinctes technologies pour les cellules photovoltaïques. La différence entre eux réside dans les matériaux et les méthodes de fabrication utilisée. Les types de cellules solaires qui existent sont les suivants :

I.5.1- Premières générations :

Ces types de cellule solaire sont les plus utilisée sur le marché mondial des panneaux photovoltaïques car il s'agit de la première génération du marché par rapport aux autres générations, les performances de ces panneaux sont assez impressionnantes. La fabrication de ces cellules est basée sur des plaquettes de silicium cristallin (monocristallin ou polycristallines) d'une pureté élevée de 99,99999 %.

I.5.1.1- Cellules à base de silicium monocristallin :

Les cellules solaires en silicium monocristallin sont constituées d'un grand monocristal de silicium pur. Ce monocristal est principalement fabriqué par la méthode Czochralski. Il est composé de fonte semi-conductrice au silicium de haute pureté avec seulement quelques ppm d'impuretés dans le creuset à 1425 degrés Celsius. Dans ce processus de fusion, des atomes d'impuretés de dopage tels que le bore (pour les semi-conducteurs de type p) ou le phosphore (pour les semi-conducteurs de type n) sont ajoutés au silicium fondu pour doper le silicium ; pour les cellules photovoltaïques, le dopant préféré est le bore. La deuxième étape consiste à immerger des cristaux en forme de bâtonnets dans du silicium fondu en tant qu'initiateur de cristallisation. Par conséquent, le cristal a une orientation bien définie. Retirez ensuite délicatement la tige de cristal et simultanément tournée en même temps. Le gradient de température, la vitesse d'extraction et la vitesse de rotation doivent être contrôlés avec précision. Le résultat est un grand monocristal cylindrique. Le processus de fusion nécessite une atmosphère inerte (comme l'argon) et une chambre inerte (comme le quartz). Les inconvénients des procédés de fusion traditionnels sont une faible vitesse de production et des coûts de production élevés car ils consomment beaucoup d'énergie. De plus, les lingots doivent être sciés pour produire des disques minces destinés à fournir des cellules solaires. Ce processus prend du temps et peut également entraîner la perte de matériaux de valeur. L'industrie photovoltaïque travaille d'arrache-pied pour améliorer les procédés de fabrication. L'apparence des monocristaux de silicium est principalement noire.[10].

I.5.1.2- Cellules à base de silicium polycristallin :

Le silicium polycristallin est très proche des composants monocristallins. La même théorie s'applique, la principale différence réside dans le processus de fabrication. Les batteries Poly-Si sont constituées de Si pur fondu dans un moule de section carrée ; le refroidissement est une étape essentielle car il détermine la granulométrie et la répartition de l'empilement. Les lingots obtenus ont été découpés dans des barres d'une section de 15,6 cm x 15,6 cm ; enfin, ils ont été sciés en disques minces. Ce processus de fabrication produit une structure cristalline multigrains. Par rapport au Si monocristallin, la structure n'est pas idéale, ce qui entraîne une perte d'efficacité (environ 1% par rapport au Si monocristallin)[11].

Mais cet inconvénient peut être surmonté en réduisant le coût de production du disque optique. Le deuxième avantage est que la disposition des modules de batterie est généralement rectangulaire, plutôt que le "pseudo-carré" du monocristal Si, de sorte qu'ils

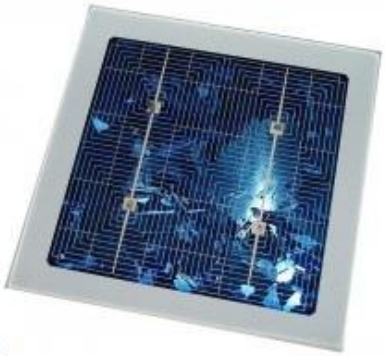
peuvent être stockés très étroitement dans le module. En raison du manque d'absorption des photons de plus haute énergie, l'apparence du poly-Si est évidemment bleue. En fait, ces photons de haute énergie de la partie supérieure du spectre visible sont réfléchis. Le rendement de ce type de cellule est de 11 à 13 % à l'échelle industrielle et de 19,8 % en laboratoire.

En résumé, le poly-SI et le mono-SI n'ont que de petites différences en termes de performances, d'efficacité et de coût ; en outre, il y a généralement d'autres avantages à garder à l'esprit, tels que la durée de vie et la garantie. Bref, des caractéristiques telles que la disponibilité et la réputation des constructeurs peuvent jouer un rôle tout aussi important.

I.5.1.3- Les cellules ruban :

Cette technologie RST (Rapid Storage Technology) combine les étapes de cristallisation et de formation du silicium et présente l'avantage d'apaiser les pertes de matière. Les tests et résultats obtenus à partir de la caractérisation des cellules plaquettaires ont aujourd'hui atteint un rendement de conversion de 4% à 9% à l'échelle industrielle et 15% en laboratoire[12].

1



2

***Figure I-5** : Cellules à base de silicium 1 : monocristallin. 2 : polycristallin. 3 : ruban*

I.5.2- Deuxièmes générations :

Cette génération de cellule solaire est basée sur la déposition de matériaux semi-conducteurs en couches minces. Le grand avantage de ces cellules est que très peu de matériaux sont nécessaires pour les fabriquer. Le procédé de fabrication est compatible avec les grandes surfaces et peut fournir des substrats souples ou rigides ; ces caractéristiques offrent une solution économique et efficace pour la production de cellules photovoltaïques. En fait, les matériaux en couches minces peuvent absorber efficacement les photons (le coefficient d'absorption est 100 fois plus élevé que le monocristal ou le polycristallin). Par conséquent, ils n'ont besoin que de quelques microns d'épaisseur par rapport à l'épaisseur d'environ 200 microns requise pour le monocristal ou le poly silicium pour absorber tous les photons avec une énergie supérieure à l'intervalle. Dans la technologie des couches minces développées industriellement (production de masse), on distingue :

- CdTe : Cadmium Telluride (Telluride de cadmium).
- CIS /CIGS: Copper Indium Gallium Selenide.
- Silicium en couche mince : silicium amorphe αSi et microcristallin.

I.5.2.1- Cellules de film mince de CdTe :

Les cellules à couche mince CdTe se sont développées rapidement ces dernières années en raison de leur compétitivité en termes de coûts, de leur efficacité de conversion élevée et des processus de fabrication disponibles. Actuellement, les cellules à couches minces CdTe dominent l'industrie des couches minces. Les modules commerciaux atteignent

une efficacité de conversion jusqu'à 15 % [13]. L'intervalle de bande directe du CdTe est de 1,45 eV, ce qui a une bonne réponse au spectre d'émission solaire. La combinaison d'une efficacité de conversion élevée avec une structure solide et un rendement élevé a accéléré le développement des cellules à couche mince CdTe. Cependant, l'utilisation de substances toxiques (Cd) nécessite une attention particulière lors du processus de production de la cellule et de la phase de réutilisation en fin de cycle de vie. Afin de se débarrasser de cette matière toxique, d'autres matériaux en couches minces sont à l'étude : ce sont les cellules à couches minces CIGS et les cellules au silicium amorphe. L'efficacité de ces modules en laboratoire est de 18,7 %.

***Figure I-6**: Module PV CdTe.*

I.5.2.2- Cellules de film mince de CIGS :

Les cellules solaires CIGS appartiennent à la catégorie des batteries à couches minces. Comparées à d'autres batteries à couche mince, les cellules solaires CIGS sont considérées comme très prometteuses. En effet, leur rendement de conversion est proche de celui des cellules en silicium polycristallin [14].

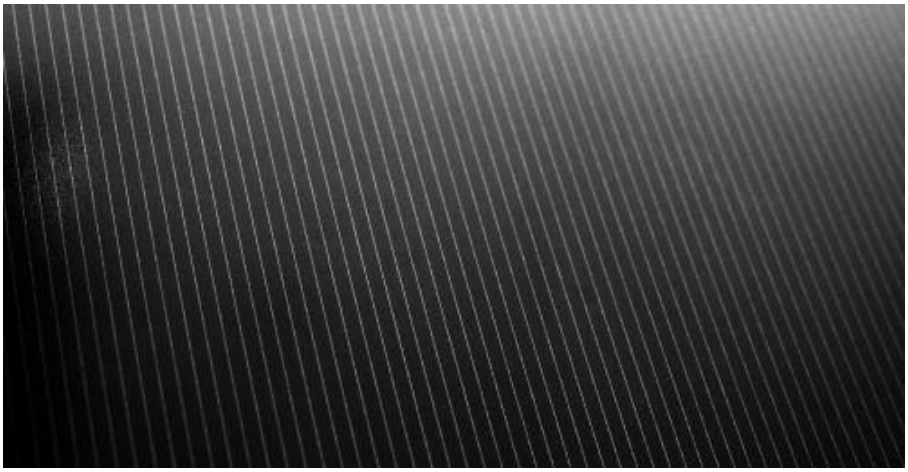


Figure I-7: *Module PV CIGS.*

I.5.2.3- Cellules de silicium amorphes :

Le silicium amorphe (a-SI) est la forme amorphe du silicium. Les panneaux de silicium amorphe sont fabriqués à l'aide d'un procédé de dépôt en phase vapeur, et une fine couche de silicium d'une épaisseur d'environ 1 µm est déposée sur des matériaux de substrat tels que le verre ou le métal. Le principal avantage ici est que le silicium amorphe peut être déposé à très basse température. La forme de base consiste en p-i-n d'ordre unique.[3]

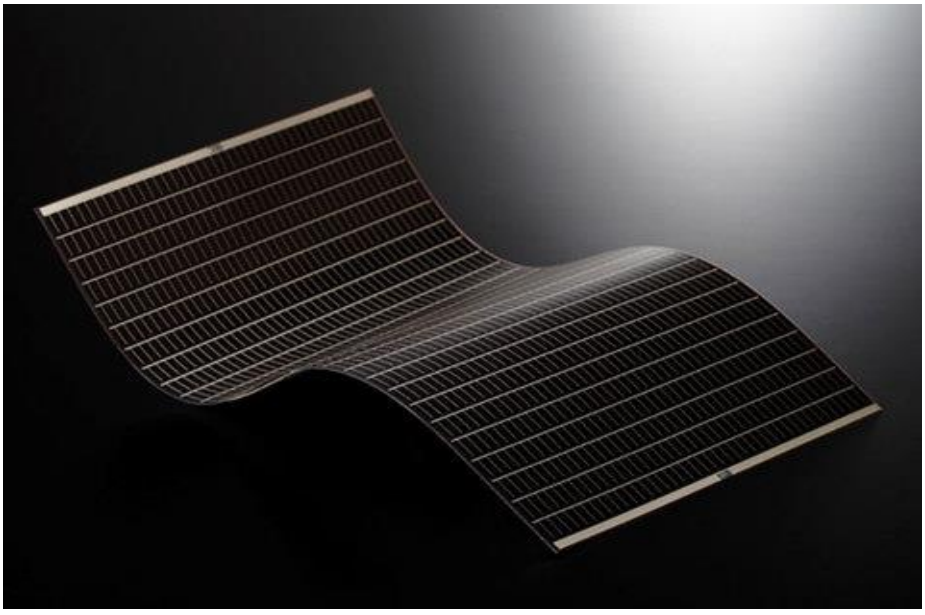


Figure I-8 : *Module PV Si amorphe*

I.5.3- Troisièmes générations :

L'observation de l'effet photovoltaïque sur les matériaux organiques remonte à plus de 40 ans et le rendement de cette époque est de l'ordre de 10 à 5 %. Merritt et d'autres prédisent que la production en 1978 dépassera 1 %.[15].

Le but de ce type de cellule photovoltaïque était de développer des cellules à faible coût utilisant des matériaux abondants et faciles à utiliser. Le premier cours a eu lieu à l'EPFL (Ecole Polytechnique Fédérale de

Lausanne) et l'auteur est Machel Grätzel. Ce modèle de cellule solaire à colorant est nommé d'après son acronyme DSSCs (*Dye-Sensitized Solar Cells*).

I.5.3.1- Les cellules Grätzel :

Brian O'Regan et Michael Grätzel ont été inspirés en étudiant des cellules à base de colorant avant de remplir leur travail de 1991. Ils avaient des rendements faibles de transformation de l'énergie solaire à l'électricité, dépassant rarement 1%[16][17].Dans la plupart des cas, des colorants inductifs sont déposés sur la surface lisse du semi-conducteur, ce qui limite le nombre de molécules adsorbées à la surface du semi-conducteur. L'idée d'augmenter l'angle de vision du semi-conducteur, augmentant ainsi la surface spécifique, a été proposée pour augmenter le nombre de composés adsorbés à la surface de celui-ci. M. Grätzel développera un nouvel appareil cellulaire[18].

En changeant la structure semi-conductrice planaire utilisée à l'origine par H. Tsubomura et al [19]Dans la cellule photovoltaïque à colorant utilisant la structure mésoporeuse TiO_2, S.Mathew et al [20]ont pu augmenter l'efficacité de conversion de la lumière de la cellule à base de colorant à 7,1 %. C'est cette publication qui a régulièrement augmenté les recherches sur ce type de cellule solaire appelée cellule de Grätzel (Figure I-9). Nous avons constaté une diminution du nombre de postes en 2015 car de nombreuses équipes travaillant sur les cellules solaires à colorant ont transféré une partie de leurs recherches aux pérovskites, et les technologies émergentes ont atteint 22,1 % en seulement sept ans. Cette technologie permet d'utiliser des pérovskites à la place de colorants tels que des absorbeurs de photons.

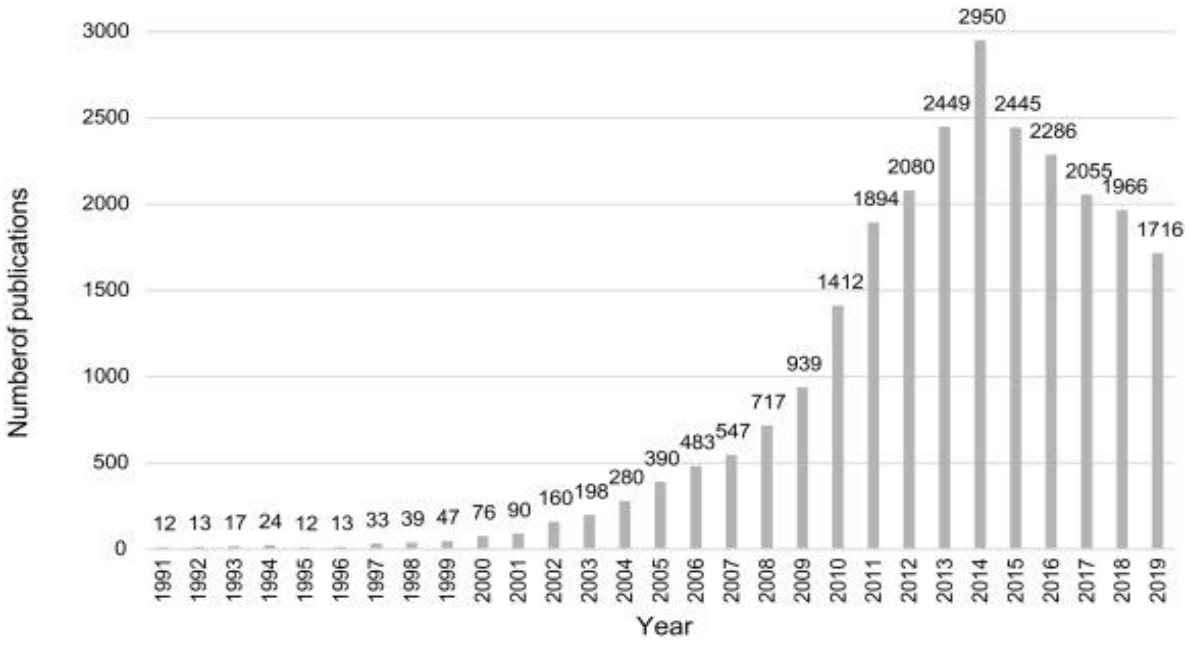


Figure I-9 : *Evolution du nombre de publications « dye-sensitized solar cells »*[21].

La figure I-10 montre un diagramme schématique d'une cellule solaire à colorant typique et de ses mécanismes associés.

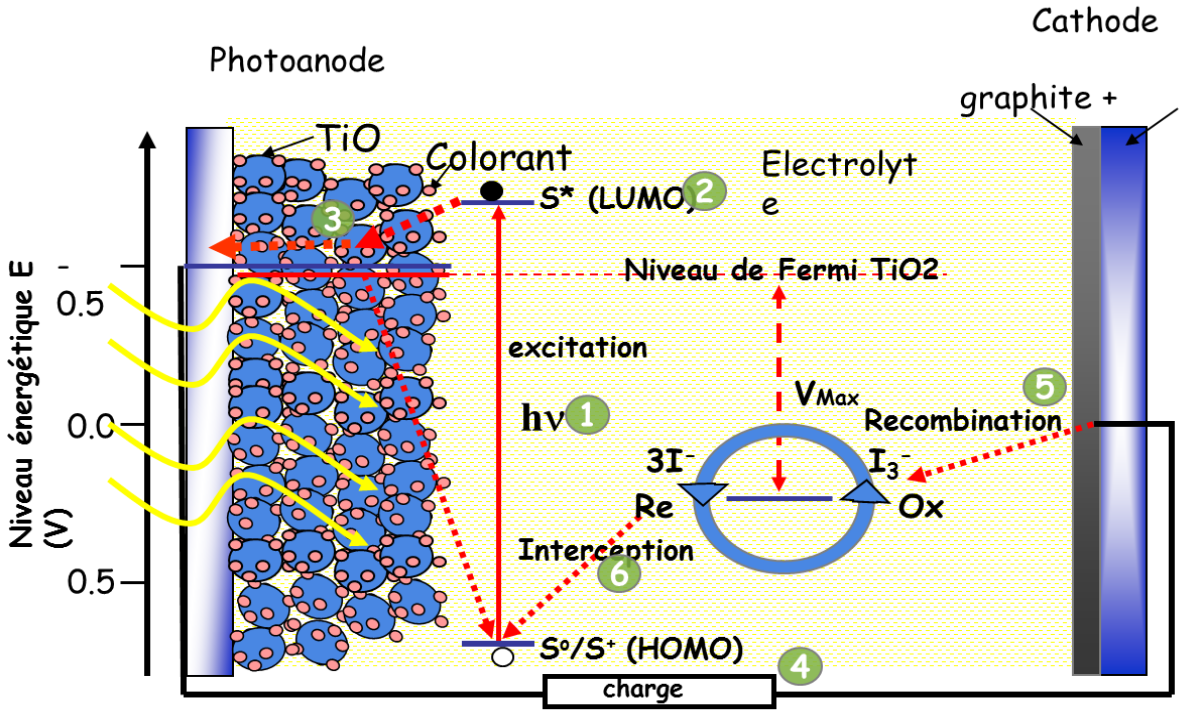


Figure I-10 : *Composition et principe de fonctionnement d'une cellule solaire à colorants. BC : bande de conduction.*[3]

La cellule Grätzel est constituée de la première électrode (photoanode), qui est composée d'une plaque de verre contenant de l'oxyde d'étain fluor-dod transparent et conducteur (FTO en anglais : Fluorine-dod Tin Oxide), qui est alors constitué de dioxyde de titane TiO_2 Dense. Environ 20 nm de nanoparticules de dioxyde de titane de petit diamètre sont distribuées sur la surface de l'électrode, et la majeure partie du colorant sera absorbée. Un niveau plus important de nanoparticules d'un diamètre de 400 nm complétera l'électrode et reflétera la lumière non absorbée. De l'autre côté de la cellule, à la cathode, on trouve une plaque de verre avec un oxyde conducteur transparent sur laquelle est déposée une couche de platine (nanoparticules). Par conséquent, les deux électrodes sont scellées ensemble et la cellule est farcie d'un électrolyte contenant une paire de réduction d'oxydant.

Lorsque les cellules sont sous flux de photons, elles seront absorbées par le colorant à la surface de la nanoparticule selon le mécanisme 1, présentant un électron de l'état initial à l'état excité. En 2, des électrons photo-excités sont injectés rapidement dans la bande de conduction TiO_2(BC) avec une période caractérisé de picosecondes, puis déplacée lentement vers l'électrode sur une échelle de temps de milliseconde, puis collectée dans le circuit.[22].

En raison de la structure des photoanodes à base de nanoparticules, les électrons se déplacent très lentement et la mobilité des porteurs de charge est très différente de celle du TiO_2 dense. Par conséquent, les nanoparticules ont de nombreux pièges qui nécessitent le passage des électrons. Dans le même temps, la forme oxydée du colorant est régénérée environ 1 microseconde après la réduction de la paire oxydant-réduction dans 3, généralement l'iodure ionique dans la paire I^{3-}/I^-. Enfin, la contre-électrode généralement en platine réduit les oxydants paires redox dans 4, le triiodure, pour obtenir des ions iodure. Le faible taux de diffusion des électrons dans le TiO_2 permet au phénomène de recombinaison de concurrencer le FTO injecté. Le mécanisme 5 concorde à la recombinaison entre les électrons injectés dans la bande de conduction de l'oxyde opérationnelle et l'état fondamental du colorant. Caractérisé par un temps qui est compris entre microsecondes et millisecondes, selon la concentration d'électrons dans le semi-conducteur. Un autre mécanisme de recombinaison 6 peut se produire en environ 10 millisecondes entre les électrons de la photoanode et les électrons de l'électrolyte[23].

I.5.3.2- Les cellules tandem :

I.5.3.2.1- Présentation :

La définition d'une cellule photovoltaïque est son aptitude à convertir des photos en électrons. Les matériaux absorbants qui assurent cette fonction constituent le cœur. Cependant, quelles que soient leurs propriétés, ces matériaux présentent des limitations physiques, qui limitent fondamentalement leur efficacité de conversion. Par conséquent, Shockley et Quesser[24]montrent que l'efficacité maximale de la jonction P-N est de 30%. La cellule tandem est un dispositif photovoltaïque composé de deux matériaux absorbants, plutôt que d'une des cellules ordinaires. De telles cellules peuvent surmonter la limite Shockley-Quail. Dans le cas de matériaux inorganiques, ils ont démontré le dépassement de 38%[25]. La réduction du spectre d'absorption des matières organiques rend l'emploie des tandems particulièrement intéressants dans leur cas. Bien que le rendement maximal attendu d'une seule cellule soit généralement d'environ 10 %[26]. Un article récent analyse 24%[27], les Tandem doit théoriquement atteindre 15% d'après G. Dennler et all [25].

Mailoa et all ont produit la première cellule tandem de silicium pérovskite monolithique avec une efficacité de 13,7% [28]. Cependant, avec de nombreuses avancées, la cellule tandem pérovskite-silicium a maintenant dépassé les performances record du silicium à simple jonction[29]. Récemment, Oxford PV, une firme leader dans le domaine de la technologie des cellules solaires à pérovskite, a établi un nouvel exploit. Le rendement de conversion des cellules solaires tandem en silicium pérovskite de 1 cm^2 est de 28 %. Ce document est certifié par le Laboratoire National des Energies Renouvelables. De plus, la stabilité de la cellule tandem réalisée a été confirmée et a réussi le test de fiabilité de la chaleur humide 2000h[29], [30].

Par conséquent, la cellule tandem est décomposée en deux sous-cellules contenant chacune un matériau absorbant. Entre eux, il y a une couche appelée couche intermédiaire (CI), qui fournit des connexions électriques pour les sous-cellules. Cette connexion peut être en série ou en parallèle ; la première option est la plus commune car elle ne nécessite pas de contacts externes répétés.

Dans une cellule tandem connectée en série, les sous-cellules envoient des charges de caractères opposées à la couche intermédiaire où elles recombinent. Selon les lois de Kirchhoff[31], le même flux parcourt toutes les couches de la cellule tandem et la V_{oc} du

tandem est théoriquement égale à la somme de la V_{oc} de ses sous-cellules. Dans le cas d'une communication parallèle, la tension série correspond à la plus faible des V_{oc} de ses deux sous-cellules, et son courant est la somme de ses J_{sc}. Les deux sous-cellules ont généralement des polarités opposées, de sorte que l'électrode moyenne recueille la même charge des deux côtés.

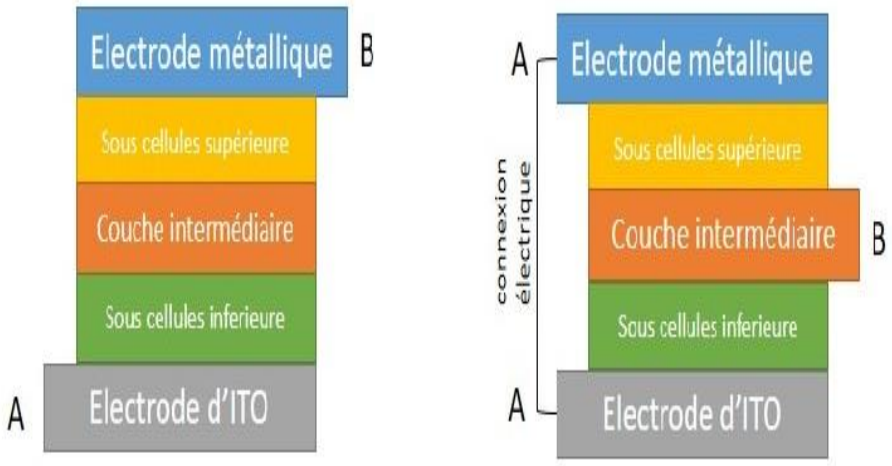


***Figure I-11** : Les deux architectures de tandems les plus classiques : connexion en série (gauche) et en parallèle (droite). A et B distinguent les types d'électrodes (anode ou cathode).*

I.4.3.2.2- Fonctionnement du tandem :

La méthode classique du fonctionnement des cellules tandem et décrite par Hadi pour et all [32] et une autre fois par Gilot et all [33]. Dans ces connaissances de base, nous allons présenter le principe de fonctionnement de la cellule tandem série. En série tandem, l'intensité de courant s'étendant à chaque sous-cellule est la même et correspond à l'intensité de courant de la cellule série car elle peut être mesurée de façon externe. En raison de ce problème avec ce paramètre et le comportement de la sous-cellule, il est possible de revenir aux caractéristiques de fonctionnement du composant. Ou Vi (J) la tension dans les bornes de la sous-cellule I quand il propose le courant J. Cette fonction peut être mesurée dans une seule cellule. Expérimentalement, nos cellules ne sont pas idéales, donc (empirique !) la fonction du courant et de la tension de la cellule est bijective. Par conséquent, pour une valeur actuelle

dans le tandem, la tension existante dans les bornes de chaque sous-cellule correspond à la tension Vi(J) et la tension de la cellule tandem est écrite V_T (J) = V_1(J) + V_2(J). De cette formule découle immédiatement la relation des tensions de circuit ouvert (Joc=0) : V oc_{Tandem} = V oc_1+V oc_2. De façon semblable, le courant de court-circuit du tandem est tel que V_T (Jsc) = 0 = V_1(Jsc)+V_2(Jsc). Donc à Jsc, V_1(Jsc) = −V_2(Jsc) et les sous-cellules ont des polarisations antagonistes.

I.4.4- Cellules multi jonctions :

Aujourd'hui, la majorité des cellules photovoltaïques inorganiques sont composées d'une simple jonction PN. Dans cette jonction, seuls les photons d'énergie égale ou supérieure à la bande interdite aux matériaux peuvent produire des paires trou-électron. En d'autres termes, la réponse photovoltaïque d'une seule cellule de jonction est limitée. Seule la partie du spectre solaire où l'énergie photonique est supérieure à la déviation d'absorption du matériau est utile, donc une énergie photonique minimale ne peut pas être utilisée. D'un point de vue technique, la première réponse aux pertes extrêmes est connue depuis longtemps, et il suffit d'utiliser un système à nombreuse étages pour réduire l'écart entre les nœuds d'empilement (Figure I.12). Par conséquent, le spectre solaire peut être utilisé avec un taux de conversion très élevé dans presque tous les spectres.[34]

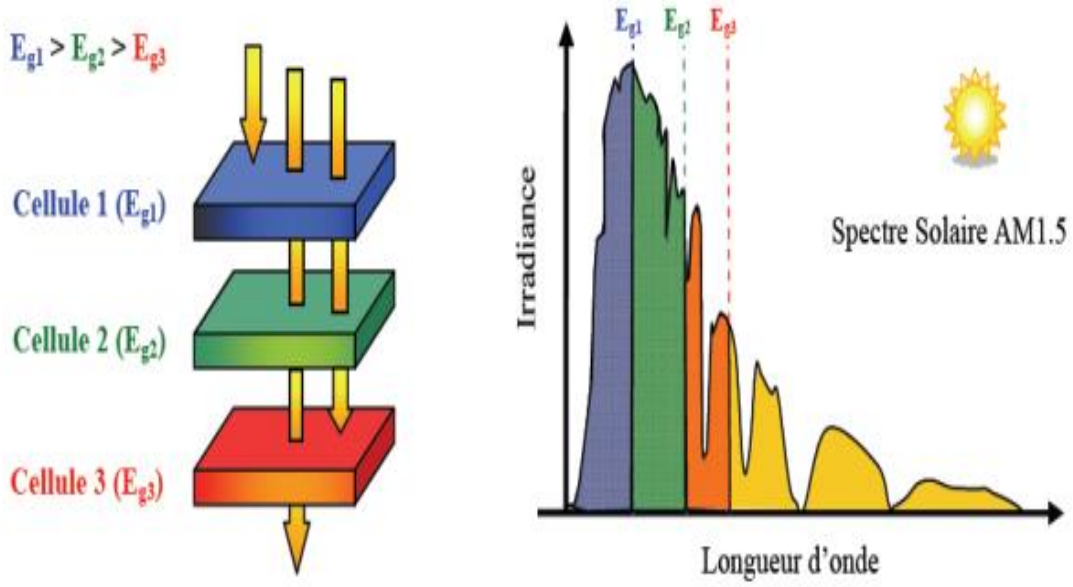


Figure I. 12 : *Principe de la cellule à plusieurs jonctions.*

Les cellules hautes ont un gap optimisé pour les courtes longueurs d'onde (haute énergie) dans le bleu. Les cellules intermédiaires ont un gap pour l'infrarouge et le visible. Enfin, la cellule inférieure présente un gap optimisé aux grandes longueurs d'onde infrarouges (petite énergie). Les cellules sont connectées en série à l'aide de jonctions tunnel. Dans la plupart des cas, ces cellules sont constituées de trois jonctions, mais idéalement il y aura un grand nombre de jonctions pour mieux capter le spectre solaire.

I.4.4.1- Jonction tunnel entre les cellules :

L'exemple est donné pour une triple jonction de type GaInP/GaAs/Ge, Henry [35]a démontré en 1980Au fur et à mesure que chaque jonction augmente, le rendement augmente, soit on peut atteindre 72% du rendement théorique avec 36 jonctions avec des gaps différents, et on peut atteindre 56% avec seulement 3 jonctions. Les deux régions (trous dopés et électrons dopés) de deux diodes adjacentes sont séparées par une jonction tunnel, qui les sépare électriquement. Ce sont aussi des diodes, mais à l'opposé des diodes utilisées pour générer du courant. Son épaisseur est très faible, de sorte que les électrons peuvent circuler d'une photodiode à une autre. De plus, l'énergie de gap (Eg) est suffisamment grande pour laisser de la lumière pour les photodiodes suivantes. Par exemple la jonction tunnel entre l'InGaAs et le Ge est faite de GaAs (p-n) et celle entre l'InGaAs et l'InGaP peut être fait d'AlGaAs dopé p et d'InGaP dopé n.

I.5.5- Cellule solaire organique :

Les matériaux organiques se sont avérés utilisables dans le domaine du photovoltaïque depuis plus de 40 ans. Le rendement (η) de la première cellule organique est d'ordre 10^{-5}. Merritt et al prévoit que l'efficacité des cellules photovoltaïques organiques (PVO) peut dépasser 1%.[36], cependant, la production n'a atteint 0,95% qu'en 1986 grâce aux efforts de Tang et al[37]. Dans les années qui ont suivis, des matériaux parfois différents ont été utilisés pour reproduire cette valeur, [38] mais cela ne s'est jamais amélioré. Ce n'est qu'au début du 21ème siècle que la production recommence à augmenter : Shaheen et al[39]publient des articles atteignant 2,5% et Peumans et al [40]atteignent 3,6% sous éclairement AM1,5 et une puissance 100mW/cm^2.

Le plus grand rendement obtenu dans le domaine des PVO et de 25% sous éclairage au néon de 220lux, soit l'équivalent d'une chambre noir par Toyobo Co. et le CEA[41]. Toyobo Co et une société japonaise leaders dans la technologie mondiale de développement

et de production de films organiques solaires à base de petites molécules, par dépôt sous vide dans un processus continu (roll-to-roll) à basse température.

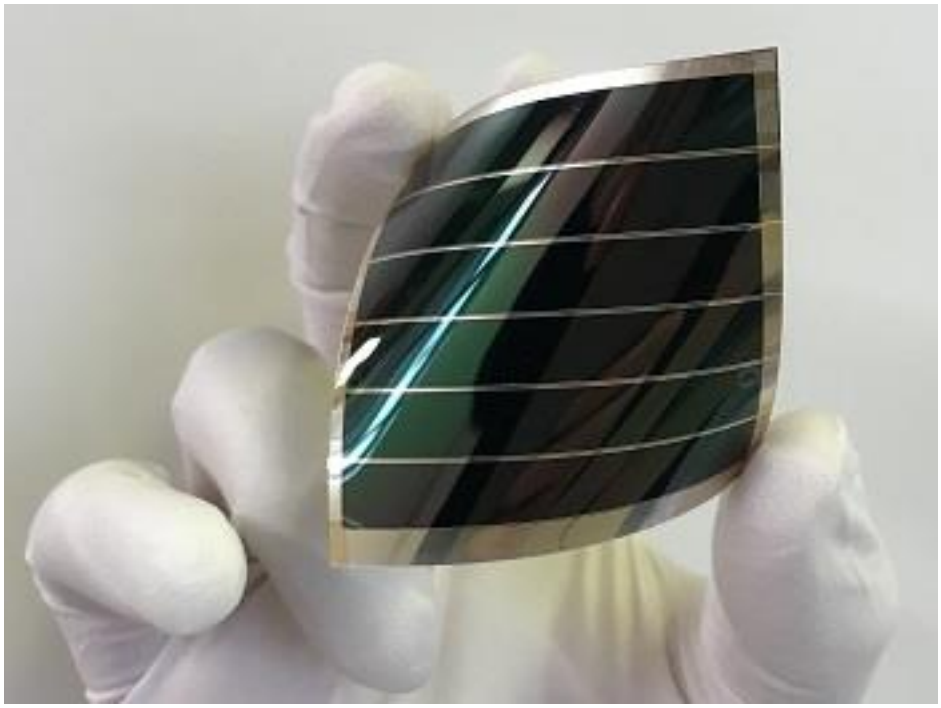


Figure I.13 *: Module PVO sur substrat de film PET.*

I.4.5.1- Les avantages et les inconvénients des énergies photovoltaïques :

L'énergie photovoltaïque présente plusieurs avantages parmi ces avantage on peut citer :

- Des ressources gratuites et un potentiel énorme sont partout sur la terre.
- La production de cette électricité renouvelable est propre. Ce n'est pas toxique.
- Le système photovoltaïque est très fiable.
- L'énergie photovoltaïque est particulièrement attractive pour les sites urbains en raison de sa petite taille et de son fonctionnement silencieux. « Parce que la lumière du soleil est omniprésente »
- L'énergie photovoltaïque peut être utilisée dans les zones montagneuses des villages reculés et au centre des grandes villes.
- La production d'électricité photovoltaïque est directement fournie aux utilisateurs de manière décentralisée au plus près du lieu de consommation.
- Les matériaux utilisés (verre, aluminium) peuvent résister aux conditions climatiques les plus rudes (notamment la grêle).

- Les panneaux photovoltaïques ont une longue durée de vie. Certains fabricants ont une garantie de 25 ans pour les panneaux solaires.
- Moyens de production décentralisés, autonomie.
- Haute fiabilité et faible maintenance (pas de pièces mobiles)
- Aucune pollution pendant l'utilisation
- Grande flexibilité de production, du milliwatt au mégawatt.

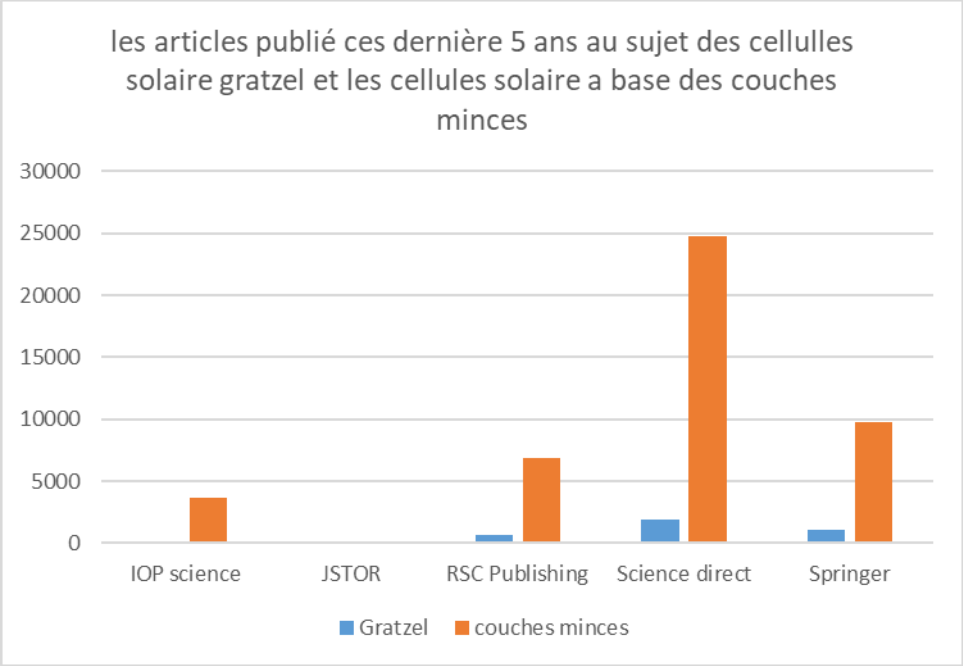
Elle présente aussi des inconvénients qui ne sont pas n'négligeable tel que :

- Investissement élevé, besoin d'assistance, dépendance à l'égard de la prise de décision politique.
- Disponibilité intermittente (réseau ou stockage ou énergie de secours).
- Source de diffusion, grande surface de capteur, difficile à intégrer bâtiments/paysages.
- Technologie de fabrication avancée, énergivore,
- Utilisation de produits chimiques
- Il est difficile de recycler des composants qui doivent résister aux intempéries pendant plus de 20 ans.
- La production d'énergie qui repose sur la lumière du soleil est toujours variable.
- Le coût est très élevé, si vous devez utiliser des batteries pour stocker de l'énergie, les coûts d'installation augmenteront.

I.6- Problématique de la thèse :

Dans notre précèdent travaille nous avons réalisé des cellules solaires à base de colorant organiques et ont les a caractérisés. Ces cellules ce composant d'une électrode et une anode, l'électrode contient une couche de dioxyde d'étain (SnO_2), déposée sur substrats de verre ; sur la quel on dépose une autre couche de dioxyde de titane (TiO_2). Le colorant organique ce pose sur la couche de TiO_2, de l'autre côté l'anode il y a une couche conductrice de SnO_2 sur substrats de verre et l'électrolyte. Apres quelque mois de la réalisation de nos cellules on a remarqué un phénomène une instabilité dans les performances, qui a réduit le rendement de nos cellules. Le séchage et la dégradation du colorant, malgré la mise au point de nouveau complexe de ruthénium comme photo-sensibilisateurs. Nous avons porté une attention particulière à ce phénomène et on cherche à le résoudre ont remplacent le colorant organique par une jonction de type CdS/ZnO.

Apres avoir terminé notre étude bibliographique, nous avons pu tracer un diagramme des articles publié sur les cellules Grätzel et les cellules à base des couches minces, dans les bases de données tel que IOP science, JSTOR, RSC Publishing, Science direct et Springer. Nous remarquant que la majorité des travaux réalisés sont des études sur les couches minces durant les 5 dernières années. Les études sur les cellules Grätzel sont on minorité par rapport aux études des couches minces malgré la simplicité de leurs réalisations mais le problème de perte de performances donne plus d'avantages aux couches minces.



***Figue I 14** : Diagramme de nombre de publications des cellules Grätzel et les cellules à base de couches minces.*

Référence :

[1] Thèse de doctorat . L.Cojocaru, “Films d’oxydes semi-conducteurs nanoporeux et nanocristallins pour dispositifs photovoltaïques hybrides,” p. 225, **2012**.

[2] Thèse de doctorat. M. A. Slimani, “Cellules solaires pérovskites imprimées et optimisation des couches pérovskites pour les cellules tandems,” *Univ. Du Québec*, p. 137, **2019**.

[3] Thèse de doctorat . J.-M. Tarascon, “Le photovoltaïque : principes et filières inorganiques , organiques , hybrides,” p. 56, **2011**.

[4] G. Zhu, T. Lv, L. Pan, Z. Sun, and C. Sun, “All spray pyrolysis deposited CdS sensitized ZnO films for quantum dot-sensitized solar cells,” *J. Alloys Compd.*, vol. 509, no. 2, pp. 362–365, **2011**, doi: 10.1016/j.jallcom.2010.09.026.

[5] Thèse de doctorat. D. KOHEN, “Étude des nano ls de silicium et de leur intégration dans des systèmes de récupération d ’ énergie photovoltaïque,” université de gronoble, **2006**.

[6] Thèse de doctorat U. M. Constantine, F. SDEL, “Silicium poreux passivé par des nitrures et des oxydes de silicium. Application aux revêtements antiréfléchissants.,” **2011**.

[7] M. Graetzel, C. Peter, and W. Sophie, “Power from the Sun Energy and Environment Summit,” **2008**.

[8] Thèse de doctorat. A. Kergommeaux, “Synthèse de nouveaux types de nanocristaux semi-conducteurs pour application en cellules solaires,” **2013**.

[9] Thèse de doctorat. S. DE SOUSA, “Ingénierie , synthèse et étude de chromophores organiques et organométalliques pour cellules solaires à colorant,” L’UNIVERSITÉ DE BORDEAUX 1, **2013**.

[10]. Thèse de doctorat A. Caumont-potdevin, “Synthèse par voie sol-gel et caractérisation de matériaux luminescents nanostructurés applicables dans une nouvelle génération de lampes propres,” UNIVERSITE BLAISE PASCAL - CLERMONT FERRAND II

ÉCOLE, **2012**.

[11] Thèse de doctorat. T. Zimmer, “Types de cellules Photovoltaïques.”

[12] Thèse de doctorat. L. BAILLY, “Cellules Photovoltaïques Organiques Souples a Grande Surface,” p. 174, **2010**.

[13] P. Sheng *et al.*, “A novel method for the preparation of a photocorrosion stable core/shell CdTe/CdS quantum dot TiO_2 nanotube array photoelectrode demonstrating an AM 1.5G photoconversion efficiency of 6.12%,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, no. 26, pp. 7806–7815, **2013**, doi: 10.1039/c3ta10255f.

[14] Thèse de doctorat. C. Cigs and C. Cdte, “Cellules photovoltaïques,” pp. 1–9.

[15] Thèse de doctorat. Z. El Jouad and El, “Réalisation et caractérisation des cellules photovoltaïques organiques,” **2017**.

[16] M. P. Dare-Edwards, J. B. Goodenough, A. Hamnett, K. R. Seddon, and R. D. Wright, “Sensitisation of semiconducting electrodes with ruthenium-based dyes,” *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, vol. 70, pp. 285–298, **1980**, doi: 10.1039/DC9807000285.

[17] J. Desilvestro, M. Grätzel, L. Kavan, J. Moser, and J. Augustynski, “Highly Efficient Sensitization of Titanium Dioxide,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 107, no. 10, pp. 2988–2990, **1985**, doi: 10.1021/ja00296a035.

[18] brain O. & M. Gratzel, “A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 films,” *Lett. TO Nat.*, vol. 354, pp. 56–58, **1991**.

[19] H. Tsubomura, M. Matsumura, K. Nakatani, K. Yamamoto, and K. Maeda, “‘Wet-type’ solar cells with semiconductor electrodes,” *Sol. Energy*, vol. 21, no. 2, pp. 93–98, **1978**, doi: 10.1016/0038-092X(78)90035-X.

[20] S. Mathew *et al.*, “Dye-sensitized solar cells with 13% efficiency achieved through the molecular engineering of porphyrin sensitizers,” *Nat. Chem.*, vol. 6, no. 3, pp. 242–247, **2014**, doi: 10.1038/nchem.1861.

[21] “Web of Science Master Journal List - Search.” https://mjl.clarivate.com/search-results

(accessed Aug. 15, **2021**).

[22] Livre A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, and H. Pettersson, "Dye-Sensitized Solar Cells," pp. 6595–6663, **2010**.

[23] U. Bach, "Solid-State Dye-Sensitized Mesoporous TiO_2 Solar Cells," *Doi.Org*, vol. 2187, p. 158, **2000**, doi: 10.5075/EPFL-THESIS-2187.

[24] W. Shockley and H. J. Queisser, "Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells," *J. Appl. Phys.*, vol. 32, no. 3, pp. 510–519, **1961**, doi: 10.1063/1.1736034.

[25] G. Dennler *et al.*, "Design rules for donors in bulk-heterojunction tandem solar cells-towards 15 % energy-conversion efficiency," *Adv. Mater.*, vol. 20, no. 3, pp. 579–583, **2008**, doi: 10.1002/adma.200702337.

[26] Thèse de doctorat. "Design Rules for Donors in Bulk-Heterojunction Solar Cells—Towards 10 % Energy-Conversion Efficiency - Scharber - **2006** - Advanced Materials - Wiley Online Library." .

[27] R. A. J. Janssen and J. Nelson, "Factors limiting device efficiency in organic photovoltaics," *Adv. Mater.*, vol. 25, no. 13, pp. 1847–1858, **2013**, doi: 10.1002/adma.201202873.

[28] J. P. Mailoa *et al.*, "A 2-terminal perovskite/silicon multijunction solar cell enabled by a silicon tunnel junction," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 106, no. 12, pp. 1–29, **2015**, doi: 10.1063/1.4914179.

[29] Artile. "Publications _ Solar Research _ NREL." .

[30] OxfordPV, "Unique perovskite solar pilot line | Oxford PV," *Oxford Pv*. **2020**, [Online]. Available: https://www.oxfordpv.com/tandem-cell-production.

[31] Livre. D. Gleichung, "Der physik uni chemie."

[32] A. Hadipour, B. de Boer, and P. W. M. Blom, "Device operation of organic tandem solar cells," *Org. Electron.*, vol. 9, no. 5, pp. 617–624, **2008**, doi: 10.1016/j.orgel.2008.03.009.

[33] J. Gilot, M. M. Wienk, and R. A. J. Janssen, "Optimizing polymer Tandem solar cells," *Adv. Mater.*, vol. 22, no. 8, pp. 67–71, **2010**, doi: 10.1002/adma.200902398.

[34] F. Abdo, "Thèse de Doctorat à l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon," **2007**.http://en.scientificcommons.org/22735978%5Cnhttp://theses.insa-lyon.fr/publication/2007ISAL0015/these.pdf.

[35] C. H. Henry, "Limiting efficiencies of ideal single and multiple energy gap terrestrial solar cells," *J. Appl. Phys.*, vol. 51, no. 8, pp. 4494–4500, **1980**, doi: 10.1063/1.328272.

[36] V. Y.Merritt, "Organic Photovoltaic Materials : Squarylium and," vol. 22, no. 4, 1978.

[37] C. W. Tang, "Two-layer organic photovoltaic cell," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 48, no. 2, pp. 183–185, **1986**, doi: 10.1063/1.96937.

[38] B. D. Wohrle and D. Meissner, "Organic solar cells," *Springer Ser. Mater. Sci.*, vol. 208, pp. 67–214, **2014**, doi: 10.1007/978-3-319-10097-5_3.

[39] S. E. Shaheen, C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, F. Padinger, T. Fromherz, and J. C. Hummelen, "2.5% Efficient Organic Plastic Solar Cells," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 78, no. 6, pp. 841–843, **2001**, doi: 10.1063/1.1345834.

[40] P. Peumans, V. Bulović, and S. R. Forrest, "Efficient, high-bandwidth organic multilayer photodetectors," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 76, no. 26, pp. 3855–3857, **2000**, doi: 10.1063/1.126800.

[41] Article. "Espace Presse - Record mondial de rendement pour de petites cellules photovoltaïques organiques."**2018** .

[42] Mémoire de magister M. MELOUKI élaboration et caractérisation des couches mince SnO_2, TiO_2 pour réalisations d'une cellule solaire de type gatrzel **2013**.

Chapitre II :
Matériaux utilisés, méthodes de dépôt et méthodes de caractérisation

II.1 Introduction *:*

Les chercheurs durant ces dernières années se sont focalisés sur les matériaux semi-conducteurs, et les couches minces. Ils ont montré qu'il existe plusieurs méthodes de dépôt physique et chimique.

Dans ce chapitre nous allons présenter les matériaux qu'on a choisis, et on va détailler les méthodes de dépôt utilisé et les méthodes de caractérisation des couches minces et des cellules solaires. Pour avoir connaissances des caractéristiques morphologiques, structurales, optiques des couches et électrique des cellules.

II.2 Généralité sur les semi-conducteurs :

Il y a longtemps, les scientifiques ont divisé les matériaux en deux catégories Concernant leur conductivité : isolants (diélectriques) et conducteurs. Cependant, vers 1833, M. Faraday a remarqué que certains matériaux ne pouvaient entrer dans aucune de ces deux catégories. Ces matériaux sont de mauvais conducteurs et de mauvais isolant. Leurs propriétés électriques est particulier, elles varieront avec la température, la pression et la lumière. Par exemple, une augmentation de la température entraînera une diminution de la conductivité du conducteur. En revanche, une augmentation de la température entraînera une augmentation de la conductivité de ce nouveau type de matériau. Parce que leur conductivité se situe entre les conducteurs et les isolants, ils sont appelés matériaux semi-conducteurs.[1]

Les matériaux isolants ont une forte résistance au courant électrique et leur conductivité est faible À 10^{-6} S/m. Dans ces matériaux, les électrons sont étroitement liés aux atomes du réseau cristallin, ainsi Il faut beaucoup d'énergie pour les libérer.

Les matériaux conducteurs ont une très faible résistance au courant, et leur conductivité est supérieure à 10^{5} S/m. Dans ces matériaux, certains électrons ont suffisamment d'énergie pour se débarrasser presque complètement de la force qui interagit avec le réseau cristallin. Ils peuvent alors circuler facilement dans le champ électrique macroscopique.

Les matériaux semi-conducteurs ont une conductivité intermédiaire entre les matériaux isolants et les matériaux conducteurs : 10^{-6} S/m $<\sigma<10^{5}$ S/m. Au zéro absolu de température, ils sont se comportent comme des isolants ; leur conductivité augmente avec la température, contrairement matériau conducteur.

La découverte des semi- conducteur a été suivie dans la même année par la découverte de l'effet photovoltaïque comme citer précédemment.

II.2-1 Théories des bandes :

Les propriétés électriques des matériaux sont déterminées par la répartition des charges de ce matériau. Par exemple, la conduction dépend de l'occupation des électrons dans sa bande d'énergie énergie. En effet, le remplissage de la bande d'énergie par la population électronique est achevé Dans le sens où l'énergie de la cellule quantique augmente. Au zéro absolu de température, le plus Le niveau d'énergie le plus élevé est appelé niveau de Fermi E_F. Au-dessus de ce niveau, toutes les unités quantiques sont vides[2]. Ainsi, au voisinage du niveau de Fermi, on distingue trois bandes d'énergie principales :

- La bande de valence BV d'énergie E_V est la bande d'énergie immédiatement en dessous du niveau de Fermi. Les électrons de cette bande d'énergie sont dans un état localisé et contribuent à la cohésion locale du solide. Au zéro absolu, il s'agit de la bande solide de matériau avec la plus haute énergie.
- La bande de conduction de l'énergie BC est la bande d'énergie contenue ou immédiate au-dessus du niveau de Fermi. Les électrons de cette bande se situent dans les états d'énergie supérieurs délocalisés

La plupart des matériaux transparents sont des isolants, tandis que les matériaux hautement conducteurs reflètent la majeure partie du spectre électromagnétique en raison de la forte concentration de porteurs libres. Par conséquent, la transparence qui nécessite un grand espace et une faible densité de porteurs et la conduction qui nécessite un petit espace et une concentration élevée en porteurs ne peuvent pas être combinées dans un seul matériau à première vue. Cependant, quelques matériaux présentent ces deux caractéristiques lorsqu'ils sont transformés en couches minces, ce sont les oxydes transparents conducteurs (OTC).[3]

L'histoire de l'OTC a commencé en 1907 par le scientifique allemand Karl Baedeker, lorsqu'il a observé que les films d'oxyde de cadmium (CdO) étaient à la fois transparents et conducteurs. Cependant, avec la découverte de l'oxyde d'étain (SnO_2) par Jesse T. Littleton en 1931, une véritable percée s'est produite dans le domaine OTC[4]. Les années d'après les chercheurs ont commencé a dopé l'oxyde d'étain avec d'autre matériaux.

II.3 Choix des matériaux :

Dans notre travail de thèse nous cherchons a remplacé le colorant organique dans les cellules Grätzel par une jonction. Cela va nous conduire à utiliser le dioxyde de titane (TiO_2) car c'est la couche initiale dans les cellules Grätzel. Pour ce qui concerne la jonction nous avons opté pour le sulfure de cadmium (CdS) et l'oxyde de zinc (ZnO). Le choix de ces deux matériaux et du a la simplicité de les élaboré en couches minces et leur bas cout et leurs disponibilités. Ces matériaux ont des très bonnes propriétés optiques, combiné avec de très bonnes propriétés électroniques. L'objectif est d'améliorer leurs efficacités en améliorant la séparation et le transport des électrons porteurs de charge et des trous vers les électrodes de sortie des cellules photovoltaïques. Cependant, ces matériaux sont très idéals car ils peuvent être produits à basse température grâce à des méthodes simples sous une variété de nanostructures.

II.4 Le dioxyde de titane :

II.4-1 Historique :

En 1791, William Gregor découvrit le dioxyde de titane sous forme d'ilménite et le nomma Mena-chite. Seulement 4 ans plus tard, le chimiste allemand Martin H. Klaproth l'a nommé Titanium d'après le mythe du Titane. Il se trompait, ce qu'il pensait le titane était en fait du dioxyde de titane, ce qui fut corrigé quelques années plus tard. Martin H. Klaproth a découvert le TiO_2 sous forme de rutile et a réussi à séparer la molécule du minerai. La découverte des propriétés de ce pigment remonte à 1821, date à laquelle il fut d'abord utilisé à des fins artistiques sous forme de matériaux composites. Les propriétés photo catalytiques du dioxyde de titane ont été découvertes en 1929. Après une exposition prolongée au soleil, une décoloration des murs a été observée à la surface des bâtiments recouverts de pigments de dioxyde de titane. Ce n'est qu'en 1932-1934 que des documents décrivant cette propriété ont été publiés en 1938 la communauté scientifique à considérer l'information comme fiable. [5]

D'après nos études bibliographiques, depuis l'année 2010 il existe plus de 10000 publications scientifiques qui contiennent le terme TiO_2. La Figure II-1 montre l'évolution des publications scientifiques 1920 jusqu'à 2013.

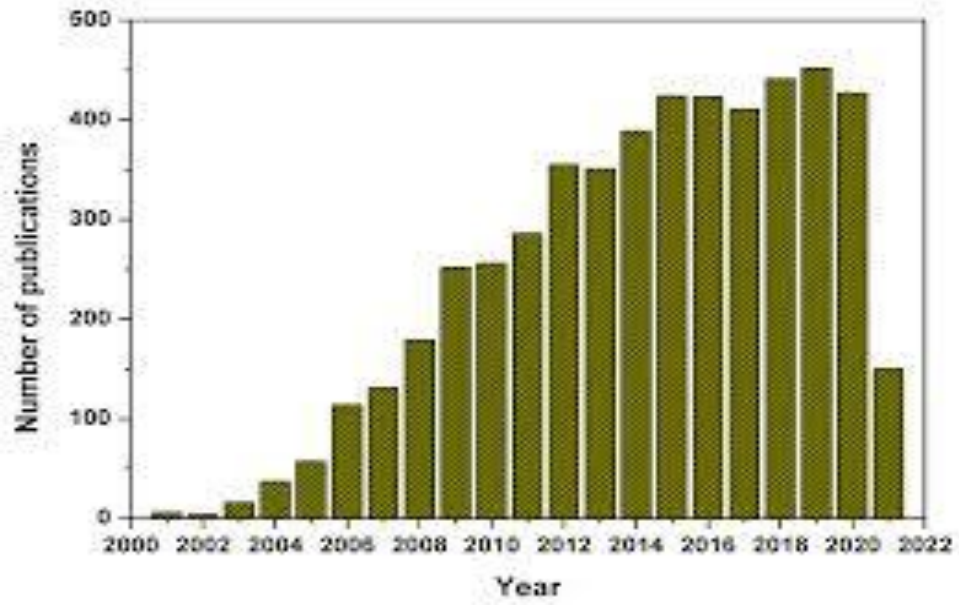


Figure II-1 : *Nombre d'article publié contenant le terme TiO_2.*

II.4-2 Structure et état de surface :

Il est constitué par trois phases cristalline sont l'anatase, le rutile et la brookite. Les trois phases cristallines sont toutes composées d'octaèdres d'oxygène entourant l'atome de titane. L'atome de titane est une formule moléculaire du TiO_6, mais a une organisation différente d'une phase à l'autre. Le rutile est la forme la plus abondante et cristallise. Le rutile est composé d'octaèdres d'atomes d'oxygène reliés de manière régulière dans le sens [001]. Les atomes sont bien organisés sur chaque face, contribuant ainsi à la stabilité de la phase rutile.

Comme le rutile, l'anatase a une structure tétraédrique dans le réseau de Bravais. D'autre part, l'anatase est composé d'octaèdres irréguliers d'oxygène, lui conférant une structure allongée.

La brookite a une structure cristalline orthorhombique et son octaèdre est composé d'atomes d'oxygène et s'organise régulièrement. Son contenu en photocatalyse est de moins en moins attractif[6].

En ce qui concerne la morphologue à l'échelle nanométrique, les différentes formes géométriques de TiO_2 peuvent être différentes selon plusieurs critères tels que la méthode de dépôt de la couche mince, on peut le trouver sous les quatre formes suivantes :

- A Nanotube
- B Sphère
- C Nanofils
- D Nanoparticules

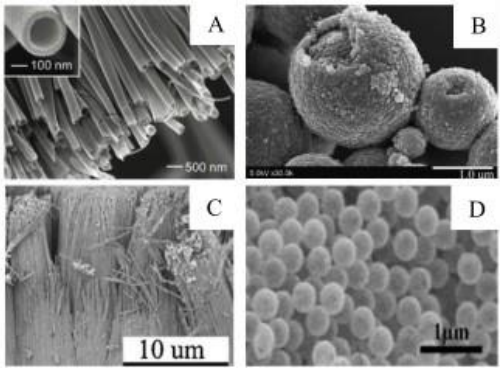


***Figure II-2** : Les différents morphologies de TiO_2[7][8][9][10].*

Il se trouve sous trois états polymorphes, selon la forme nanoparticulaire, la figure II-3 le montre :

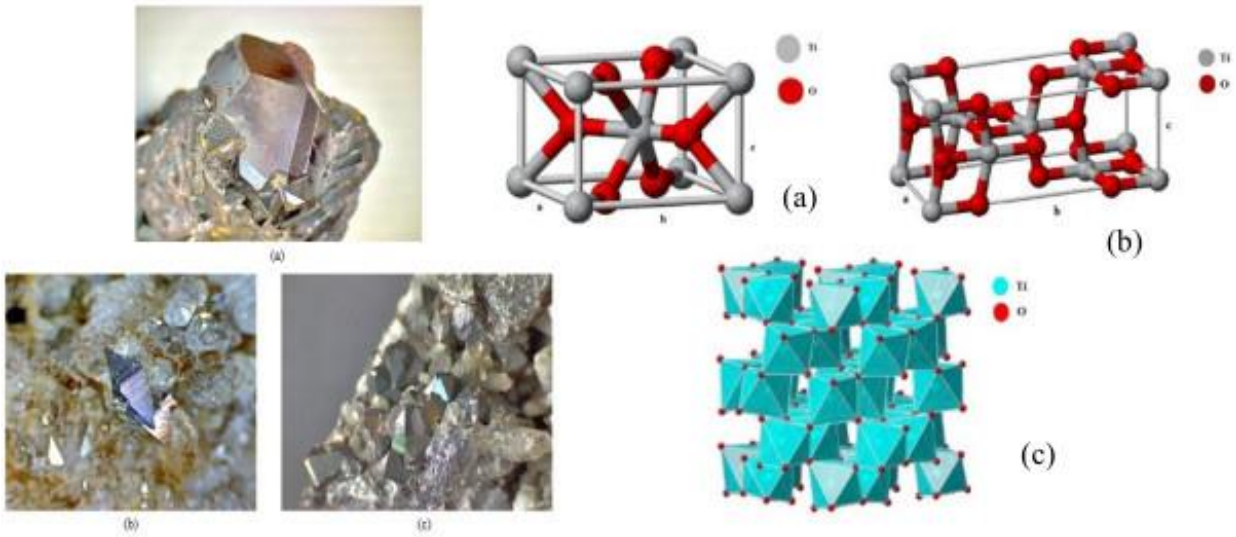


***Figure II-3** : (a) Rutile, (b) Anatase, (c)Brookite.*[11][12]

II.4-3 Propriétés et applications :

Le TiO_2 peut se trouver sous d'autre forme, mais les formes citées sont les formes stables. Ces formes existant sous haute pression. On peut regrouper les propriétés de TiO_2 dans le tableau suivant :

Propriétés	Rutile	Anatase	Brookite
Formule moléculaire	TiO_2	=	=
Masse moléculaire	79,866	=	=
Système cristalline	Tétragonal	Tétragonal	Orthorhombique
Réseau de Bravais	Primitif P	Centré I	Primitif P
Couleur	Solide noir, rouge sombre, jaune vif	Solide brun, bleu, noir, incolore, grisâtre, verdâtre, jaune, rouge	Solide brun, brun rougeâtre, noir, brun jaune, orange
Densités (g/cm^3)	4,23~5,5	3,82~3,97	4,08~4,18
Point de fusion °C	1843	1843	1830~1850
% de TiO_2	95%	=	=
Dureté	6,0~6,5	5,5~6	=

***Tableau II-1** : Caractéristiques de TiO_2 [5] [13][14].*

Les applications du TiO_2 peuvent être classées en trois catégories, ce classement et relatives avec ces propriétés optique, photocatalytique, électrique et ses propriétés hydrophobes. En raison de ses propriétés optiques, l'une des plus anciennes applications du dioxyde de titane est la protection UV[15][16]. Sa large bande interdite le rend très intéressant pour les réactions photochimiques qui nécessitent un rayonnement ultraviolet et la génération d'énergie électrique[17]. Le faible potentiel de sa bande de valence le rend très oxydé lorsqu'il

est exposé à ce type de rayonnement. Cette fonction permet de purifier les effluents liquides et de désinfecter en s'appuyant sur les propriétés bactéricides du TiO_2. Sa conductivité électrique et sa réactivité peuvent être utilisées comme détecteurs de gaz et films électrochromes et batteries à base de lithium[18]. Son hydrophobie combinée à sa réactivité le rend utile comme revêtement autonettoyant sur les vitres automobiles ou architecturales[19]. Le TiO_2 est utilisé comme matériaux de transport d'électrons (ETM).

En présence de lumière Les semi-conducteurs génèrent des paires électron-trou pour catalyser la réaction redox des ligands adsorbés à sa surface. Bien que l'écart soit important, l'activité photocatalytique de l'anatase est bien supérieure à celle du rutile en raison de la différence de position de la bande de conduction. Dans les techniques de dépôt qui utilisent le TiO_2 comme pigment, il est généralement piégé dans un système organique, qui lui-même doit empêcher la photodégradation. Ceci est principalement réalisé en encapsulant des nanoparticules de TiO_2 dans de l'oxyde d'aluminium ou de l'oxyde de silicium. Le système photocatalytique hétérogène est constitué de matériaux semi-conducteurs en contact avec du liquide ou du gaz. Lorsque le photocatalyseur est irradié par un flux de photons d'énergie supérieure ou égale au gap du semi-conducteur, l'absorption des photons ultraviolets favorise les électrons dans la bande de conduction et génère des trous dans la bande de valence femtoseconde cela est expliqué dans la figure II-4. Dans des matériaux conducteurs, ces porteurs de charges se recombinent immédiatement. Dans les semi-conducteurs, les paires électron-trou excitées par la lumière sont partiellement diffusées. Puis les piéger dans des pièges profonds (avec une échelle de temps de demi-vie de 10 ns) ou des pièges de surface (100 ns) avant recombinaison (10 à 100 ns). L'application de la photocatalyse TiO_2 repose sur le transfert de charge d'interface des trous et des électrons, qui se produisent respectivement en centaines de nanosecondes et millisecondes (chemins 3, 4 et 8, 9)[20].

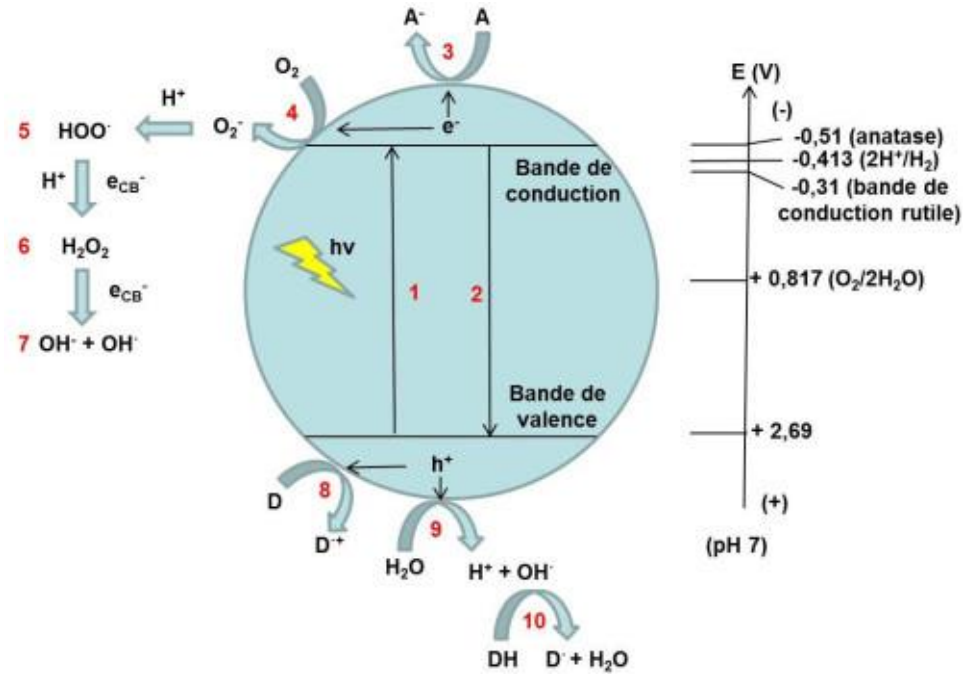


Figure II-4 : *Illustration schématique des mécanismes catalytiques du TiO_2:* ***1)*** *excitation et création d'une paire électron-trou,* ***2)*** *recombinaison,* ***3)*** *transfert électronique à un accepteur (A, fréquemment l'oxygène dissous),* ***4)*** *transfert électronique à une molécule de dioxygène,* ***5)*** *formation de radical Propriétés OH· via réduction,* ***6)*** *formation de peroxyde d'hydrogène,* ***7)*** *formation du radical OH·,* ***8)*** *transfert de charge positive vers un donneur (D, fréquemment des polluants organiques),* ***9)*** *transfert de charge positive vers un groupement hydroxyle de surface pour générer un radical OH· ,* ***10)*** *oxydation via OH· d'une espèce organique*.[14]

II.5 Le sulfure de cadmium :

II.5-1 Historique :

Le CdS appartenant au groupe II-VI est un important semi-conducteur de type n à température ambiante, avec une résistivité suffisamment élevée pour lui permettre d'être utilisé comme un tampon très mince dans les cellules solaires photovoltaïques polycristallines bien connues (telles que Cdt et CIGS) cellule solaire photo électrochimique (PEC). La structure de la cellule solaire à base de CdS montre une meilleure capture optique et un rendement élevé. Les films minces formés par les semi-conducteurs à large gap optique II-VI ont un intérêt technique assez intéressant car leur émission couvre les régions spectrales bleues et vertes. Les films CdS en particulier sont dignes d'attention car leurs prédictions d'émission pour le gap sont très proches de la sensibilité de l'œil de l'homme[21].

La première cellule solaire photovoltaïque développée en 1979 était basée sur la pulvérisation de CdS-Cu2S, suivie d'une cellule photo-électrochimique avec une électrode semi-conductrice pour la conversion et le stockage et puis il y'a eu les travaux américains sur les cellules solaires de CdS/CuInSe2 en 1984[22][23][24].

II.5-2 Structure et état de surface :

Comme on la citer précédemment le CdS est un semi-conducteur (II-VI). D'un point de vue cristallographique, les films de CdS sont connus pour leur polymorphisme, et ils peuvent avoir deux structures possibles : structure cubique ou structure hexagonale. Ce phénomène est propice à la croissance en solution, il cristallise donc sous la structure de la wurtzite et de la sphalérite, comme le montre la figure II-5[25]

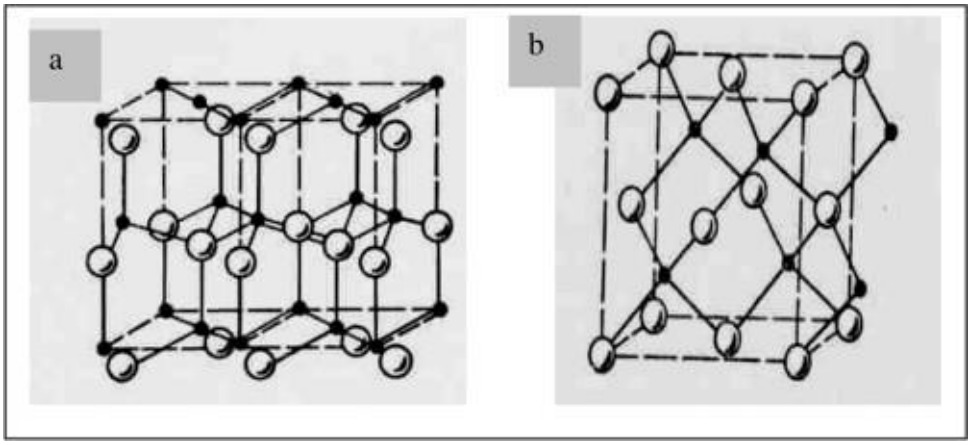


***Figure II-5** : (a) Structure hexagonale (wurtzite) et (b) Structure cubique.*

Les paramètres de maille des semi-conducteurs sont généralement mesurés par diffraction des rayons X (DRX). Le tableau II.2 montre les valeurs des paramètres de maille de la structure hexagonale et de la structure cubique rapportées par plusieurs auteurs.

Structure hexagonale			
a (A°)	**c (A°)**	**c/a**	**Références**
4.058	6.518	1.606	[26]
4.158	6.504	1.564	[27]
4.142 (poudre)	6.722 (poudre)	1.623(poudre)	[27]
4.135	6.704	1.621	[28]
4.168	6.720	1.612	[29]

Structure cubique	
a (A°)	**Références**
5.833	[26]
5.811	[30]

***Tableau II-2** : Les valeurs des paramètres de la maille pour la structure hexagonale et cubique du CdS obtenus sous différentes conditions de dépôt.*

II.5-3 Propriétés et application :

Le sulfure d'hydrogène réagit avec la vapeur de cadmium à 800°C, et le mélange nous permet d'avoir le sulfure de cadmium. Habituellement, le sulfure précipite de la solution aqueuse de sel de cadmium ajouter du sulfure d'hydrogène (ou des sulfures solubles comme le sulfure de sodium). Le tableau II.3 présente certaines des propriétés physiques et chimiques du sulfure de cadmium.

Nom IUPAC	Sulfur Monosulfure de cadmium, Cadmium sulfide, Cadmium monosulfide, Cadmium golden, Aurora yellow, Cadmium yellow, greenockite (CdS-a).
Apparence	Cristaux légèrement blanc ou poudre blanc.
Formule moléculaire	CdS
État physique	Solide cristallisé
Masse moléculaire	144.46 g.mole-1
Densité relative (eau = 1)	4.82 g.cm-3
Point de sublimation	CdS sublime sous atmosphère d'azote à 980°C
Point de fusion	change : 1750°C
Solubilité dans l'eau	Nulle
L'évaporation à 20°C	est négligeable
Stabilité du produit et réactivité	Ce produit est stable

***Tableau II-3** : Propriétés physique et chimique du sulfure de cadmium*[21]

Tous les films CdS ont une transparence optique très élevée (généralement entre 60% et 90%). La région visible du spectre solaire (520-850) nm, qui permet de les utiliser comme couches fenêtres en cellules solaires. Cependant, ces films sont uniformes, ont une forte adhérence et une excellente transmittance dans le spectre visible. La transmittance est fonction de l'épaisseur du film, de l'espacement et de la structure. Une forte limite d'absorption est notée vers 450 nm, ce qui correspond à un écart d'environ 2,47 eV.

Le CdS est principalement utilisé dans les pigments, en particulier les pigments fluorescents (TV couleur de projection, matériaux d'écran laser), comme colorants pour

textiles et papier, Caoutchouc, plastique, verre et émail (décorations). Il est également utilisé industrie électronique (transistor à effet de champ), optoélectronique (diode) luminescence, diodes électroluminescentes multicouches, photo-détecteurs, filtres, fabrication cellules photovoltaïques, tels que les détecteurs de rayonnement nucléaire et les détecteurs de gaz. Nous nous intéressons aux applications photovoltaïques telles que les cellules CIGS, CdTe, CZTS ou CIS

II.6 L'oxyde du zinc :

II.6-1 Historique :

L'utilisation de l'oxyde de zinc dans la médecine traditionnelle indienne remonte à 500 av. Il est utilisé comme pommade pour traiter les plaies ouvertes ou les irritations des yeux. Il est également utilisé dans les domaines de la toiture, de la colle, de la peinture et même des pigments. Cependant, l'oxyde de zinc n'est réapparu qu'avec l'avènement des micros et nanotechnologies. Depuis 1912, l'oxyde de zinc a été étudié comme semi-conducteur.

En 1960, ses bonnes propriétés piézoélectriques ont conduit à la première application électronique dans les dispositifs à ondes acoustiques sous forme de couches minces. Dans les années 1985, la difficulté du dopage de type p du ZnO, à savoir le manque d'électrons, ralentit les recherches sur ce matériau. Dans les années 1990, avec la synthèse du ZnO sous forme nano, l'intérêt pour l'oxyde de zinc refait surface[31]. C'est un matériau très prometteur, dans le développement des nouveaux matériaux pour l'énergie photovoltaïques. Suite à sa disponibilité et ces caractéristiques les chercheurs ont protée plus d'intérêt, la figure II-6 montre l'évolution de nombre des publications publié portant le terme ZnO.

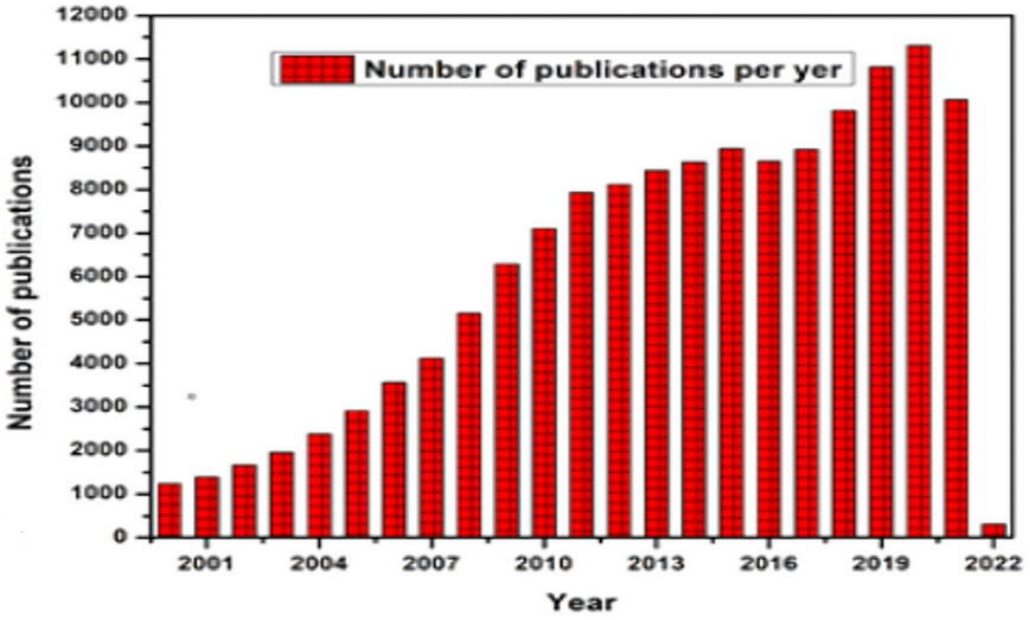


Figure II-6 *: Evolution du nombre de publications portant sur « ZnO » d'après ISI Web of Knowledge [31].*

II.6-2 Structure et état de surface :

L'oxyde de Zinc est un composé chimique de formule ZnO réalisé à partir de 80.36% de zinc et 9.66% d'oxygène. Sa masse molaire 81.38g/mol, sa température de fusion 1975°C, sa masse volumique 5.6g/cm^{-3}.[32]

L'oxyde de zinc ZnO est un matériau naturel de « minerai de zinc », mais il peut également être synthétisé artificiellement en blocs (Figure II-7).

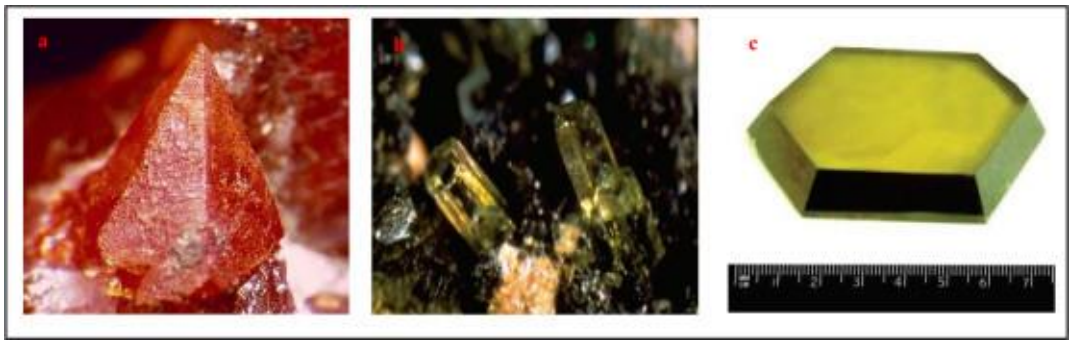


Figure II-7 *: Oxyde de Zinc (ZnO) massif sous forme naturelle (a, b) et provenant de synthèse hydrothermal (c).*

L'oxyde de zinc est une poudre inodore solide, de couleur blanc cassé à jaune clair. En tant qu'oxyde, il présente certains avantages, par exemple, il n'est ni inflammable ni explosif

en cas d'incendie, ou il est relativement inerte vis-à-vis des organismes humains. Il cristallise sous la forme d'une structure wurtzite hexagonale appartenant au groupe d'espace P63mc (Figure II.8)[32]. Le ZnO est fortement ionique. Un cation de zinc (Zn) est lié à quatre anions d'oxygène (O) dans une configuration tétragonale. Cette coordination tétraédrique est la liaison covalente de type sp3.

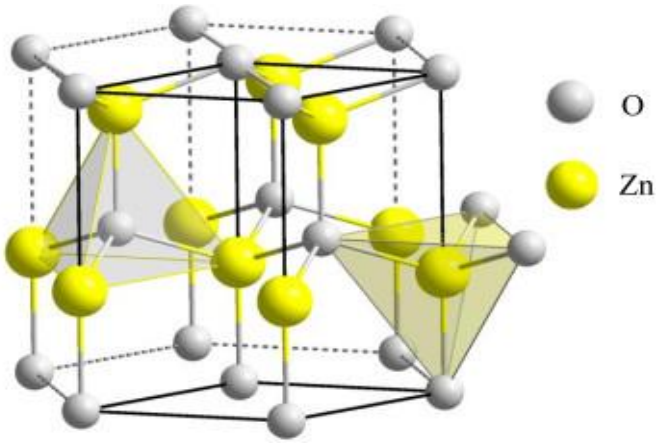


***Figure II-8** : Maille primitive de la phase würtzite du ZnO.*

Le tableau II-4 montre quelque propriété cristallographique du ZnO,

Réseau		**hexagonale**	**Wurtzite**
Paramètre de la maille		a= 3.2499A°	c/a= 1.6019 A°
		c= 5.2060 A°	
Distance entre O^{-2} et Zn^{+2} (Les plus proches)		Suivant l'axe c	d= 1.96 A°
		Pour les trois autres	d= 1.98 A°
Rayon ionique pour une coordination tétraédrique	Liaison covalente	Zn neutre= 1.31 A°	O neutre= 0.66 A°
	Liaison ionique	Zn^{+2} = 0.60 A°	O^{-2} = 1.38 A°
Rayon cristallin pour une coordination tétraédrique		Zn+2 = 0.60 A°	O-2 = 1.38 A°

***Tableau II-4** : Caractéristiques cristallographiques du ZnO.*[33]

II.6-3 Propriétés et application :

Le ZnO est un matériau transparent avec un indice de réfraction de 2,0 dans sa forme en vrac. Il a une large bande interdite directe de 3,37 eV à température ambiante. Cette énergie (le Gap), correspond à celle qui fait passer une électronique de la bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC) (Figure II.9(a)). Toutes ces propriétés lui permettent d'être un concurrent direct du nitrure de gallium (GaN) le dioxyde d'étain (SnO_2), connu comme des matériaux très utilisé dans de nombreuses applications photovoltaïques et autres, qui ont des formes structurels et des propriétés optoélectroniques similaires à celles du ZnO.[34]

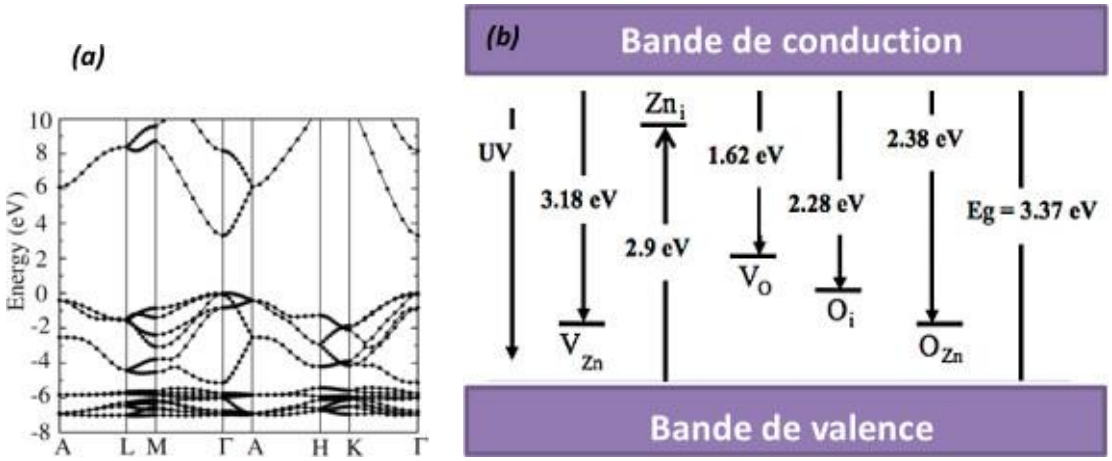


***Figure II-9** : (a) Structure de bande du diagramme en énergie ZnO, (b) Diagramme de bande d'énergie du ZnO et niveaux d'énergie des défauts.[34]*

L'oxyde de zinc a été largement étudié pour une utilisation dans les cellules solaires nanostructures. En effet, certains auteurs ont montré que l'utilisation d'oxyde de zinc dans certaines conditions peut améliorer les performances des cellules photovoltaïques. Doyoung et all [35] ont montré qu'une surface plus rugueuse composée de nanofils de ZnO a une meilleure diffusion de la lumière. Ce dernier augmente le trajet des photons et améliore l'absorption de la lumière en réduisant la réflexion. [36]

L'oxyde de zinc est également utilisé dans la fabrication de diodes électroluminescentes, grâce à sa large bande interdite et à sa haute énergie de liaison aux excitons, qui lui permet d'émettre de la lumière à température ambiante.[37]

Il peut également être utilisé pour la détection de gaz. En effet la conductivité de l'oxyde de zinc dépend en grande partie de la nature du gaz environnant, elle augmente avec la présence de gaz réducteur, et inversement avec la présence de gaz oxydant.[38]

II.7 Méthodes de dépôt des couches minces :

II.7-1 Les couches minces :

Une couche mince d'un semi-conducteur est les molécules déposées du matériau sur un support qu'on l'appelle le substrat. Elle a une dimension qu'on appelle l'épaisseur qui est très réduit à un échèle de micro ou nano mètre. Des couches minces du même matériau peuvent avoirs des propriétés différents selon sûr qu'elle substrats va tel être déposer par exemple substrat isolant amorphe tel le verre ou un substrat monocristallin de de silicium.

II.7-2 Les techniques de dépôt de couches minces :

Il existe de nombreuses techniques d'élaboration des couches minces, ces techniques-là ont peut les diviser on deux partie :

- Des méthodes physiques
- Des méthodes chimiques

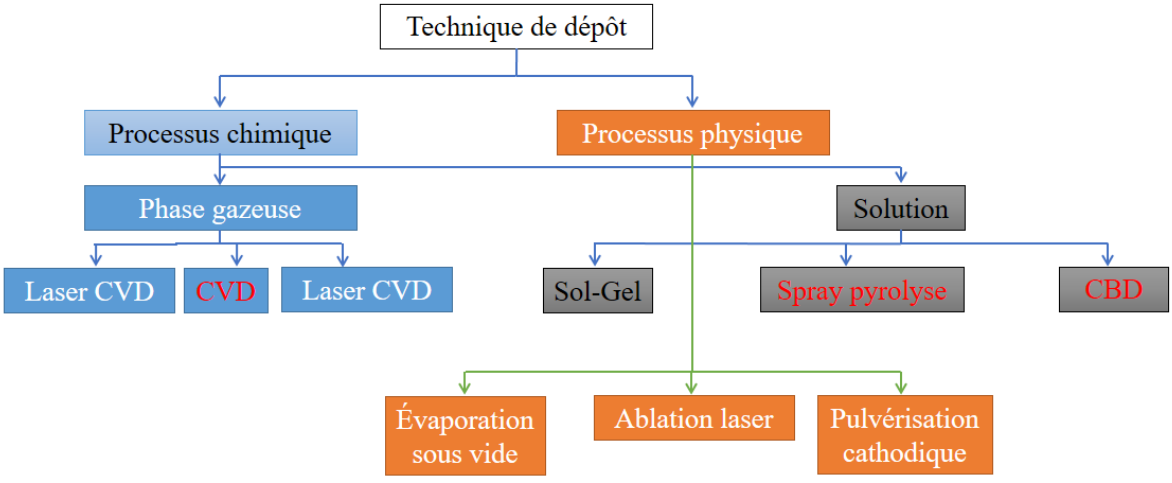


***Figure II-10** : Différents techniques de dépôt des couches minces.*

II.7-2-1 : Les méthodes physiques :

a- L'évaporation sous vides :

Le matériau va être évaporé a des grandes températures sous vide poussé jusqu'à 10^{-4}Pa. Il existe plusieurs méthodes d'évaporation du matériau par exemple effet joule, induction, canon électrique, faisceau laser ou arc électrique.

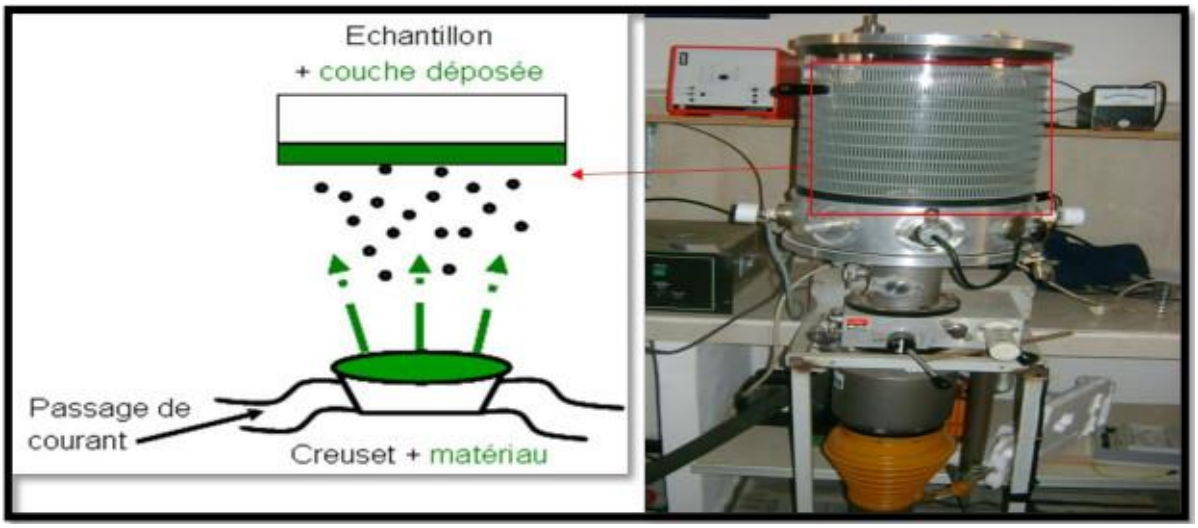


Figure II-11 *: Photographie et schéma de principe d'évaporation.*[39]

b- L'ablation laser :

L'ablation laser (PLD pour Pulsed Laser Deposition) consiste à irradier la surface du matériau à évaporer placé dans un creuset avec un faisceau laser, et des particules ionisées sont condensées sur un substrat chauffé ou non (Figure II.12). Il convient de noter que les particules ionisées ont une énergie cinétique élevée.[40] L'avantage de dépôt en couche mince du TCO de PLD réside dans sa capacité à utiliser une pression d'oxygène élevée et à obtenir des films cristallins de haute qualité avec des taux de croissance élevés, même dans des conditions de faible teneur en oxygène et à basse température.

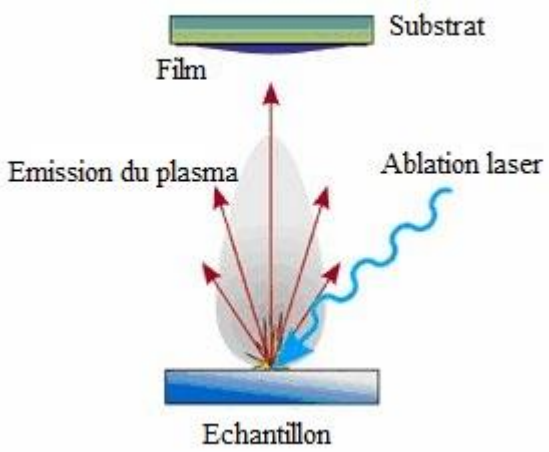


Figure II-12 *: Schéma conventionnel d'un système d'ablation laser*

c- Pulvérisation cathodique :

Cette méthode se déroule on plasma luminescence, sous vide et à basse température, dans une pression gazeuse maintenu réduite. Cette technique permet d'archiver tous Différents types de matériaux, simples ou composites, réfractaires, conducteurs ou diélectriques, sur tous types de substrats soumis au vide et à un léger échauffement (60-70°C)[41]. La pulvérisation cathodique est un phénomène qui peut être défini comme l'éjection d'atomes de la surface d'une cible solide provoquée par le bombardement d'atomes ionisés de gaz neutre. La figure II-13 présente le principe de la technique.

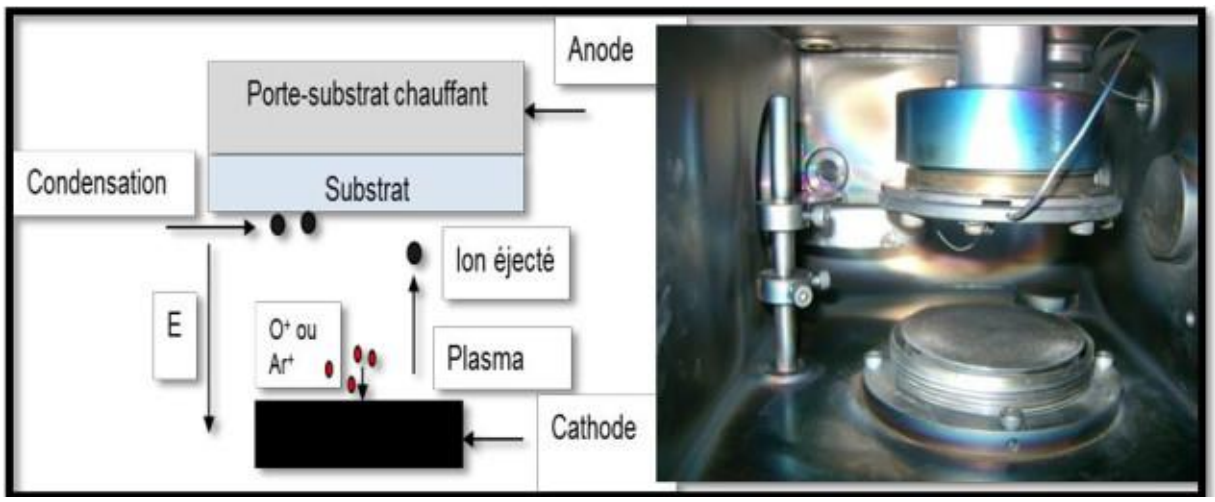


Figure II-13 *: Principe de fonctionnement de la pulvérisation cathodique.*[39]

II.7-2-2 Les méthodes chimiques :

a- Sol-Gel :

Le principe du procédé sol-gel, anciennement appelé « chimie douce », repose sur l'utilisation d'une série de réactions d'hydrolyse et de condensation pour préparer un réseau d'oxyde à une température modérée proche de la température ambiante, et le réseau d'oxyde peut être un traitement thermique. C'est le processus de conversion des alcoxydes métalliques en solutions, telles que les alcoxydes de silicium, de zirconium, d'aluminium et de titane [6][42]. La substance métallique soluble peut également contenir des composants organiques, qui peuvent être ajustés en fonction de l'application.

- Voie inorganique ou colloïdale : préparée par sel métallique en solution aqueuse. Cette route est bon marché mais difficile à contrôler, c'est pourquoi elle est encore peu empruntée. Cependant, c'est la manière préférée d'obtenir des matériaux céramiques.
- voie de polymérisation ou Métal-organique : Obtenu à partir d'alcoxyde métallique en solution organique, cette voie permet de bien contrôlé le procédé mais elle est très couteuse.

***Figure II-14** : Schéma conventionnel pour le procédé sol gel*[21].

b- Le Spray pyrolyse :

Cette technique est très sollicitée par les chercheurs dans les dépôts de couche mince, cela est dû à ces avantages d'être moins couteuses, rapide par rapport aux

autres méthodes, un large choix des précurseurs, haute vitesse de croissances car le transport du précurseur peut être très élevé, l'environnement du dépôt contrôlables (sous air, sous gaz neutre), La technique de spray n'exige pas des substrats ou des produits chimiques de haute qualité. La méthode a été utilisée pour le dépôt des films denses, films poreux et pour la production de poudre. Même des films multicouches peuvent être facilement préparés en utilisant cette technique souple [43].

b-1 : Description du montage du Spray :

La technique Spray utilise peut de matériels elle est schématisée dans la figure II-15. Cette technique été montée au sien du laboratoire de microscopie électronique et des sciences des matériaux (**LMESM**).

Le système de pulvérisation (buse et la plaque de chauffage) est placé dans une enceinte fermée de manière à minimiser autant que possible la fuite de gaz qui peuvent être libérés au cours de la réaction. L'appareil se compose de quatre parties principales :

- Système de chauffage
- Une seringue pour l'alimentation en solution
- Un générateur de gaz
- Un système de pulvérisation

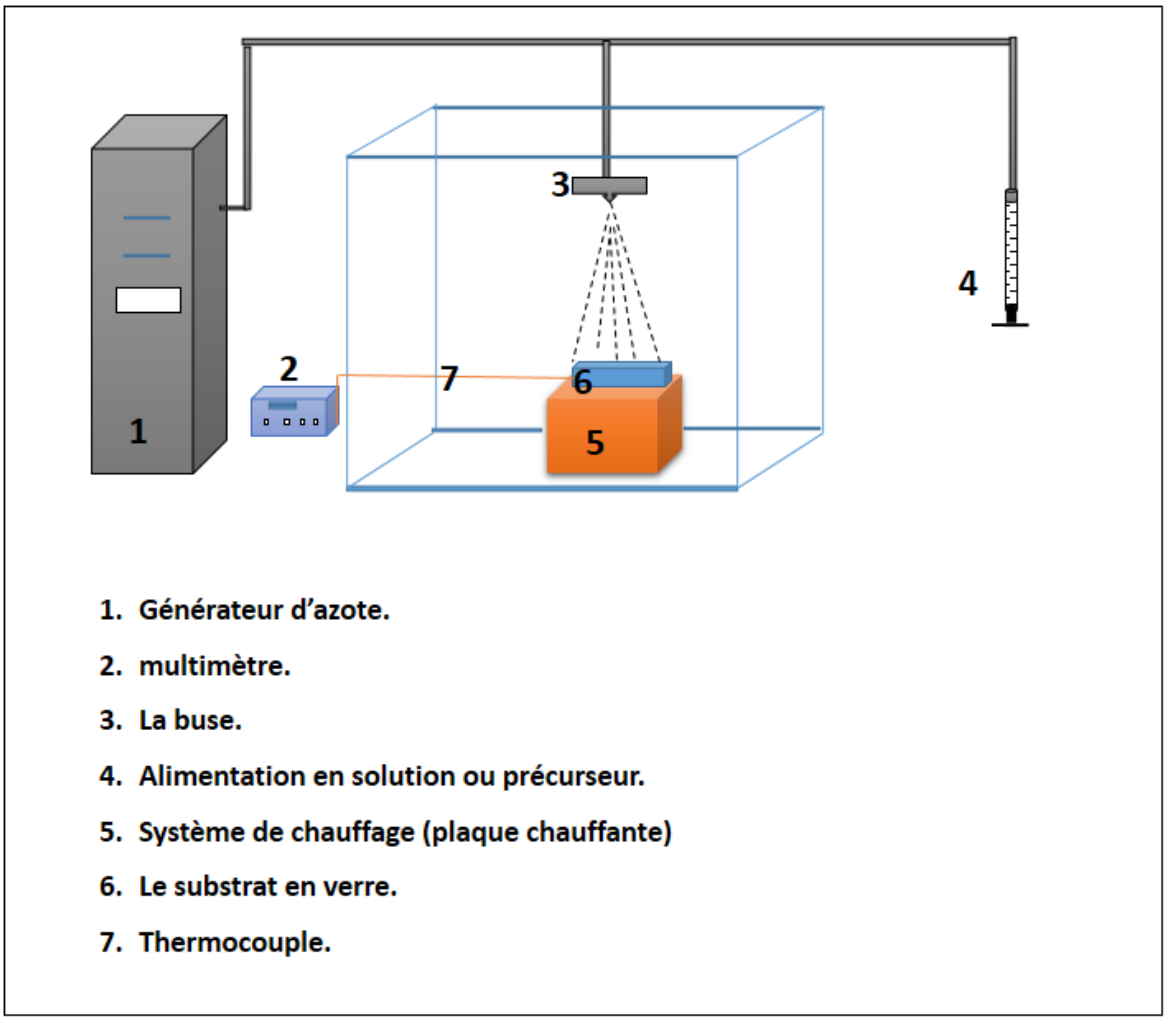


***Figure II-15** : Schéma conventionnel de la méthode Spray Pyrolyse.*

- Système de chauffage

  Notre système se compose d'une plaque en céramique qui est placée quelques millimètres au-dessus de la résistance de la bobine (tube de quartz) dans le bloc d'argile et insérée dans un bol en métal. La température est contrôlée par une résistance de puissance réglable (potentiomètre). Celle-ci est mesurée à l'aide d'un thermocouple de type K déposé directement sur le substrat. La répartition de la chaleur à la surface du substrat est obtenue avec un multimètre. A l'aide d'un multimètre, nous pouvons contrôler la température et la fixer entre (200-600 °C)

- Système de pulvérisation

  Ce système nous permet d'éjecter de minuscules gouttelettes. Il a une forme conique qui peut balayer le plateau de manière uniforme et stable. Il se compose de deux parties : une buse qui permet l'utilisation d'une seringue pour disperser la solution, et

un porte-buse relié à l'azote gazeux (générateur d'azote). Le système de pulvérisation est un composant de pulvérisation mixte composé de solution liquide et de gaz (gaz vecteur d'azote).

- L'alimentation en solution précurseur :

  La solution précurseur est injectée à une certaine vitesse grâce à une seringue guidée par la force de nos doigts, et guidée automatiquement par une pompe électrique Vitesse variable.
- En utilisant le générateur mini P.S.A. GN-10 disponible au laboratoire. Le débit d'azote utilisé est généralement compris entre 5 et 15 L/min.

c- Dépôt par bain chimique :

Le dépôt chimique des films sur un substrat solide est dû à des réactions qui se produisent dans une solution aqueuse (bain chimique) chemical bath deposition (CBD). Le CBD est donc une technologie de dépôt de couches minces sur un substrat immergé dans une solution diluée contenant des ions métalliques et des sources de chalcogénures. L'agent complexant est utilisé pour limiter l'hydrolyse des ions métalliques et donner à la solution de placage un certain degré de stabilité. La technique dans ces conditions implique la libération lente d'ions chalcogènes en solution, où les ions métalliques libres sont complexés à de faibles concentrations. Lorsque le produit ionique dépasse le produit de solubilité, un film mince se forme sur le substrat. La plupart des réactions à courant continu sont effectuées dans des solutions alcalines. Empêcher la précipitation des hydroxydes métalliques dans la solution de dépôt. L'agent complexant ne doit pas être trop faible pour empêcher l'hydroxyde de précipiter dans la solution, ni trop fort pour empêcher le dépôt du film.[44][45].

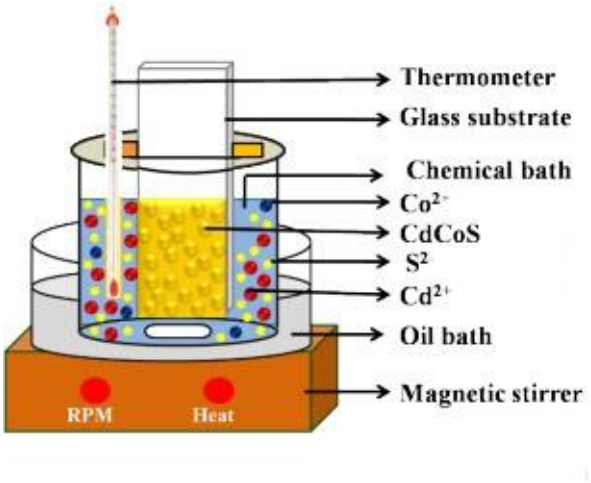


***Figure II-16** : schéma de dépôt par bain chimique CBD.*

d- Dépôt par CVD :

Le CVD (Chemical Vapor Deposition) est un procédé utilisé pour produire des matériaux solides de haute performance et de haute pureté. Ce procédé est souvent utilisé L'industrie des semi-conducteurs produit des films minces. Dans un processus CVD typique, le substrat est exposé à un ou plusieurs précurseurs en phase gazeuse, et ces précurseurs réagissent et Se décompose à la surface du substrat pour produire les dépôts souhaités. Il existe de nombreuses formes de MCV. La classification proposée après Dhallun [DHALLUN F et al.][46] est présentée ci-dessous (Tableau II-5).

Classification	**Appellation**	**Explications**
Selon une pression de travail *P*	APCVD (Atmospheric Pressure CVD) RPCVD (Reduced Pressure CVD) LPCVD (Low Pressure CVD) UHVCVD (Ultra High Vacuum CVD)	pression atmosphérique 1 Torr < *P* < 100 Torr 10 mTorr < *P* < 100 Torr *P* < 10 mTorr
Selon les caractéristiques physiques du réactif	AA-CVD (Aerosol Assisted CVD) DLICVD (Direct Liquid Injection CVD)	Le précurseur est transporté jusqu'au substrat au moyen d'un aérosol liquide/gaz qui peut être généré par ultrasons (précurseurs non volatiles). Les précurseurs à l'état liquide sont injectés dans une chambre de vaporisation au moyen d'injecteurs. Ensuite, les précurseurs sont acheminés jusqu'au substrat comme dans une CVD classique.
Selon le mode de	PECVD (Plasma Enhanced CVD)	Un plasma est utilisé pour

chauffage	RPCVD (Remote Plasma CVD) RTCVD (Rapid Thermal CVD) Conventional CVD MICVD (Magnetic Induction)	augmenter les vitesses de réactions chimiques des précurseurs. Cela permet de déposer à plus basse température (semi-conducteurs) Similaire à PECVD, le substrat éloigné de la région du plasma permet de diminuer des températures de procédé jusqu'à l'ambiante. Utilise les lampes IR pour chauffer rapidement le substrat. Chauffage classique par effet joule (résistor…). Induction magnétique. Le suscepteur en graphite est chauffé par induction dans un champ magnétique alternatif
Autres	MOCVD (Metal-Organic CVD)	Basée sur l'utilisation de précurseurs organométalliques

Tableau II-5. *Classification des procédés CVD d'après Dhallun*[47].

d-1 Dépôt par MOCVD :

Technologie MOCVD (dépôt chimique en phase vapeur métal-organique), telle que la technologie CVD (Chemical Vapor Deposition) est une technologie de dépôt en phase vapeur en couche mince. Ce le principe de ces deux méthodes est la dissociation et/ou la réaction de réactifs gazeux, Connu sous le nom de précurseur, il forme un produit solide stable dans le milieu chauffant.[13]

Seuls les types de précurseurs diffèrent entre les deux technologies :

- Dans le CVD, des composés carbonylés, des halogénures ou des hydrures sont utilisés.
- Dans le MOCVD, comme son nom l'indique, le précurseur utilisé est un composant organométallique, et sa formule chimique contient un

Radicaux libres organiques avec de l'oxygène. L'avantage de ces précurseurs est que la température de décomposition est inférieure à celle des précurseurs utilisés en CVD traditionnel.

Il est très important de choisir un précurseur adapté car il permet d'obtenir des dépôts à basse température de croissance. Un précurseur idéal devrait :

- A une bonne stabilité thermique pendant l'évaporation et le transport en phase vapeur,
- A une bonne capacité de décomposition par pyrolyse, ne pollue pas la couche,

- Elle et ses produits de décomposition doivent être non toxiques et non spontanés,
- Il reste stable longtemps dans le barboteur car la consommation est réduite.
- Avoir une bonne volatilité
- Avoir une haute pureté
- Etre plutôt liquide que gazeux ou solide

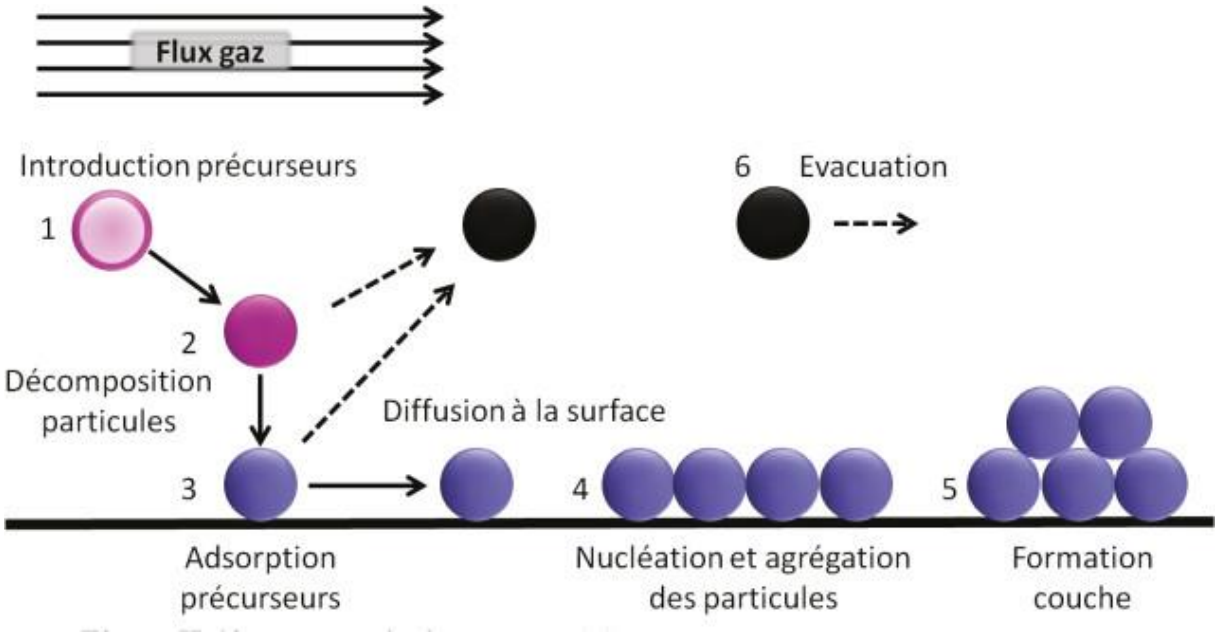


***Figure II-17** : Principe de dépôt par MOCVD.*

Parmi toutes les technologies de dépôt de couches minces, la technologie MOCVD présente des avantages intéressants dans la recherche, le développement et la production. Ces avantages incluent la capacité de produire une grande variété de revêtements, le dépôt sur de grandes surfaces et de multiples couches, et la capacité de déposer des matériaux avec des pressions de vapeur élevées.

Dans la littérature et la pratique, il existe un grand nombre de techniques de dépôt déformation fine et nanostructure. Chaque méthode a ses propres attributs, qui doivent être ajustez ou sélectionnez en fonction du matériau à déposer et de l'application visée.

Le travail de cette thèse adopte principalement la méthode de dépôt MOCVD, la méthode de dépôt CBD et la méthode de dépôt par Spray.

II.8 Méthodes de caractérisations des couches minces :

II.8-1 Caractérisation morphologique :

II.8-1-1 Microscopie électronique à balayage (MEB) :

Le schéma de principe d'un microscope électronique à balayage (MEB ou SEM en anglais pour Scanning Electron Microscopy) est reporté sur la figure II.18. Un faisceau d'électrons (1 à 40 KeV) est balayé à la surface de l'échantillon à analyser. En chaque point, les électrons secondaires et/ou rétrodiffusés qui s'échappent de l'échantillon sont détectés. L'image est formée sur un écran image en balayage synchrone avec le balayage sur l'échantillon.

La résolution latérale est de l'ordre 3 à 10 nm et le grandissement de 10000 à 40000. Il fonctionne dans un vide ordinaire (10^{-5} à 10^{-6} mbar) ; les échantillons peuvent être massifs, de dimension de quelques microns (particules) à une dizaine de cm de diamètre, voire plus (prélèvements industriels). Les exigences par rapport aux échantillons ne sont pas compliquées : ils doivent supporter le vide sans le polluer et être conducteurs. [48]

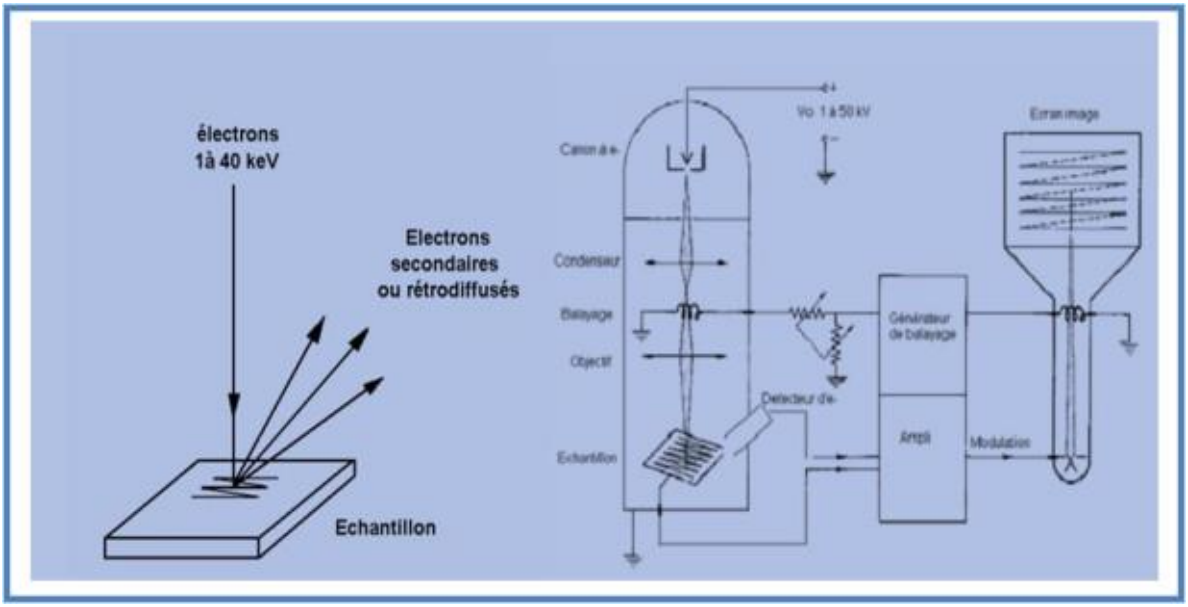


***Figure II.18** : Schéma de principe de fonctionnement du MEB.*[49]

Les images MEB présentées dans cette thèse ont été prises avec deux microscopes à balayage au sien de deux laboratoires : LMESM à l'USTO-MB et le laboratoire ICB à l'université de Bourgogne.

II.8-1-2 : Microscopie à force atomique (AFM) :

Le microscope à force atomique a été inventé en 1986, et vous pouvez également voir des atomes individuels sur les surfaces conductrices et isolantes.

Le microscope à force atomique (AFM, atomic force microscope) est utilisé pour observer les atomes à la surface de l'échantillon de cristal. Le principe de l'AFM est de mesurer les différentes forces d'interaction entre les pointes, idéalement les atomes attachés à l'extrémité du bras de levier et les atomes à la surface du matériau (force de répulsion des ions, force de van der Waals, force électrostatique, force de frottement, force magnétique...). Une fois le porte-à-faux dévié, le faisceau laser est positionné sur la surface supérieure du porte-à-faux, le faisceau est réfléchi sur le miroir, puis tombe sur le photodétecteur qui enregistre le signal optique. Grâce à la céramique piézoélectrique (figure II.19). Les mouvements x, y et z sont complétés. La plage de balayage de x et y peut aller de quelques nanomètres à 140 microns. La sensibilité en z est une fraction de nanomètre, et le déplacement en z peut aller jusqu'à 3.7 µm.

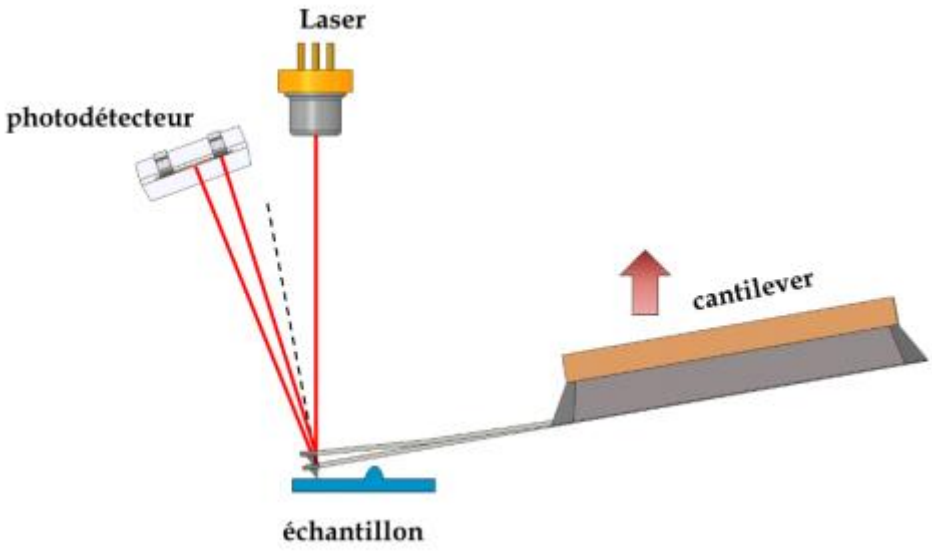


Figure II.19 *: Schéma du principe d'un microscope à force atomique AFM.*

II.8-2 Caractérisation Structurales :

II.8-2-1 Diffraction des rayons X :

La diffraction des rayons X est une technique qui fournit des informations sur la structure des tissues questions. Les rayons X sont des ondes électromagnétiques, les rayons X réagissent avec les nuages Electronique atomique. Ils interagissent avec l'échantillon par la

diffusion de chaque atome Échantillon. L'interférence entre les faisceaux diffusés est constructive Si les atomes sont ordonnés (dans le cristal) et le phénomène de diffraction se produit. Donc pour quelques angles de déviation du faisceau 2θ, on observera les pics sur la figure de diffraction (Résultat graphique du DRX). Ces angles de diffraction sont caractéristiques des tissus atomes cristallins. La ligne du bas du signal apparaît lorsque nous ne l'avons pas observé radiographie[50]. Si nous calculons la direction du signal, nous verrons que nous avons une loi très simple :

$$n\lambda = 2d\sin\theta \qquad \text{(II.1)}$$

Où *n* est ordre de diffraction (nombre entier) ; λ est longueur d'onde des rayons X ; *d* est la distance inter réticulaire (distance entre deux plans cristallographiques) et θ est le demi-angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur).

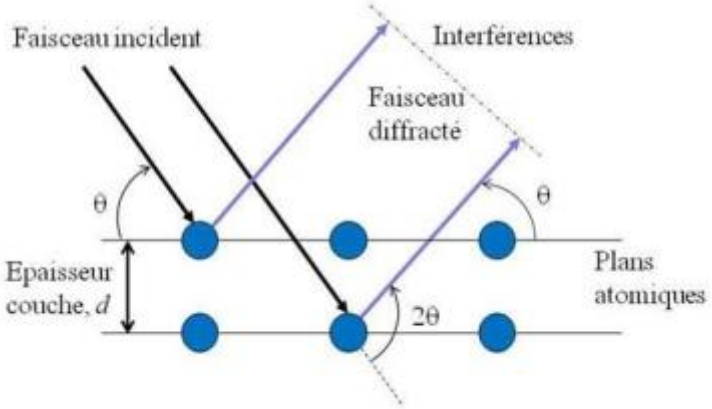


***Figure II.20** : Schéma du principe de fonctionnement DRX*[47]

II.8-3 Analyse de la composition chimique :

II.8-3-1 : Spectrométrie EDS (Energy dispersive spectrometry) :

Un détecteur de rayons X est un détecteur d'énergie. Il s'agit d'une diode au silicium dopé au lithium (Si-Li). Chaque photon entrant dans la diode génère une impulsion de tension proportionnelle à l'énergie du photon. Le spectre X obtenu est un histogramme du nombre d'impulsions en fonction de sa hauteur (ie énergie photonique). Le spectre des rayons X est composé de deux éléments : les raies d'émission caractéristiques des niveaux profonds d'atomes excités par les électrons primaires et le fond continu composé de rayonnement de

freinage et de fluorescence. Le calcul de la concentration en éléments doit également tenir compte de quatre corrections pour maximiser la précision.

-Corriger la fluorescence secondaire du détecteur "SiLi".

-Cette correction élimine le pic de silicium produit par la réaction des rayons « x » de haute énergie avec les cristaux « SiLi » ;

-Une correction pour le bruit de fond. Cette correction permet de soustraire du spectre le bruit de fond spectral ;

- Une correction pour l'influence commune des pics d'énergie voisine.

- Enfin, la correction ZAF peut prendre en compte l'influence du numéro atomique de l'élément sur l'efficacité d'excitation et de détection, la probabilité d'être réabsorbé avant même la détection des rayons « x » (facteur A) et des rayons « x » émis par un autre élément La contribution des rayons "x" émis par un élément après (fluorescence secondaire, facteur F)[39].

Cette technique semi-quantitative permet d'identifier zone de recherche. Par conséquent, nous avons réussi à déterminer les proportions de chaque élément présent dans le film Par conséquent, le rapport Cu:In:S est $CuInS_2$, le rapport Cd:S est CdS et le rapport Zn:O est ZnO. L'analyse ce fait avec détecteur de rayons X intégré au microscope électronique. Parce que lorsque les électrons de la couche interne sont déchirés par le faisceau d'électrons électron, il a laissé un vide. Les électrons de la couche supérieure peuvent être Se déplacer dessus, par conséquent, émettra un rayonnement caractéristique vers les atomes excités.

II.8-3-2 Caractérisation quantitative par (XPS) :

Les spectres XPS sont généralement donnés par intensité (coups ou coups/sec) en fonction de l'énergie de liaison. En plus du niveau d'énergie du cœur des photoélectrons et des pics de bande de valence, le spectre contient également des pics d'électrons Auger (spectraux les électrons Auger induits par les rayons X, généralement appelés XAES), et peuvent en outre contenir des pics satellites et des pics de perte d'énergie. Les spectres photo électroniques des éléments sont compilés dans le manuel. L'intensité I du pic de photoélectrons permet la quantification des éléments qui émettent des substances chimiques. XPS est une méthode d'analyse quantitative. L'intensité du signal mesurée après soustraction

du fond continu dépend de la concentration atomique N de l'élément considéré selon la relation :

$$I = KN\sigma\lambda(1-e^{\frac{-z}{\lambda\sin\theta}}) \qquad \text{(II.2)}$$

- K est une constante qui dépend de l'appareillage et notamment de la fonction de transmission de l'appareil qui nécessite d'être connue dans la gamme d'énergie étudiée.

- σ est la section efficace de photo-ionisation (probabilité d'ionisation du niveau d'énergie considéré). Les valeurs de σ sont tabulées pour la plupart des niveaux électroniques excités (tables de Scofield).

- λ est le libre parcours moyen de l'électron. Dans une première approche, pour les énergies cinétiques supérieures à 100 eV, il est admis que le libre parcours moyen de l'électron varie comme la racine carrée de l'énergie cinétique :

$$\lambda = \sqrt{E_c} \qquad \text{(II.3)}$$

- θ et z sont respectivement l'angle d'analyse et la profondeur d'analyse.

La limite de détection de cette technique dépend évidemment de la section efficace de photoionisassions de l'élément considéré. Dans le cas de l'élément le plus sensible, il est de l'ordre de 0,1% d'une seule couche[13], [51][19].

II.8-3-3 Caractérisation qualitative par AES :

Le processus Auger pour un solide est schématiquement illustré en figure II. 21. La transition Auger KL_2L_3, illustrée dans ce diagramme, impliquant l'ionisation, la relaxation et l'émission, peut être visualisée comme suit [52] :

1) Un électron de cœur de l'atome (dit électron secondaire) est éjecté à son excitation par l'électron incident accéléré a une énergie (3-5eV) en créant une lacune dans la couche K par exemple (ionisation).

2) Un électron du niveau L_2 par exemple comble la lacune ou le trou de la couche K (relaxation).

3) L'énergie excédentaire de cet état excité est éliminée par éjection d'un électron appelé électron Auger du niveau L_3 par exemple (émission). La transition Auger est notée A-KL_2L_3 avec A qui désigne le symbole chimique de l'élément dans le tableau de classification périodique.

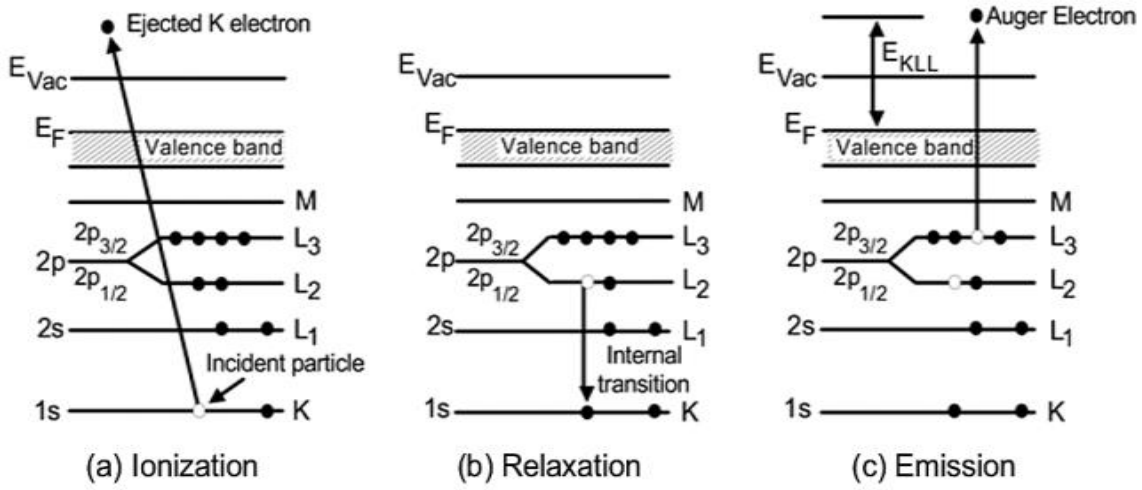


***Figure II.21** : Schéma montrant les trois étapes impliquées dans le processus Auger. La transition Auger KL_2L_3 est illustrée.*[53]

II.8-3-4 Spectrométrie par pertes d'énergies par réflexion (REELS) :

La spectroscopie de perte d'énergie des électrons par réflexion consiste à analyser la surface d'un échantillon suivant l'interaction du faisceau d'électrons primaire avec les électrons de la cible. Les différents pics d'énergies enregistrés en REELS les plasmons les transitions inter bandent. On peut détermine l'énergie de gap d'un matériau isolant ou semi-conducteur. La gamme des pertes d'énergie s'étend de 0 à 40 eV et correspond aux excitations de la bande de valence vers la bande de conduction [40]. La spectroscopie des pertes d'énergie (REELS) peut être utilisée comme une technique d'analyse des surfaces des matériaux. La figure II.22 montre le principe de la spectroscopie de perte d'énergie.

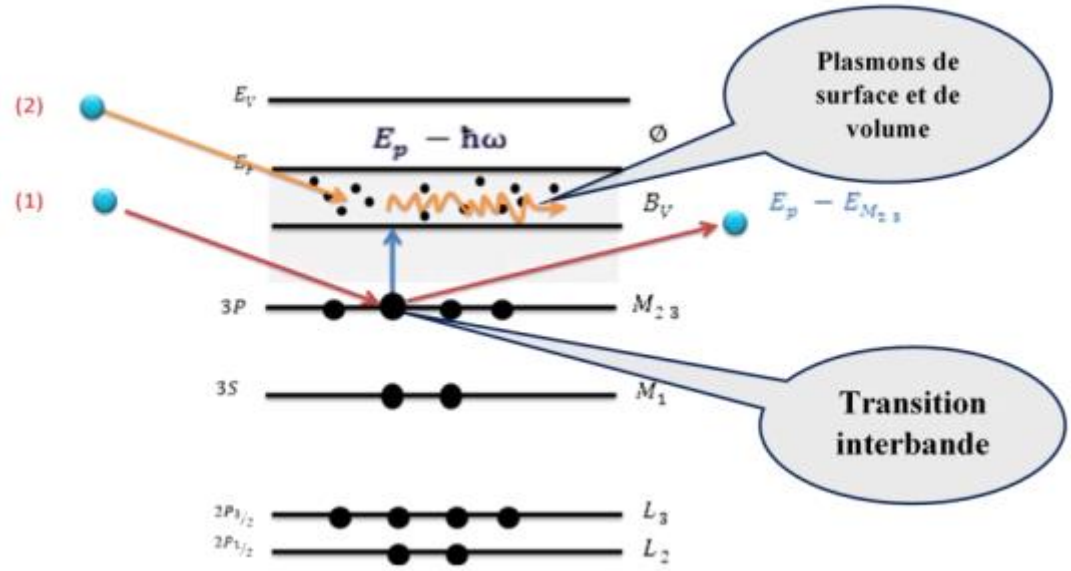


***Figure II.22** : Représentation schématique du mécanisme de la spectroscopie de perte d'énergie*[54].

II.8-4 Caractérisation optiques :

II.8-4-1 Spectroscopie optique :

Le spectrophotomètre UV-Vis a pour but d'obtenir des informations sur la substance. Son interaction avec le rayonnement. Mesure de la transmission lumineuse dans le domaine de la lumière ultraviolette et la lumière visible permet d'estimer l'épaisseur du film et de déterminer ses propriétés optiques seuil d'absorption lumineuse, coefficient d'absorption, largeur de fente et indice de réfraction.

Le calcul du gap consiste à tracer $(\alpha\ h\nu)^2$ en fonction de l'énergie du photon incident (E=hν). La courbe a une partie linéaire dont la tangente est extrapolée pour couper l'axe des abscisses (hν) en un point de coordonnée (hν= Eopt, α=0).

II.8-4-2 : Spectroscopie de photoluminescence (PL) :

Les spectres d'émission et d'excitation de nos échantillons utilisent Spectromètre de luminescence PerkinElmer LS 50B. Cet appareil est une installation le spectromètre entièrement automatique se compose de deux parties interdépendantes : Unité optique et unité de contrôle de mesure et de traitement des données. La source lumineuse est une lampe au xénon Puissance 150W. Le faisceau lumineux émis par la lampe est focalisé sur la fente

d'entrée de la lampe Le rôle du monochromateur d'excitation est de sélectionner la longueur d'onde d'excitation échantillon. Une partie du faisceau sortant est guidée vers le détecteur de surveillance (photodiode Référence) Par la lame translucide (fendeur de faisceau). Impacter La lumière émise par l'échantillon est dirigée vers le monochromateur d'émission.

Après la sélection de la longueur d'onde d'émission, l'intensité correspondante est mesurée par le photomultiplicateur. L'intensité du faisceau excitateur, nécessaire à la détermination du rendement quantique, est mesurée à l'aide de la photodiode de référence. Le signal électrique analogique des photomultiplicateurs est transformé en signal digital. Des circuits électroniques spécifiques assurent la connexion entre la partie optique de l'appareil et le micro-ordinateur. Les différentes mesures sont dirigées depuis le micro-ordinateur au moyen d'un logiciel spécialisé.

II.8-5 Caractérisation électrique :

II.8-5-1 : La mesure Suns-Voc :

La mesure Suns-Voc est une caractéristique I=f(V) obtenue grâce à la mesure du Voc de la cellule en fonction de l'intensité lumineuse. La densité de courant de court-circuit Jcc est indiquée grâce aux caractérisations I=f(V) réalisées sous éclairement. La méthode permet, entre autres, de déterminer la tension de circuit ouvert Voc, un pseudo facteur de forme et un pseudo rendement sous éclairement 1000 W/m², en ne prenant pas en compte de résistance série Rs. Rs sera déterminée par comparaison avec les courbes de I=f(V) mesurées sous éclairement.

La cellule est placée sur un support métallique permettant le contact électrique de la face arrière. Une pointe assure le contact face avant pendant la mesure. Une impulsion lumineuse est alors produite par une lampe flash. Son intensité est mesurée grâce une cellule de référence placée près de la cellule à étudier. Simultanément, la tension aux bornes de la cellule étudiée est alors mesurée pour différentes intensités lumineuses. Une interface logicielle permet d'enregistrer les mesures. Le courant de court-circuit Icc, mesuré auparavant sous éclairement, et la résistivité du matériau sont indiqués dans la feuille de calcul avant le début de la mesure. La pseudo-courbe I=f(V) est calculée à partir de ces données.[55], [56].

Référence :

[1] Thèse de doctorat. B. Salame, "Mesure de Charges dans les Matériaux Semi-conducteurs et les Métaux avec une Méthode Élasto-électrique," pp. 0–145, **2015**.

[2] Thèse de doctorat M. Hamed, U. Boumerdes, "Etude des Propriétés Physiques des Couches Minces d ' Oxydede zinc" **2017**.

[3] Thèse de doctorat. X. Osa, "ECOLE DOCTORALE Sciences et Ingénierie pour l'Information," **2012**.

[4] Thèse de doctorat. Z. El Jouad and El, "Réalisation et caractérisation des cellules photovoltaïques organiques," **2017**.

[5] Thèse de doctorat. L. Daragnes, "Les nanoparticules de dioxyde de titane, leur place dans l'industrie cosmétique et ses dangers," **2018**.

[6] Thèse de doctorat. T. Kodom, "Etudes et caractérisations de couches minces de semi-conducteurs nanostructurés dopés et non dopés en vue de leur utilisation pour la dépollution des eaux,", vol. 357, pp. 23–26, **2006**,

[7] S. S. Kalanur, S. H. Lee, Y. J. Hwang, and O. S. Joo, "Enhanced photoanode properties of CdS nanoparticle sensitized TiO_2 nanotube arrays by solvothermal synthesis," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 259, pp. 1–9, **2013**,

[8] Thèse de doctorat. B. Salima, "Etude des propriétés électroniques et photoniques des couches minces à base d ' oxydes nanostructurés," **2014**.

[9] J. De Peng, C. M. Tseng, R. Vittal, and K. C. Ho, "Mesoporous anatase-TiO_2 spheres consisting of nanosheets of exposed (001)-facets for $[Co(byp)^3]^{2+/3+}$ based dye-sensitized solar cells," *Nano Energy*, vol. 22, pp. 136–148, **2016**, doi: 10.1016/j.nanoen.2016.01.025.

[10] Thèse de doctorat. M. Belarbi, "Contribution à la modélisation des paramètres électriques des cellules solaires sensibilisées par colorant," no. May **2016**, doi: 10.13140/RG.2.2.27219.89125.

[11] Thèse de doctorat. haidar H. Hamdan, "Fabrication of TiO_2 Nanotubes Using Electrochemical Anodization," Bghdad university, **2012**.

[12] Thèse de doctorat. M. Rossano, "Utilisation des nanoparticules de dioxyde de titane dans les émulsions cosmétiques Impact sur la santé humaine et l ' environnement," **2014**.

[13] Thèse de doctorat. J. GUILLOT, "Couches minces d'oxynitrure de titane : la réactivité comme moyen original de caractérisation physico - chimique soutenue," **2002**.

[14] Thèse de doctorat. A. TALEB, "Stratégie innovante pour la mise en forme de nanostructures TiO_2/Au à propriétés synergétiques pour le photovoltaïque Directeur," L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE, **2013**.

[15] A. Y. Shan, T. I. M. Ghazi, and S. A. Rashid, "Immobilisation of titanium dioxide onto supporting materials in heterogeneous photocatalysis: A review," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 389, no. 1–2, pp. 1–8, **2010**, doi: 10.1016/j.apcata.2010.08.053.

[16] Jean-Marie Herrmann, "Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants," *ASME Int. Mech. Eng. Congr. Expo. Proc.*, vol. 3, pp. 257–264, **2007**, doi: 10.1115/IMECE200743738.

[17] M. Grätzel, "Mesoscopic Solar Cells for Electricity and Hydrogen Production from Sunlight," *Chem. Lett.*, vol. 34, no. 1, pp. 8–13, **2004**, doi: 10.1246/cl.2005.8.

[18] Z. Yang *et al.*, "Nanostructures and lithium electrochemical reactivity of lithium titanites and titanium oxides: A review," *J. Power Sources*, vol. 192, no. 2, pp. 588–598, **2009**, doi: 10.1016/j.jpowsour.2009.02.038.

[19] U. Diebold, "The surface science of titanium dioxide.," *Surf. Sci. Rep.*, vol. 48, no. 1, pp. 53–229, **2002**.

[20] M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, and D. W. Bahnemann, "Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis," *Chem. Rev.*, vol. 95, no. 1, pp. 69–96, **1995**.

[21] Thèse de doctorat. D. Abdelkader, "Etude des propriétés morphologiques, structurales et optiques des couches de CdS, ZnS et CIS pour application cellules solaires de type métal/TCO/CdS/CIS" **2011**.

[22] Thèse de doctorat. S. Benghabrit, "Elaboration et caractérisation de couches minces CdS par bain chimique CBD pour application photovoltaïque" **2015**.

[23] Article. S. Martinuzzi *et al.*, "Photopiles solaires au Cu_2S-CdS ' spray ,'" vol. 14, no. 1, pp. 2–9, **1979**.

[24] M. Zubair, I. H. Svenum, M. Rønning, and J. Yang, "Facile synthesis approach for core-shell TiO_2 –CdS nanoparticles for enhanced photocatalytic H 2 generation from water," *Catal. Today*, vol. 328, no. July **2018**, pp. 15–20, 2019, doi: 10.1016/j.cattod.2018.10.070.

[25] Thèse de doctorat. Hassiba MOUALKIA, "Elaboration et Caractérisation de Couches Minces de Sulfure de Cadmium (CdS)," **2010**.

[26] N. S. Kozhevnikova, A. A. Rempel, F. Hergert, and A. Magerl, "Structural study of the initial growth of nanocrystalline CdS thin films in a chemical bath," *Thin Solid Films*, vol. 517, no. 8, pp. 2586–2589, **2009**, doi: 10.1016/j.tsf.2008.10.014.

[27] A. E. R. and A. S. Al-Azab, "Characterization of CdS films prepared by chemical-bath deposition Characterization of CdS films prepared by chemical-bath," *Jo*, vol. 8745, **2020**.

[28] K. Ravichandran and V. Senthamilselvi, "Effect of indium doping level on certain physical properties of CdS films deposited using an improved SILAR technique," *Appl.*

Surf. Sci., vol. 270, pp. 439–444, **2013**, doi: 10.1016/j.apsusc.2013.01.045.

[29] S. Prabahar and M. Dhanam, "CdS thin films from two different chemical baths - Structural and optical analysis," *J. Cryst. Growth*, vol. 285, no. 1–2, pp. 41–48, **2005**, doi: 10.1016/j.jcrysgro.2005.08.008.

[30] S. P. Mondal, H. Mullick, T. Lavanya, A. Dhar, S. K. Ray, and S. K. Lahiri, "Optical and dielectric properties of junctionlike CdS nanocomposites embedded in polymer matrix," *J. Appl. Phys.*, vol. 102, no. 6, pp. 1–7, **2007**, doi: 10.1063/1.2784017.

[31] Thèse de doctorat. M. Zehani, "Optimisation du procédé polyol pour la synthèse de nanoparticules d'oxyde de zinc : mise à l'échelle du procédé et applications photovoltaïques : HAL Id : tel-01270555 " **2016**.

[32] Thèse de doctorat. G. Rim, "Étude Des Propriétés De L 'Oxyde De Zinc Non Dopé Et Dopé," *Univ. BADJI MOKHTAR-ANNABA*, vol. **2017**.

[33] Thèse de doctorat. BENYAHIA El-Hachmi, "Caractérisation structurale et optique de couches minces formées par des agrégats des nanocristaux de ZnO," **2013**.

[34] Thèse de doctorat. Y. G. Habba, "Étude des nanostructures de ZnO pour leur application dans l'environnement : détection de gaz et dépollution de l ' eau. HAL Id : tel-01619767" **2017**.

[35] D. Kim and H. Kim, "Self-textured transparent conductive oxide film improves efficiency of solar cells," *SPIE Newsroom*, pp. 5–7, **2010**, doi: 10.1117/2.1201002.002596.

[36] Thèse de doctorat. L. YANG, " Caractérisation de couches minces de ZnO élaborées par la pulvérisation cathodique en continu," *Univ. du Littoral Côte d'Opale - Fr.*, **2012**.

[37] Thèse de doctorat. S. Brochen and U. De Grenoble, "Propriétés électriques du ZnO monocristallin" HAL Id : tel-00872067, **2013**.

[38] Thèse de doctorat J. Garnier, "Elaboration de couches minces d 'oxydes transparents et conducteurs par spray cvd assiste par radiation infrarouge pour applications photovoltaique" École Nationale Supérieure d ' Arts et Métiers Spécialité ' Energétique , génie des procédés ,'" **2009**.

[39] Thèse de doctorat L. Youssef, "L'optimisation des couches minces TCO : SnO_2, ZnO et TiO_2 par la méthode spray pyrolyse en vue de la formation des jonctions photovoltaïques sur le silicium de type « n »," **2017**.

[40] B. H. Huang, P. Shen, and S. Y. Chen, "Tapered ZnO whiskers: {hkil}-specific mosaic twinning VLS growth from a partially molten bottom source," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 4, no. 6, pp. 503–512, **2009**, doi: 10.1007/s11671-009-9273-2.

[41] Thèse de doctorat R. Achour, "Elaboration des verres conducteurs par déposition de ZnO sur des verres ordinaires," no. January, **2017**.

[42] M. H. Mamat, Z. Khusaimi, M. Z. Musa, M. F. Malek, and M. Rusop, "Fabrication of ultraviolet photoconductive sensor using a novel aluminium-doped zinc oxide nanorod-nanoflake network thin film prepared via ultrasonic-assisted sol-gel and immersion methods," *Sensors Actuators, A Phys.*, vol. 171, no. 2, pp. 241–247, **2011**, doi: 10.1016/j.sna.2011.07.002.

[43] Mémoire de magister M. MELOUKI, "Réalisation et caractérisation des couches minces SnO_2 , TiO_2 pour cellules solaires de type Gratzel," **2013**.

[44] A. Mutalikdesai and S. K. Ramasesha, "Solution process for fabrication of thin film CdS/CdTe photovoltaic cell for building integration," *Thin Solid Films*, vol. 632, pp. 73–78, **2017**, doi: 10.1016/j.tsf.2017.04.036.

[45] Thèse de doctorat SANA HARIECH, "Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de cadmium (CdS) préparées par bain chimique (CBD)," **2009**, Available: https://bu.umc.edu.dz/theses/physique/HAR5315.pdf.

[46] F. Dhalluin, T. Baron, P. Ferret, B. Salem, P. Gentile, and J. C. Harmand, "Silicon nanowires: Diameter dependence of growth rate and delay in growth," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 96, no. 13, **2010**, doi: 10.1063/1.3373546.

[47] Thèse de doctorat A. CRISBASAN, "Etude de croissances de nanostructures de TiO_2 en réacteur MOCVD en présence de catalyseurs métalliques. Valorisation des nanostructures de TiO_2," **2018**.

[48] Thèse de doctorat M. DRAOU, "realisation et caracterisation de cellules solaires organiques a base de couches minces de cnpc et ptcdi-c7," **2008**.

[49] Thèse de doctorat N. E. H. Laouadi, "Etude des propriétés de couches minces de sulfure de cadmium déposées par bain chimique," **2012**.

[50] Thèse de doctorat K. Abdelmadjid, "Étude et réalisation de structure pérovskite non stœchiométrique $PbTiO_3$-δ pour des applications ferroélectriques," **2020**.

[51] A. M. Chaparro *et al.*, "Characterisation of $CuInS_2$/ZnSe junctions by XPS and electroreflectance," *Thin Solid Films*, vol. 387, no. 1–2, pp. 104–107, **2001**, doi: 10.1016/S0040-6090(00)01716-8.

[52] Thèse de doctorat G. M'hamed, "La sensibilité de caractérisation des surfaces des oxydes TCO par des techniques spectroscopiques et microscopiques.," **2021**.

[53] Z. C. Feng, "Handbook of zinc oxide and related materials volume one, materials," *Handbook of Zinc Oxide and Related Materials: Volume One, Materials*. pp. 1–437, **2012**.

[54] L. Chow *et al.*, "Synthesis and characterization of Cu-doped ZnO one-dimensional structures for miniaturized sensor applications with faster response," *Sensors Actuators, A Phys.*, vol. 189, pp. 399–408, **2013**, doi: 10.1016/j.sna.2012.09.006.

[55] P. Overview and S. Applications, "Pseudo Light IV Curve Without the EEect of Rs,"

no. V, pp. 0–1, **2011**, [Online]. Available: www.sintoninstruments.com.

[56] N. S. Beattie *et al.*, “Analysis of InAs/GaAs quantum dot solar cells using Suns-Voc measurements,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 130, pp. 241–245, **2014**, doi: 10.1016/j.solmat.2014.07.022.

Chapitre III :

Matériaux pour les cellules solaires TiO_2, CdS et ZnO, de la synthèse à la caractérisation

III.1- Élaboration des couches minces :

Plusieurs techniques de dépôt de couches minces ont été utilisées pour les différents matériaux déposés : MOCVD pour le TiO_2, par bain chimique (CBD) pour le CdS. En ce qui concerne les dépôts de ZnO, nous avons envisagé dans un premier temps, les techniques colloïdales dip-coating ou spin-coating. Cependant, vue la simplicité de la méthode pyrolyse de Spray de la solution, nous avons opté pour cette dernière. La technique de dépôt physique en phase vapeur (PVD) a également utilisé pour métalliser certains échantillons pour améliore leur observation par MEB.

III.1.1- Préparation des substrats :

En fonction de l'utilisation du dépôt (pour cellule solaire, pour caractérisations, pour l'étude des interfaces entre deux couches minces, empilements successifs de couches…), différents substrats sont choisis.

Il peut s'agir du :

i. Silicium : disque de silicium monocristallin orienté (100) perpendiculairement à la surface, Diamètre 50,8mm, résistivité : 10^{-4} Ωcm, épaisseur : 250-300 µm, fabricant Siltronix.

ii. Verre : lame de verre borosilicate, 26 x 76 mm et 1,1 mm d'épaisseur,

iii. Verre/ITO : lame de verre (bosilicate) recouverte d'une couche d'ITO (Indium Tin oxide), Ref. ITOSOL : ITO déposé par pulvérisation cathodique magnetron (sputtering) sur verre de 1,1 mm d'épaisseur, Résistance ≈ 30-50 ohms, Epaisseur de la couche ≈1000Å, fabricant Solems.

Lors d'empilements successifs, les notations du « substrat » indiquent précisément les différentes couches : exemple Verre/ITO/TiO_2/CdS/ZnO :

Les dimensions des substrats destinés aux dépôts qui seront pris pour le montage des cellules solaires est d'environ 1,5mm x 3,5 mm. Le four de traitement thermique sous azote impose une faible dimension de substrats.

III.1.2- Élaboration des couches minces de TiO_2 par MOCVD :

Les étapes de dépôts par MOCVD sont les suivantes :

1. Vaporisation du précurseur (isopropoxide de titane TIP) liquide.
2. Transport des espèces gazeuses dans le réacteur.
3. Réaction en phase gazeuse des réactifs et formation d'espèces intermédiaires.

- 3a) à température élevée au-dessus de la température de décomposition des espèces intermédiaires : réaction homogène en phase gazeuse entrainant la formation de poudre et de produits de réaction volatiles dans la phase gazeuse. La poudre se dépose sur le substrat et peut agir comme site de cristallisation. Les produits de réaction sont éliminés du réacteur.

- 3b) à température inférieure à la température de décomposition des espèces intermédiaires : diffusion/convection des espèces intermédiaires au sein de la couche limite (couche mince de la phase gazeuse proche du substrat). Les espèces intermédiaires subissent les étapes suivantes (4-7).

4. Adsorption des réactifs gazeux `à la surface du substrat chauffé et réaction hétérogène `à l'interface gaz-solide, qui produit les espèces déposées et des produits de réaction.

5. Diffusion des atomes/monomères sur la surface du substrat jusqu'à des sites préférentiels pour former des nucléés et entrainer la croissance du film.

6. Elimination des produits de réaction de la couche limite par diffusion ou convection.

7. Transport du précurseur n'ayant pas réagi et des produits de réaction en dehors du réacteur [1], [2][3].

Les dépôts par MOCVD sont réalisés sur des substrats de verre, verre/ITO et substrat de silicium.

Dans une première étape, des dépôts de TiO_2 sont réalisés sur des substrats de silicium, verre ou verre/ITO, par la technique MOCVD. La source de TiO_2 utilisée est le TIP (isopropoxide de titane) $Ti[OCH(CH_3)_2]_4$. Pour certaines croissances, un catalyseur métallique à base de fer (ferrocène) $Fe(C_5H_5)_2$ est utilisé. La croissance est réalisée sous azote. La température de croissance est fixée à 550°C dans le cas des substrats verre et verre/ITO. Pour les substrats de silicium, deux températures sont utilisées : 550°C et 750°C. Dans tous les cas, le temps de croissance est de 30 minutes. La figure III.1 est une vue du système de dépôt MOCVD disponible dans l'équipe Nanoform-ICB : au premier plan le réacteur en silice vitreuse et la spire de chauffage par induction, à gauche l'arrivée des gaz entourée de rubans chauffants (pour empêcher la condensation des précurseurs dans les canalisations), sur la droite les tuyauteries du pompage pour l'évacuation des gaz et le maintien du vide avec les jauges de pression mécanique et électronique (sonde Pirani). Au fond, le panneau de contrôle du générateur HF du chauffage.

Figure III.1 *: Montage expérimental MOCVD.*

III.1.3- Élaboration des couches minces de CdS :

Dans un second temps, les couches de CdS sont réalisées par bain chimique (CBD). Le produit utilisé comme source de Cadmium est le $CdCl_2$.[4] La composition du bain est [$CdCl_2$+Thiourée] [4], chlorure d'ammonium et l'ammoniaque. Les substrats de dépôt sont : verre, verre/ITO/TiO_2, Silicium/TiO_2.

Le tableau III. 1 montre la composition chimique du bain.

Source de Cadmium	Concentration	Source de soufre	Concentration 2	Agent complexant	Concertation 3	Base	Concentration 3
$CdCl_2$	0,1 M	$SC(NH_2)_2$	0,4 M	NH_4Cl	0,3 M	NH_3	28%

Tableau III.1 *: Composition chimique du bain CBD.*

L'influence de deux paramètres a été étudiée : le temps de croissance dans le bain (entre 50 et 80 min) et la température du bain (entre 45 et 120°C). Ces deux paramètres ont une influence sur la transmittance et l'énergie du gap optique.

Nous avons réalisé les dépôts de CdS avec les mêmes conditions, mais une fois le substrat est fixé et une fois avec une rotation de substrat.

Sur la Figure III.2, on observe le dépôt de CdS par méthode CBD. La Figure III.2(a) montre bécher contenant le bain de CdS jaune sous agitation sur la plaque chauffante et le régulateur de température IKA ETS-D6 plongé dans la solution. Les substrats plongés dans le bain sont maintenus par des pinces en bois. La Figure III.2(b) le même principe avec une rotation du substrat.

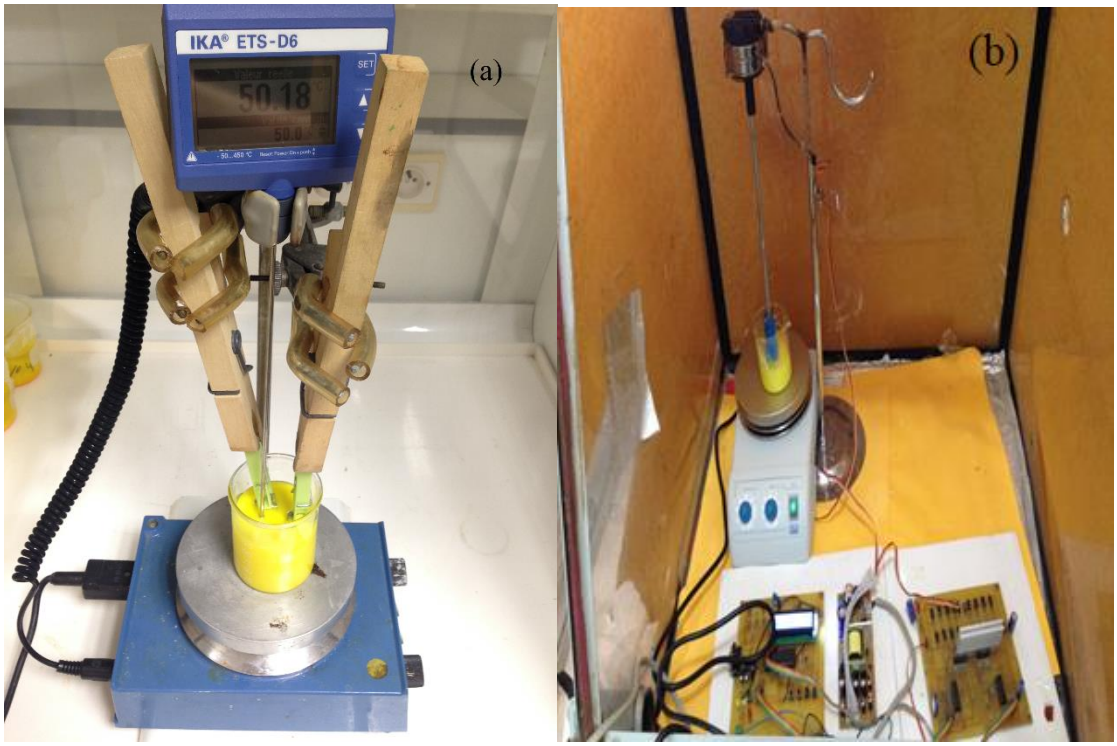


Figure III.2 *: Dépôt de CdS par CBD sous hôte, (a) : substrat fixe (b) : rotation du substrat.*

III.1.3.1- Récupération de la poudre de CdS :

Lors de la formation de CdS par CBD, une partie du sulfure cristallise par germination hétérogène sur le substrat plongé dans la solution de précurseur et le reste cristallise dans la solution. Cette poudre formée en solution, est récupérée par filtration sur buchner (Figure III.3) puis mise à sécher en étuve à 60°C pendant 4 heures.

Figure III.3 *: Montage expérimental pour la filtration des solutions CdS résiduel.*

Les poudres de CdS ainsi récupérées ont été observées par le MEB et analysées par EDX et DRX.

III.1.4- Élaboration des couches de ZnO :

La solution du spray doit être claire et transparent. On doit aussi s'assurer que tous les éléments sont totalement dissous par le solvant ; dans le cas contraire il est nécessaire de filtrer la solution. Ainsi le choix d'un solvant adapté s'impose. Le solvant doit dissoudre parfaitement et complètement le composé qui sert de précurseur. Il doit avoir une température de vaporisation relativement basse de façon à ce qu'il puisse s'évaporer pendant le dépôt. Nous avons utilisés l'éthanol pour préparer les films minces ZnO. Les couches minces de ZnO sont préparée avec une solution qui contient l'acétate de zinc di hydraté $Zn[OOCCH_3]_2 \cdot 2H_2O$ [5]avec une concentration molaire de 0.1 mol/l du méthanol. Les conditions expérimentales d'élaboration des couches de ZnO sont regroupées dans le tableau II.2.

Solvant	Concentration	Source de zinc	concertation	Acide	Concentration
éthanol	0.1 M	Acétate de zinc	0.1 M	HCL	0.1 M

***Tableau III.2** : Composition de la solution de dépôt de ZnO.*

Pour produire les couches minces de ZnO, le mécanisme retenu de réaction du précurseur d'acétate de zinc est le suivant :

$$[(C_2H_3O_2)_2Zn.CH_3\text{-}OH] \rightarrow (C_2H_3O_2)_2Zn + CH_3OH \quad \text{(III.1)}$$

La décomposition du méthanol dans l'oxygène a lieu ainsi :

$$CH_3OH + 3/2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O \quad \text{(III.2)}$$

Le $[(C_2H_3O_2)_2Zn]$ va réagir avec l'eau fournie par le méthanol en deux étapes :

1ère étape (décomposition complète) :

$$[(C_2H_3O_2)_2Zn] + 2H_2O \rightarrow ZnO + 2(C_2H_4O_2) + H_2O \quad \text{(III.3)}$$

2ème étape (décomposition incomplète) :

$$2[C_2H_3O_2)_2Zn] + 4H_2O \rightarrow (ZnO.\ ZnO) + 4(C_2H_4O_2) + 2H_2O \quad \text{(III.4)}$$

Le bilan global des deux réactions :

$$[(C_2H_3O_2)_2Zn.CH_3\text{-}OH] + 3/2O_2 \rightarrow ZnO + 2(C_2H_4O_2) + H_2O + CO_2 \quad \text{(III.5)[6]}$$

Les substrats utilisés pour le dépôt sont les suivantes : verre, Si, Si/TiO_2/CdS, Verre/ITO/TiO_2/CdS[7]. Les dépôts de ZnO sur verre servent à l'étude de la transmittance et la mesure de l'énergie du gap optique des couches, tandis que les couches déposées sur silicium sont utilisées pour l'observation de la structure du film. Le ZnO est ensuite dépose sur les substrats Si/TiO_2/CdS et Verre/ITO/TiO_2/CdS pour préparer la jonction photovoltaïque.

III.2- Caractérisation des couches minces :

III.2.1- Caractérisation des couches de TiO_2 :

III.2.1.1 Caractérisation morphologique :

a- *Photos MEB :* La figure III.4, montre l'appareil de microscopie électronique à balayage de type JEOL JSM 7600Fau sein de l'ICB de l'université de Bourgogne Franche-Comté de Dijon (France). Les caractérisations par photos MEB (morphologiques) permet de connaitre la structure et épaisseur de couches.

***Figure III.4** : Appareil MEB JEOL JSM 7600F (source. ICB Dijon).*

Les couches de TiO_2 élaborées par MOCVD sur des substrats verre/ITO et Silicium ont été caractérisées optiquement pour les substrats de verre/ITO et morphologiquement pour tous les dépôts.

Les figures III.5 et III.6 font apparaître l'homogénéité (en surface et en épaisseur) des couches de TiO_2 déposé sur les deux substrats verre/ITO (FF16-11) et Silicium (FF15-84b et FF15-93). Les épaisseurs des couches sont respectivement de 250 nm et 280 nm. La figure III.5 laisse apparaître sous la couche de TiO_2 et sur le verre, la structure de l'ITO qui a subit le traitement thermique (550°C, 30 minutes) en réacteur MOCVD.

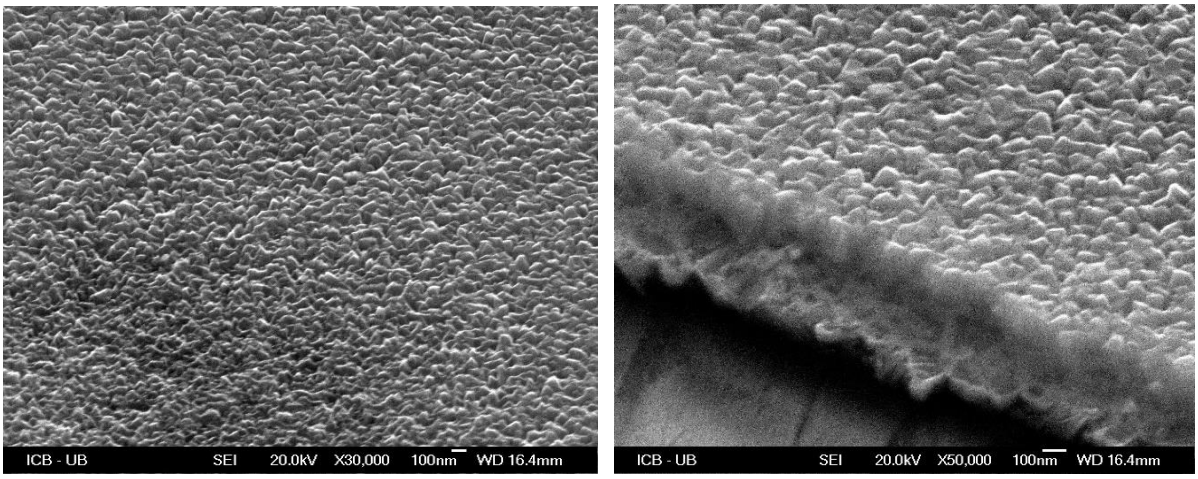


***Figure III.5** : Photos MEB de Couches de TiO_2 sur verre/ITO (échantillon FF16-11)*

L'observation des couches de TiO_2 dopée ferrocène au MEB révèle la présence d'un tapis de TiO_2 d'épaisseur 280, parsemé de « fils » (diamètre 40 nm, hauteur 600-800 nm). Des études réalisées dans l'équipe Nanoform montrent que ces fils sont des constitués d'un squelette de fer (diamètre recouvert de TiO_2)[8, 9].

Ces couches parsemées de fils de TiO_2 devraient permettre d'augmenter les surfaces de contact entre le TiO_2 et le CdS et ainsi d'augmenter la captation des photons induisant la production d'électrons de la cellule solaire.

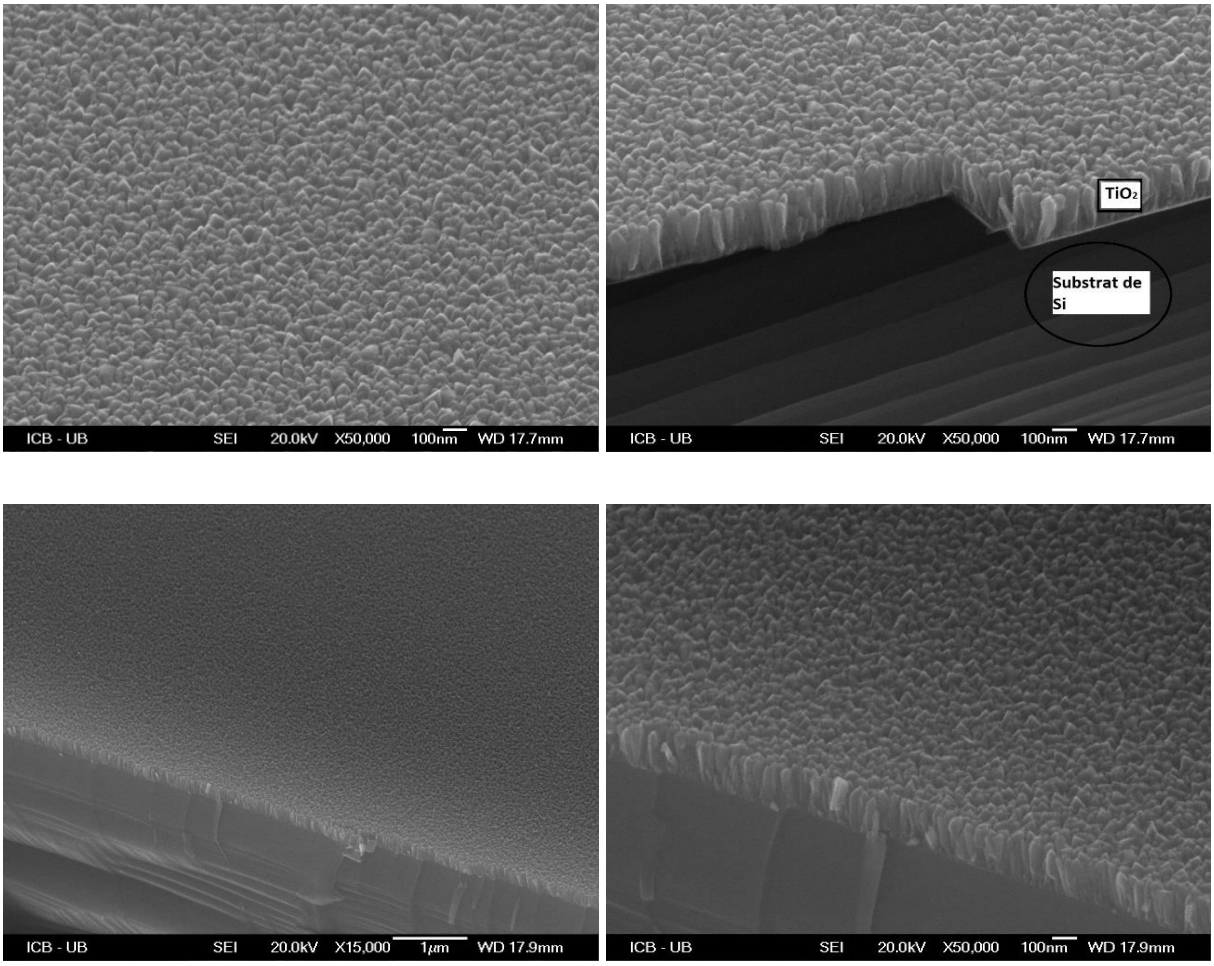


Figure III.6 *: Photos MEB de Couches de TiO_2 sur Silicium (échantillon FF15-84b, échantillon FF15-93).*

Pour essayer d'augmenter la surface spécifique de la couche de TiO_2, nous avons réalisé un dépôt de TiO_2 dopé ferrocène.

Pour l'échantillon FF16-08 sur la figure III.7, (550°C, 20 min TIP+ $FeCp_2$), apparaît une couche de colonnes en épis de TiO_2 avec des Fe@TiO_2 COHN en dessus, conforme à un dépôt classique à 20 min (FF15-84b, FF15-93). Donc le ferrocène décomposé sur le silicium à 550°C, avant l'arrivée du précurseur TIP, ne laisse aucun résidu susceptible de modifier la formation des Fe@TiO_2 COHN par la suite.

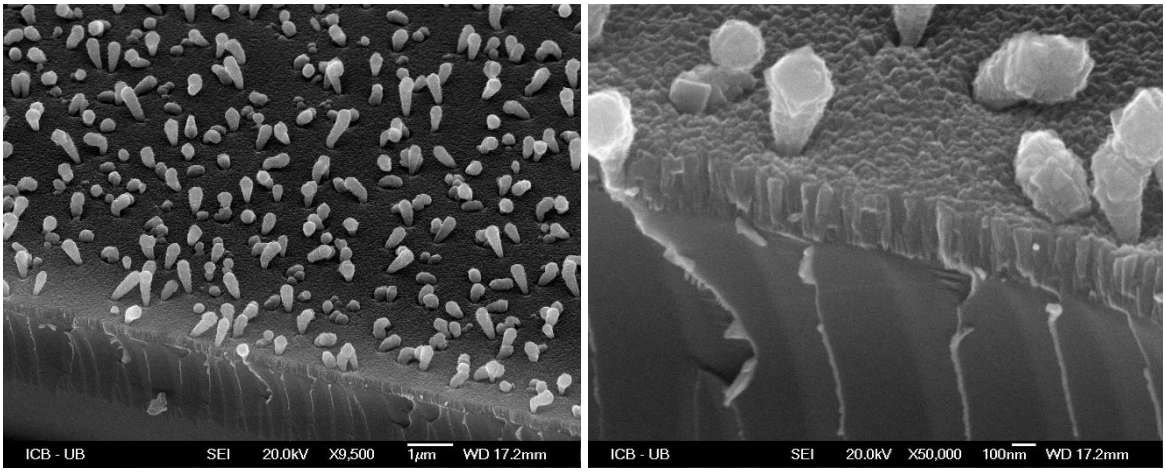


***Figure III.7** : Photos MEB de Couches de TiO_2 dopée par ferrocène sur Silicium (échantillon FF16-08).*

b- *Photos AFM :*

La microscopie AFM utilisé est de type « Nanosurf FlexAFM ». Ce système combiné avec le contrôleur C3000 permettant de bonnes études de la morphologie des matériaux. Nous donnons en figure III.8, les accessoires du microscope AFM utilisé au niveau du Laboratoire Matériaux de l'Ecole National Polytechnique MAURICE Audin d'Oran (ENPOMA).

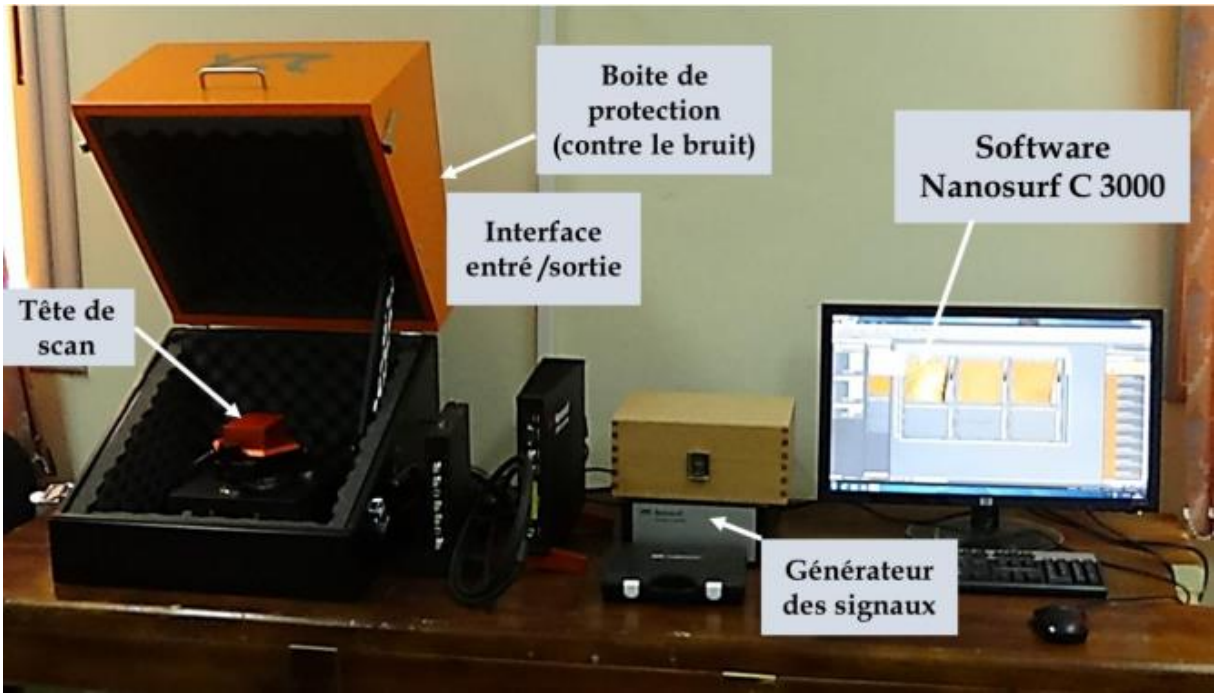


***Figure III. 8** : Equipement du microscope AFM utilisé au niveau du Laboratoire Matériaux de l'Ecole National Polytechnique MAURICE Audin d'Oran (ENPO-MA).*

Les images AFM (2D et 3D) avec deux dimensions (1 et 5µm) de la surface TiO_2 et le TiO_2 dopé, confirme la continuité de la surface déposé sont montrées dans la figure III.9.

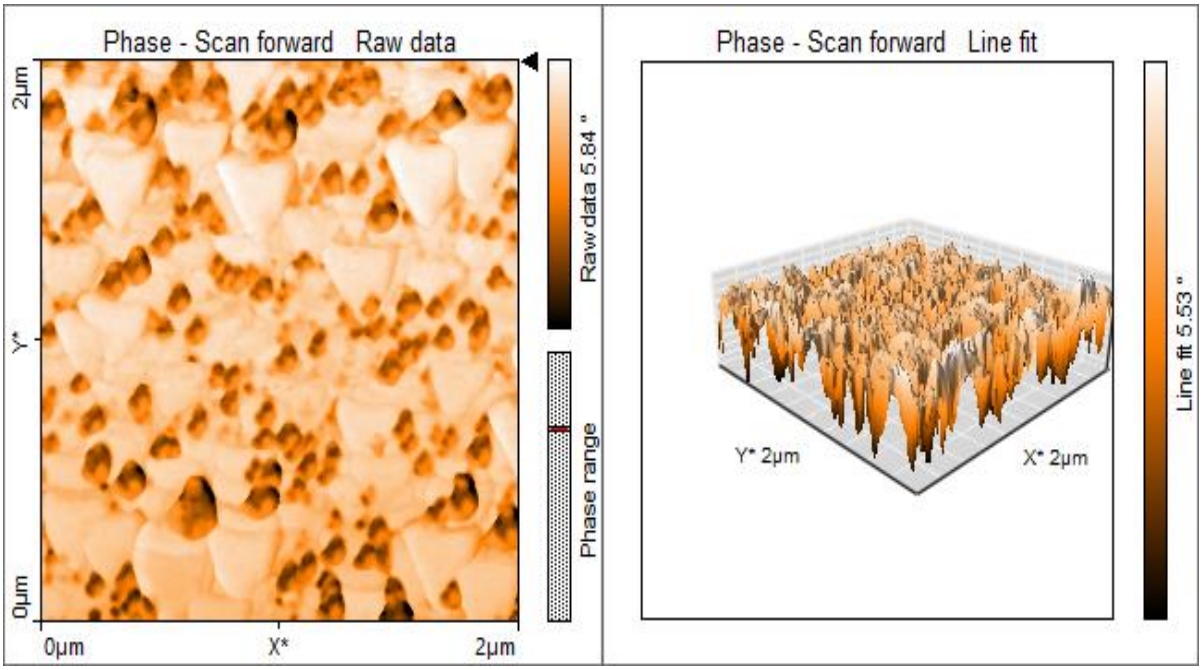


***Figure III. 9** : Les images AFM (2D et 3D) avec deux dimensions (2µm) de TiO_2.*

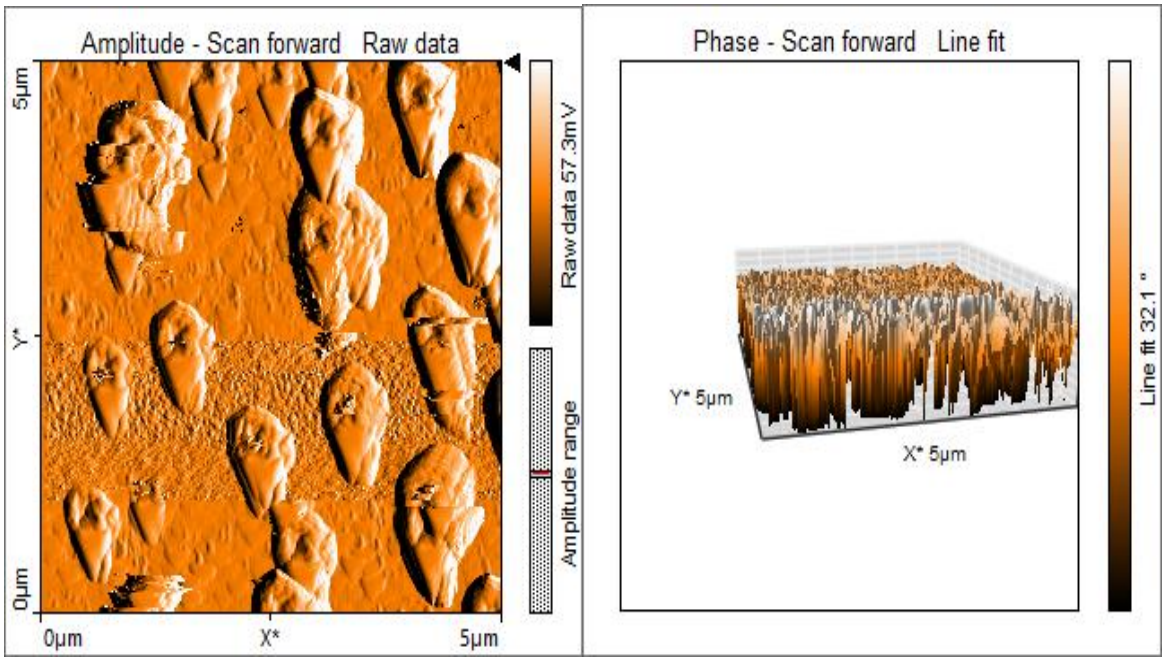


***Figure III. 10** : Les images AFM (2D et 3D) avec deux dimensions (5µm) de TiO_2 dopé ferrocène.*

III.2.1.2- Caractérisation Structurale :

a- *Analyse DRX :*

Le diagramme de diffraction X (Figure III.10) obtenu sur une couche de TiO_2 déposée par MOCVD pendants 30 min à 550°C (FF 15 – 93(b)), indique la présence de TiO_2 de structure anatase. La correspondance des intensités des pics n'étant pas respectée, ceci indique une texturation de la surface. Des études réalisées au sein de l'équipe Nanoform-ICB ont montré que la couche de TiO_2 obtenue par MOCVD est constituée de colonnes monocristallines perpendiculaires au substrat.

Caractérisations cristallographiques : phases cristallines par diffraction des rayons X (DRX), à l'aide d'un diffractomètre de type D5000X-Ray.

<u>- Calcul de taille des cristallites par méthode de Scherrer :</u>

- La méthode de Scherrer permet d'estimer la taille moyenne des cristallites dans le domaine 2 - 100 nm. Dans de nombreux cas, cette méthode approchée est suffisante pour caractériser les catalyseurs. De plus, elle est simple et rapide à mettre en œuvre. La formule de Scherrer s'écrit :

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta_{hkl}} \qquad \text{(III.6)}$$

Ou

D : est la taille de la cristallite (taille des grains),

β : la largeur à mi-hauteur exprimée en radian,

θ : l'angle de diffraction,

λ : la longueur d'onde de la raie Cu Kα1,

K = constante de Scherrer égale 0.9.

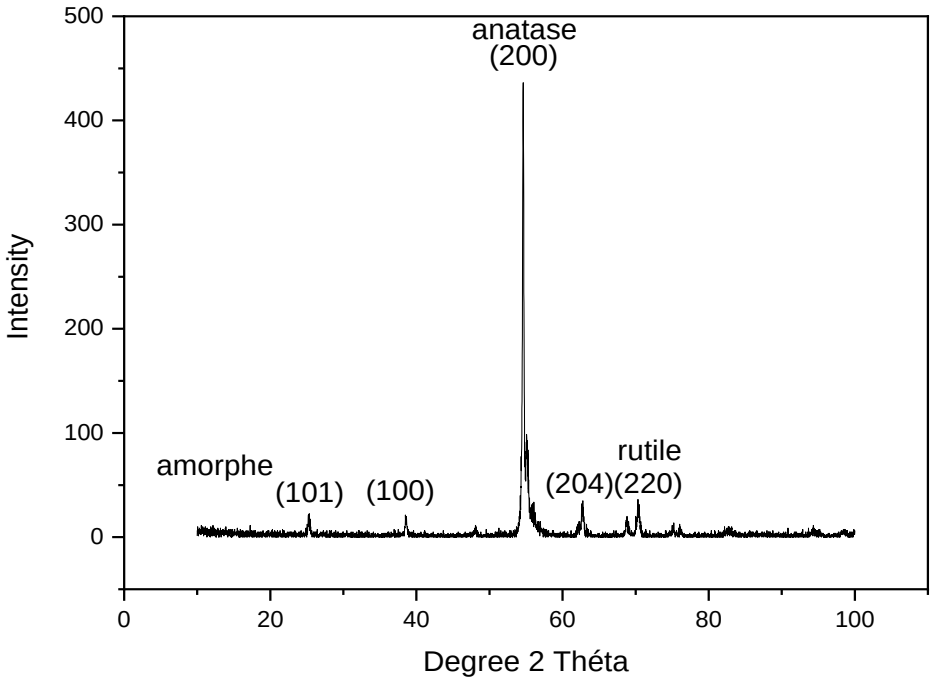


***Figure III.11** : Diagramme de diffraction de rayons X des échantillons de TiO_2 déposé sur Silicium.*

Les diffractogrammes des rayons X ont été exploités comme c'est le cas de la figure III.11 pour déterminer la taille des grains "t", la taille «t» des grains est calculée en utilisant la formule de *Scherrer.*

Le tableau III.3 montre la taille des grains du TiO_2

2θ	25.24	38.52	48.1	62.8	68.84	70.34	75.24	76.04	83.16
Taille (nm)	37	39	41	36	32	33	55	56	49

***Tableau III.3** : Tableau des tailles de cristallites de TiO_2 de l'échantillon FF15 - 93(b)*

Le diffractogramme indique la présence des phases rutile et anatase ainsi qu'un fond amorphe. La largeur des pics de diffraction traduisent la présence cristallites de petite taille [10].

III.2.1.3- Analyse de la composition chimique :

a- Analyse quantitative par XPS :

La figure III.12 présente les principales parties de notre système UHV utilisé pour réaliser les expériences de caractérisation (AES, EELS, XPS et UPS).

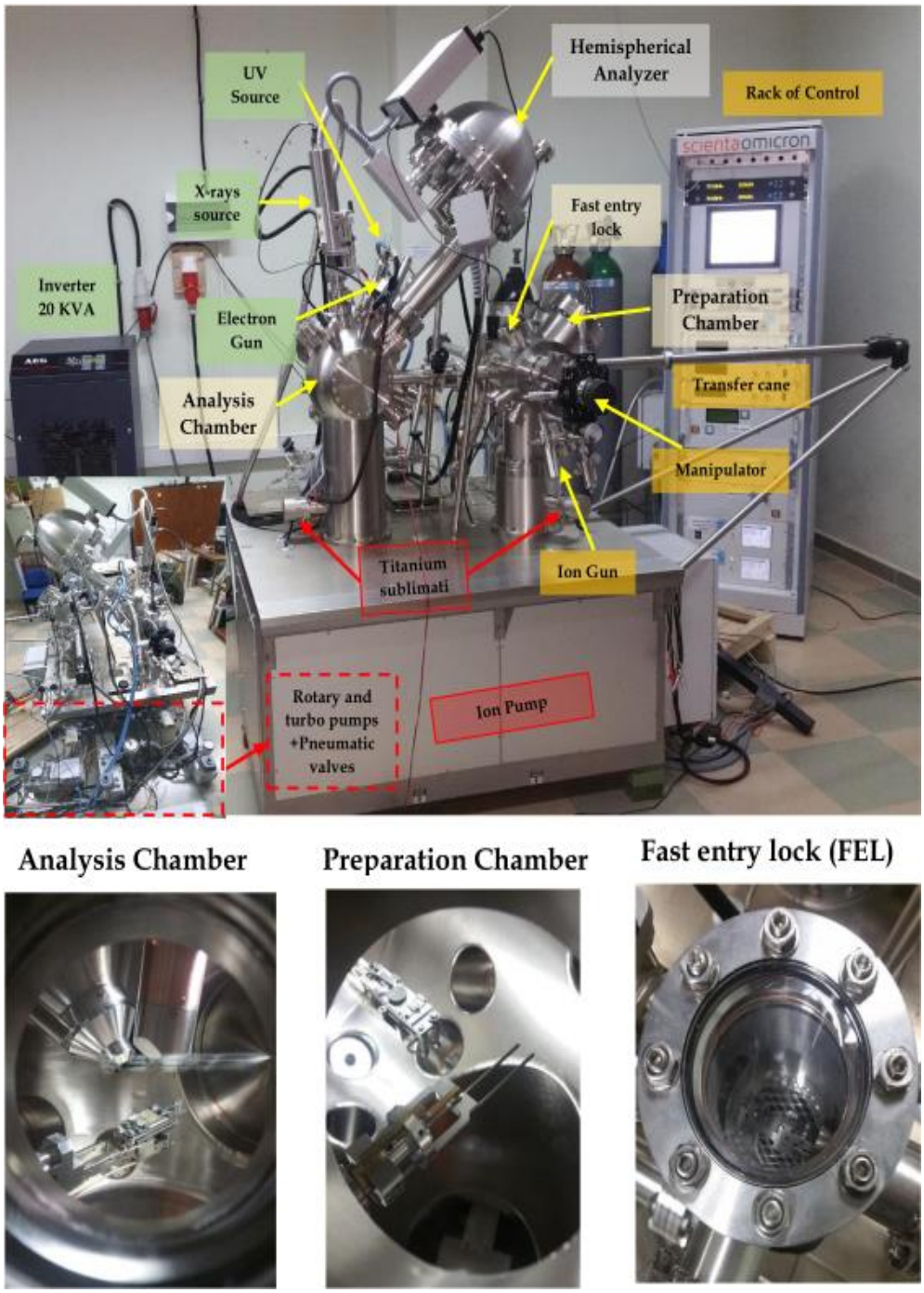


***Figure III. 12** : Image des équipements du système UHV-scientaomicron.*

Dans cette analyse on a utilisé de différent type d'anode pour voir l'influence de l'anode sur la surface de TiO_2.[11,12].

La composition chimique de TiO_2/Si est étudiée par spectroscopie photo électronique à rayons X (XPS) montrer sur les figures III.13 et III.14. Tous les éléments C, O et Ti caractéristiques de la couche ont été observés à l'aide d'anodes en Al et Mg. Remarquablement, une fine couche de carbone contamine la surface de la couche. Après décapage avec les ions Ar^+ la couche disparaître.

Les figures III.13 et III.14 montre des spectres XPS à balayage complet (Survey) de TiO_2 avec deux différents anodes.

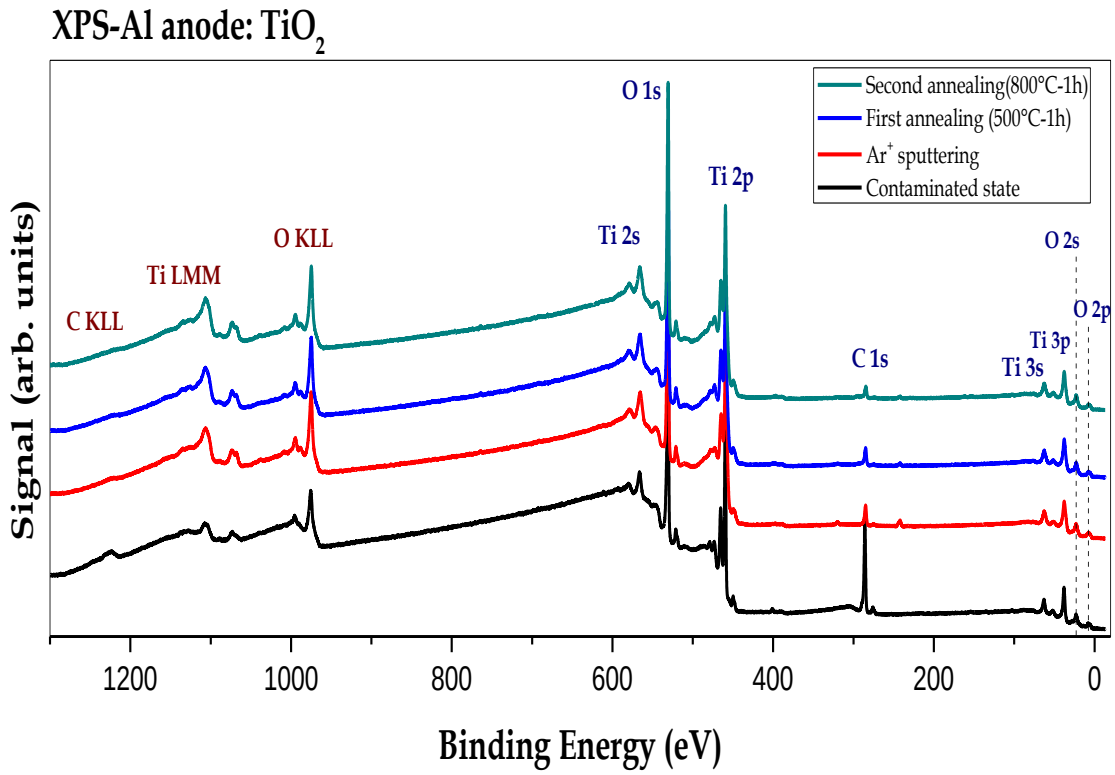


Figure III.13 *: Spectre XPS complet en fonction de l'énergie de liaison de TiO_2 avec l'anode Al.*

Les pics de photoélectrons du titane (Ti : 2p, 3s, 3p), l'oxygène (O1s, O2s) et du carbone (C1s) sont bien identifié. Les pics des transitions Auger (C KIL, Ti LMM et O KIL) sont aussi indiqués sur les mêmes figures pour les deux anodes utilisées.

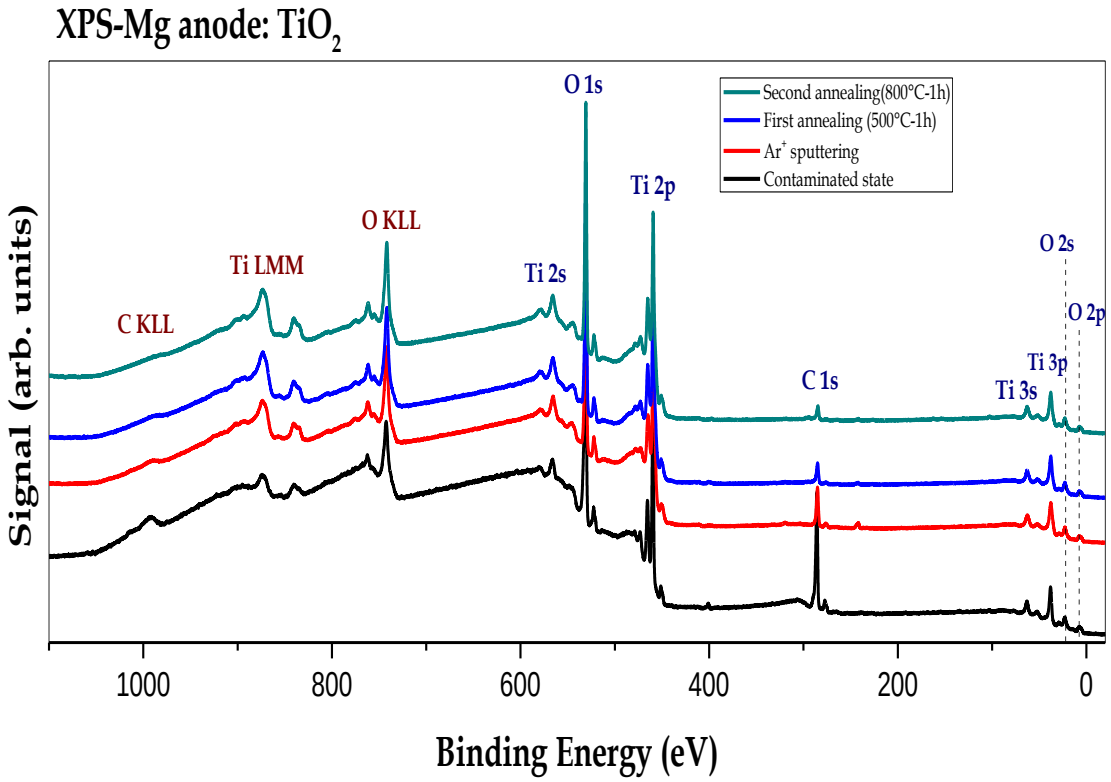
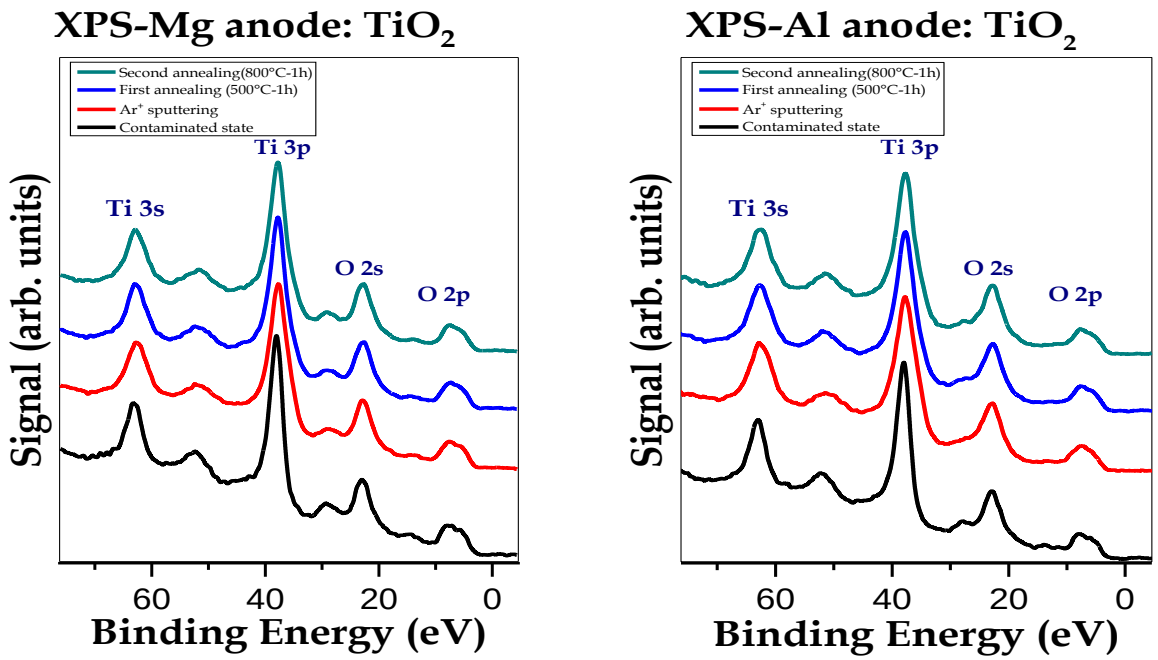
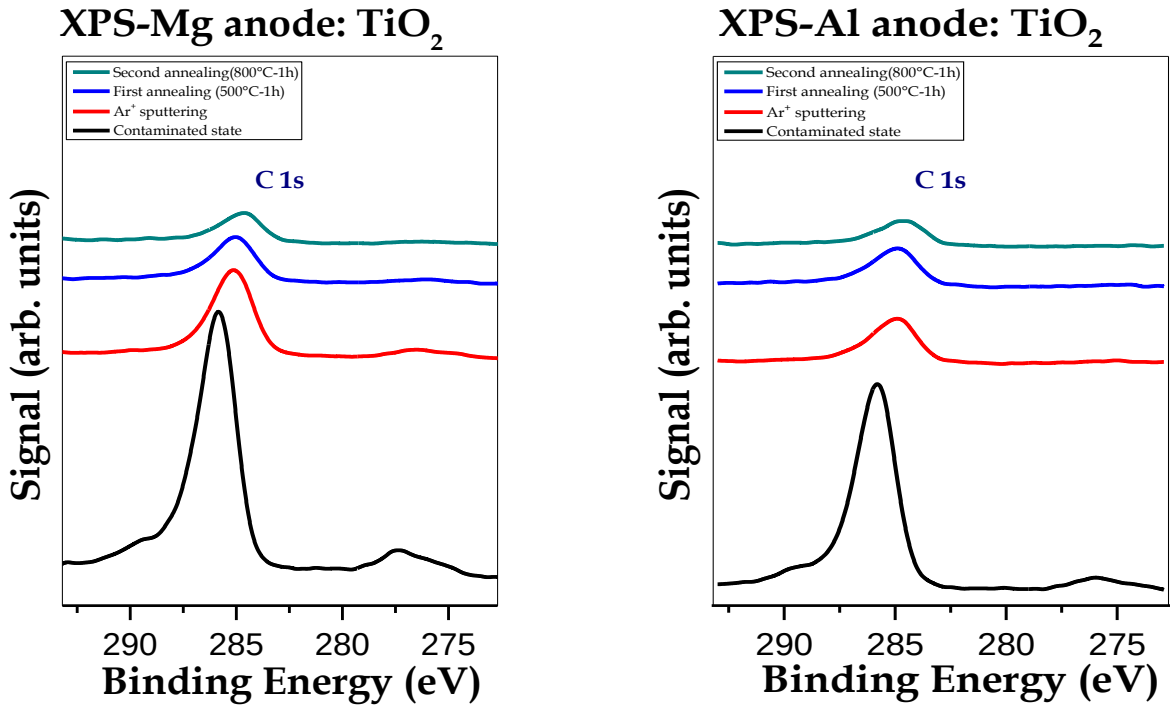


Figure III.14 *: Spectre XPS complet en fonction de l'énergie de liaison de TiO_2 avec l'anode de Mg.*

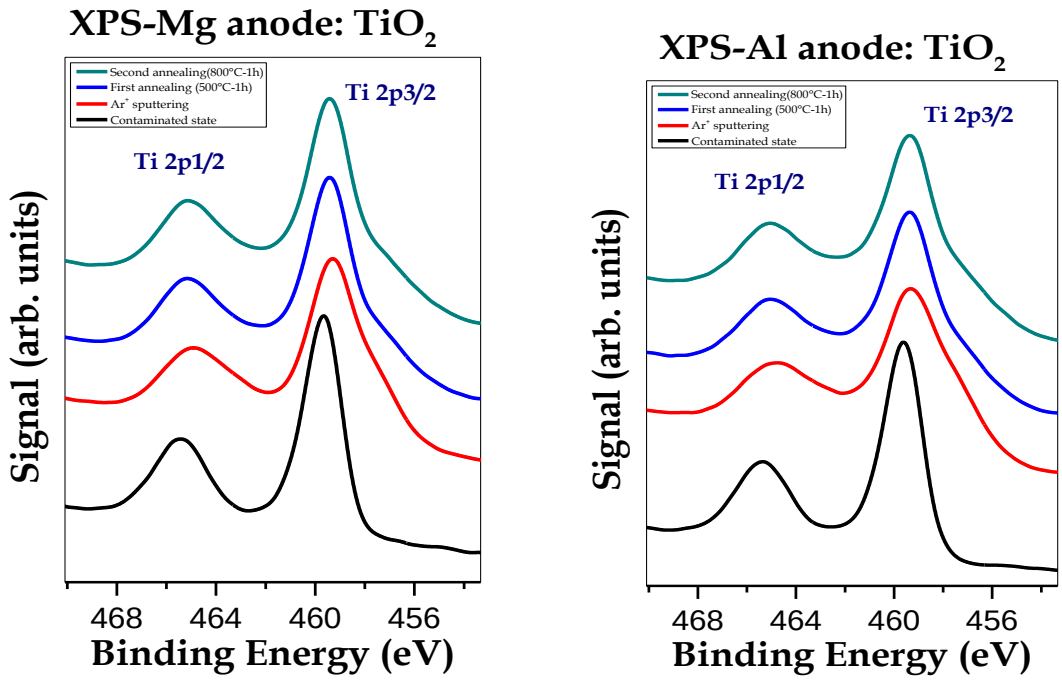
Dans les figures III.15 (a, b, c) qui montre les spectres résolus des pics, on va faire une comparaison des spectres dans des plages identiques avec deux anodes différents. Ceci et connu sous le nom de division de spin-orbite. Les pics auront également des rapports de surface spécifiques basés sur la dégénérescence de chaque état de spin, c'est-à-dire le nombre de combinaisons de spin.



a : de 0 à 70 eV



b : de 270 à 300 eV



c: de 450 à 470 eV

Figure III.15 *: Comparaison des spectres XPS résolus deux anodes Mg et Al sur le spectre XPS divisé sur plusieurs plage (a, b, c).*

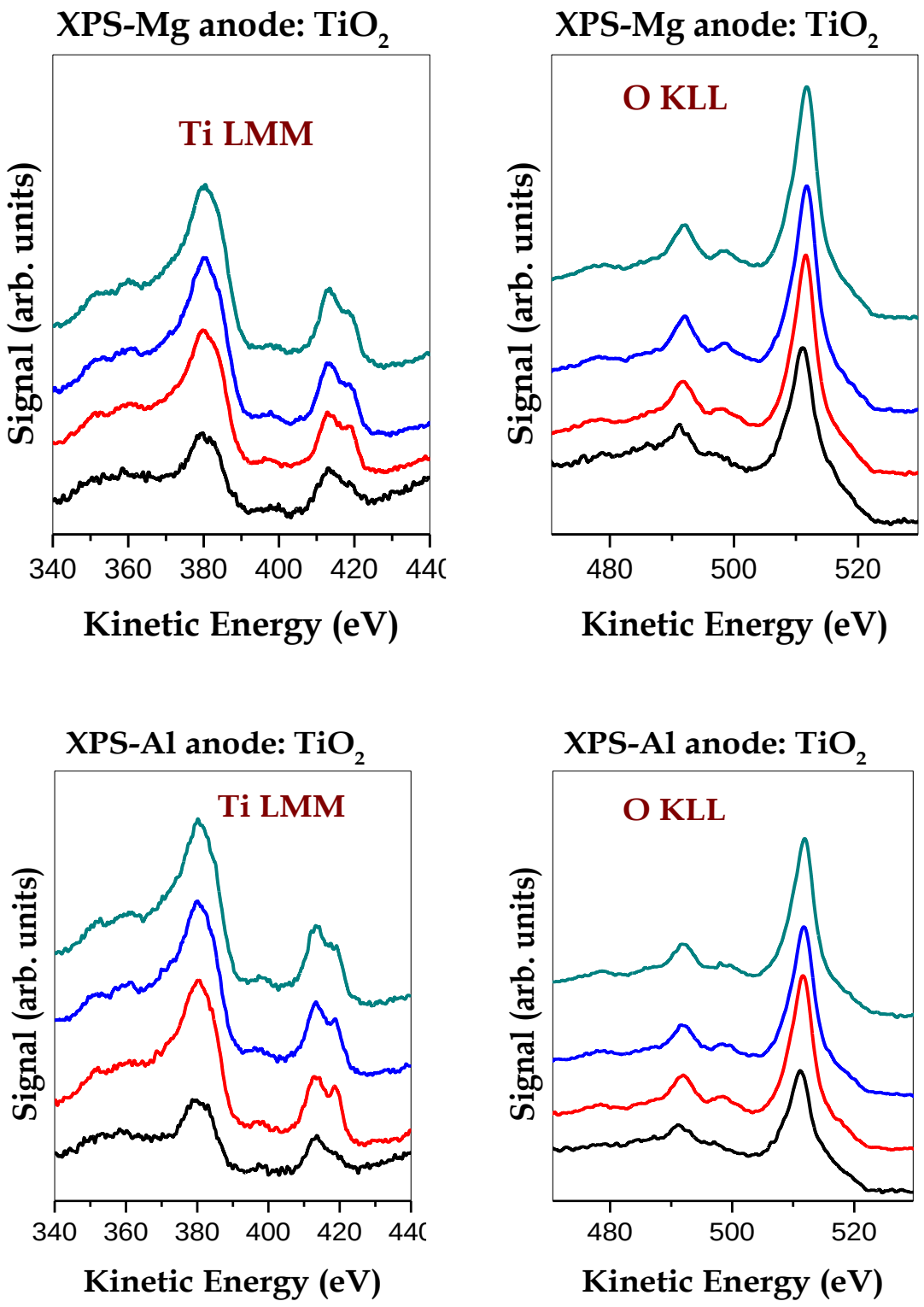


Figure III.16 *: Spectre XPS en fonction de l'énergie cinétique des couches de TiO_2, on utilisant deux anodes Mg et Al.*

Le spectre du niveau 2p du Ti révèle que les pics 2p sont très nets et les énergies de liaison du Ti 2p1/2 et Ti 2p3/2 sont situées autour de 379.8 eV et 413.4eV respectivement. Ce qui indique que le Ti est en configuration +2

b- AES analyse :

L'oxyde de Titane représente des composés très stables à hautes températures. Le principal objet de ce travail étant l'étude de la surface de couches d'oxyde de TiO_2 a déférente recuit (500°C et 800°C), par la technique d'analyse de surface la spectrométrie Auger. Cette technique permet d'identifier la nature chimique des atomes présents sur les tous premiers plans atomiques en surface et d'en évaluer leurs concentrations respectives. La spectroscopie d'électrons Auger est donc une technique semi- quantitative qui est souvent utilisée pour l'étude des surfaces.

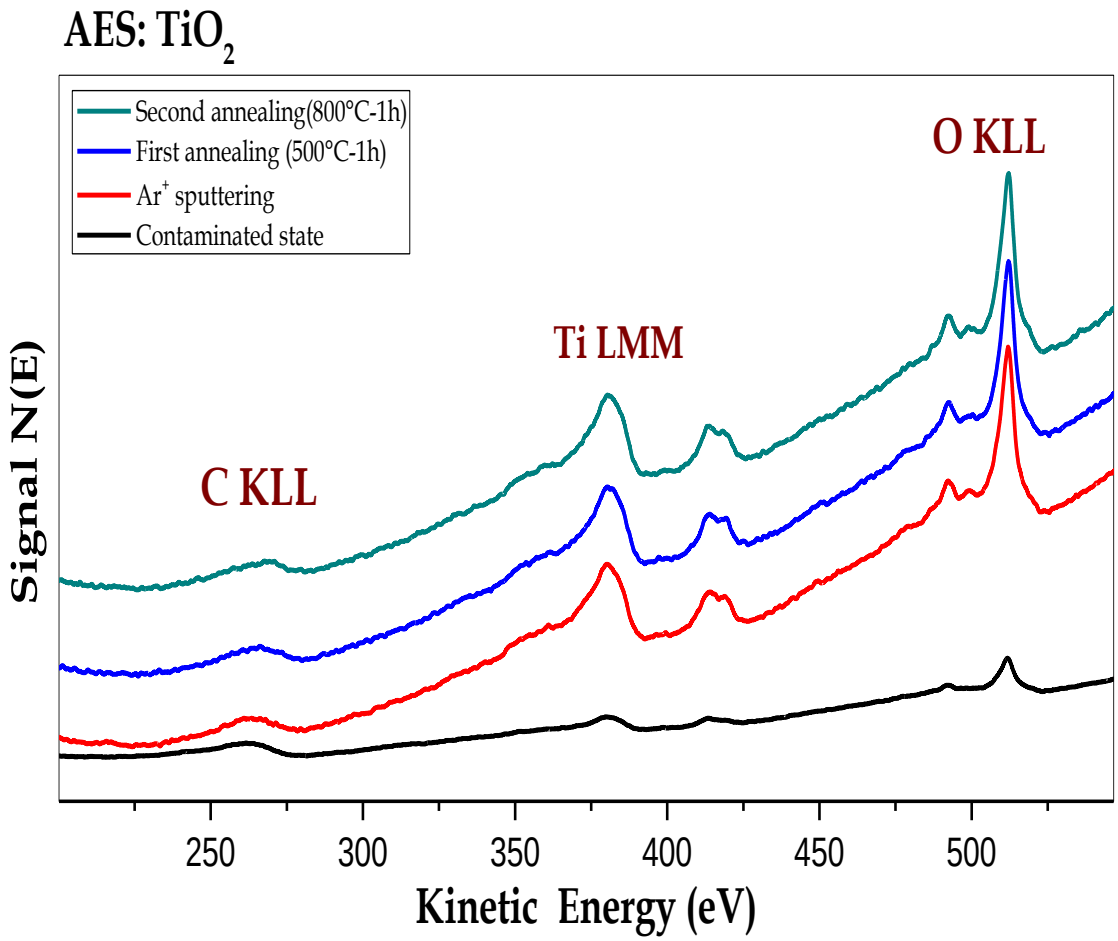


***Figure III.17** : Spectres Auger caractéristiques du TiO_2/Si (**500°C à 1h**) et TiO_2/Si (**800°C à 1h**) obtenu avant et après décapage par Ar^+.*

Nous avons reporté sur la figure III.17, les spectres Auger relatifs aux couches d'oxyde TiO_2/Si pendant le processus de recuit sous air libre à 500° et 800°C à une heure. Les premières analyses mettent en évidence une faible concentration en carbone et en oxygène (on détecte du carbone à (**270 eV**) et de l'oxygène à (**512 eV**). Ceci est dû à la contamination d'atmosphère ambiante sur la surface d'échantillon qui opère avant l'analyse et qui se traduit essentiellement par un dépôt d'oxygène et de carbone.

Après quelque minute de décapage ionique (Ar^+), on constate que la teneur en carbone diminue alors que celle de l'oxygène augmente. Cet état traduit en fait que le début de la surface d'oxyde de Titane est réellement atteinte qu'après cette durée de décapage. L'existence de l'élément oxygène (**512 eV**) on distingue la présence aussi de l'élément titane (Ti : LMM à 380 eV, LMM à 430 eV et LMM à 449 eV). La couche d'oxyde de Titane est donc formée [13] .

D'après les résultats obtenus, nous pouvons définir que la couche sont à base de TiO_2 dans le recuit à 500 et 800°C et le calcul quantitatif des teneurs des éléments constituants de la couche indique que la couche correspond à l'oxyde TiO_2.

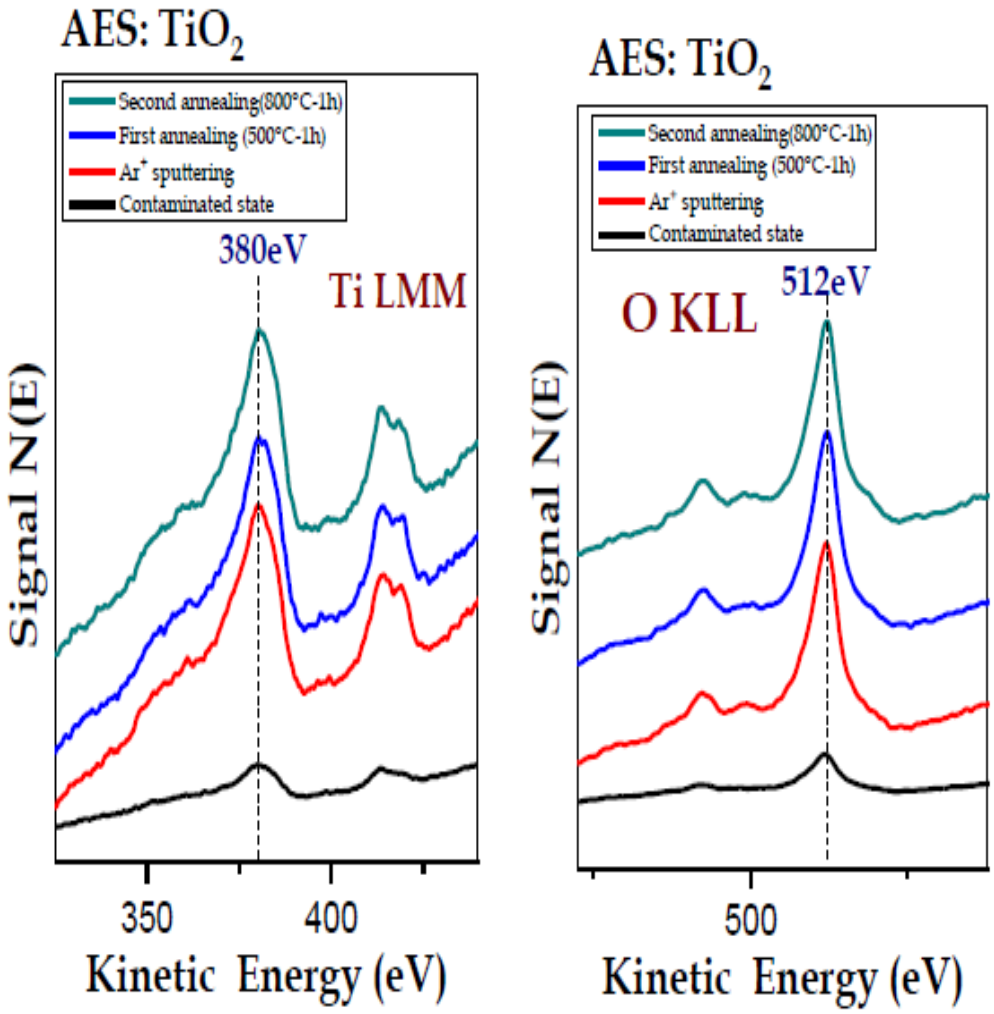


Figure III.18 : *Spectres Auger caractéristiques du TiO_2 (O KLL: 512 eV et Ti LMM : 380 eV et Ti, LMM à 430 eV et LMM à 449 eV).*

Nous avons déterminé les concentrations relatives (C_x) des éléments Ti, O en fonction de température par la relation [14] :

$$C_x = \frac{\frac{I_x}{S_x}}{\sum_i \frac{I_i}{S_i}} \qquad \text{(III.7)}$$

Où I_x et I_i sont les hauteurs pic à pic d'un pic des éléments X et i.

S_x : sensibilité relative d'élément X.

L'analyse semi-quantitative par spectrométrie Auger, tableau III.4.

Le tableau III.4 montre les hauteurs pic à pic et le facteur de sensibilité des éléments Ti et O. dans les couches TiO_2/Si (500°C à 1h) et TiO_2/Si (800°C à 1h)

	Elément	Intensité pic à pics $(I)_{PP}$	Sensibilité (S)	Concentration d'élément at.%
TiO_2/Si	**Ti-LMM**	1100	0.43	0.344
500°c	**O-KLL**	1800	0.50	0.655
TiO_2/Si	**Ti-LMM**	1000	0.43	0.320
800°c	**O-KLL**	1850	0.50	0.680

***Tableau III.4** : Hauteurs pic à pic et facteurs de sensibilité des éléments Ti et O. dans les couches TiO_2/Si (**500°C à 1h**) et TiO_2/Si (**800°C à 1h**).*

III.2.1.4- Analyse optique :

a- Transmittance :

La courbe représentée par la figure III.19, présente l'allure de la transmittance en fonction de la longueur d'onde pour un substrat de verre/ITO et d'une couche de TiO_2 déposée sur un substrat verre/ITO. La courbe de transmittance du verre ITO révèle une faible transmittance (inférieure à 10%) dans l'UV (avant 400 nm) ainsi qu'une transmittance moindre (environ 90%) vers 600 nm de l'ITO. Pour enregistrer la transmittance de TiO_2, la normalisation réalisée a consisté à soustraire l'absorption du verre/ITO de l'échantillon de Verre/ITO/TiO_2 (FF 16 - 19). On obtient ainsi la transmittance de la couche de TiO_2 seule. La couche de TiO_2 absorbe pratiquement totalement dans l'UV et légèrement (40%) vers 900 nm. Le sandwich Verre/ITO/TiO_2 a une transmittance dans l'UV-visible qui permettra à environ 50% à 80% des photons d'atteindre la jonction TiO_2/CdS entre 400 et 1100 nm. Il faut en effet tenir compte de la transmittance de verre/ITO (90% de 400 nm à 1100 nm) et la transmittance de la couche de TiO_2 (entre 90% et 60% de 400 à 1100 nm).

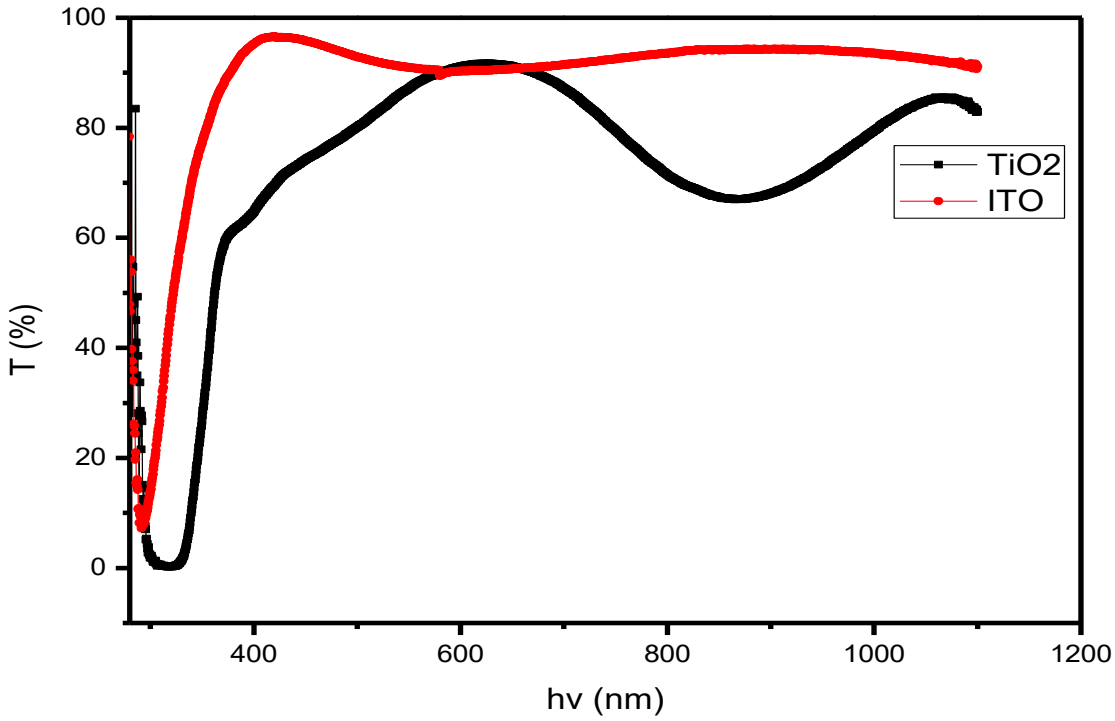


Figure III.19 *: Spectre de transmittance d'un substrat de verre/ITO et d'une couche de TiO_2 déposée sur un substrat verre/ITO (FF 16 - 19).*

Les couches de TiO_2 anatase sont homogènes denses, épaisses d'environ 250 nm et n'absorbent que « raisonnablement » une partie des photons, permettant à environ 80-50% d'entre eux dans la gamme d'énergie (400 nm- 1100 nm) d'atteindre la jonction de la cellule solaire[14,[16] .

b- *Spectre de PL :*

Le montage utilisé pour réaliser une étude de photo luminescence est montré dans la figure III.20.

L'équipement de la PL est composé essentiellement de :

- Source d'excitation : La source est de type laser He-Cd d'une puissance 30mW et longueur d'onde de 321nm correspondant à une énergie de 3.86eV. Cette énergie est suffisante à l'excitation des échantillons TCO ayant de grands gaps.
- Système de détection : La détection est réalisée en utilisant le spectromètre HORIBA iHR-550 équipé d'un détecteur CCD (400-1000 nm) et du détecteur InGaAs (800-1600 nm)

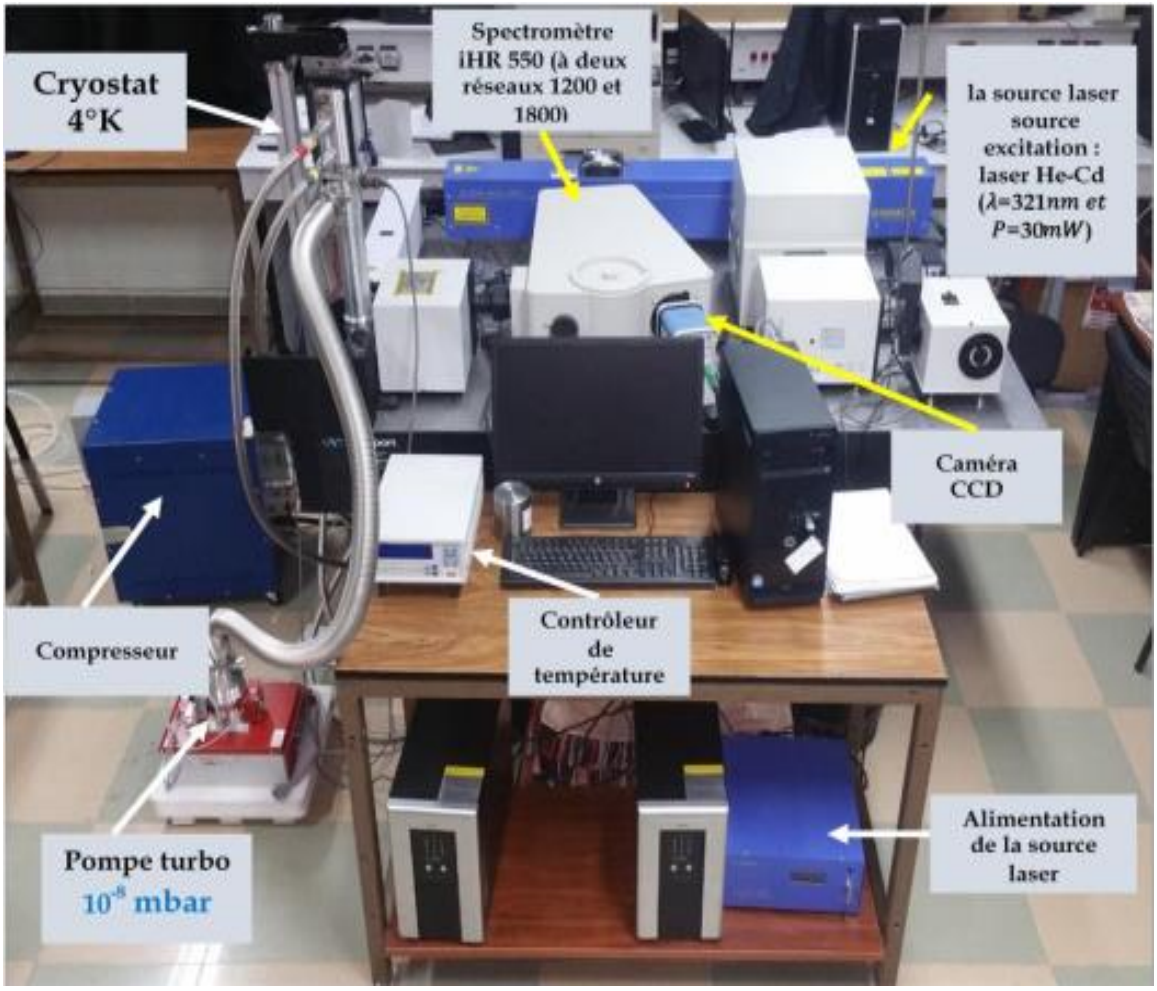


Figure III.20 *: Montage expérimental pour étude de PL au niveau du Laboratoire Matériaux de l'Ecole National Polytechnique MAURICE Audin d'Oran (ENPO-MA).*

La photoluminescence (PL) est un domaine très important dans la caractérisation spectroscopique photonique des matériaux. La spectroscopie PL est une méthode non destructive, employée pour déterminer les propriétés optiques des semi-conducteurs et oxydes résultant des transitions électroniques de la bande interdite (le gap), des niveaux d'impuretés et les mécanismes de relaxation des porteurs de charges.

Le spectre PL donne des informations sur la nature des défauts comme des vacances, des atomes interstitiels ou des impuretés dans le réseau. Les spectres de tous les échantillons ont été mesurés dans la plage de longueurs d'onde de 300-1000 nm à une longueur d'onde d'excitation de **325 nm**[17],[18].

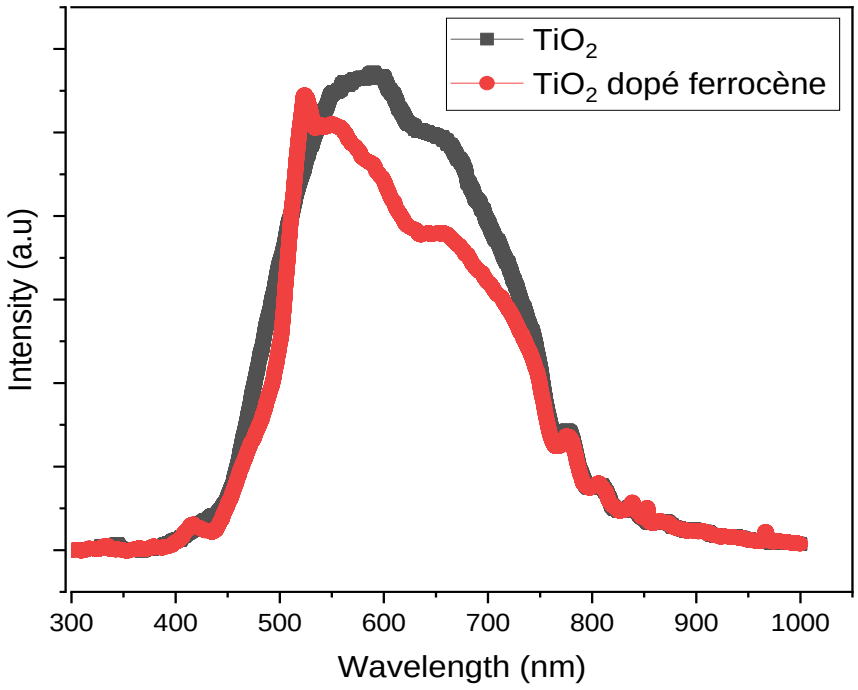


Figure III.21 *: Spectre de photoluminescence de TiO_2 et TiO_2 dopé ferrocène.*

III.2.2- Caractérisation des couches de CdS :

III.2.2.1- Caractérisation morphologique :

a- *Photos MEB :*

Pour permettre une bonne observation des échantillons de CdS par MEB, il est nécessaire de métalliser les échantillons. Une fine couche d'or (épaisseur 5-10 nm) est déposée par pulvérisation cathodique (PVD) à l'aide d'un SCANCOAT Six.[19]. La pulvérisation est réalisée durant 70 secondes sous une pression de 2 torrs. La figure III.22 montre le montage du dépôt :

Figure III.22 *: Dispositif pour dépôt de couche de métallisation par PVD.*

Les couches de CdS vont être déposées sur trois types d'échantillons, substrats de verre et substrats, Si/TiO_2 et $verre/ITO/TiO_2$. Les deux premiers substrats pour l'étude des couches minces de CdS, et le dernier substrat pour la jonction Photovoltaïque.

- Substrats de verre :

La figure III.23 nous montre la couche de CdS déposée sur verre (CdS/07). La couche de CdS épaisse d'environ 80 nm, est composée d'amas réguliers jointifs mais qui ne recouvrent pas en totalité la surface du substrat[20].

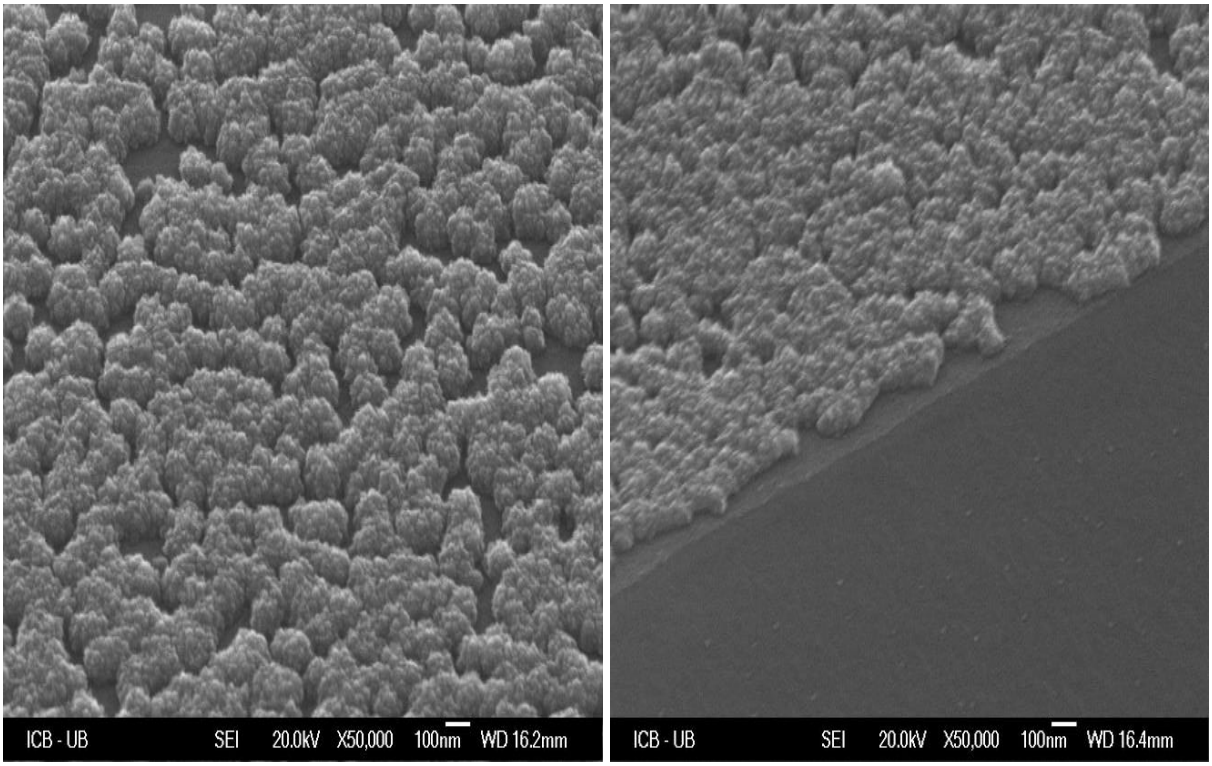


Figure III.23 *: Photos MEB de couches de CdS déposer sur verre (CdS/04 après recuit).*

Il est probable que le temps de dépôt et le nombre de couches déposées seront des paramètres à prendre en compte.

La poudre de CdS formée en solution lors du dépôt de CdS par CBD est caractérisée après séchage en étuve (60°C), après traitement thermique à 500°C, 60 min, sous air et également après traitement thermique à 500°C, 60 min, sous balayage d'azote. Cette étude permettra de déterminer le traitement thermique qui sera utilisé pour les traitements thermiques de densification de la cellule solaire complète. La figure III.24, montre la poudre de CdS par photo MEB.

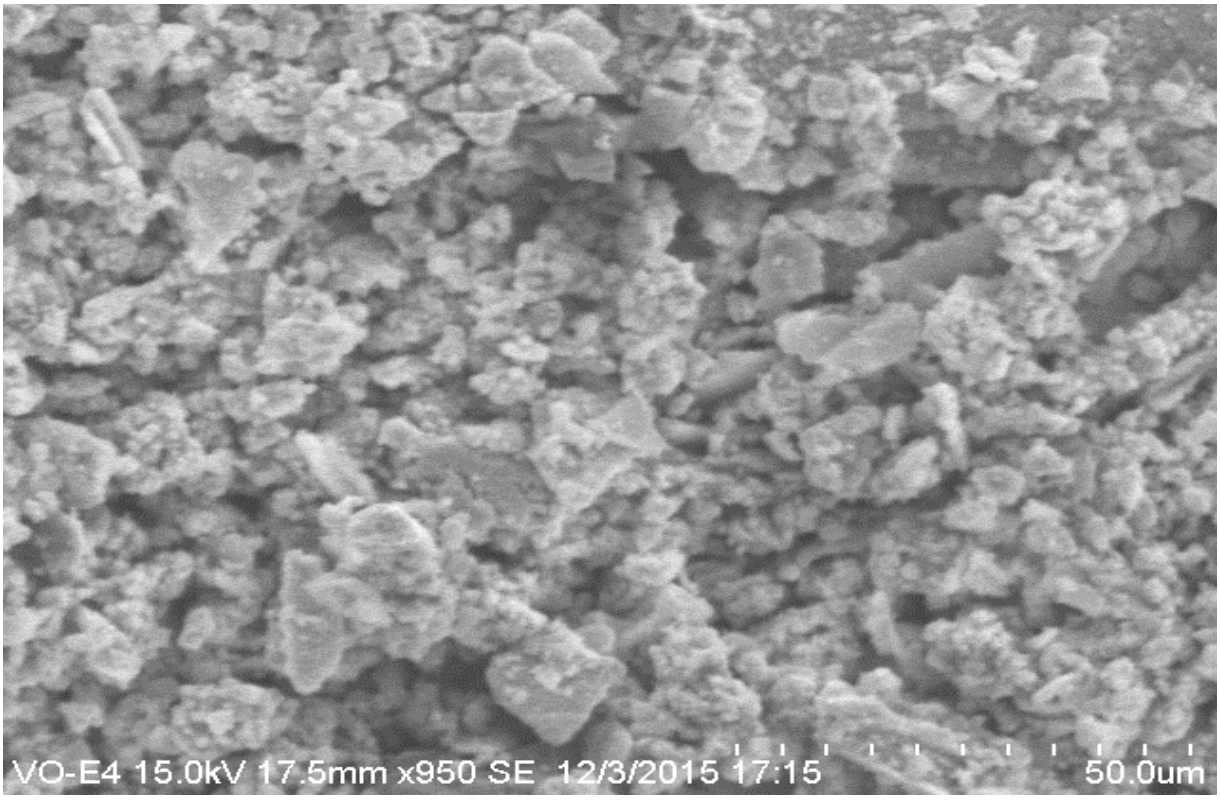


Figure III.24 *: Photo MEB de la poudre après filtration et séchage (P CdS 09, poudre de la solution S CdS 15/05 utilisée pour le dépôt de CdS 9).*

La poudre P CdS 09 est composée de cristaux 5-10 μm et plus petits (< 1 μm). Le mode de cristallisation en solution étant différent de celui en surface des substrats, la taille des cristaux n'a aucun rapport avec celle des dépôts observés sur les substrats.

- Substrats verre/TiO_2 :

Les Figures III.25 et III.26 montrent la structure du dépôt de CdS sur une surface de TiO_2 avant recuit (FF 15 – 09/CdS 17) et après recuit 500°C, 60 min, sous azote (FF 15 – 09/CdS 17).

Avant recuit (Figure III.25), la couche de CdS est sous forme d'un tapis de feuilles de quelques centaines de nm de hauteur et quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur et qui semble recouvrir entièrement la surface de TiO_2. Après recuit (figure III.26) ces feuilles de CdS semblent avoir fondues pour recouvrir totalement (épaisseur quelques nanomètres) la couche sous-jacente de TiO_2. Des sortes d'excroissances probablement cristallines et de CdS (hauteur quelques centaines de nanomètres, diamètre environ 100 nm) tapissent la couche de CdS.

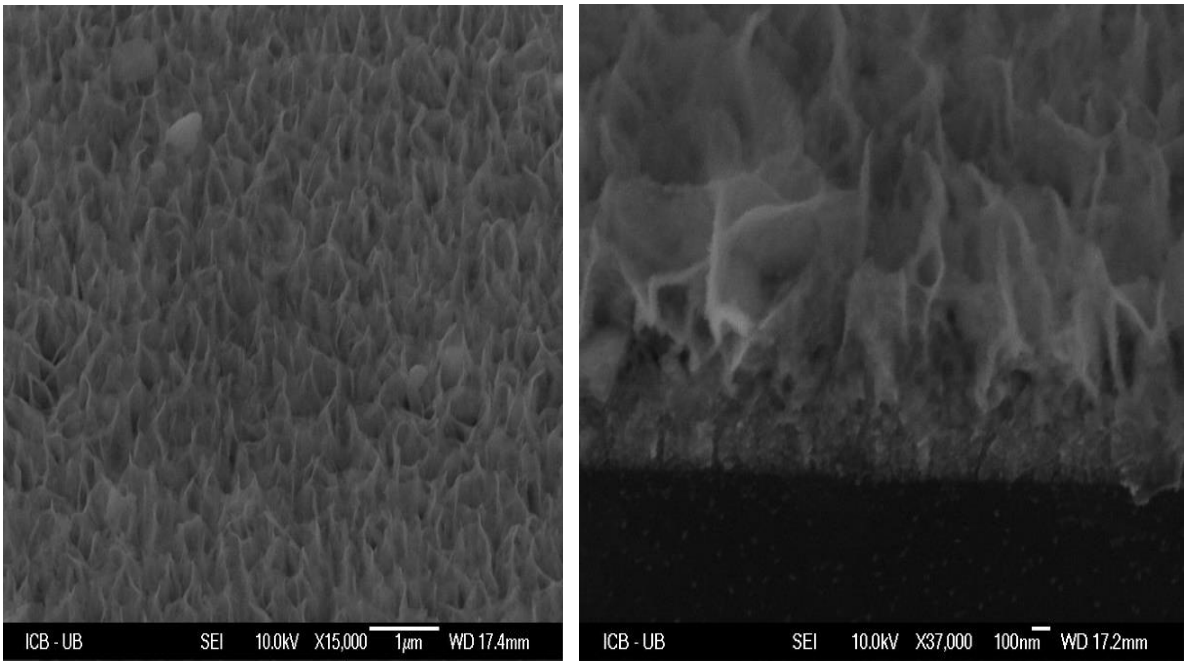


Figure III.25 *: Photos MEB d'une couche de CdS déposé sur un substrat Si/TiO_2 avant recuit (FF 15 – 09/CdS 17).*

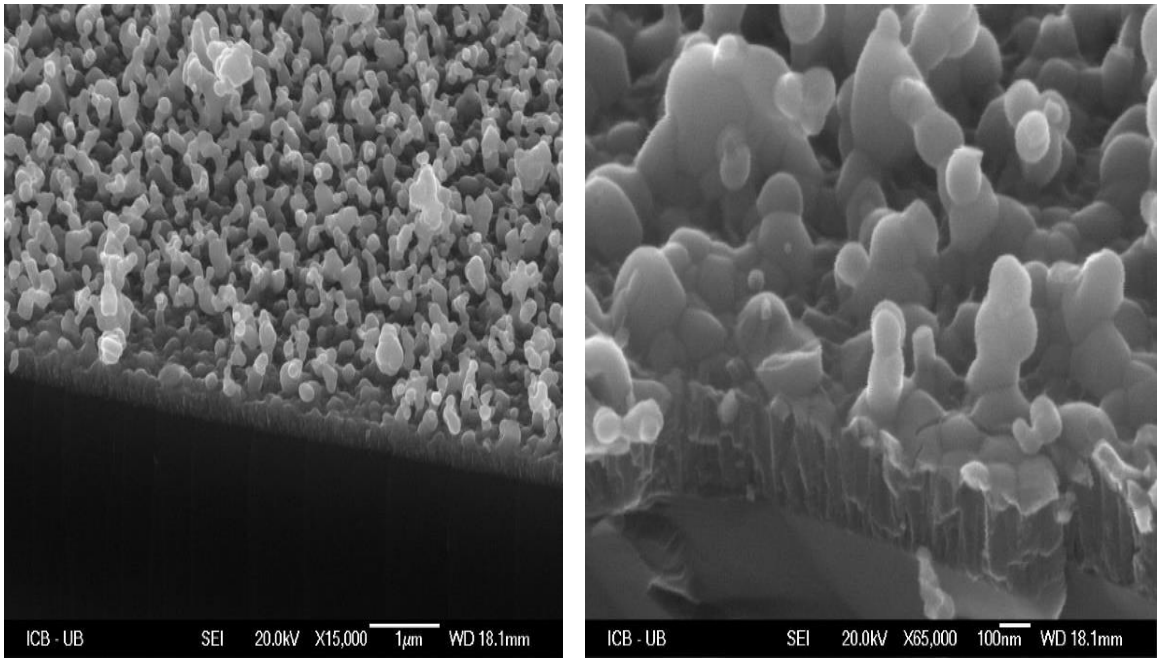


Figure III.26 *: Photos MEB d'une couche de CdS déposé sur un substrat Si/TiO_2 après recuit à 500°C, 60 min, sous azote (FF 15 – 09/CdS 17).*

Bien que la couche de CdS après recuit ne soit pas d'épaisseur constante, il semble que la totalité de la couche de TiO_2 soit bien recouverte de CdS. L'analyse EDX permettra de conclure sur ce point.

- Substrats Si/ TiO_2 dopé ferrocène :

La présence de catalyseur ferrocène lors du dépôt de TiO_2 par MOCVD permet d'augmenter la surface de TiO_2 (Figure III.7) [21].

La figure III.27 montre la couche de CdS déposée (sous forme de filaments d'une dizaine de nanomètres de diamètre) sur les fils de la couche de TiO_2 et sur le tapis de TiO_2. Toute la surface de l'échantillon est recouverte de ce dépôt de CdS. Cependant, il est difficile de conclure à un recouvrement complet, parfait, sans trous, sans zone à l'échelle du nanomètre laissant le TiO_2 non recouvert.

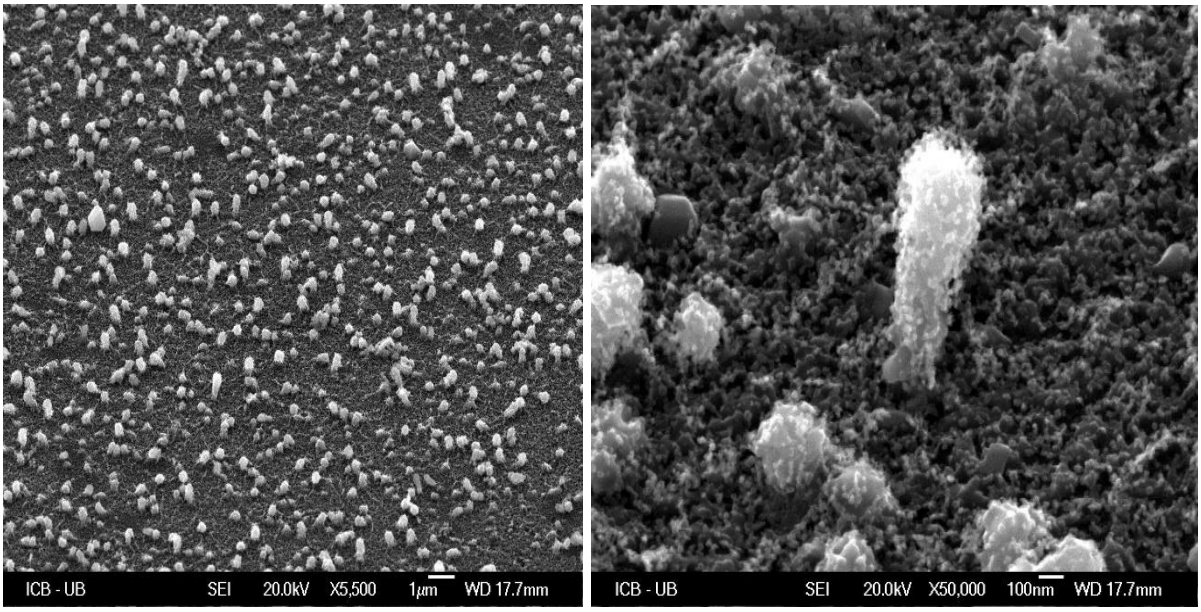


***Figure III.27** : Photos MEB de Couches de CdS déposé sur un substrat Si/TiO_2–fer après recuit à 500°C, 60 min, sous azote (FF 16 – 08/CdS 24).*

La morphologie des dépôts de CdS sur Si/TiO_2 et sur Si/TiO_2-fer sont relativement différentes. La poursuite de ce travail devrait permettre de trouver l'origine de ces structures variées[9].

III.2.2.2- Caractérisation Structurale :

Les couches de CdS ont été analysées par DRX après recuit à 500°C, 60 min, sous azote et après recuit à 500°C, 60 min, sous air (Figure III.28).

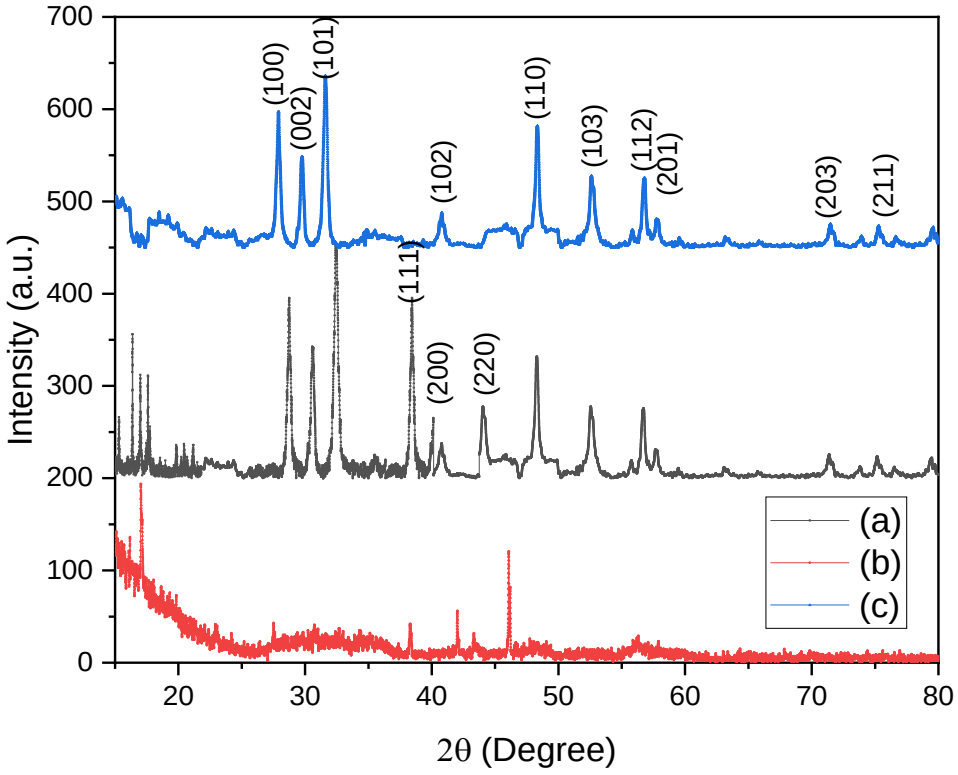


Figure III.28 *: Spectres de diffraction à rayons X de la couche de CdS recuit, (a) : sous air, (b) tel que déposé, (c) : sous azote.*

Les diffractogrammes des rayons X ont été exploité pour déterminer la taille des grains "D", la taille «D» des grains est calculée en utilisant la formule de *Scherrer*.

2θ	24.84	26.52	28.18	36.66	47.84	51.92	52.92	69.42	70.9	72.52	75.64
Taille (nm)	31	23	26	25	18	24	24	29	22	25	24

Tableau III.4 *: Tableau des tailles de cristallites de poudre de CdS de l'échantillon P CdS15/09 après recuit sous azote.*

On remarque que D pour les couches de CdS recuit sous azote varie de 18 nm à 31 nm au maximum.

2θ	24.82	26.5	28.18	**32.98**	36.62	43.7	**47.86**	52.86	**55.62**	65.9	**66.82**	**69.32**	70.94	83.34
Taille (nm)	74	67	53	**60**	78	46	**47**	38	**82**	69	**64**	**46**	89	84

Tableau III.5 *: Tableau des tailles de cristallites de poudre de CdS de l'échantillon P CdS15/09 après recuit sous air.*

Les colonnes en gras sont les particules de CdO, on remarque que le type de recuit influe sur la taille des cristallites

Sur la figure III.28, le diffractogramme indique la présence du seul composé CdS après traitement thermique sous balayage d'azote. Sur la figure 18, on note la présence des pics caractéristiques de la phase CdS majoritaire ainsi que la présence de pics caractéristiques de la phase CdO après traitement thermique sous air.

La taille des cristaux de CdS (déterminée par la formule de Scherer basée sur l'élargissement des pics DRX) est plus faible après traitement sous azote en comparaison avec le traitement sous air.

L'analyse par DRX confirme la formation du composé CdS pur (absence de CdO) dans l'échantillon traité sous balayage d'azote. Ceci nous impose donc cette atmosphère non oxydante pour les différents traitements thermiques qui seront appliqués aux cellules solaires, dès le dépôt de la couche de CdS et pour tous les traitements thermiques successifs pour la densification des autres couches [22].

III.2.2.3- Analyse composition :

a- Analyse par EDX :

Des analyses élémentaires par EDX ont été réalisées sur les couches de CdS déposées sur Si/TiO_2 et précédemment observées par MEB Figures III.25 et III.26 (FF 15 – 09/CdS 17). Les résultats sont présentés dans les tableaux suivants, Tableau III.6 avant traitement thermique et Tableau III.7 après traitement thermique à 500°C, 60 min, sous azote.

Elément	séries	[wt.%]	[norm. wt.%]	[norm. at.%]
silicium	K séries	0.51	0.58	0.90
soufre	K séries	11.79	13.42	**18.35**
chlore	K séries	5.52	6.28	7.77
cadmium	L séries	57.45	65.35	**25.49**
oxygène	K séries	1.92	2.189	6.00
carbone	K séries	5.70	6.48	23.67
azote	K séries	4.99	5.68	17.78
	Sum:	87.90	100	100

Tableau III.*6 : Tableau des compositions atomiques des couches de Si/TiO_2/CdS avant recuit. (FF 15 – 09/CdS 17).*

Elément	séries	[wt.%]	[norm. wt.%]	[norm. at.%]
carbone	K séries	2.85	3.23	14.04
oxygène	K séries	2.84	3.22	10.50
silicium	K séries	5.80	6.56	12.19
soufre	K séries	15.92	18.01	**29.30**
titane	K séries	2.77	3.14	3.42
cadmium	L séries	58.15	65.81	**30.52**
	Sum:	88.36	100	100

Tableau III.*7* : Tableau des compositions atomiques des couches de Si/TiO_2/CdS après recuit à 500°C, 60 min, sous azote. (FF 15 – 09/CdS 17).

Sur la Figure III.29 sont tracées les évolutions des éléments détectés par EDX, avant et après traitement thermique de recuit 500°C, 60 min, sous azote.

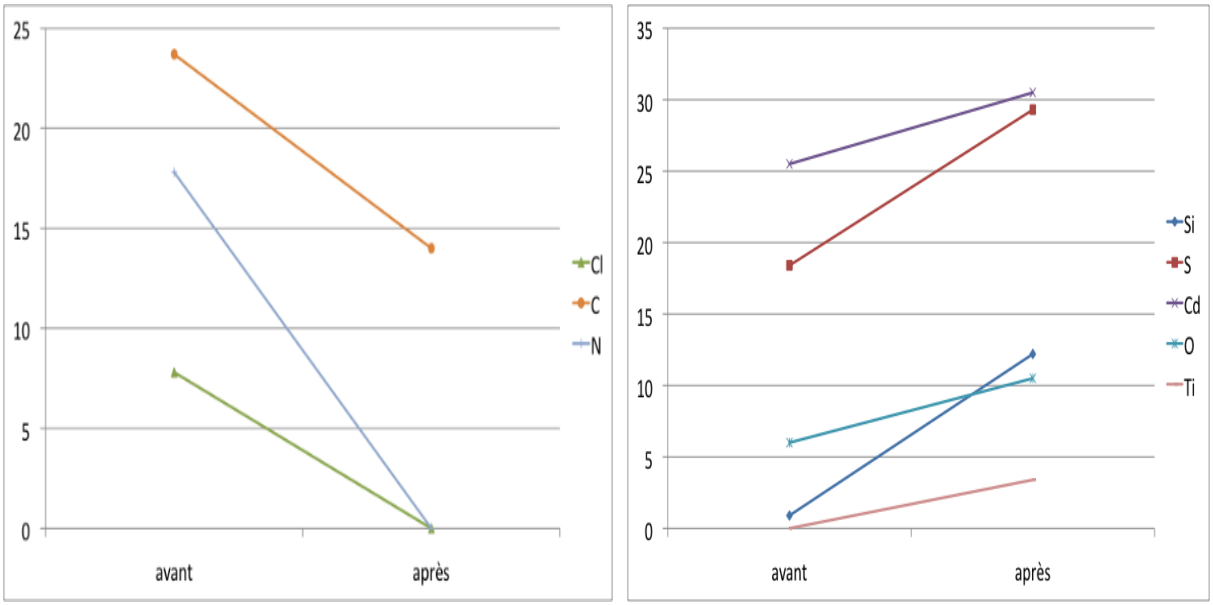


Figure III.29 *: Evolution des % atomiques (déterminés par EDX) des éléments détectés avant et après traitement thermique (recuit à 500°C, 60 min, sous azote) dans l'échantillon Si/TiO_2/CdS (FF 15 – 09/CdS 17).*

Avant recuit, les éléments l'analyse EDX révèle la présence de Cd probablement sous forme de CdS ainsi que de N, O, Cl, C résidus des produits de synthèse (Thio-urée, Chlorure d'ammonium, Ammoniaque et Chlorure de cadmium). Le silicium présent en très faible quantité (<1%) peut être considéré comme de la pollution. L'absence de Titane détecté indique clairement que la couche de CdS est continue et sans « trous », la couche sou jacente de TiO_2 n'est pas visible.

Après recuit, le composé majoritaire est du CdS. A noter le rapport Cd/S = 1 indiquant la présence du seul composé à base de cadmium, le CdS. La majorité des résidus de synthèse se sont décomposés et ont été éliminés. Le carbone résiduel peut provenir de pollution et de Carbone formé lors de la décomposition de chaines carbonées dans une atmosphère non oxydante. La présence de Ti et l'augmentation de l'oxygène semble indiquer que la couche de CdS est devenue, après traitement thermique, soit très fine, soit discontinue laissant apparaître le TiO_2 sous-jacent. L'augmentation du Silicium reste en revanche non expliquée. On ne peut pas l'attribuer à la présence de trous dans la couche de CdS car la couche de TiO_2 est parfaitement continue et stable à 550°C (température de dépôt par MOCVD).

A ce stade de notre étude, on peut conclure qu'après traitement thermique à 500°C, 60 min sous balayage d'azote, une couche de CdS est formée par CBD, sans présence de CdO et contient quelques impuretés carbonées. L'épaisseur de cette couche est fine comme la laisse voir l'image MEB et l'observation du Titane par EDX au travers de la couche. On peut raisonnablement exclure la présence de trous dans la couche de CdS du fait qu'avant traitement thermique, le titane n'est pas visible[18], [23].

III.2.2.4- Analyse optiques :

La spectroscopie UV-Visible permet de déterminer la transmittance et l'énergie de gap optique des couches de CdS en étudiant les couches de CdS déposées directement sur verre (CdS1 à CdS10). Les paramètres étudiés sont : le temps de dépôt (45min-120min), la température de dépôt (50°C- 80°C), les temps de recuit (60min-90min). Le Tableau III.07 indique les conditions expérimentales. Pour tous ces échantillons les paramètres constants sont les suivants : Solution : solvant, [$CdCl_2$] = 0,1M, [$SC(NH_2)_2$] = 0,4M, [NH_4Cl] = 0,3M, [NH_4OH] => pH=10-11 ; Substrat : verre

Echantillons	Température de dépôt (°C)	Temps de dépôts (min)	Type de recuit	Température de recuit	Temps de recuit
CdS/1(1)	50	70	sous azote	300	60
CdS/1(2)	50	70	sous azote	300	60
CdS/2	50	70	sous azote	300	60
CdS/3	80	65	sous azote	300	60
CdS/4	80	65	sous azote	300	60
CdS/5	80	45	sous azote	300	90
CdS/6	80	45	sous azote	300	60
CdS/7	80	120	/	/	/
CdS/8	80	120	/	/	/
CdS/9	80	120	/	/	/
CdS/10	80	120	/	/	/
CdS/7 11	80	90	sous azote	300	60
CdS/8 12	80	90	sous azote	300	60
CdS/9 13	80	90	sous azote	300	60
CdS/10 14	50	60	sous azote	300	60
CdS/11 15	50	60	/	/	/

***Tableau III.8** : Paramètres de dépôt et de traitement thermique des couches de CdS sur verre.*

La figure III.30 représente les évolutions de la transmittance en fonction de la longueur d'onde dans le domaine UV-Visible pour les différents dépôts de CdS à différents temps et température.

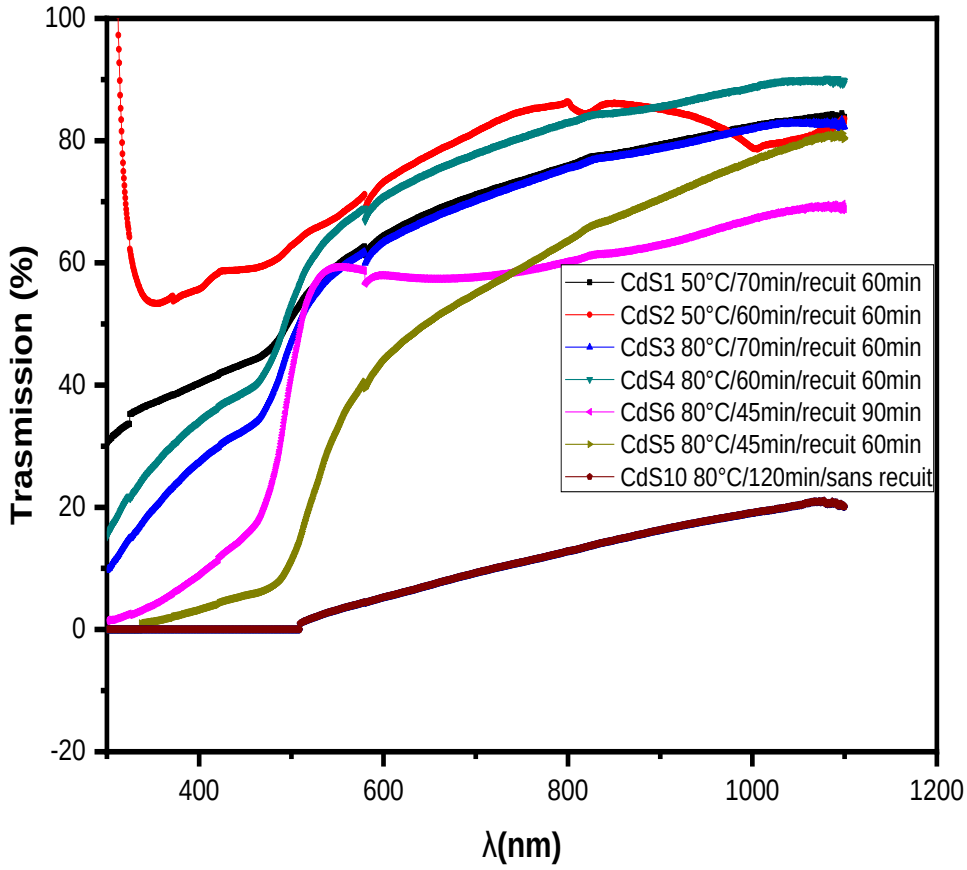
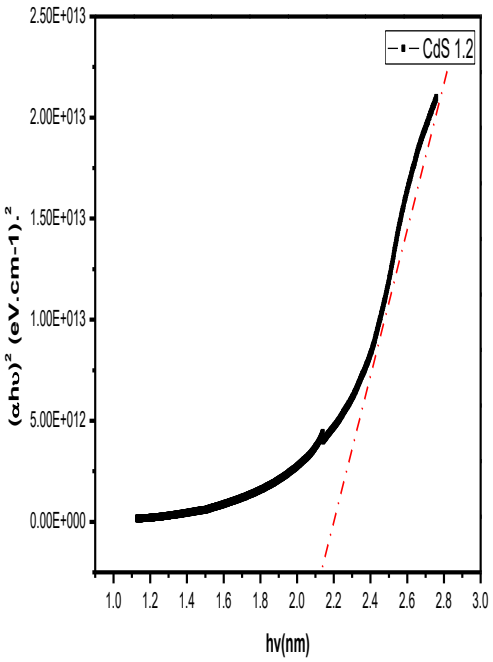
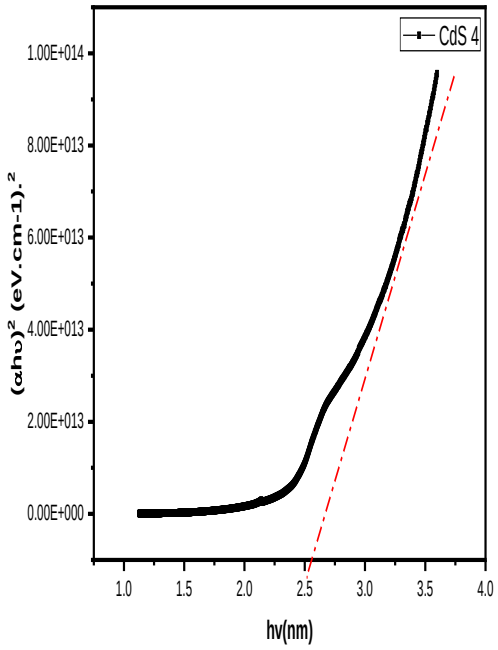


Figure III.30 *: Spectre de transmittances des couches de CdS sur verre après recuit à 500°C de 60 à 90 min sous azote, et un temps de dépôt entre 45 et 120 min.*

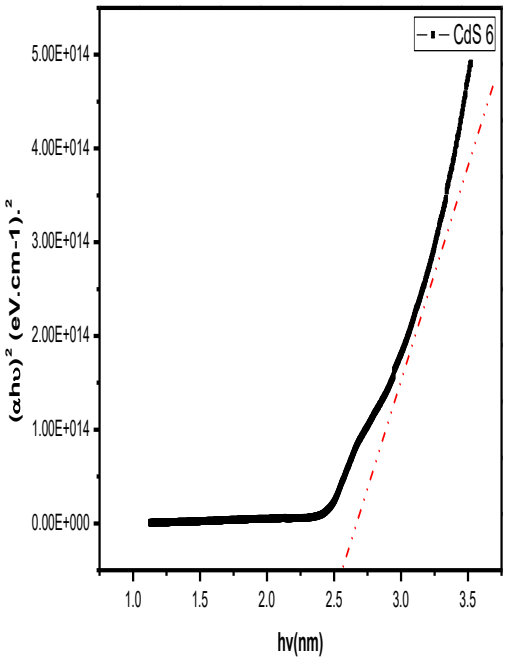
Après avoir passé les échantillons à la spectrophotométrie on a pu tracer les courbes de gap optique : $(\alpha h\nu)^2=f(h\nu)$ montrées sur la figure III.31 (a,b,c,d)



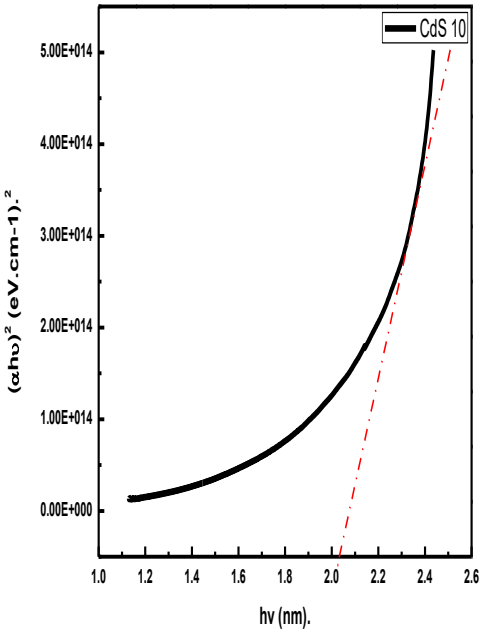
(a) 50°C/70min/recuit 60min



(b) 80°C/60min/recuit 60min



(c) 80°C/45min/recuit 90min



(d) 80°C/120min/sans recuit

Figure III.31 *: Variation de $(\alpha h\upsilon)^2$ en fonction de $(h\upsilon)$ pour différents échantillons de CdS ((a)CdS 1.2,(b) CdS 4, (c)CdS 6, (d)CdS 10).*

Pour tous les échantillons la transmittance commence a augmenté à 500 nm est puis ça se stabilise celons les conditions de dépôt. Le gap varie pour nos échantillons entre 2 et 2.5 nm et cela est aussi dû aux conditions de dépôts

Pour les échantillons déposés à une température de 50°C pendant 75 min a presque le même gap pour les échantillons déposé à 80°C pendant 45 min. Par contre pour un dépôt à 80°C pendant 60 min le gap a augmenté à 2.5 eV[24].

Après études de dépôts des couches minces de CdS par CBD on a remarqué que les couches de CdS déposé à une température de 50°C pendants 60min et les plus transmittances et pour cela on a retenu ces condition pour continuaient nos dépôts.

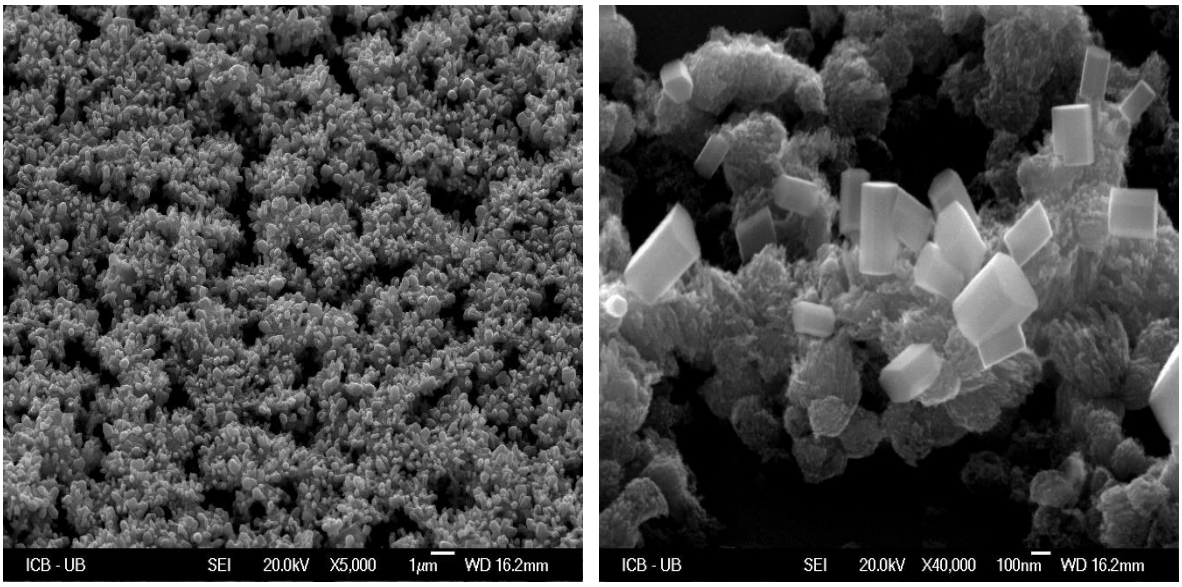
III.2.3- Caractérisation des couches de ZnO :

La caractérisation (structurale par MEB et optique par spectroscopie UV-Visible) des couches de ZnO sont réalisées sur des dépôts de ZnO sur substrats de verre.

III.2.3.1- Caractérisation morphologique :

a- Photos MEB :

La figure III.32 montre la structure du dépôt de ZnO sur substrat de verre.



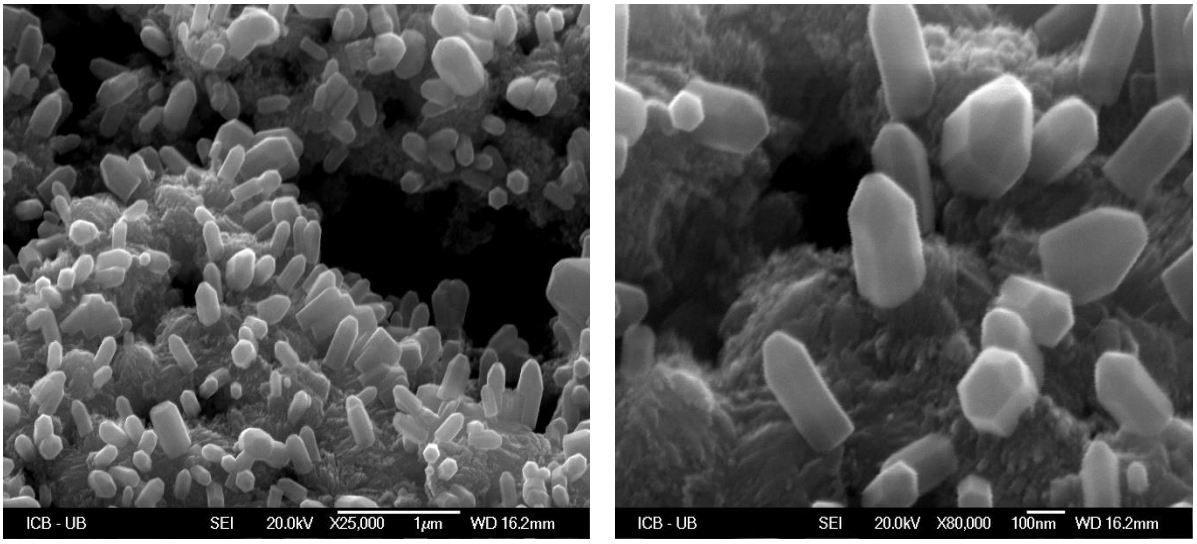


Figure III.32 *: Photo MEB de dépôts de ZnO sur substrats de verre (ZnO 17 et ZnO 19).*

La forme hexagonale des cristaux observée est caractéristique des cristaux de ZnO. Ces cristaux reposent sur des agglomérats moins structurés. Bien que présentant une répartition homogène, la couche ne semble pas parfaitement continue[25].

III.2.3.2- Caractérisation optique :

La spectroscopie UV-Visible permet de déterminer la transmittance et l'énergie de gap optique des couches de ZnO en étudiant les couches de ZnO déposées directement sur verre (ZnO 6 et ZnO 8). Les paramètres étudiés sont la durée de dépôt. Les figures III.33 et III.34 montrent respectivement la transmission optique en fonction de la longueur d'onde et du carré de $\alpha h\nu$ en fonction de l'énergie de la radiation $h\nu$.

Le Tableau III.9 indique les conditions expérimentales. Pour tous ces échantillons les paramètres constants sont les suivants :

Couche	N couches	Technique	Solvant	Concentration	Source de zinc	concertation	Acide	Concentration	Temps de recuit	Température de recuit
ZnO 17	01	Spray	éthanol	0.1 M	Acétate de zinc	0.1 M	HCL	0.1 M	60 min	500°C
ZnO 19	02	Spray	éthanol	0.1 M	Acétate de zinc	0.1 M	HCL	0.1 M	60 min	500°C

Tableau III.9 *: Paramètres de dépôt et de traitement thermique des couches de ZnO sur verre.*

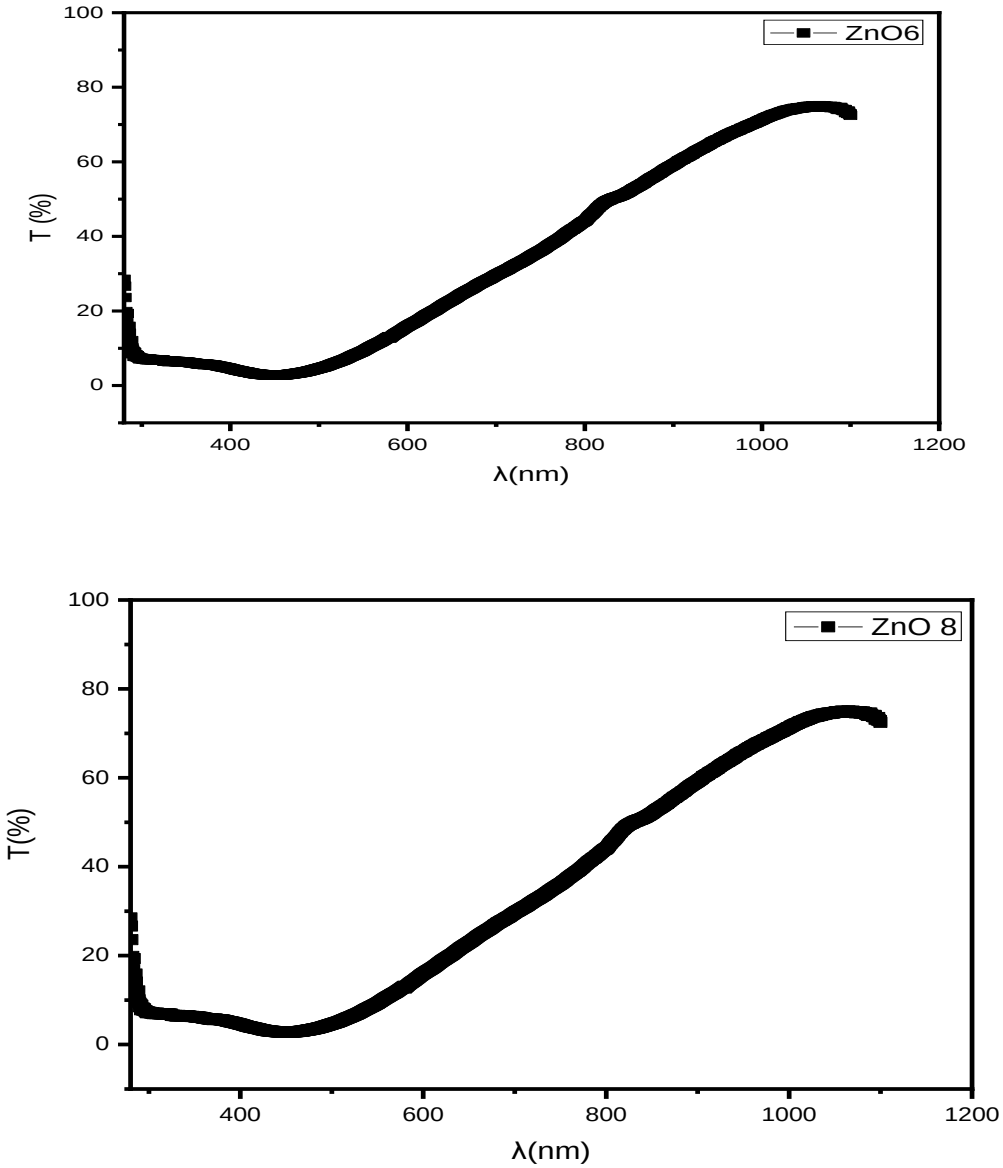


Figure III.33 *: Spectre de transmittance des dépôts de ZnO(6) déposé à 250°C/ 8min et ZnO(8) déposé à 250°C/ deux fois 5 min, par Spray pyrolyse.*

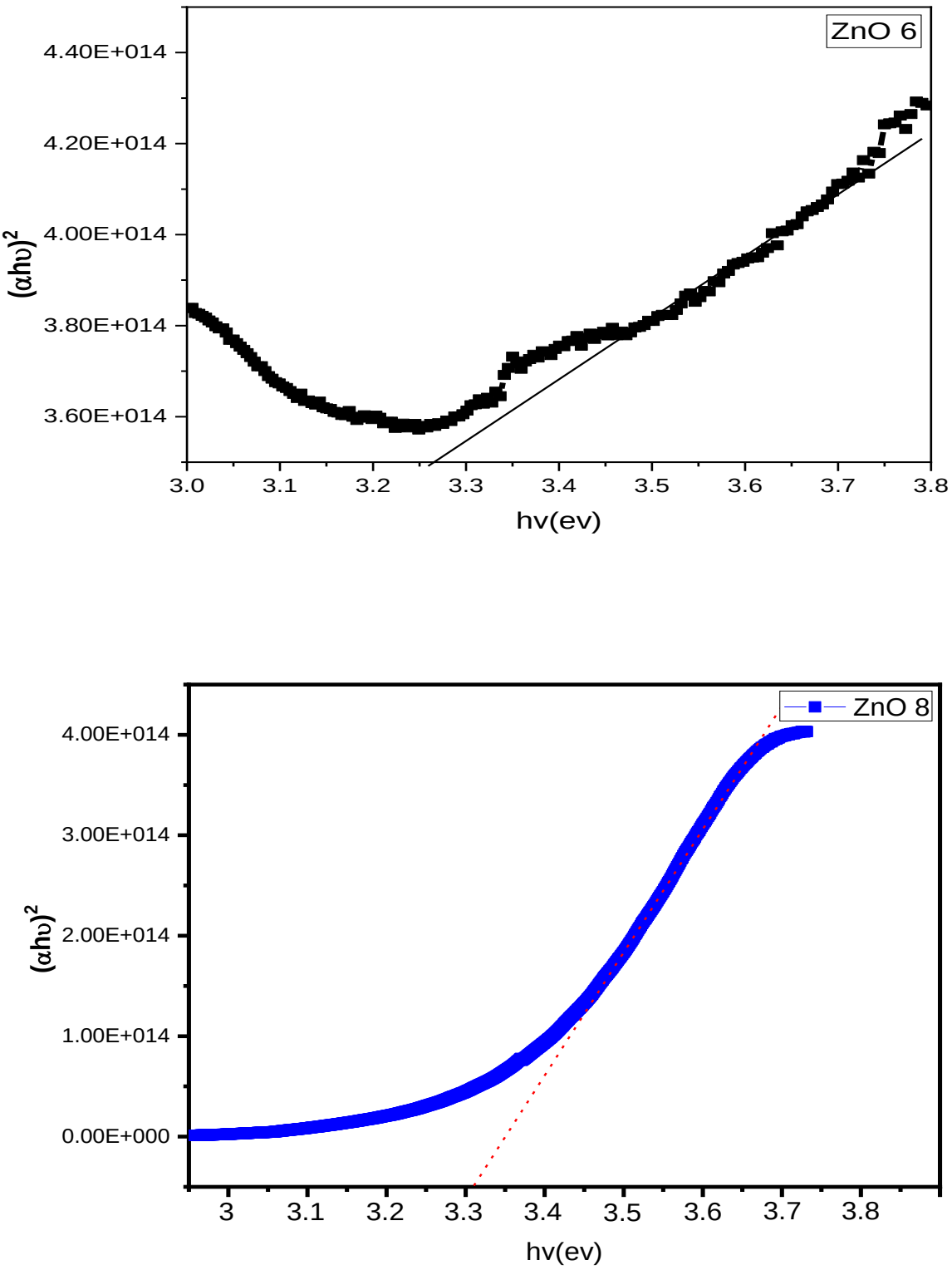


Figure III.34 *: Variation de $(\alpha h\upsilon)^2$ en fonction de $(h\upsilon)$ pour différents échantillons de ZnO. (ZnO(6) déposé à 250°C/ 8min et ZnO(8) déposé à 250°C/ deux fois 5 min, par Spray pyrolyse.).*

On remarque que la transmittance pour les deux dépôts est presque la même ce qui veut dire qu'un seul dépôt pendants 8 min et presque identique a deux couches déposé pendants 5 min. Le gap optique est aussi identique pour les deux échantillons.

Apes l'étude des couches de ZnO sur verre on remarque que les structures des tubes de ZnO et hexagonal et que tous les nano tubes on cette forme et les couches sont continu et homogène suite, mais pour un seul dépôt de 8 min la couches et moins épaisse que deux fois le dépôt. Suite à cette remarque on va prendre les conditions de dépôt de la couche ZnO6.

III.3- Conclusion :

Les couches minces de TiO_2 ont été élaborées par MOCVD sur des substrats de verre et de Si et les couches de CdS ont été élaborées par CBD et les couches de ZnO ont été élaborées par Spray Pyrolyse. L'effet de la température et temps de dépôt et l'atmosphère de dépôt sur les propriétés morphologique, structurale et optique ont été étudié. Arès avoir examiné les résultats de caractérisation des couches de TiO_2, CdS et ZnO séparément, et après avoir choisie les meilleur conditions de chaque couches mince on peut désormais procédées à l'assemblage de les cellules solaires de type verre/ITO/TiO_2/CdS/ZnO.

Référence :

[1] Thèse de doctorat J. GUILLOT, "Couches minces d'oxynitrure de titane : la réactivité comme moyen original de caractérisation physico - chimique soutenue," **2002** univesité de bourgogne France .

[2] A. J. Gardecka *et al.*, "High efficiency water splitting photoanodes composed of nano-structured anatase-rutile TiO_2 heterojunctions by pulsed-pressure MOCVD," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 224, no. October 2017, pp. 904–911, **2018**, doi: 10.1016/j.apcatb.2017.11.033.

[3] C. Sarantopoulos, A. N. Gleizes, and F. Maury, "Chemical vapor deposition and characterization of nitrogen doped TiO_2 thin films on glass substrates," *Thin Solid Films*, vol. 518, no. 4, pp. 1299–1303, **2009**, doi: 10.1016/j.tsf.2009.04.070.

[4] F. Ouachtari, A. Rmili, B. Elidrissi, A. Bouaoud, H. Erguig, and P. Elies, "Influence of Bath Temperature, Deposition Time and S/Cd Ratio on the Structure, Surface Morphology, Chemical Composition and Optical Properties of CdS Thin Films Elaborated by Chemical Bath Deposition," *J. Mod. Phys.*, vol. 02, no. 09, pp. 1073–1082, **2011**, doi: 10.4236/jmp.2011.29131.

[5] W. B. Sang, Y. Fang, J. Fan, Y. He, J. Min, and Y. Qian, "Novel synthesis method of ZnO nanorods by ion complex transformed PVA-assisted nucleation," *J. Cryst. Growth*, vol. 299, no. 2, pp. 272–276, **2007**, doi: 10.1016/j.jcrysgro.2006.10.240.

[6] K. Pal, U. N. Maiti, T. P. Majumder, S. C. Debnath, N. Bennis, and J. M. Otón, "Synthetic strategy of porous ZnO and CdS nanostructures doped ferroelectric liquid crystal and its optical behavior," *J. Mol. Struct.*, vol. 1035, pp. 76–82, **2013**, doi: 10.1016/j.molstruc.2012.09.031.

[7] B. Wang and L. L. Kerr, "Stability of CdS-coated TiO 2 solar cells," *J. Solid State Electrochem.*, vol. 16, no. 3, pp. 1091–1097, **2012**, doi: 10.1007/s10008-011-1496-3.

[8] A. Crisbasan *et al.*, "Study of TiO_2 nanomembranes obtained by an induction heated MOCVD reactor," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 358, pp. 655–659, **2015**, doi: 10.1016/j.apsusc.2015.09.113.

[9] Thèse de doctorat A. CRISBASAN, "Etude de croissances de nanostructures de TiO_2 en réacteur MOCVD en présence de catalyseurs métalliques. Valorisation des nanostructures de TiO_2," **2018** thèse université de bourgogne France.

[10] R. T. Bento, O. V. Correa, and M. F. Pillis, "Photocatalytic activity of undoped and sulfur-doped TiO_2 films grown by MOCVD for water treatment under visible light," *J. Eur. Ceram. Soc.*, no. December 2018, pp. 0–1, **2019**, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2019.02.046.

[11] J. Guillot, J. M. Chappé, O. Heintz, N. Martin, L. Imhoff, and J. Takadoum, "Phase mixture in MOCVD and reactive sputtering TiOxNy thin films revealed and quantified by XPS factorial analysis," *Acta Mater.*, vol. 54, no. 11, pp. 3067–3074, **2006**, doi: 10.1016/j.actamat.2006.02.042.

[12] A. Monoy *et al.*, "Surface preparation influence on the initial stages of MOCVD

growth of TiO_2 thin films," *Thin Solid Films*, vol. 515, no. 2 SPEC. ISS., pp. 687–690, **2006**, doi: 10.1016/j.tsf.2005.12.237.

[13] M. M. Y. Larbah*, M. Adnane, A. Djelloul, "Influence of Growth Temperature on Structure and Optical Properties of Tin Oxide Films by Spray Pyrolysis Method," *J. NANO- Electron. Phys. Vol. 7 No 3, 03013(4pp)*, vol. 7, no. 3, pp. 3–6, **2015**.

[14] M. Melouki, "Infuence of Different Annealing Atmosphere Nature on the Properties of Nanoparticles CdS Thin Films Synthesized By Chemical Bath Method . July **2021**, DOI: 10.21203/rs.3.rs-728279/v1 "

[15] U. Bach, "Solid-State Dye-Sensitized Mesoporous TiO2 Solar Cells," *Doi.Org*, vol. 2187, p. 158, **2000**, doi: 10.5075/EPFL-THESIS-2187.

[16] R. Plass, "Nanoparticle Sensitisation of Solid-State Par," vol. 3017, **2004**, doi: 10.5075/epfl-thesis-3017.

[17] G. Byzynski, C. Ribeiro, and E. Longo, "Blue to Yellow Photoluminescence Emission and Photocatalytic Activity of Nitrogen Doping in TiO2 Powders," *Int. J. Photoenergy*, vol. **2015**, 2015, doi: 10.1155/2015/831930.

[18] S. M. H. Al-Jawad, "Structural and Optical Properties of Core–Shell TiO2/CdS Prepared by Chemical Bath Deposition," *J. Electron. Mater.*, vol. 46, no. 10, pp. 5837–5847, **2017**, doi: 10.1007/s11664-017-5597-3.

[19] R. Sivakumar, M. Jayachandran, and C. Sanjeeviraja, "Studies on the effect of substrate temperature on (VI-VI) textured tungsten oxide (WO3) thin films on glass, SnO_2:F substrates by PVD:EBE technique for electrochromic devices," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 87, no. 2–3, pp. 439–445, **2004**, doi: 10.1016/j.matchemphys.2004.06.028.

[20] J. Hiie, T. Dedova, V. Valdna, and K. Muska, "Comparative study of nano-structured CdS thin films prepared by CBD and spray pyrolysis: Annealing effect," *Thin Solid Films*, vol. 511–512, pp. 443–447, **2006**, doi: 10.1016/j.tsf.2005.11.070.

[21] A. Mutalikdesai and S. K. Ramasesha, "Solution process for fabrication of thin film CdS/CdTe photovoltaic cell for building integration," *Thin Solid Films*, vol. 632, pp. 73–78, **2017**, doi: 10.1016/j.tsf.2017.04.036.

[22] Guezzoul m'hamed, "La sensibilité de caractérisation des surfaces des oxydes TCO par des techniques spectroscopiques et microscopiques," *J. Alloys Compd.*, vol. 509, no. 2, pp. 362–365, **2011**, doi: 10.1016/j.jallcom.2010.09.026.

[23] S. Su *et al.*, "Nanoforest-like CdS/TiO_2 heterostructure composites: Synthesis and photoelectrochemical application," *Chinese Phys. B*, vol. 27, no. 8, **2018**,

[24] "Films for Different Thickness," vol. 37, no. 1, pp. 33–41, **2013**.

[25] R. S. Kumar, P. Sudhagar, P. Matheswaran, R. Sathyamoorthy, and Y. S. Kang, "Influence of seed layer treatment on ZnO growth morphology and their device performance in dye-sensitized solar cells," *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.*, vol. 172, no. 3, pp. 283–288, **2010**, doi: 10.1016/j.mseb.2010.05.032.

Chapitre IV :
Élaboration et caractérisation des cellules solaires

Introduction :

Ce chapitre a pour but de réaliser des cellules solaires de type verre/ITO/TiO_2/CdS/ZnO/électrolyte/ITO/verre et de présenter les résultats et leurs interprétations. En utilisant deux techniques de croissance simples : la CBD et le spray qui sont des techniques peu coûteuses, permettant d'obtenir de grandes surfaces et dont les résultats sont prometteurs.

Nous allons aussi étudier par les mesures électriques (mesures I-V et Suns V_{oc}), l'influence la couche en CdS et la couche double en CdS+CdS sur les paramètres photovoltaïques (Vco, Jcc, FF, η) et sur les performances de la cellule solaire en TiO_2.

IV.1-Réalisation d'une cellule solaire de type verre/TiO_2/CdS/ZnO :

Afin de maintenir l'énorme croissance de l'énergie photovoltaïque, il y a un besoin urgent développé de nouveaux procédés et de nouvelles architectures cellulaires. Le projet comprend le développement de procédés industriels de production de cellules solaires à base de TiO_2. L'objectif est de réduire les coûts de production et d'améliorer le rendement de conversion photovoltaïque des cellules solaires. Dans ce chapitre, nous avons présenté une méthode expérimentale pour mettre en œuvre une cellule solaire à base de TiO_2 sur un substrat de verre. La procédure expérimentale utilisée est la fabrication des cellules solaires à base de TiO_2 qui se résume comme suit (Figure IV.1) :

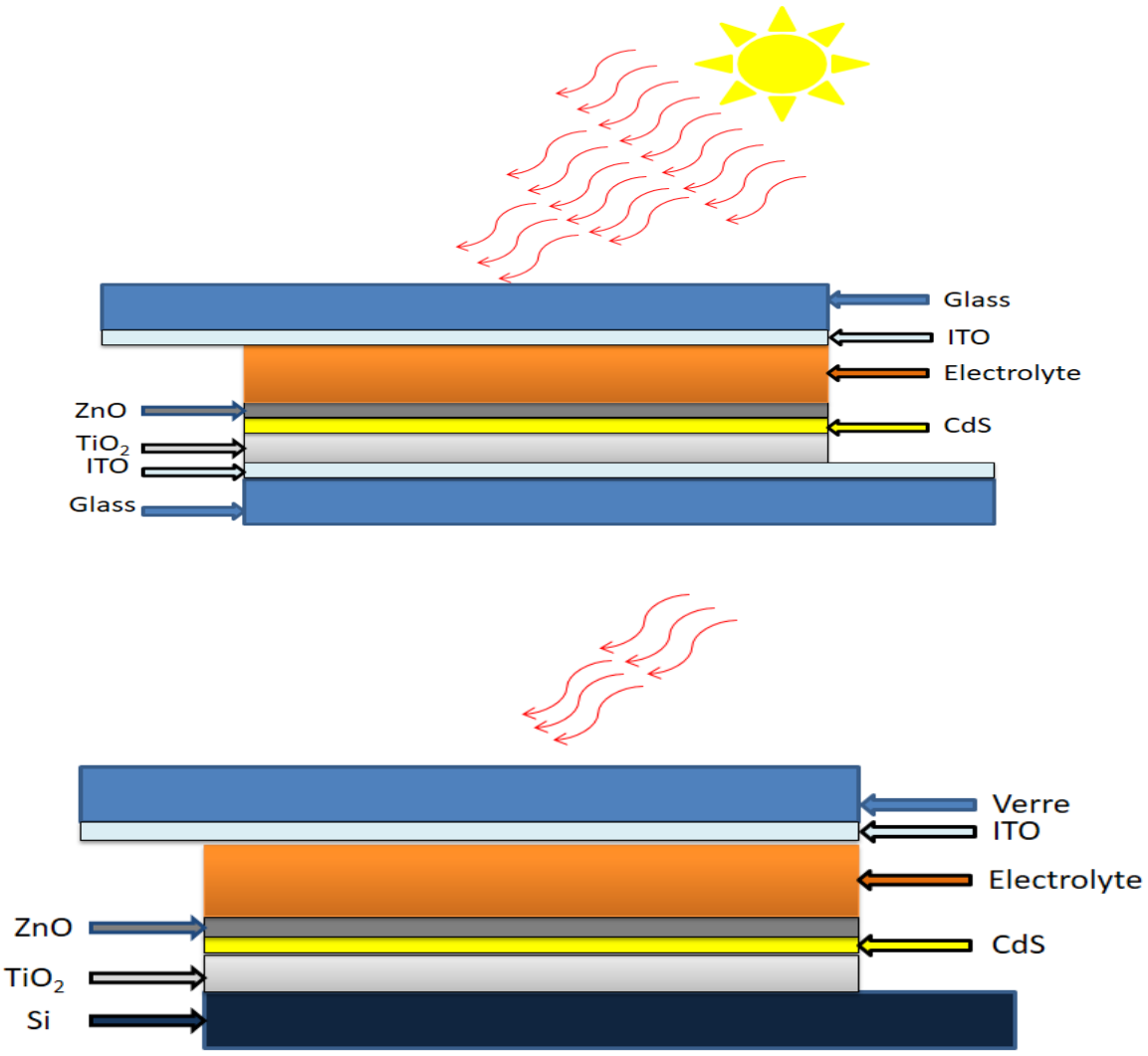
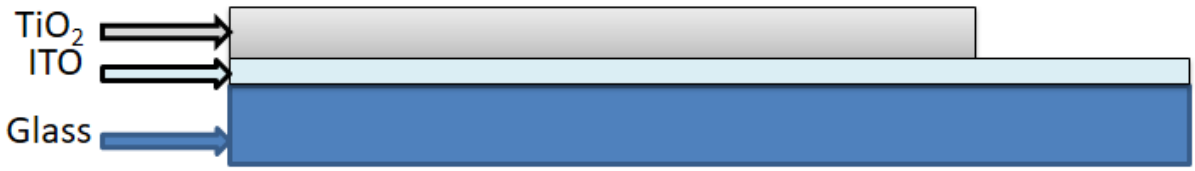


Figure IV.1 *: Schéma des cellules solaires élaborées.*

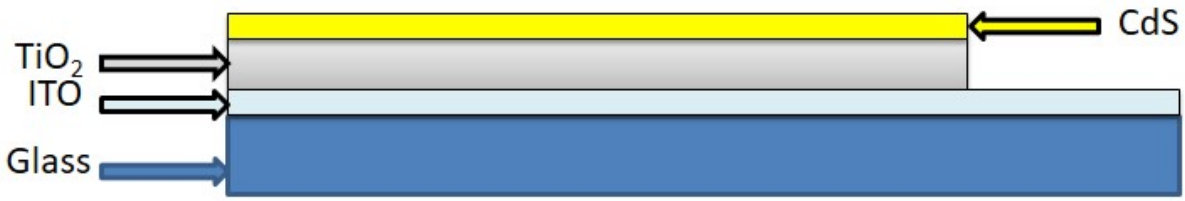
IV.1.2- Etapes de réalisation de la cellule solaire :

La figure IV.2, présente les différentes étapes de réalisation des cellules solaires SANDWICH.

- 1/Déposer du TiO_2 sur substrats de verre/ITO par MOCVD.
- 2/Déposer du CdS sur le substrat verre/ITO/ TiO_2 par CBD
- 3/Déposer du ZnO sur le substrat verre/ITO/ TiO_2/CdS
- 4/Préparé l'électrolyte
- 5/Assemblé la cellule solaire
- 6/Caractérisé la cellule.

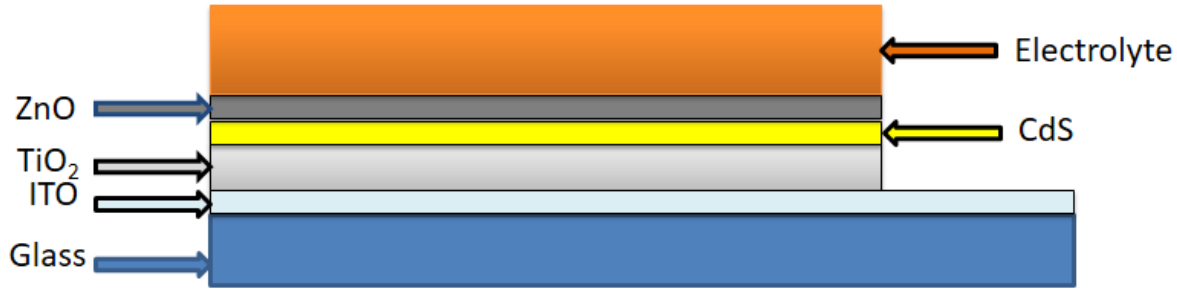


***a** : Déposer du TiO_2 sur substrats de verre/ITO par MOCVD*



***b** : Déposer du CdS sur le substrat verre/ITO/ TiO_2 par CBD*

***c** : Déposer du ZnO sur le substrat verre/ITO/ TiO_2/CdS*



d : Dépôt de l'électrolyte sur le substrat verre/ITO/TiO_2/CdS/ZnO.

***Figure IV. 2.** Schéma illustrant les différentes étapes d'élaboration d'une cellule solaire à base de TiO_2.*

IV.2- Caractérisation de la jonction TiO_2/CdS/ZnO :

IV.2.1- Caractérisation photo MEB :

Les photos MEB présenter dans la figure IV.3 représente les échantillons Si/TiO_2/CdS/ZnO et Verre/ITO/TiO_2/CdS/ZnO (FF 15 – 83/CdS16/ZnO 09). Sont observés par MEB.

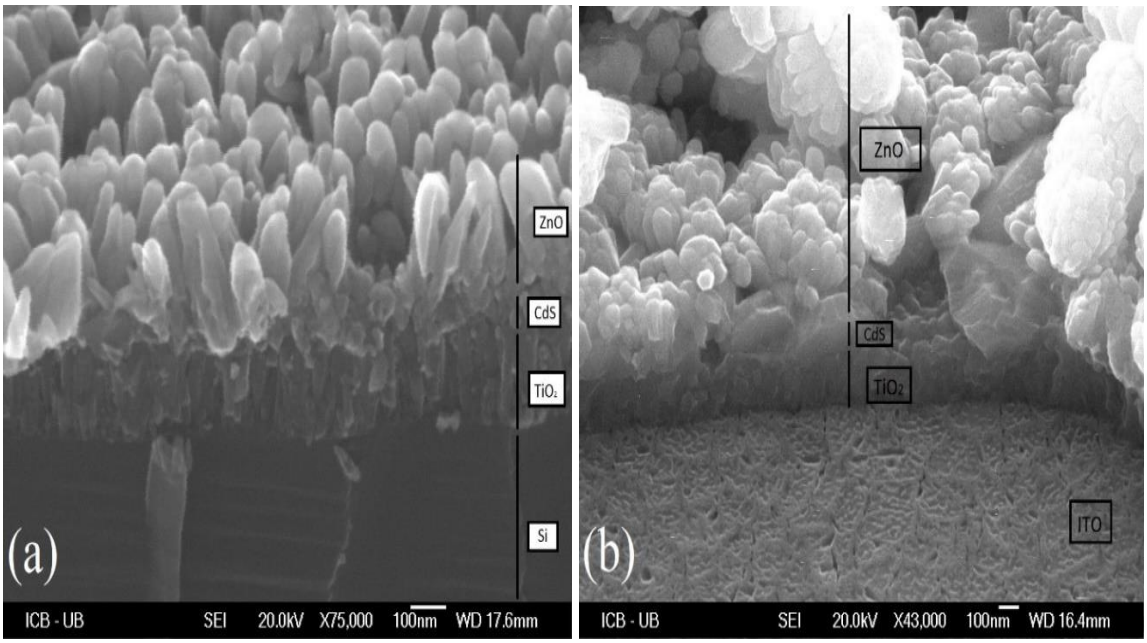


Figure IV.3 *: Jonction des couches recuites déposée (a) substrats Silicium (b) substrats verre. (FF 15 – 83/CdS 16/ZnO 09).et (FF 16 – 03/CdS 21/ZnO13).*

Sur les deux images MEB, on observe bien l'empilement des différentes couches. On peut estimer leurs épaisseurs :

Pour Si/TiO_2/CdS/ZnO (FF 15 – 83/CdS 16/ZnO 09) :

- TiO_2 : croissance colonnaire, épaisseur 250 nm, recouvre totalement le substrat,

- CdS : aspect lisse (semblable à Figure 21), épaisseur : environ 80 nm, recouvre totalement le TiO_2 sous-jacent.

- ZnO : sous forme de gros cristaux, tailles : environ 150 nm de hauteur, ne recouvrent pas totalement la couche de CdS.

Pour Verre/ITO/TiO_2/CdS/ZnO (FF 16 – 03/CdS 21/ZnO 13).

- ITO : tapis de cristaux dense, recouvre totalement le substrat de verre,

- TiO_2 : croissance colonnaire, épaisseur 250 nm, recouvre totalement la couche ITO,

- CdS : aspect lisse (semblable à Figure III.24), épaisseur : environ 80 nm, recouvre totalement le TiO_2 sous-jacent.

- ZnO : sous forme de gros cristaux, tailles : environ 160 nm de hauteur, peu nombreux, ne recouvrent pas totalement la couche de CdS.

IV.2.2- Caractérisation EDX :

Dans un premier temps, pour vérifier que le traitement thermique final de densification de la couche de ZnO ne dégrade pas l'empilement de couches de la cellule solaire, des caractérisations par EDX sur l'empilement qu'on voit sur la figure IV.4, juste après le dépôt de la dernière couche de ZnO du sandwich, non recuit (FF 15 – 83/CdS 16/ZnO 09) et recuit à 500°C, 60 minutes, sous azote (FF 15 – 83/CdS 16/ZnO 09) ont été réalisées.

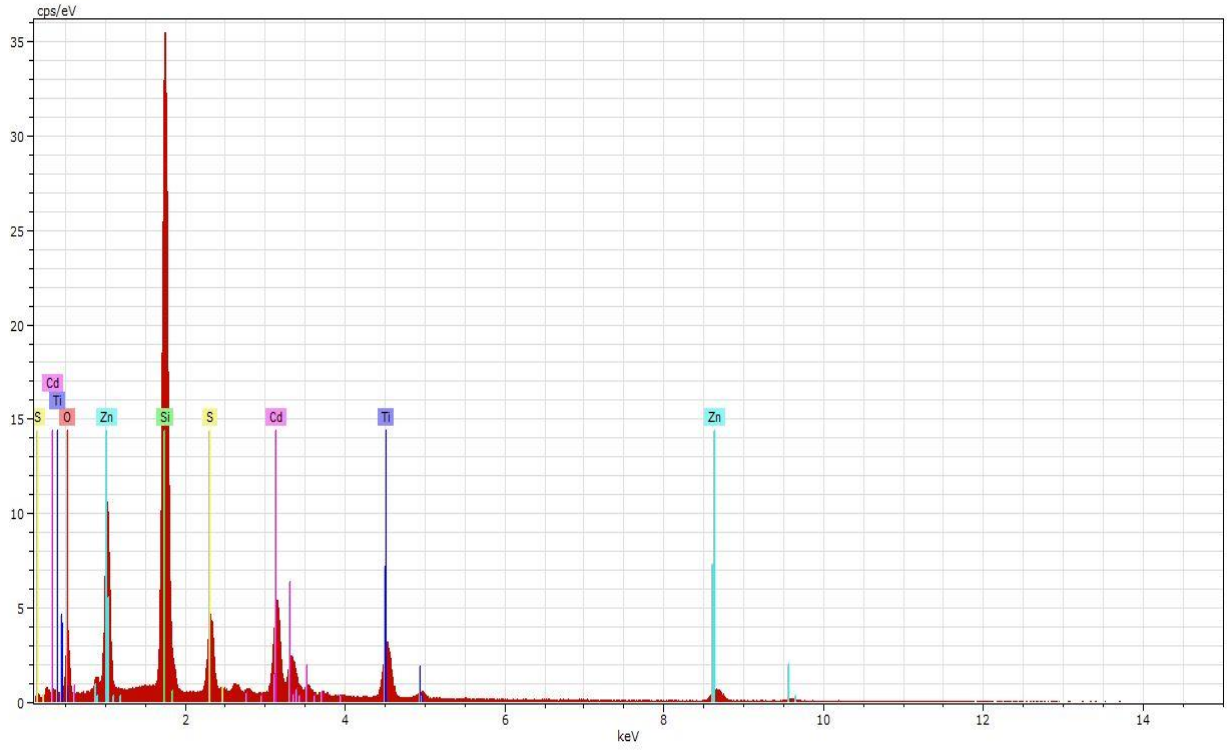


Figure IV.4 *: Spectre d'EDX de la jonction sans recuit. (FF 15 – 83/CdS 16/ZnO 09).*

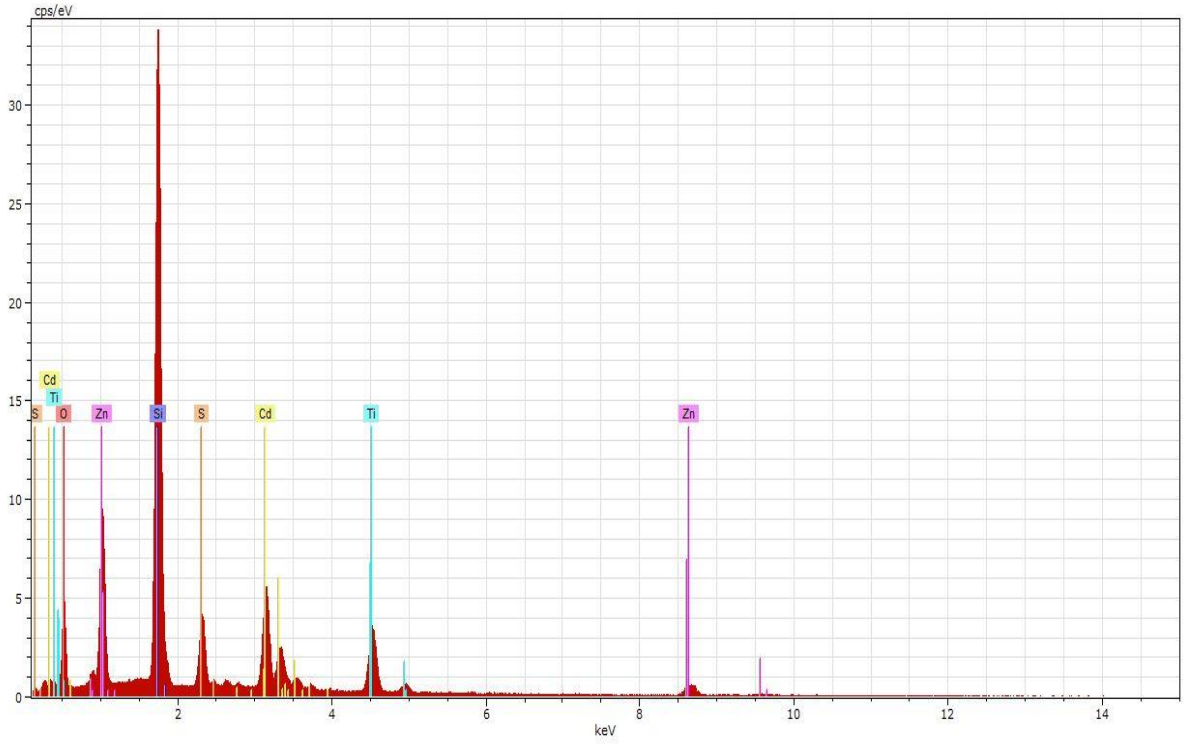


Figure IV.5 *: Spectre d'EDX de la jonction après recuit à 500°C, 60 minutes sous azote (FF 15 – 83/CdS 16/ZnO 09).*

Les spectres EDX des figures IV.4 et IV.5 sont très semblables. Ce qui permet d'affirmer que le traitement thermique de densification de la dernière couche déposée sur le sandwich ne modifie pas la composition ni ne change la texture de cette dernière couche (pas de trous ni fissures qui apparaissent).

IV.2.3- Caractérisation optique :

Sur la figure IV.6, on a schématisé les spectres de transmission optique en fonction de la langueur d'onde pour plusieurs configurations SANDWICH.

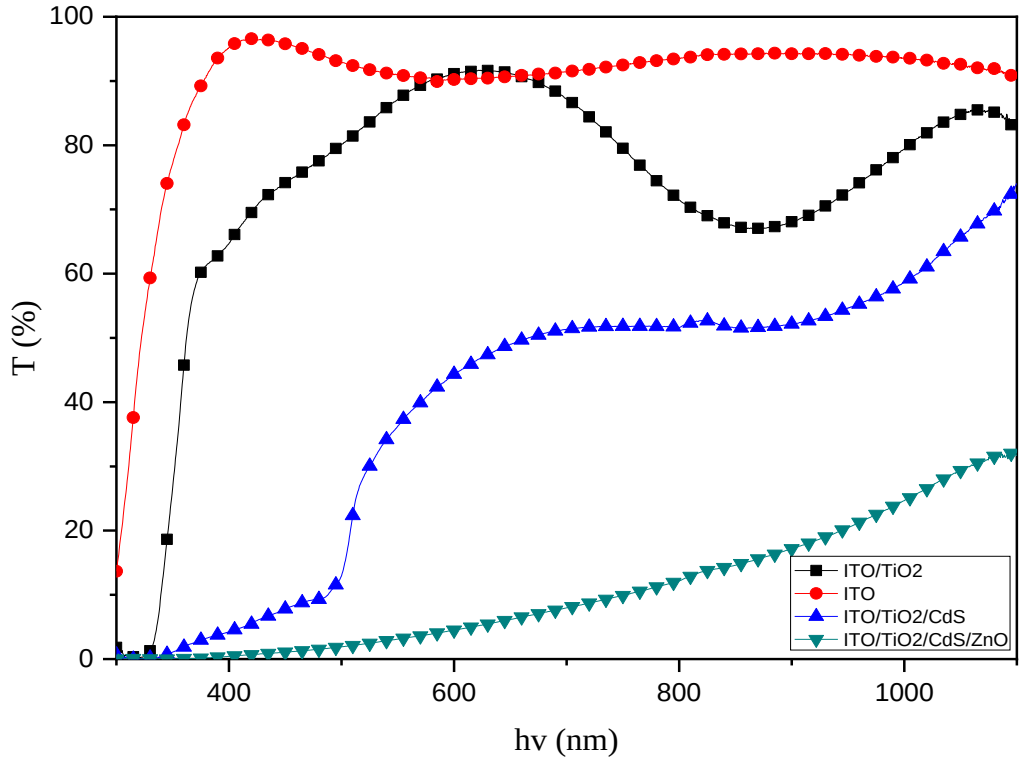


Figure IV.6 *: Spectre de transmittance de la couche de verre/ITO, verre/ITO/TiO_2, verre/ITO/TiO_2/CdS et verre/ITO/TiO_2/CdS/ZnO.*

Nous remarquant qu'après chaque couche déposée la transmittance diminue ce qui semble logique car l'épaisseur augmente.

IV.3- Bilan sur la formation de la jonction TiO_2/CdS/ZnO :

Ces empilements sont perfectibles mais on peut déjà conclure que les différentes sont bien présentes, leur interface est bonne, la jonction est présente et comme ce sera confirmer dans la partie suivante, le fonctionnement de la cellule solaire est assuré.

IV.4- Préparation de l'électrolyte :

L'électrolyte utilisé est composé d'iodure de potassium (KI), d'iode (I_2) pour le couple redox I^-/I^{3-}, d'éthylène glycol qui joue le rôle d'agent de viscosité et d'éthanol comme solvant, voir figure IV.7.

L'iode pur, l'iodure de potassium et le polyéthylène glycol sont dissous dans l'éthanol sous température (65°C) jusqu'à obtention d'un liquide homogène. Puis la solution est laissée à température ambiante ce qui produit la gélification de la solution. Pour l'utiliser, le gel est réchauffé et liquéfié à 65°C et étalé sur le substrat. Une fois étalé, la cellule est fermée et le refroidissement provoque la solidification du gel.

La composition de la solution électrolyte a été déterminée pour permettre au gel de rester solide lors de l'utilisation de la cellule sous éclairage avec une lampe halogène qui porte la cellule à plus de 60°C.

Les compositions sont indiquées dans le tableau IV.1 :

Electrolyte	Tension actif	Masse Tension actif (g)	Solution	Volume solution (ml)	KI (g)	I (g)	Temps de chauffage + agitation (min)
Liquide	/	/	Eau	100	2.197	1.065	45
Gel (1)	Polyéthylenglycol	6	Éthanol	10	0.166	0.127	6
Gel (2)	Polyéthylenglycol	5.99	Éthanol	10	0.186	0.18	7
Gel (3)	Polyéthylenglycol	6.01	Éthanol	5	0.171	0.137	7

***Tableau IV.1** : Composition de l'électrolyte pour la réalisation de la jonction.*

Figure IV.7 *: L'électrolyte préparé.*

IV.5 Montage des cellules solaire :

Plusieurs cellules solaires ont été assemblées au laboratoire. Elles sont construites sur les empilements suivants (Figures IV.7) :

Si/TiO_2/CdS/ZnO/électrolyte/ITO/Verre

Verre/ITO/TiO_2/CdS/ZnO/électrolyte/ITO/Verre

L'assemblage des cellules se fait de la manière suivante :

On réchauffe l'électrolyte pour qu'il devienne liquide et puis on l'étale sur la surface de verre/ITO et on la laisse se gélifie un peu puis on met la jonction réalisé. Puis on assemble la cellule est on la tient avec du scotche. La Figure IV.8, montre une cellule solaire assemblée (Si/FF 15 – 93(a)/CdS 19/ ZnO 11) ainsi que le branchement électrique sur les parties conductrices de part et d'autre de l'assemblage.

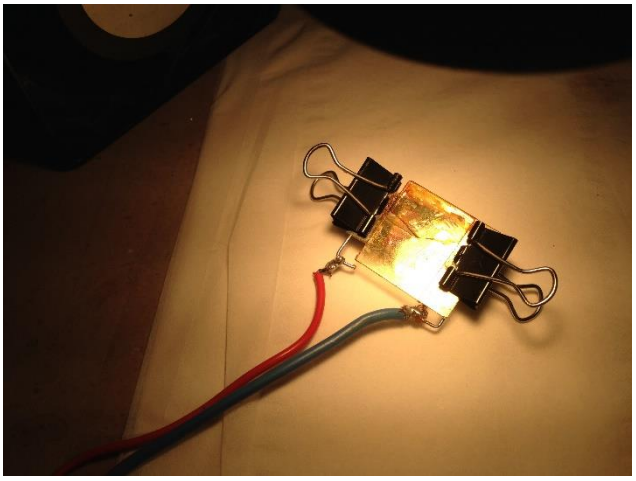


***Figure IV.8** : Cellule solaires (du type Si/TiO_2/CdS/ZnO/ électrolyte/ITO/Verre) assemblée (CS03)*

IV.6- Caractérisation des cellules solaire :

Dans le domaine du photovoltaïque avoir les connaissances de base commence simplement par mesurer les caractéristiques courant-tension et sachez également les caractéristiques des cellules solaires. Le photovoltaïque n'a pas besoin de définir tous les paramètres de l'équation : I = f (V).

Dans notre expérience, nous avons mesuré les caractéristiques courant-tension deux fois, la première était compliquée et les données I-V étaient pilotées par un micro-ordinateur La source lumineuse est un simulateur solaire, la seconde est mesurée par Suns-Voc. La méthode Suns-Voc développée au centre de recherche CRTSE- Alger.

IV.6.1- la mesure I-V :

Les caractérisations I-V sous éclairement permettent de déterminer les paramètres Icc, Voc et FF indispensables pour l'évaluation du rendement final. Les caractérisations sous obscurité permettront de calculer les résistances séries et parallèles. La figure IV.9 montre le dispositif expérimental utilisé.

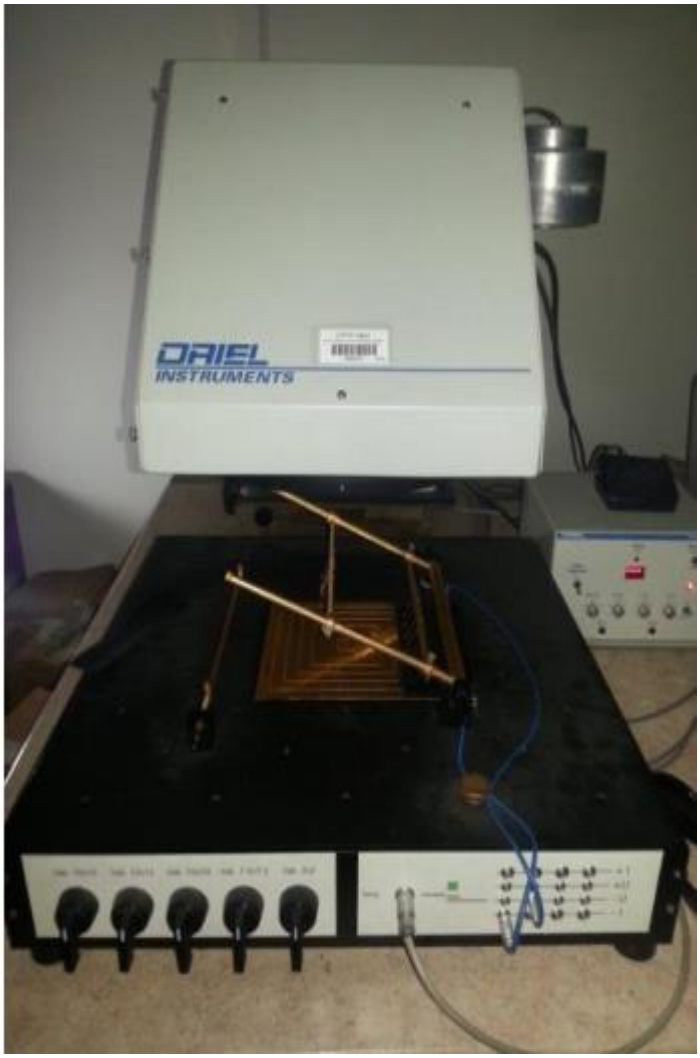


***Figure IV.9** : Simulateur solaire utilisé.*

a- Mesure I-V sous obscurité :

La courbe I(V) d'une cellule solaire non éclairée (à l'obscurité) est importante pour déterminer les caractéristiques R_{Sh}, R_S et n déduites du modèle à diodes (Voir la figure IV.10). Il est important de noter que l'échantillon est maintenu à l'obscurité totale lors de la mesure.

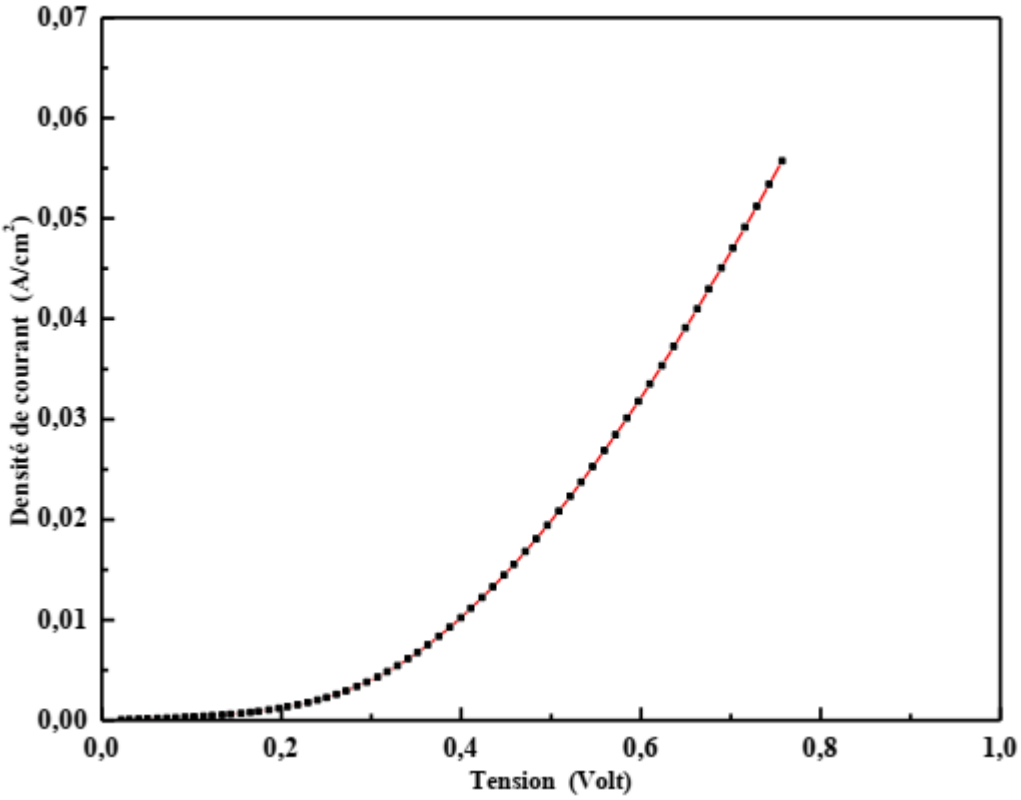


Figure IV.10 *: Caractéristique d'une cellule solaire à l'obscurité.*[1]

b- Mesure I-V sous éclairement :

La caractérisation I(V) sous éclairement doit se faire dans les conditions standards (STC) qui signifient une distribution spectrale de la lumière selon AM 1.5 Global, une irradiation de 100mW/cm^2 et une température de 298°K (25°C).

Les cellules solaires sont testées (mesurées) par un système de balayage électronique rapide et une lumière instantanée (flash). De plus, elles sont montées sur un porte échantillon équipé d'un refroidisseur externe qui règle la température par l'intermédiaire de l'eau, et un refroidisseur interne basé sur la technique de l'effet Peltier [2].

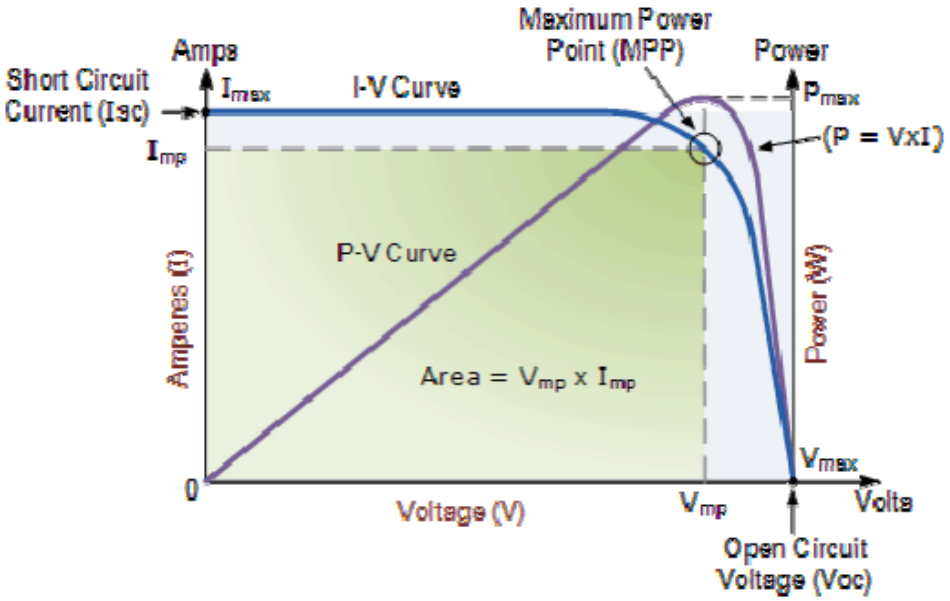


Figure IV.11 *: Caractérisation (IV) d'une cellule solaire sous éclairement*[3].

IV.6.2- Caractérisation des cellules :

La cellule à l'obscurité montrée dans la figure IV.12 a répandu avec le graphe présent dans la Figure IV.11

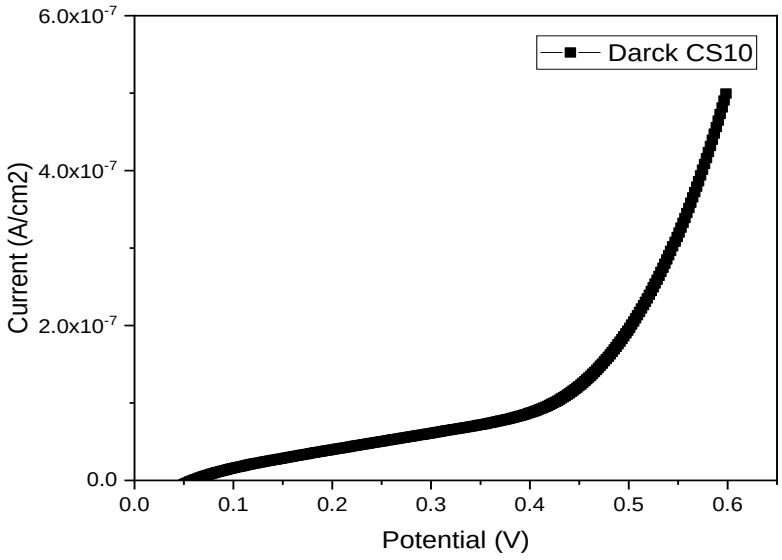


Figure IV.12 *: Caractéristique d'une cellule solaire à l'obscurité.*

Nous remarquant que notre cellule a une réponse similaire trouvée dans la littérature de caractérisation à l'obscurité.

Les valeurs du J_{sc}, FF, Voc et le rendement des cellules précédemment présenté dans la figure IV.13 sont regroupées dans le tableau IV.2

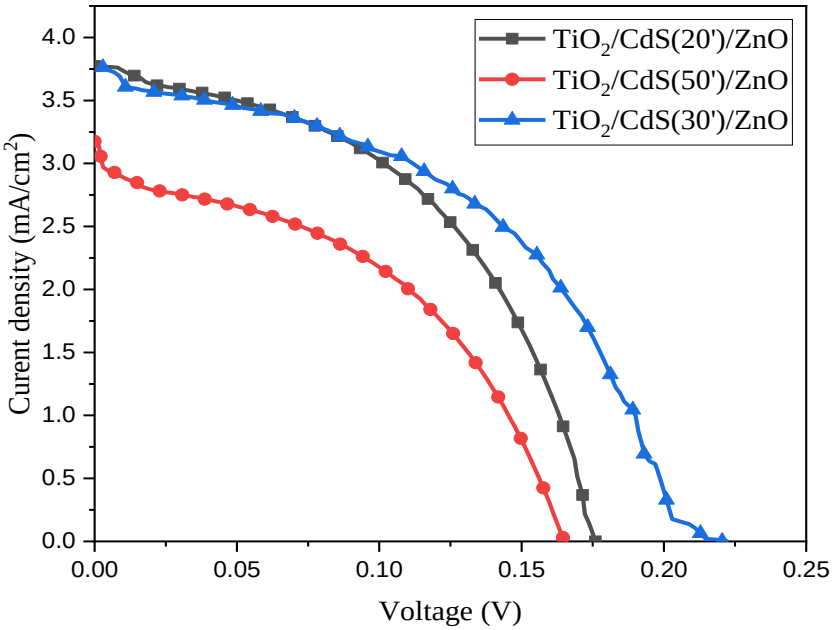


***Figure IV.13** : Caractérisation (IV) d'une cellule solaire sous éclairement.*

Le Tableau IV.2 montre les performances des cellules solaire TiO_2/CdS/ZnO selon le temps de dépôt de la couche de CdS.

Devices	J_{sc}(mA/cm^2)	V_{oc}(V)	ɳ (%)	FF
TiO_2/CdS (30')/ZnO	3.76	0.22	0.37	0.68
TiO_2/CdS (50')/ZnO	3.18	0.17	0.22	0.41
TiO_2/CdS (20')/ZnO	3.78	0.18	0.32	0.47

***Tableau IV.2** : Les performances des cellules solaire TiO_2/CdS/ZnO selon le temps de dépôt de la couche de CdS.*

On note que les performances du groupe (1) ont la meilleure efficacité, en comparaison avec les autres cellules du groupe (2) et du groupe (3). Les cellules du groupe (2) présentent un rendement inférieur (0,41 % de moins que les cellules du groupe (3)) ; ceci est dû à la faible intensité du courant et de la tension générée par les cellules du groupe (2). Dans les travaux de Guang Zhu[4] et de tous, ils ont développé des cellules de type TiO_2/CdS et TiO_2/ZnO/CdS. Les résultats trouvés sont TiO_2 le rendement η=0.99%, facteur de remplissage FF=0.36, une tension en circuit ouvert Voc= 0.49V et la densité de courant de court-circuit Jsc=5.52mA/cm^2 et dans la cellule avec jonction TiO_2/CdS/ZnO le rendement η=1.56%, FF=0.35, Voc= 0.58V et Jsc=7.66mA/cm^2.

Le tableau II.2 représente les caractéristiques de nos cellules solaires comparais avec d'autres travaux de recherche :

Travail	η %	FF	Voc	Jsc
Notre travail: TiO_2/CdS/ZnO Journal of nano and electronic physics; [10.21272/jnep.13 (4).04004] 2021.	0.37	0.68	0.22	3.76
Guang Zhu et all. TiO_2/CdS Journal of Alloys and Compounds; [Volume 650, Issue 2, 1 January 2011, Pages 248-251]	0.99	0.36	0.49	5.52
Guang Zhu et al. TiO_2/CdS/ZnO Journal of Alloys and Compounds; [Volume 509, Issue 29, 21 July 2011, Pages 7814-7818]	1.56	0.35	0.58	7.66
Guang Zhu et al.: TiO_2/CdS Journal of electroanalytical chemistry; [10.1016/j.apsusc.2013.02.106]	1.44	0.35	0.58	7.1

***Tableau IV.2** : Tableau de comparaison des résultats de caractérisations de nos cellules solaires avec d'autres travaux.*

IV.6.3- Effet de la température sur le rendement de nos cellules :

Lors des enregistrements des courbes I=f(U), la température de cellule est régulée et mesurée. La stabilité des cellules solaires assemblées en fonction de la température est vérifiée par réalisation de cyclages en température.

La Figure IV.14 montre l'évolution de I=f(T) pour différents cycles en température (ambiante à 63°C) successifs sur la cellule CS 4.

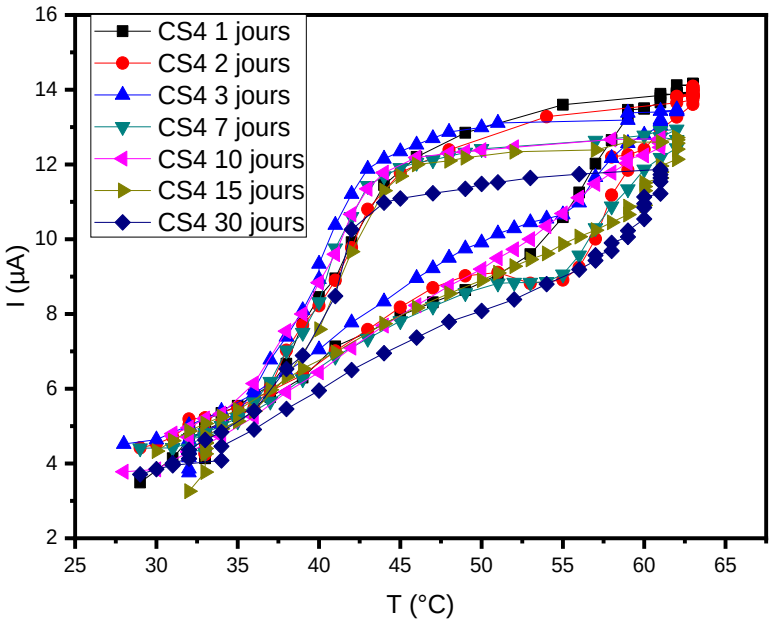


***Figure IV.14** : Caractérisation courant en fonction de la température, pour différents cycles successifs pour la cellule solaire CS 4.*

Ces courbes indiquent une excellente stabilité de la cellule après plusieurs cycles de chauffe/refroidissement.

Le profil en forme d'hystérésis entre la montée et la descente est parfaitement reproductible. Son origine n'est pas encore interprétée.

En considérant la montée en température (ou la descente), nous avons recherché si l'évolution du courant (aptitude de la cellule à fournir des électrons) est liée à une réaction chimique au sein de la cellule (couple redox). Si cette hypothèse est vérifiée, la loi d'Arrhenius est alors valide. Nous avons représenté ln(I) en fonction de 1/T sans obtenir de

« droite ». Le courant ne serait donc pas sensible à une réaction chimique. Cela tendrait à indiquer que le couple redox de l'électrolyte n'est pas une étape limitante et donc que dans les prochaines études il pourra être gardé identique.

Les cellules sont conservées à température ambiante, à l'air sans précaution particulière. Nous n'avons pas observé d'évaporation de l'électrolyte démontrant l'intérêt de son utilisation sous forme de gel. En revanche, pour des températures au-delà de 63°C, le gel électrolyte se liquéfie et tend à fuir de la cellule dans le temps.

IV.6.4- Mesures Suns-Voc :

La mesure Suns-Voc est une caractéristique I=f(V) obtenue grâce à la mesure du Voc de la cellule en fonction de l'intensité lumineuse. La densité de courant de court-circuit Jcc est indiquée grâce aux caractérisations I=f(V) réalisées sous éclairement. La méthode permet, entre autres, de déterminer la tension de circuit ouvert Voc, un pseudo facteur de forme et un pseudo rendement sous éclairement 100mW/cm2, en ne prenant pas en compte de résistance série Rs. Rs sera déterminée par comparaison avec les courbes de I=f(V) mesurées sous éclairement[3][5]. La réalisation expérimentale du Suns-Voc est présentée sur le suivant :

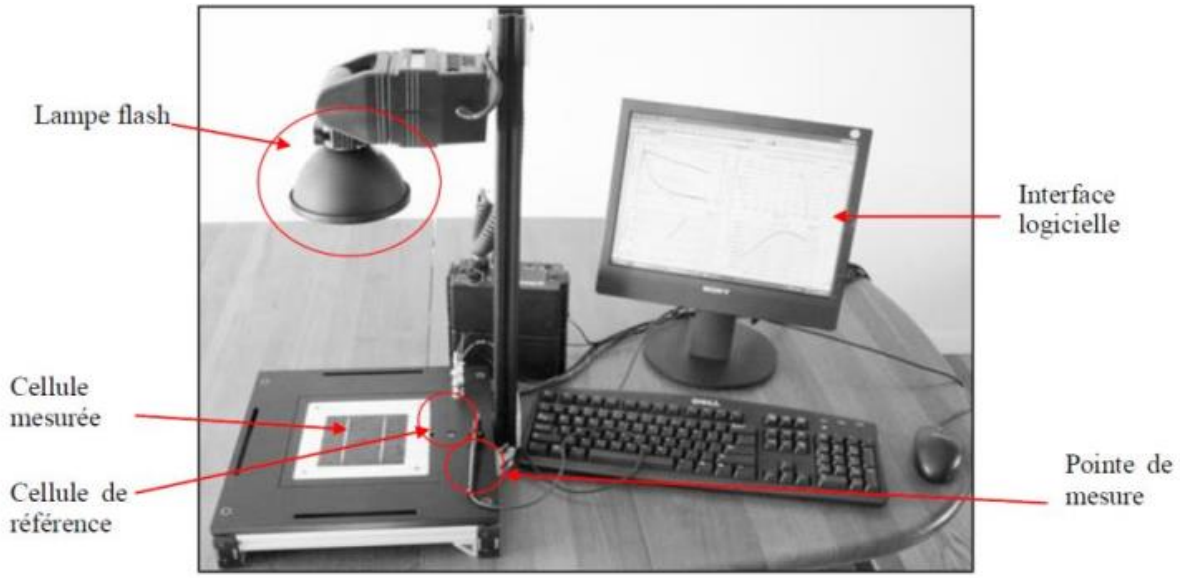


***Figure IV.15** : Banc de mesure Suns-Voc.*

Une pointe assure un contact frontal pendant la mesure. Des impulsions lumineuses sont alors générées par la lampe flash. Mesurer sa force à l'aide d'une cellule de référence placée proche de la cellule à étudier. Parallèlement, la tension aux bornes de la cellule étudiée

est alors mesurée pour différentes intensités lumineuses. L'interface du logiciel peut enregistrer mesure. Le courant de court-circuit Icc préalablement mesuré sous lumière et la résistivité du matériau sont notés dans la table de calcul avant le début de la mesure.

IV.6.5- Caractérisation des cellules par Suns- Voc :

Les figures IV.16 et IV17 montrent les caractéristiques I(V), et la variation de l'intensité lumineuse prise sur la cellule de référence et de la tension Voc mesurée aux bornes de la cellule test, en fonction de la durée de l'éclairement de la lampe Flash du SANDWICH verre/ITO/TiO_2/CdS/ZnO/Electrolyte/ITO/verre.

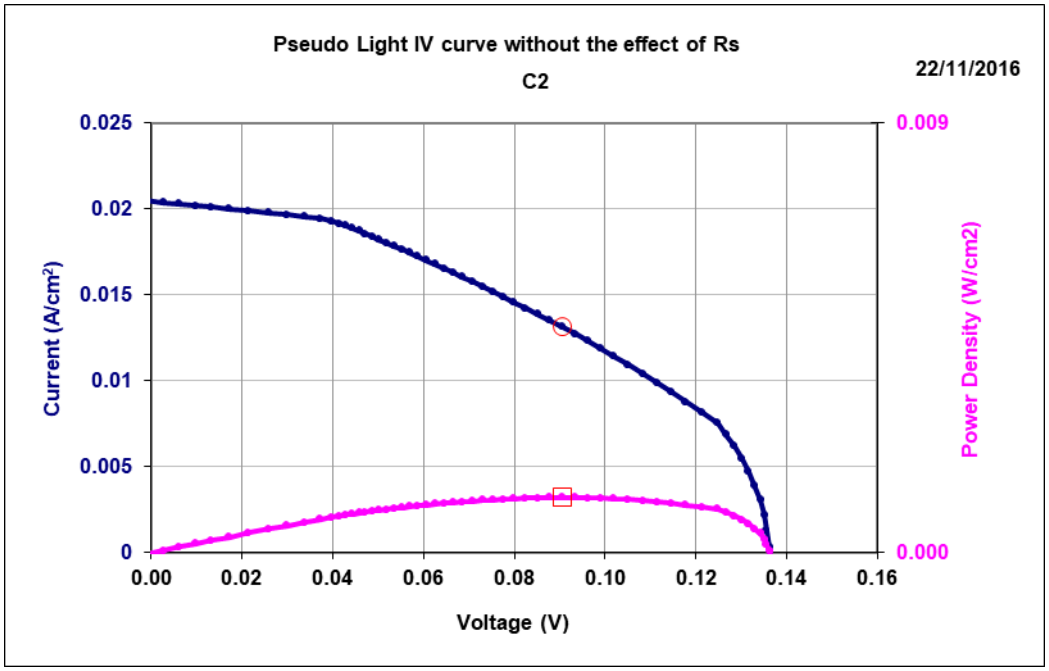


Figure IV. 16 : *Caractéristique I(V) sous éclairement d'une cellule solaire, mesurée par Suns-Voc.*

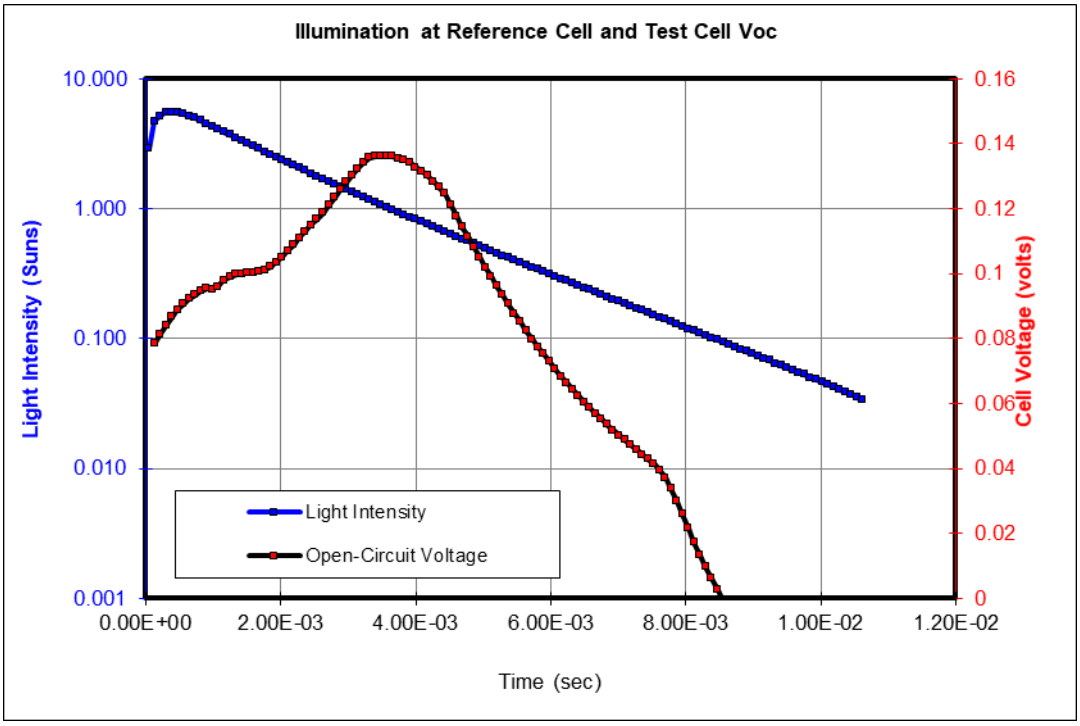


Figure IV.17 *: Variation de l'intensité lumineuse prise sur la cellule de référence et de la tension Voc mesurée aux bornes de la cellule test, en fonction de la durée de l'éclairement de la lampe Flash.*

D'après la figure IV.16 on peut déduire graphiquement le V_{max}, I_{max}, V_{oc}, et I_{sc} ou V_{max}= 0.137 V et I_{max}= 0.021 A/cm^2 et V_{oc}= 0.09 V et I_{sc}= 0.013 A/cm^2.

IV.5- Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons détaillé et développé les résultats expérimentaux obtenus des cellules solaires élaboré. Nous avons adopté diverses techniques pour faire des films. TiO_2, CdS et ZnO. Notre film est obtenu sur un substrat de verre 3x2cm^2. La recherche sur les caractéristiques montre que La morphologie, la structure, les propriétés optiques et électriques du film de TiO_2, CdS et ZnO soumis par MOCVD, CBD et SPRAY, vous pouvez utiliser ces technologies dans le domaine pour la production de cellules solaires de type Verre/ITO/TiO_2/CdS/ZnO/électrolyte/ITO/Verre.

References:

[1] *J. Vanek and T. Kaderka, "I-V Characteristic Measurement of Solar Cell," ECS Trans., vol. 48, no. 1, pp. 191–197,* ***2014****, doi: 10.1149/04801.0191ecst.*

[2] *Thèse de doctorat D. Abdelkader, "Etude des propriétés morphologiques, structurales et optiques des couches de CdS, ZnS et CIS pour application cellules solaires de type métal/TCO/CdS/CIS,"* ***2011****.*

[3] *P. Overview and S. Applications, "Pseudo Light IV Curve Without the EEect of Rs," no. V, pp. 0–1,* ***2011****, [Online]. Available: www.sintoninstruments.com.*

[4] *G. Zhu, L. Pan, T. Xu, Q. Zhao, and Z. Sun, "Cascade structure of TiO2/ZnO/CdS film for quantum dot sensitized solar cells," J. Alloys Compd., vol. 509, no. 29, pp. 7814–7818,* ***2011****, doi: 10.1016/j.jallcom.2011.05.043.*

[5] *N. S. Beattie et al., "Analysis of InAs/GaAs quantum dot solar cells using Suns-Voc measurements," Sol. Energy Mater. Sol. Cells, vol. 130, pp. 241–245,* ***2014****, doi: 10.1016/j.solmat.2014.07.022.*

Conclusion générale

Conclusion générale :

Le travail présenté dans cette thèse porte sur l'élaboration des couches minces du TiO_2 par MOCVD et CdS par CBD et ZnO par la technique pyrolyse de spray sur des substrats de verre/ITO et de silicium. Plusieurs paramètres d'élaboration de ces couches ont été optimisés afin de produire des couches minces conductrices.

L'élaboration des couches minces a été suivie par une multitude de technique de caractérisation et d'analyse : MEB, DRX, EDX, XPS, AES, PL, UV-Vis, I-V, Suns-Voc.

En premier lieu l'élaboration des couches de TiO_2 par MOCVD sur deux substrats de type verre/ITO et Si, ou on a obtenu un tapis de TiO_2 homogène et contenu. Après on a dopé le TiO_2 par le ferrocène pour augmenter la surface spécifique du contact avec le CdS. On a commencé les dépôts de TiO_2 a 450°C sur les substrats de verre et on a pu aller jusqu'à 700 sur les substrats de Si. L'énergie de gap des couches élaborées varie entre 3.15et 3.25eV.

La deuxième étape est le dépôt de CdS élaboré à différentes condition ont permis de déterminer les paramètres optimaux pour notre technique de dépôt. Nous avons ainsi identifié la température de dépôt à 450°C.

On a aussi étudié l'influence du temps de dépôt des couches de CdS par rapport à leurs caractéristiques morphologique, optique, structurale et même l'influence du temps de dépôt sur le rendement des cellules solaire élaboré de types verre/ITO/TiO_2/CdS/ZnO/électrolyte/ITO/verre.

Les diffractogrammes X révèlent que les films montrent aussi que l'atmosphère du traitement thermique joue un rôle important dans la présence des molécules d'oxyde de cadmium. L'étude optique a montré que les couches de CdS ont une bonne transmittance, leur énergie de gap varie entre 2.45 à 2.55eV.

La troisième étape et la réalisation des couches de ZnO par Spray pyrolyse. Suite à la simplicité de cette technique nous avons pu réaliser plusieurs substrats pour les études.

L'étude morphologique a montré des hexagones de ZnO très bien structuré. La transmittance et le gap comme cité dans la littérature. Un gap otique qui varie de 3.2 à 3.6eV selon le temps de dépôt et la température du substrat.

L'avant dernier étape et la préparation de l'électrolyte, L'électrolyte utilisé est composé d'iodure de potassium (KI), d'iode (I_2) pour le couple redox I^-/I^{3-}. On a utilisé différents solution pour dissous les composant l'eau et l'éthanol.

Finalement l'assemblage et la caractérisation des cellules. Le rendement étudié des cellules on fonction du temps de dépôt de CdS a montré que le temps idéal de dépôt pour nos couches et de 30 min, car 20 min on n'a pas encore pu avoir la couches complète et a 50 min on a une couche très épaisse ce qui freine le processus de conversion énergétique.

Cette étude nous mène à une conclusion qu'on a pu remplacé le colorant organique qui trouve des problèmes de perte de rendement du a son séchage par une jonction de type CdS/ZnO qui a bien joue le rôle du colorant.

Suite à nos études et caractérisation réalisées on remarque que les cellules réalisées sur des substrats de verre/ITO sont plus rentables par apport aux cellules réalisées sur des substrats de silicium et ça c'est du à la forte résistance des couches de silicium par apport au verre/ITO

Mais on a aussi remarqué qu'on doit étudies l'influence de l'épaisseur de la couche de ZnO sur le rendement de la cellule. Et on prévoit de déposer la poudre de TiO_2 et de CdS par la méthode de Dr BLADE et monter une cellule avec pour but de voir si la méthode de dépôt influe sur le rendement de la cellule.

Annexes

Annexes :

Annexe A1 : Tableau récapitulatif des dépôts de TiO_2 réalisés :

Couche	Référence	Solution	Date	Substrat	Solution	Réactif
TiO_2/1	FF15 - 83	S TiO_2 15/01	24/11/2015	Si(100)	TIP	/
TiO_2/2	FF15 - 84(a)	S TiO_2 15/01	24/11/2015	Si(100)	TIP	/
TiO_2/2	FF15 - 84(b)	S TiO_2 15/01	24/11/2015	Si(100)	TIP	/
TiO_2/3	FF15 - 92	S TiO_2 15/02	09/12/2015	Si(100)	TIP	/
TiO_2/4	FF15 - 93(a)	S TiO_2 15/02	09/12/2015	Si(100)	TIP	/
TiO_2/4	FF15 - 93(b)	S TiO_2 15/02	09/12/2015	Si(100)	TIP	/
TiO_2/5	FF16 - 02	S TiO_2 16/01	12/01/2016	Si(100)	TIP	/
TiO2/6	FF16 - 03	S TiO_2 16/01	12/01/2016	Verre/ITO	TIP	/
TiO_2/7	FF16 - 04	S TiO_2 16/01	12/01/2016	Si(100)	TIP	/
TiO2/8	FF16 - 05	S TiO_2 16/01	12/01/2016	Verre/ITO	TIP	/
TiO_2/9	FF16 - 06(a)	S TiO_2 16/01	12/01/2016	Si(100)	TIP	/
TiO_2/9	FF16 - 06(b)	S TiO_2 16/01	12/01/2016	Si(100)	TIP	/
TiO_2/10	FF16 - 07	S TiO_2 16/02	15/01/2016	Si(100)	TIP	Férrocène
TiO_2/11	FF16 - 08	S TiO_2 16/02	15/01/2016	Si(100)	TIP	Férrocène
TiO_2/12	FF16 - 09	S TiO_2 16/02	15/01/2016	Verre/ITO	TIP	Férrocène
TiO_2/13	FF16 - 10	S TiO_2 16/02	15/01/2016	Verre/ITO	TIP	Férrocène
TiO_2/14	FF16 - 11	S TiO_2 16/02	15/01/2016	Verre/ITO	TIP	Férrocène
TiO_2/15	FF 16-13	S TiO_2 16/03	22/01/2016	Si(100)	TIP	Férrocène
TiO_2/16	FF 16-14	S TiO_2 16/03	22/01/2016	Si(100)	TIP	Férrocène
TiO_2/17	FF 16 - 15	S TiO_2 16/03	22/01/2016	Si(100)	TIP	Férrocène
TiO_2/18	FF 16- 19	S TiO_2 16/04	25/01/2016	Verre/ITO	TIP	/
TiO_2/19	FF 16 -20	S TiO_2 16/04	25/01/2016	Verre/ITO	TIP	/
TiO_2/20	FF 16 - 21	S TiO_2 16/04	25/01/2016	Verre/ITO	TIP	/
TiO_2/21	FF 16 - 22	S TiO_2 16/04	25/01/2016	Si(100)	TIP	/
TiO_2/22	FF 16 - 23	S TiO_2 16/04	25/01/2016	Verre/ITO	TIP	/
TiO_2/24	FF 16 - 24	S TiO_2 16/04	25/01/2016	Verre/ITO	TIP	/

Tableau A1 : Tableau des dépôts de TiO_2 par MOCVD.

- Substrats de Silicium
- Substrats de verre
- Substrats de Silicium et TiO_2 dopé Ferrocène
- Substrats de verre et TiO_2 dopé Ferrocène.
- Temps de dépôt 5 min

Annexe A2 : Tableau récapitulatif des dépôts de CdS réalisés :

Echantillons	Solution	Date	Substrats	Nom de substrat	Technique
CdS/1(1)	S CdS 15/01	18/11/2015	Verre	/	CBD
CdS/1(2)	S CdS 15/01	18/11/2015	Verre	/	CBD
CdS/2	S CdS 15/01	18/11/2015	Verre	/	CBD
CdS/3	S CdS 15/02	18/11/2015	Verre	/	CBD
CdS/4	S CdS 15/02	18/11/2015	Verre	/	CBD
CdS/5	S CdS 15/03	19/11/2015	Verre	/	CBD
CdS/6	S CdS 15/03	19/11/2015	Verre	/	CBD
CdS/7	S CdS 15/04	26/11/2015	Verre	/	CBD
CdS/8	S CdS 15/04	26/11/2015	Verre	/	CBD
CdS/9	S CdS 15/05	26/11/2015	Verre	/	CBD
CdS/10	S CdS 15/05	26/11/2015	Verre	/	CBD
CdS/7 11	S CdS 15/06	27/11/2015	Verre	/	CBD
CdS/8 12	S CdS 15/06	27/11/2015	Verre	/	CBD
CdS/9 13	S CdS 15/07	27/11/2015	Verre	/	CBD
CdS/10 14	S CdS 15/08	01/12/2015	Verre	/	CBD
CdS/11 15	S CdS 15/08	01/12/2015	Verre	/	CBD
CdS 16	S CdS 15/09	01/12/2015	Si/TiO_2	FF 15- 83	CBD
CdS 17	S CdS 15/09	01/12/2015	Si/TiO_2	FF 15- 84 (a)	CBD
CdS 18	S CdS 16/01	06/01/2016	Si/TiO_2	FF 15- 92	CBD
CdS 19	S CdS 16/01	06/01/2016	Si/TiO_2	FF 15- 93(a)	CBD
CdS 20	S CdS 16/02	12/01/2016	Si/TiO_2	FF 16- 04	CBD
CdS 21	S CdS 16/02	12/01/2016	Verre/ITO/TiO_2	FF 16- 03	CBD
CdS 22	S CdS 16/03	13/01/2016	Si/TiO_2	FF 16- 06(a)	CBD
CdS 23	S CdS 16/03	13/01/2016	Verre/ITO/TiO_2	FF 16- 05	CBD
CdS 24	S CdS 16/04	20/01/2016	Si/TiO_2- fer	FF 16 - 08	CBD
CdS 25	S CdS 16/04	20/01/2016	Verre/ITO/TiO_2 - fero	FF 16 - 09	CBD
CdS 26	S CdS 16/05	21/01/2016	Verre/ITO/TiO_2-fer/CdS recuit	FF 16 - 09/CdS 25	CBD
CdS 27	S CdS 16/05	21/01/2016	Verre/ITO/TiO_2-fer	FF 16 - 10	CBD
CdS 28	S CdS 16/06	21/01/2016	Verre/ITO/TiO_2-fer/CdS sans recuit	FF 16 - 10/CdS 27	CBD
CdS 29	S CdS 16/06	21/01/2016	Verre/ITO/TiO2-fer	FF 16 - 11	CBD
CdS 30	S CdS 16/07	22/01/2016	Si/TiO_2 - fero/CdS recuit	FF 16 - 08/CdS24	CBD
CdS 31	S CdS 16/07	22/01/2016	Si/TiO_2 - fero	FF 16-13	CBD
CdS 32	S CdS 16/08	22/01/2016	Si/TiO_2 - fero/CdS sans recuit	FF 16 - 13/CdS31	CBD

CdS 33	S CdS 16/08	22/01/2016	Si/TiO_2 - fero	FF 16 - 14	CBD
CdS 34	S CdS 16/09	26/01/2016	Si/TiO_2 - fer	FF 16 - 15	CBD
CdS 35	S CdS 16/09	26/01/2016	Verre/ITO/TiO_2	FF 16 - 19	CBD
CdS 36	S CdS 16/09	26/01/2016	Verre/ITO/TiO_2	FF 16 - 24	CBD

Tableau A2 : Tableau des dépôts de CdS par CBD.

Substrats avec TiO_2 pur

Substrats Si avec TiO_2 dopée férrocène

Substrats verre/ ITO avec TiO_2 dopée férrocène

Substrats avec TiO_2 dopée férrocène/CdS recuit

Substrats avec TiO_2 dopée férrocène/CdS sans recuit

Annexe A3 : Tableau récapitulatif des dépôts de ZnO réalisés

Couche	Solution	Date	Substrat	Nom de l'échantillon	Technique
ZnO 1	S ZnO 15/01	09/12/2015	Verre	/	Sol-gel
ZnO 2	S ZnO 15/01	09/12/2015	Verre (2/2cm)	/	Sol-gel
ZnO 3	S ZnO 15/01	09/12/2015	verre	/	Sol-gel
ZnO 4	S ZnO 15/01	09/12/2015	Verre (2/2cm)	/	Sol-gel
ZnO 5	S ZnO 15/01	09/12/2015	Verre	/	Sol-gel
ZnO 6	S ZnO 15/01	14/12/2015	Verre	/	Spray
ZnO 7	S ZnO 15/01	14/12/2015	Verre	/	Spray
ZnO 8	S ZnO 15/01	14/12/2015	Verre	/	Spray
ZnO 9	S ZnO 15/01	16/12/2015	Si/TiO_2/CdS	FF 15 - 83/ CdS 16	Spray
ZnO 10	S ZnO 15/01	07/01/2016	Si/TiO_2/CdS	FF 15 - 92/ CdS 18	Spray
ZnO 11	S ZnO 15/01	07/01/2016	Si/TiO_2/CdS	FF 15 - 93(a)/ CdS 19	Spray
ZnO 12	S ZnO 15/01	14/01/2016	Si/TiO_2/CdS	FF 16 - 04/ CdS 20	Spray
ZnO 13	S ZnO 15/01	14/01/2016	Verre/ITO/TiO_2/CdS	FF 16 - 03/ CdS 21	Spray
ZnO 14	S ZnO 15/01	14/01/2016	Si/TiO_2/CdS	FF 16 - 06(a)/CdS 22	Spray
ZnO 15	S ZnO 15/01	14/01/2016	Verre/ITO/TiO_2/CdS	FF 16 - 05/CdS 23	Spray
ZnO 16	S ZnO 15/01	18/01/2016	Verre	/	Spray
ZnO 17	S ZnO 15/01	18/01/2016	Verre	/	Spray
ZnO 18	S ZnO 15/01	18/01/2016	Verre	/	Spray
ZnO 19	S ZnO 15/01	18/01/2016	Verre	/	Spray
ZnO 20	S ZnO 15/01	25/01/2016	Si (100)	/	Spray
ZnO 21	S ZnO 15/01	25/01/2016	Si/TiO_2-fer/CdS®/CdS®	FF 16-08/CdS 24/CdS 30	Spray
ZnO 22	S ZnO 15/01	25/01/2016	Si/ TiO_2-fer/CdS/CdS®	FF 16-13/CdS 31/CdS 32	Spray
ZnO 23	S ZnO 15/01	25/01/2016	Si/ TiO_2-fer/CdS	FF 16 - 14/CdS 33	Spray
ZnO 24	S ZnO 15/01	25/01/2016	Verre/ITO/ TiO_2/CdS®/CdS®	FF 16-09/CdS 25/CdS 26	Spray
ZnO 25	S ZnO 15/01	25/01/2016	Verre/ITO/ TiO_2/CdS/CdS®	FF 16-10/CdS 27/CdS 28	Spray
ZnO 26	S ZnO 15/01	25/01/2016	Verre/ITI/TiO_2/CdS	FF 16 - 11/CdS 29	Spray

Tableau A3 : Tableau des dépôts de ZnO.

Recuit à 500 °C
Recuit à 400°C

Annexe A4 : Tableau récapitulatif des cellules solaires assemblées

	Nom	Réaliser	Electrolyte	Référence TiO_2	Référence CdS	Référence ZnO	états de CS	Taille de la cellule
Cellule solaire (1)	CS 1	06/01/2016	Liquide/gel	FF 15 - 83	CdS 16	ZnO 09	Au labo ICB	2 cm^2
Cellule solaire (2)	CS 2	07/01/2016	Gel (1)	FF 15 - 92	CdS 18	ZnO 10	Au labo ICB	2 cm^2
Cellule solaire (3)	CS 3	11/01/2016	Gel (1)	FF 15 - 93 (a)	CdS 19	ZnO 11	Au labo ICB	2 cm^2
Cellule solaire (4)	CS 4	15/01/2016	Gel (1)	FF 16 - 03	CdS 21	ZnO 13	Au labo ICB	2.4 cm^2
Cellule solaire (5)	CS 5	19/01/2016	Gel (1)	FF 16 - 05	CdS 23	ZnO 15	Au labo ICB	4.5 cm^2
Cellule solaire (6)	CS 6	19/01/2016	Gel (1)	FF 16 - 04	CdS 20	ZnO 12	Algérie	2 cm^2
Cellule solaire (7)	CS 7	19/01/2016	Gel (1)	FF 16 - 06 (a)	CdS 22	ZnO 14	Au labo ICB	1.5 cm^2
Cellule solaire (8)	CS 8	26/01/2016	Gel (2)	FF 16 - 14	CdS 33	ZnO 23	Algérie	1.8 cm^2
Cellule solaire (9)	CS9	26/01/2016	Gel (3)	FF 16 - 10	CdS 27/28	ZnO 25	Au labo ICB	4.35 cm^2
Cellule solaire (10)	CS10	26/01/2016	Gel (3)	FF 16-09	CdS 25/26	ZnO 24	Algérie	4 cm^2
Cellule solaire (11)	CS11	27/01/2016	Gel (3)	FF 16 - 13	CdS 31/32	ZnO 22	Au labo ICB	1 cm^2
Cellule solaire (12)	CS12	28/01/2016	Gel (3)	FF 16 - 11	CdS 29	ZnO 26	Algérie	3 cm^2
Cellule solaire (13)	CS13	29/01/2016	Gel (3)	FF 16 - 08	CdS 24/30	ZnO 21	Au labo ICB	0.5 cm^2

Tableau A4 : Tableau des cellules solaires assemblées.

.

Cellule solaire à base de substrats ITO/verre

Cellules solaire à base de substrats Si

Résumé :

Au cours des dernières années les oxydes métalliques ; TCO (Transparent conductive oxide) sont devenu d'un grand intérêt. Cela est pour leurs propriétés uniques qui conviennent à de nombreuses exigences des technologies solaires. Tels que les cellules solaires à base de colorant organique. Cette dernière rencontre un problème de séchage du colorant avec le temps. L'objectif de notre travail est de remplacer le colorant organique avec une jonction. Pour monter ces cellules nous avons élaboré des couches minces de TiO_2 par la méthode MOCVD sur deux types de substrats, des couches de CdS par la méthode bain chimique (CBD) et des couches ZnO par la méthode Spray pyrolyse. La jonction CdS/ZnO va jouer le rôle du colorant organique. Nous avons effectué des séries de caractérisation : mesures électriques et optique, DRX, EDX, MEB et I(V) des cellules verre/ITO/TiO_2/CdS/ZnO/électrolyte/ITO/verre.

Les cellules ont montré un rendement qui varie de 0.41% jusqu'à 0.68%, cette variation est due au temps de dépôt des couches de CdS.

Mots-clés : TCO, TiO_2, MOCVD, CdS, CBD, ZnO, jonction

Abstract:

In recent years metal oxides; TCO (Transparent conductive oxide) have become of great interest. This is for their unique properties, which suit many requirements of solar technologies. Such as solar cells based on organic dye.

The latter encounters a problem of dye drying over time. The objective of our work is to replace the organic dye with a junction. To mount these cells, we developed thin layers of TiO_2 using the MOCVD method on two types of substrates, CdS layers using the chemical bath (CBD) method and ZnO layers using the Spray pyrolysis method. The CdS/ZnO junction will play the role of the organic dye.

We carried out characterization series: electrical and optical measurements, XRD, EDX, SEM and I(V) of glass/ITO/TiO_2/CdS/ZnO/electrolyte/ITO/glass cells.

The cells showed a yield that varies from 0.41% to 0.68%, this variation is due to the deposition time of the CdS layers.

Keywords: TCO, TiO_2, MOCVD, CdS, CBD, ZnO, junction.

ملخص

أصبح أكاسيد المعادن في السنوات الأخيرة؛ TCO (أكسيد موصل شفاف) ذات أهمية كبيرة. هذا لخصائصها الفريدة التي تناسب العديد من متطلبات تقنيات الطاقة الشمسية. مثل الخلايا الشمسية العضوية الصبغية.

هذه الأخيرة تواجه مشكلة تجفيف الصبغة بمرور الوقت. الهدف من عملنا هو استبدال الصبغة العضوية بوصلة. لتركيب هذه الخلايا، قمنا بتطوير طبقات رقيقة من ثاني أكسيد التيتانيومTiO_2 باستخدام طريقة MOCVD على نوعين من الركائز، طبقات كبريتيد الكادميوم CdS باستخدام طريقة الحمام الكيميائيCBD، طبقات أكسيد الزنك ZnO باستخدام طريقة الانحلال الحراري بالرش.

سيلعب دور الصبغة العضوية كبريتيد الكادميوم، أكسيد الزنك CdS/ZnO

قمنا بتنفيذ سلسلة التوصيف: القياسات الكهربائية والبصرية، DRX، EDX، SEMو I(V)

الزجاج/ITO/TiO_2/CdS/ZnO/المنحل بالكهرباء/ITO/الزجاج .

أظهرت الخلايا عائدًا يتراوح من 0.41٪ إلى 0.68٪، ويرجع هذا الاختلاف إلى وقت ترسيب طبقات كبريتيد الكادميوم

الكلمات الدالة: TCO، TiO_2, MOCVD, CdS, CBD, ZnO وصلة