

THÈSE

En vue de l'obtention du Diplôme de Doctorat en Sciences

Présenté par : Laid KADRI

Intitulé

Etude, synthèse et optimisation de la couche compacte de TiO_2 pour applications cellules solaires

Faculté: *Physique*

Département: *Technologie des Matériaux*

Spécialité: *Physique*

Option: *Sciences des Matériaux, Application Capteurs pour Environnement et Energie Renouvelable*

Devant le Jury Composé de :

<i>Membres de Jury</i>	<i>Grade</i>	<i>Qualité</i>	<i>Domiciliation</i>
<i>Saad HAMZAOU</i>	<i>Professeur</i>	<i>Président</i>	<i>USTO-MB Oran</i>
<i>Mohammed ADNANE</i>	<i>Professeur</i>	<i>Encadreur</i>	<i>USTO-MB Oran</i>
<i>Khaled SENOUCI</i>	<i>Professeur</i>	<i>Examineur</i>	<i>UMAB-Mostaganem</i>
<i>Djamal MADOURI</i>	<i>Professeur</i>	<i>Examineur</i>	<i>Univ-Oran 1 ABB</i>
<i>Sid Ahmed BELDJILALI</i>	<i>MCA</i>	<i>Examineur</i>	<i>USTO-MB Oran</i>
<i>Houaria RIANE</i>	<i>MCA</i>	<i>Examineur</i>	<i>Univ-Mascara MS</i>

Année Universitaire : 2020/2021

« Louange à Dieu Tout-Puissant de m'avoir éclairé le chemin de la connaissance et m'a donné la force et la patience d'accomplir ce modeste travail. »

Remerciements & Dédicace

Ce travail a été réalisé en collaboration avec deux universités. Tout d'abord, Notre Laboratoire de Microscopie Electronique et Sciences des Matériaux « LMESM » de l'université des Sciences et de la technologie d'Oran « Mohamed BOUDIAF ». Pour cela je tiens à remercier le Professeur **Saad HAMZAoui**, Directeur du laboratoire pour son accueil au sein du Laboratoire, son connaissances et débat scientifiques qui m'ont aidé le long de ce travail, pour la confiance qu'il m'a accordé et l'autonomie dont j'ai disposé pour accomplir ce travail, ainsi que d'avoir d'accepté de présider le jury de soutenance de ma thèse. D'autre part, Je tiens à remercier vivement le Professeur **Liviu LEONTIE**, Directeur du laboratoire «the Atmospheric Physics Section: testing new sensors for monitoring gaseous pollutants, applicable technology, CERNESIM, Faculty of Physics, Alexandru Ioan Cuza University of Iasi (UAIC), Romania», de m'avoir accueilli pour le stage, de son : savoir-faire, temps, effort et accompagnement jusqu'à la finalisation de travail du stage, ainsi que ces connaissances scientifiques qui m'ont aidé à mener à bien mon travail, sans oublier le Professeur **Silviu GURLUI** Directeur du laboratoire «the Atmosphere Optics, Spectroscopy and Lasers Laboratory (LOASL) of the Faculty of Physics of the Alexandru Ioan Cuza University of Iasi (UAIC), Romania» pour les facilités qu'il nous a accordées pour réaliser les expériences au sein de son laboratoire. Par la suite, Je tiens également à remercier le Professeure **Satheesh KRISHNAMURTHY**, Directeur du Laboratoire «Nanoscale Energy and Surface Engineering, Department of Engineering and Innovation at The Open University (OU), Milton Keynes, UK», de m'avoir accueilli pour le stage et de son disponibilité et accompagnement jusqu'au bout du stage.

Je suis profondément reconnaissant envers le Professeur **Mohamed ADNANE**, directeur de mon projet, pour le temps qu'il m'a consacré, pour la documentation qu'il à mi à ma disposition. Sans ses conseils et son enthousiasme scientifique, ces travaux n'auraient pas

pu aboutir. Je le remercie pour l'attention qu'il m'a su apporter dans le cadre de cette thèse. Espérant qu'il trouve ici le fruit de ses encouragements et ses aides, que Dieu le protège.

Je tiens à remercier Monsieur **Khaled SENOUCI** Professeur à l'université UMAB-Mostaganem et Monsieur **Djamel MADOURI** Professeur à l'université-Oran 1 ABB et Monsieur **Sid Ahmed BELDJILALI** Maitre de conférence A à l'université USTO-MB, ainsi que Madame **Houaria RIANE** Maitre conférence A à l'université de Mascara, pour l'intérêt qu'ils ont montré à juger cette thèse.

Je tiens à remercier l'ensemble des membres du : Notre laboratoire LMESM à l'USTO-MB, laboratoires LOA-SL et CERNESIM de l'université UAIC, Iasi, Romania, et laboratoire NESEG de l'université OU, Milton Keynes, Royaume-Uni, avec lesquels nous avons échangé un savoir et un savoir-faire d'une valeur inappréciable.

Enfin à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à ce travail, je leur adresse mes sincères remerciements.

A tous ma famille.

A tous mes amis.

Table des matières

<i>Liste des abréviations et symboles</i>	v
<i>Liste des figures</i>	vii
<i>Liste des tableaux</i>	xii
ملخص	xii
Résumé	xiii
Abstract.....	xiv
Introduction générale.....	1
References Introduction générale.....	4
Chapitre I: Généralité sur les cellules solaires à base de pérovskites	5
I.1. Introduction.....	5
I.2. Énergie solaire.....	5
I.3. Cellules solaires photovoltaïques (PVs).....	6
I.4. Cellules solaires à base de pérovskites (PSCs)	8
I.4.1. Histoire de la PSC	8
I.4.2. Composants de la PSC	13
I.4.2.1. Substrat d'oxyde transparent conducteur (TCO)	14
I.4.2.2. Couche bloquante (BL) d'oxyde métallique	14
I.4.2.3. Couche de transport d'électrons (ETL).....	14
I.4.2.4. Couche de pérovskite (PL).....	16
I.4.2.5. Couche de transport de trous (HTM).....	17
I.4.2.6. contact arrière	18
I.4.3. Architectures de la PSC	19
I.4.3.1. Structure méso-poreuse	19
I.4.3.2. Structure planaire	20
I.4.4. Principe de fonctionnement de PSC	22
I.4.5. Avantages et inconvénients des PSCs.....	24
I.4.5.1. Avantages.....	24
I.4.5.2. Inconvénients	24
I.5. Conclusion	25

Références Chapitre I	26
Chapitre II: Le dioxyde de titane (TiO_2) en vue de leur intégration dans des cellules solaires à base de pérovskites	28
II.1. Introduction	28
II.2. Le dioxyde de titane (TiO_2)	28
II.3. Propriété de TiO_2	31
II.4. Les nano-films de TiO_2	31
II.5. Les nanostructures de TiO_2 amorphes	32
II.6. Applications des nanostructures de TiO_2	33
II.7. La couche bloquante (BL; compacte) de TiO_2 dans les PSCs	34
II.8. Techniques de dépôt de couches compactes de TiO_2	35
II.8.1. Par voie physique	35
II.8.1.1. Pulvérisation cathodique	36
II.8.1.2. Ablation laser (PLD)	37
II.8.2. Par voies chimiques	41
II.8.2.1. Spin-Coating	42
II.8.2.2. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)	43
II.9. Conclusion	45
Références Chapitre II	46
Chapitre III: Méthodes expérimentales et techniques de caractérisation	50
III.1. Introduction	50
III.2. Machine polyvalente pour déposition des couches minces	50
III.2.1. Architecture de la machine polyvalente	52
III.2.2. Mode de fonctionnement de la machine polyvalente	53
III.3. Fabrication de cellules solaires à base de pérovskites (PSCs)	54
III.3.1. Matériaux et Produits chimiques utilisés	54
III.3.2. Processus de fabrication de PSCs	55
III.3.2.1. Gravure du substrat FTO	55
III.3.2.2. Nettoyage du substrat FTO	55
III.3.2.3. Traitement au plasma du substrat FTO	56

III.3.2.4. Dépôt de la couche bloquante de TiO_2 (BL)	57
III.3.2.5. Dépôt de la couche méso-poreuse de TiO_2 (ETL).....	57
III.3.2.6. Traitement au tétrachlorure de titane (TiCl_4)	57
III.3.2.7. Dépôt de la couche de pérovskite de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (PL).....	57
III.3.2.8. Dépôt du matériau de transport de trou de spiro-OMeTAD (HTM)	58
III.3.2.9. contact arrière d'Ag	58
III.4. Dépôt de couches compactes (couche bloquante) de TiO_2 par PLD	58
III.4.1. Préparation des cibles de TiO_2	59
III.4.1.1. Broyage	59
III.4.1.2. Mise en forme	60
III.4.1.3. Frittage	61
III.4.1.4. Polissage	62
III.4.2. Préparation des substrats.....	62
III.4.3. Dépôt des nano-films de TiO_2 par PLD sur substrat en verre.....	62
III.4.3.1. Premier protocole.....	62
III.4.3.2. Deuxième protocole	63
III.4.4. Dépôt optimisé des nano-films de TiO_2 par PLD sur substrat d'ITO	63
III.5. Techniques des caractérisations	64
III.5.1. Diffraction des Rayons X (XRD).....	64
III.5.2. Profil-mètre mécanique	66
III.5.3. Microscopie électronique à balayage (SEM)	67
III.5.4. Spectroscopie UV-visible	69
III.6. Conclusion.....	70
Références Chapitre III.....	71
Chapitre IV: Résultats et discussion.....	72
IV.1. Introduction.....	72
IV.2. Applications de la machine multifonctionnelle.....	72
IV.3. Caractérisation structurale de la PSC réalisée.....	74
IV.3.1. Propriétés structurales de la couche méso-poreuse de TiO_2 (ETL)	74
IV.3.2. Propriétés structurales de la couche de pérovskite (PL)	74
IV.4. Caractérisations des couches compactes de TiO_2 synthétisées par PLD	75

IV.4.1. Propriétés morphologiques	75
IV.4.2. Propriétés structurelles	77
IV.4.3. Propriétés optiques	80
IV.5. Conclusion	84
Références Chapitre IV	86
Conclusions générale et perspectives	89

Liste des abréviations et symboles

as 25-TiO₂ : Nano-film de TiO₂ tel que déposé à partir de cible sans frittage.

as 500-TiO₂ : Nano-film de TiO₂ tel que déposé à partir de cible frittée à 500 °C.

as 1000-TiO₂ : Nano-film de TiO₂ tel que déposé à partir de cible frittée à 1000 °C.

BL : Couche bloquante.

CB : La bande de conduction.

CBD : Dépôt par bain chimique.

Dip-coating : La technique de déposition par trempage.

DSSC : Cellules solaires à colorant.

eau DI : l'eau dé-ionisée.

Eg : Energie de gap.

ETL : Couche de transport d'électrons.

FA: Formamidinium “NH₂CHNH₂”.

FTO : Substrat en verre d'oxyde d'étain dopé Fluor.

HTM : Couche de transport de trous.

ITO : Substrat en verre d'oxyde d'indium-étain.

MA: Methylammonium “CH₃NH₃”.

OPV : Cellules photovoltaïques organiques.

PCE : Rendement de conversion d'énergie solaire.

PL : Couche de pérovskite.

PLD : L'ablation laser.

PSCs : Cellules solaires à base de pérovskites.

ptt 25-TiO₂ : Nano-film de TiO₂ à partir de cible sans frittage, après le traitement thermique.

ptt 500-TiO₂ : Nano-film de TiO₂ à partir de cible frittée à 500 °C, après le traitement thermique.

ptt 1000-TiO₂ : Nano-film de TiO₂ à partir de cible frittée à 1000 °C, après le traitement thermique.

PV : Photovoltaïque.

SEM : Microscopie électronique à balayage.

SILAR : L'adsorption ionique successive des couches et réaction.

Spray : La déposition chimique en phase vapeur.

TCO : Oxyde transparent conducteur.

UV-vis : Spectre ultraviolet-visible.

VB : La bande de valence.

XRD : Diffraction des Rayons X.

λ : La longueur d'onde.

Liste des figures

INTRODUCTION GENERALE

Figure 0.1 : Demande mondiale d'énergie projetée.....	1
Figure 0.2 : Rendement des cellules solaires à base de pérovskites et chronologie associée....	2
Figure 0.3 : Structure plane de la cellule solaire à base de pérovskite.....	2

CHAPITRE I : GENERALITE SUR LES CELLULES SOLAIRES A BASE DE PEROVSKITE

Figure I.1 : Cartes de l'irradiation horizontale mondiale.....	6
Figure I.2 : Frise chronologique du développement des technologies solaires photovoltaïques	6
Figure I.3 : Évolution des cellules solaires photovoltaïques.	7
Figure I.4 : Images de dispositifs photovoltaïques: (a) cellules solaires à base de silicium, (b) cellules solaires en couches minces, (c) cellules solaires à colorant (DSSC).....	7
Figure I.5 : Module solaire à base de pérovskite d'une taille de $6 \times 6 \text{ cm}^2$	8
Figure I.6 : structure pérovskite (a) réseau en 3D, (b) Cellule unitaire MABX_3	9
Figure I.7 : Progression de PCE dans les PSCs rigide (PSC) et flexible (F-PSC) pour la cellule unitaire et le module.	9
Figure I.8 : Efficacité certifiée des modules champions en fonction des technologies photovoltaïques... ..	10
Figure I.9: Progrès de PCE des PSCs (de 2009 à 2014) montrant les structures des PSCs utilisées pour atteindre les PCEs déclarées.....	12
Figure I.10 : Nombre de publications dans le domaine PSC de 2009 à 2017 sur la base de données de science directe.....	13
Figure I.11 : Structure d'une PSC conventionnelle.....	13
Figure I. 12 : Matériaux pour ETL dans les PSCs montrant les niveaux minimum de la bande conduction / LUMO.....	15
Figure I.13: Différentes méthodes de préparation des films de pérovskites.....	17

Figure I.14: Diagrammes de niveau d'énergie des HTMs et PLs utilisés dans les PSCs, y compris son rendement les plus élevées...	18
Figure I.15 : Stabilité des matériaux de pérovskites avec différents HTMs.....	18
Figure I.16 : Diagramme schématique de la structure méso-poreuse de la PSC conventionnelle (n-i-p)...	19
Figure I.17 : Structures méso-poreuses de PSC, à gauche avec HTM et à droite sans HTM...	20
Figure I.18: Structures planaires de PSC, à gauche PSC conventionnelle, au milieu PSC conventionnelle sans BL et ETL et à droite PSC inversé.....	20
Figure I.19: Diagramme schématique de la structure planaire de la PSC conventionnelle (n-i-p).....	21
Figure I.20: Diagramme schématique de la structure planaire de la PSC inversée (p-i-n)...	22
Figure I.21: Mécanisme opérationnel d'une PSC typique.....	22
Figure I.22: Processus de transfert de charge / recombinaison dans les PSCs...	23
Figure I.23: Processus de transport de charge dans les PSCs (a) structure méso-poreuse (b) structure planaire...	24
 CHAPITRE II: LE DIOXYDE DE TITANE (TiO ₂) EN VUE DE LEUR INTEGRATION DANS DES CELLULES SOLAIRES A BASE DE PEROVSKITE	
Figure II.1 : Structures cristallographiques de TiO ₂ : Rutile (gauche), anatase (milieu) et brookite (droite).....	29
Figure II.2 : Schémas représentant le transport des électrons et le transfert du rayonnement lumineux au sein de différentes morphologies de couches.....	30
Figure II.3 : Différentes formes nanostructurales de TiO ₂	32
Figure II.4 : (a)–(c) Représentations des allotropies TiO ₂ : anatase, rutile et brookite. (d) Représentation du TiO ₂ amorphe.....	33
Figure II.5 : Différentes applications de TiO ₂	34
Figure II.6 : Représentation schématique de la cellule solaire à base de pérovskite (PSC). nc-TiO ₂ = Nanoparticule de TiO ₂ , CL= couche compacte (bloquante).....	35
Figure II.7: Procédés de dépôt des couches minces par voie physique...	36

Figure II.8: Principe fonctionnement de la pulvérisation cathodique.....	37
Figure II.9: Représentation schématique de la configuration PLD... ..	38
Figure II.10 : Processus impliqués dans la nucléation de film mince par PLD.....	39
Figure II.11 : Procédés de dépôt des couches minces par voie chimique... ..	42
Figure II.12 : Schéma du procédé de Spin Coating... ..	43

CHAPITRE III: METHODES EXPERIMENTALES ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION

Figure III.1 : Machine multifonctionnelle pour la déposition des couches minces.....	51
Figure III.2 : La chambre de dépôt de la machine multifonctionnelle... ..	52
Figure III.3 : Schéma de la machine multifonctionnelle automatisée.	53
Figure III.4 : Les matériaux et les produits chimiques utilisés durant le processus de dépôt des PSCs.	54
Figure III.5: Gravure du substrat en verre revêtu d'oxyde d'étain dopé au fluor (FTO).....	55
Figure III.6 : Nettoyage du FTO dans un bain à ultrason... ..	56
Figure III.7: Configuration du traitement au plasma du substrat FTO.....	56
Figure III.8 : Le substrat FTO/ la couche bloquante de TiO_2 / la couche méso-poreuse de TiO_2	57
Figure III.9 : Le substrat FTO/ la couche bloquante de TiO_2 / la couche méso-poreuse de TiO_2 / la couche de pérovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$	58
Figure III.10 : Système de dépôt par laser pulsé (PLD).... ..	59
Figure III.11 : Broyage de la poudre de TiO_2 dans un mortier agate.	60
Figure III.12 : Presse hydraulique utilisé pour la mise en forme des cibles de TiO_2	60
Figure III.13 : Les cibles de TiO_2 après la mise en forme... ..	61
Figure III.14 : Four pour traitements thermiques sous air, modèle Apriltherm 5L.....	61
Figure III.15 : Schéma d'évolution de la température de frittage de cibles à 500 °C (noire) et 1000 °C (rouge).....	62
Figure III.16 : Nano-film de TiO_2 tel que déposé.....	64
Figure III.17 : Le principe de Bragg avec le déphasage qui apparaît... ..	65

Figure III.18 : Diffractomètre des rayons X (XRD) Shimadzu LabX XRD-6000.....	66
Figure III.19 : Profil-mètre à stylet Dektak XT.....	66
Figure III.20 : Schématisation du principe de fonctionnement d'un profil-mètre... ..	67
Figure III.21 : Schéma du microscope électronique à balayage.....	68
Figure III.22 : Microscopie électronique à balayage (SEM JSM 6390/JEOL).....	68
Figure III.23 : Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau	69
Figure III.24 : Configuration de la mesure du transmission par Spectromètre UV-vis Avantes (AvaSpec 2048).....	70

CHAPITRE IV: RESULTATS ET DISCUSSION

Figure IV.1 : Dépôt de la couche SnS_x par SILAR utilisant la machine multifonctionnelle..	73
Figure IV.2 : Observation MEB de la couche SnS_x déposée par SILAR utilisant la machine multifonctionnelle.....	73
Figure IV.3 : Observation MEB de nano-fils de SnS_x déposée par SILAR utilisant la machine multifonctionnelle.....	73
Figure IV.4 : Diagramme de diffraction des rayons X pour la couche méso-poreuse de TiO_2 (ETL)/la couche bloquante de TiO_2 (BL)/FTO synthétisé par spin-coating.. ..	74
Figure IV.5: Diagramme de diffraction des rayons X pour la couche de pérovskite (PL)/ la couche (ETL)/la couche bloquante de TiO_2 (BL)/FTO synthétisé par spin-coating.....	75
Figure IV.6 : Influence de la température de frittage de la cible sur l'épaisseur de la couche mince.....	76
Figure IV.7: Images SEM de couches minces de TiO_2 synthétisées sur ITO par PLD, à partir de cibles frittées à différentes températures: (a) as 25- TiO_2 , (b) as 500- TiO_2 , (c) as 1000- TiO_2 , (d) ptt 25- TiO_2 , (e) ptt 500- TiO_2 and (f) ptt 1000- TiO_2	77
Figure IV.8 : Diagrammes XRD : (a) cible non frittée et frittée à 1000 °C, et films minces de TiO_2 déposés par PLD sur ITO ; (b) avant et (c) après le traitement thermique à 150 °C pendant 30 minutes.....	79
Figure IV.9 : (a), (b) spectres de transmission UV-vis des nano-films de TiO_2 et du substrat en verre ITO, (c) et (d) détermination l'énergie de bande d'interdite (tracé de Tauc) des nano-films de TiO_2 déposés par PLD à partir de cibles frittées à différentes températures : (a), (c) tels que déposés et (b), (d) après le traitement thermique (150 °C pendant 30 min)....	83

Liste des tableaux

CHAPITRE I : GENERALITE SUR LES CELLULES SOLAIRES A BASE DE PEROVSKITE

Tableau I.1. Efficacité certifiée des modules champions en fonction de la technologie PV.... 11

CHAPITRE II: LE DIOXYDE DE TITANE (TiO₂) EN VUE DE LEUR INTEGRATION DANS DES CELLULES SOLAIRES A BASE DE PEROVSKITE

Tableau II.1. Bilan bibliographique sur la transition anatase – rutile... 29

Tableau II.2. Propriétés de Rutile, Anatase et Brookite... 30

Tableau II.3. Caractéristiques de performance des lasers Excimer et Nd : YAG..... 38

Tableau II.4. Classification des procédés CVD d’après Crisbasan et al... 44

CHAPITRE III: METHODES EXPERIMENTALES ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION

Tableau III.1. Paramètres de déposition utilisés pour la préparation du nano-films de TiO₂ sur substrat en verre par PLD, selon le premier protocole 62

Tableau III.2. Paramètres de déposition utilisés pour la préparation du nano-films de TiO₂ sur substrat en verre par PLD, selon le deuxième protocole... 63

Tableau III.3. Paramètres de déposition utilisés pour la préparation du nano-films de TiO₂ sur substrat en verre d’ITO par PLD..... 63

Tableau III.4. Classification des différents évènements intervenant dans le SEM.. 68

CHAPITRE IV: RESULTATS ET DISCUSSION

Tableau IV.1. Les bandes interdites estimées (E_g) des nano-films de TiO₂ déposés à partir de cibles non frittées et frittées à différentes températures, avant et après le traitement thermique.. 81

ملخص

يتعلق عمل هذه الأطروحة بدراسة ، تركيب وتحسين الطبقة المدمجة لثاني أكسيد التيتانيوم (TiO_2) لتطبيقها في الخلايا الشمسية. في هذا النطاق، تم التركيز على ثلاثة خطوط عريضة للبحث.

الأول يعتمد على تصنيع آلة متعددة الوظائف لتصنيع الأغشية الرقيقة بتقنيات كيميائية (تقنية البخاخ Spray، الطلاء بالغمس Dip-coating ، الحمام الكيميائي CBD وتتابع الامتزاز والتفاعل للطبقات الايونية SILAR) ، المكونة ل : الخلايا الشمسية ، أجهزة الاستشعار ، الإلكترونيات الدقيقة ، الأنظمة الكهرو ميكانيكية الدقيقة (MEMS). يوفر الاختراع إعدادًا نظيفًا ومرنًا وتلقائيًا مع استهلاك معتدل للطاقة.

يتعلق الفصل الثاني بتركيب اولي للخلايا الشمسية القائمة على البيرو فسكيت (PSCs). أظهرت التحليلات الهيكلية لانعكاس الأشعة السينية (XRD) للأغشية المودعة تكوين طبقة TiO_2 لنقل الإلكترونات ، مع طبقة بيرو فسكيت متأثرة بمذيب DMF غير المبحر.

يركز المحور الثالث على تحسين الطبقة المدمجة ل TiO_2 ، لتطبيقها في الخلايا الشمسية القائمة على البيرو فسكيت. تناولنا تأثير درجة حرارة التلبيد للقرص المستهدف لثاني أكسيد التيتانيوم على الخصائص المورفولوجية والبصرية للأغشية الرقيقة لثاني أكسيد التيتانيوم غير المتبلور المُصنَّعة عن طريق الليزر النبضي (PLD) على الركيزة الزجاجية لأكسيد القصدير الإنديوم (ITO) و المعالجة حراريا في الهواء عند درجة حرارة منخفضة (150 درجة مئوية). تم استخدام ثلاثة أنواع من الاقراص المستهدفة ، غير ملبد (مضغوطة في درجة حرارة الغرفة) ، ملبد عند 500 درجة مئوية وعند 1000 درجة مئوية. تم فحص الشكل السطحي للعينات عن طريق المسح المجهر الإلكتروني (SEM) ، واستخدم البروفيل متر لقياسات السماكة. تم فحص الخصائص التركيبية للأغشية بواسطة انعكاس الأشعة السينية، بينما تمت دراسة الخواص البصرية بواسطة التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية (UV-vis). تحتوي أغشية TiO_2 الرقيقة التي تم الحصول عليها على بنية غير متبلورة، كما هو موضح في تحليل XRD. أظهر البروفيل متر أن العينات من الاقراص المستهدفة الملبد لها سماكة موثوقة أكثر من العينات الناتجة عن الاقراص المستهدفة غير الملبد. كشفت دراسات SEM عن التجانس الهيكلي الكافي للأغشية النانوية ل TiO_2 من الاقراص المستهدفة الملبد مع وجود تكتلات في حالة الفيلم من القرص المستهدف غير الملبد. أظهرت أطياف النفاذية UV-vis شفافية عالية في النطاق المرئي للأغشية مع تناسب طردي مع درجة حرارة التلبيد للأقراص المستهدفة. كانت فجوات النطاق البصري (Eg) للأغشية النانوية المودعة باستخدام أهداف ملبد عند 500 درجة مئوية و 1000 درجة مئوية أقرب إلى تلك الخاصة بمراحل الاناتاز (anatase) و الروتيل (rutile) ل TiO_2 على التوالي ، مما يوفر نهجًا واعدًا لتحديات الهياكل النانوية القائمة على TiO_2 غير المتبلور، لدمجها في الخلايا الشمسية القائمة على البيرو فسكيت.

الكلمات المفتاحية: آلة متعددة الوظائف، الخلايا الشمسية القائمة على البيرو فسكيت (PSCs) ، الليزر النبضي (PLD) ، الطبقة المدمجة ، ثاني أكسيد التيتانيوم (TiO_2) ، الخلايا الشمسية ، التلبيد ، الاقراص المستهدفة ، الأغشية النانوية ، بنية غير متبلورة.

Résumé

Le travail de cette thèse concerne l'étude, synthèse et l'optimisation de la couche compacte de TiO_2 pour applications cellules solaires. Dans cette optique, trois axes de recherche ont été envisagés. Le premier repose sur la mise en œuvre d'une machine multifonctionnelle pour la fabrication des couches minces par les techniques chimiques (Spray, Dip-coating, CBD et SILAR), appliquées aux : cellules solaires, capteurs, microélectronique, systèmes micro-électromécanique (MEMS). L'invention fournit un banc d'essai automatique, propre et flexible avec consommation énergétique modérée. La deuxième concerne la fabrication préliminaire des cellules solaires à base de pérovskites (PSCs). Les analyses structurales par XRD des films déposées ont été montrées la formation de la couche de transport d'électrons de TiO_2 (ETL), avec la couche de pérovskite (PL) sous l'influence du solvant DMF non évaporé. La troisième focalise sur l'optimisation de la couche compacte de TiO_2 en vue de leur application dans des cellules solaires à base de pérovskites (PSCs). Nous avons étudié l'effet de la température de frittage de la cible de dioxyde de titane (TiO_2) sur les propriétés morphologiques et optiques des couches minces de dioxyde de titane amorphe, synthétisés par dépôt laser pulsé (PLD) sur un substrat de verre d'oxyde d'indium et d'étain (ITO), suivi par le traitement thermique sous air à basse température (150 °C). Trois types de cibles ont été utilisés, non frittée (pressées à température ambiante), frittées à 500 °C et frittées à 1000 °C. La morphologie des échantillons a été étudiée par microscopie électronique à balayage (SEM), et le profil-mètre a été utilisée pour les mesures d'épaisseur. Les propriétés structurales des films ont été examinées par diffraction des rayons X (XRD), tandis que leurs propriétés optiques ont été étudiées par spectroscopie UV-vis. Les films minces de TiO_2 obtenus ont une structure amorphe, comme le montre l'analyse XRD. Le profil-mètre a montré que les échantillons des cibles frittées ont des épaisseurs plus fiables que l'échantillon de la cible non fritté. Les études SEM ont révélé une homogénéité des films nanométriques de TiO_2 des cibles frittées et des agglomérats dans le cas du film de la cible non frittée. Le spectre de transmission UV-vis des nano-films a montré une transparence élevée dans le domaine du visible, proportionnelle à la température de frittage de la cible. Les énergies de gap optiques des nano-films déposés à l'aide des cibles frittées à 500 °C et 1000 °C sont plus proches de celles des phases anatase et rutile de TiO_2 , respectivement, ce qui offre une approche prometteuse pour relever les défis des nanostructures à base de TiO_2 amorphes, en vue de leur intégration dans des cellules solaires à base de pérovskites (PSC).

Mots clés: machine multifonctionnelle, PSCs, PLD, couche compacte, TiO_2 , cellules solaires, frittage, cible, nano-film, amorphe.

Abstract

The work of this thesis concerns the study, synthesis and optimization of the TiO₂ compact layer for solar cells applications. In this scope, three outlines of research have been focused.

The first is based on the implementation of multifunctional machine for the fabrication of thin films by chemical techniques (Spray, Dip-coating, CBD and SILAR), applied to: solar cells, sensor, microelectronics, microelectro-mechanical systems (MEMS). The invention provides a clean, flexible and automatic set-up with moderate energy consumption.

The second concerns the preliminary growth of perovskite-based solar cells (PSCs). The XRD structural analyses of the deposited films have shown the formation of the TiO₂ electron transport layer (ETL), with the perovskite layer (PL) influenced by non-evaporated DMF solvent.

The third focuses on the TiO₂ compact layer optimization, to apply in PSCs. we report on the effect of titanium dioxide (TiO₂) target sintering temperature on the morphological and optical properties of amorphous titanium dioxide thin films synthesized by pulsed laser deposition (PLD) on indium tin oxide (ITO) glass substrate and subsequently heat-treated in air at low temperature (150 °C). Three types of targets were used, unsintered (pressed at room temperature), sintered at 500 °C and sintered at 1000 °C. The surface morphology of the samples was investigated by scanning electron microscopy (SEM), and profilometry was used for thickness measurements. The structural properties of the films were examined by X-ray diffraction (XRD), while their optical properties were studied by UV-vis spectroscopy. The obtained TiO₂ thin films have an amorphous structure, as shown by XRD analysis. Profilometer showed that sintered target samples have more reliable thicknesses than unsintered ones. The SEM studies revealed the sufficient structural homogeneity of sintered target nanosized TiO₂ films and agglomerates in the case of unsintered target film. The UV-vis transmittance spectra showed high transparency in the visible range of PLD films, proportional to the target sintering temperature. The optical band gaps of the nanofilms deposited using the 500 °C and 1000 °C sintered targets are closer to those of anatase and rutile TiO₂ phases, respectively, which provides a promising approach to the challenges of amorphous TiO₂-based nanostructures, for integration into perovskite-based solar cells (PSC).

Keywords: multifunctional machine, PSCs, PLD, compact layer, TiO₂, solar cells, sintering, target, nanofilm, amorphous.

INTRODUCTION

GENERALE

Introduction générale

Les experts en énergie prédisent que le monde aurait besoin de 30 Téra Watts de ressources énergétiques d'ici 2050 pour maintenir la croissance économique (Figure 0.1). En outre, de nombreux scientifiques pensent que le soleil est le seul candidat à pouvoir offrir une solution entièrement développée pour la crise énergétique. Par conséquent, les cellules solaires peuvent être considérées comme une ressource d'énergie renouvelable courante une fois que leur coût de fabrication est réduit à un niveau abordable comparable à d'autres ressources énergétiques disponibles [1].

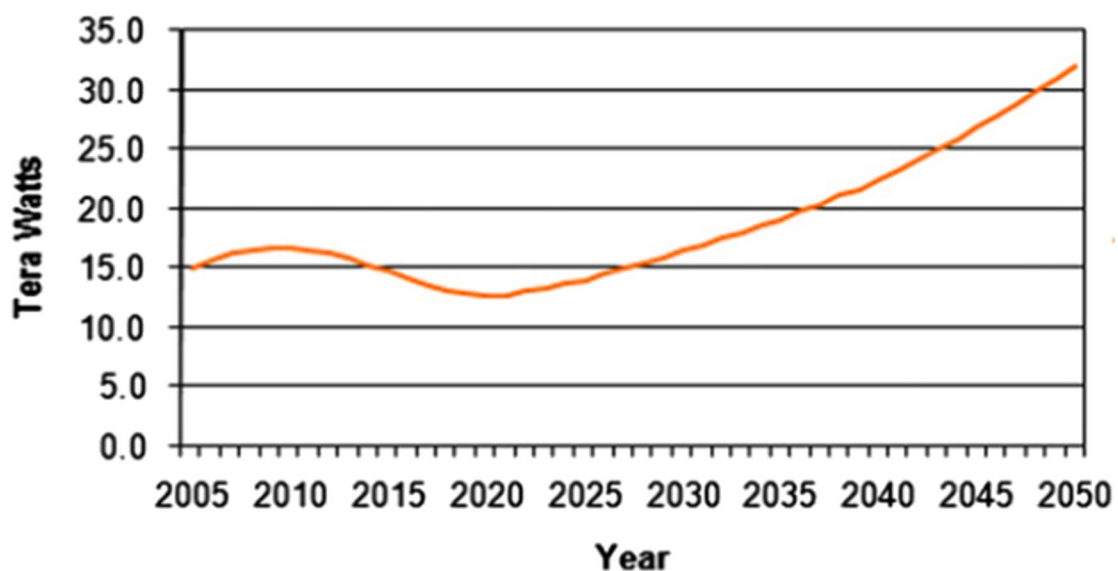


Figure 0.1. Demande mondiale d'énergie projetée[1].

Par ailleurs, les progrès récents dans les cellules solaires hybrides (organique-inorganique) à base de pérovskites “PSCs” (Figure 0.2), ont conduit à l'avènement d'une nouvelle technologie photovoltaïque (PV) à faible coût et un rendement élevé qui pourrait être un concurrent viable des cellules solaires à base de silicium, qui ont dominé le photovoltaïque[2]. La structure de la PSC comprend généralement l'ordre suivante: substrat d'oxyde transparent conducteur (TCO), la couche compacte bloquante d'oxyde métallique (BL), la couche de transport d'électrons (ETL), la couche de pérovskite (PL), la couche de transport de trous (HTM) et le contact arrière [3].

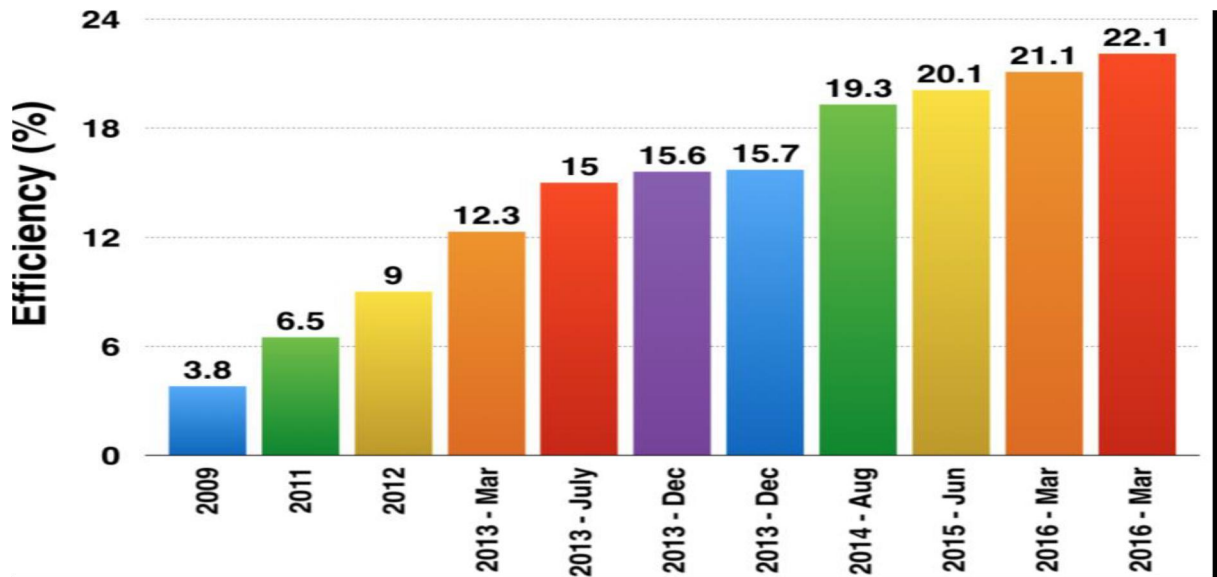


Figure 0.2. Rendement des cellules solaires à base de pérovskites et chronologie associée[2].

Afin d'éviter le contact direct entre le TCO et la HTM et bloquer le passage des trous vers le TCO, une couche bloquante d'oxyde métallique dense (BL), qui recouvre entièrement la surface du TCO [4]. Cependant, des couches compactes de dioxyde de titane (TiO_2) amorphe représentant BL (Figure 0.3), similaire aux couches minces cristallines de TiO_2 synthétisées par des méthodes à température plus élevée peuvent ouvrir la voie vers des PSCs plus efficaces, flexibles et stables [5]. De plus, la résistance élevée des films de TiO_2 nécessite le besoin de films ultra-minces pour réduire la résistance en série dans les dispositifs PV, la synthèse de films de TiO_2 amorphe ultrafins uniforme reste un défi grâce aux méthodes de dépôt conventionnelles [6].

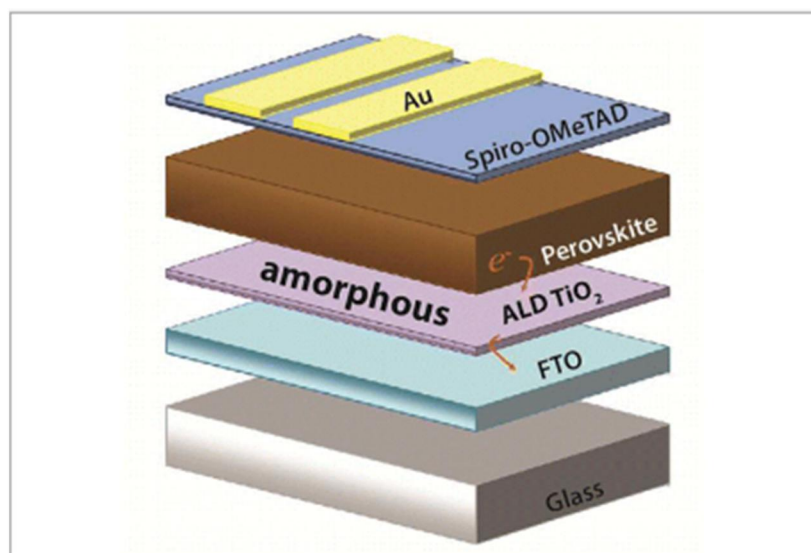


Figure 0.3. Structure plane de la cellule solaire à base de pérovskite[5].

Dans le présent travail, la mise en œuvre d'une machine multifonctionnelle pour la fabrication des couches minces par les techniques chimiques suivantes: Spray, Dip-coating, dépôt par bain chimique (Chemical Bath Deposition ou CBD) et adsorption ionique successive des couches et réaction (Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction ou SILAR), afin d'assurer : l'optimisation par le contrôle des paramètres expérimentaux de dépôt avec précision, la reproductibilité des couches minces, et l'opportunité de déposer multicouches par différentes techniques avec flexibilité et consommation énergétique minimale, notamment la tendance vers l'échelle industrielle à coût concurrent. D'autre part, un essai préliminaire pour fabriquer des cellules solaires à base de pérovskites (PSCs), afin d'entamer l'optimisation de ces cellules. Pour cela, des couches ultra-minces de TiO_2 amorphe comparable aux couches minces cristallines de TiO_2 ont été déposées par l'ablation laser (PLD) à partir des cibles frittées à différentes température, pour les applications cellules solaires à base de pérovskites. Par conséquent, l'optimisation des nanostructures de TiO_2 déposées par la technique PLD donne des propriétés optiques et morphologiques différentes et très intéressantes.

Le présent manuscrit est articulé comme suit :

- Le premier chapitre propose, tout d'abord, une généralité sur les cellules solaires à base de pérovskites. Cette étude préliminaire est primordiale pour permettre de savoir plus de détails sur les PSCs.
- Le deuxième chapitre concerne une étude théorique sur les nano-films de dioxyde de titane (TiO_2) en vue de leur intégration dans des cellules solaires à base de pérovskites (PSCs), comme une couche bloquante. Aussi, les différentes techniques de dépôt de ces couches, y compris les techniques utilisées dans notre travail.
- L'accent est porté sur les démarches expérimentales, pour la fabrication de la machine multifonctionnelle de dépôt des couches minces, l'essai de synthèse des PSCs et l'élaboration des nano-films de TiO_2 amorphe par l'ablation laser (PLD). De plus, les techniques de caractérisations utilisées dans notre travail. C'est ce que nous allons montrer dans le troisième chapitre.
- Le quatrième chapitre présente les résultats obtenus, ainsi que leurs interprétations.
- Nous terminons ce manuscrit par une conclusion générale et perspective.

References Introduction générale

- [1] N. Asim, K. Sopian, S. Ahmadi, K. Saeedfar, M.A. Alghoul, O. Saadatian, S.H. Zaidi, A review on the role of materials science in solar cells, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 16 (2012) 5834–5847. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.06.004>.
- [2] N.K. Elumalai, M.A. Mahmud, D. Wang, A. Uddin, Perovskite solar cells: Progress and advancements, *Energies*. 9 (2016). <https://doi.org/10.3390/en9110861>.
- [3] Jie Zhang, Roles of the n-type oxide layer in hybrid perovskite solar cells, Doctoral thesis. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, (2016).
- [4] X. Wang, Y. Fang, L. He, Q. Wang, T. Wu, Influence of compact TiO₂ layer on the photovoltaic characteristics of the organometal halide perovskite-based solar cells, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 27 (2014) 569–576. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2014.07.039>.
- [5] I.S. Kim, R.T. Haasch, D.H. Cao, O.K. Farha, J.T. Hupp, M.G. Kanatzidis, A.B.F. Martinson, Amorphous TiO₂ Compact Layers via ALD for Planar Halide Perovskite Photovoltaics, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 8 (2016) 24310–24314. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b07658>.
- [6] I.S. Kim, R. Haasch, D. Cao, O.K. Farha, J.T. Hupp, M. Kanatzidis, A.B.F. Martinson, Low Temperature Atomic Layer Deposited TiO₂ Compact Layers for Planar Perovskite Solar Cells, *ECS Trans.* 75 (2016) 111–116. <https://doi.org/10.1149/07506.0111ecst>.

CHAPITRE I :
GENERALITE SUR
LES CELLULES
SOLAIRES A BASE
DE PEROVSKITE

Chapitre I: Généralité sur les cellules solaires à base de pérovskites

I.1. Introduction

Les cellules solaires à base de pérovskites (PSCs) sont récemment apparues comme l'une des solutions possibles dans l'industrie photovoltaïque (PV) pour disposer de cellules solaires à prix réduit et un rendement élevé [1]. Dans ce chapitre, nous décrirons un aperçu sur les PSCs permettant de comprendre les composants, différentes architectures, le principe de fonctionnement, les avantages et les inconvénients de ces cellules émergentes.

I.2. Énergie solaire

L'énergie est l'un des besoins les plus importants de notre vie moderne. La source traditionnelle d'énergie, provenant des combustibles fossiles, a été identifiée comme la principale cause des dommages environnementaux causés par le réchauffement climatique. De plus, les énergies fossiles ne sont pas une source d'énergie renouvelable et s'épuisent rapidement [2]. Il est donc important d'opter pour des sources d'énergies vertes, renouvelables et durables pour la demande énergétique mondiale.

L'énergie solaire, parmi d'autres sources d'énergie renouvelables telles que l'éolien, l'énergie hydraulique et la géothermale, est une source d'énergie prometteuse pour gérer les problèmes énergétiques à long terme. Elle atteint la terre sous diverses formes comme la chaleur et la lumière. En effet, l'énergie solaire pourrait être la meilleure source alternative pour plusieurs raisons, parmi eux : la plus abondante dans la nature, inépuisable et sa croissance rapide au cours des dernières années. La distribution du rayonnement solaire et son intensité sont deux facteurs importants qui déterminent l'efficacité de l'industrie solaire PV. Ces deux paramètres sont très variables selon les pays comme indiqué dans la figure I.1. Dans de nombreux pays, en particulier les pays émergents, le rayonnement solaire est intrinsèque, ce qui en fait une utilité bénéfique [2–4]. Le spectre standard se compose de 45.6% de lumière infrarouge, 48% de lumière visible et de 6.4% de lumière ultraviolette. Or, la majorité de sa portion est perdue par diffusion, réflexion et absorption par les nuages. Toutefois, des études ont révélé que la demande énergétique mondiale peut être assurée en utilisant l'énergie solaire de manière satisfaisante [3,5].

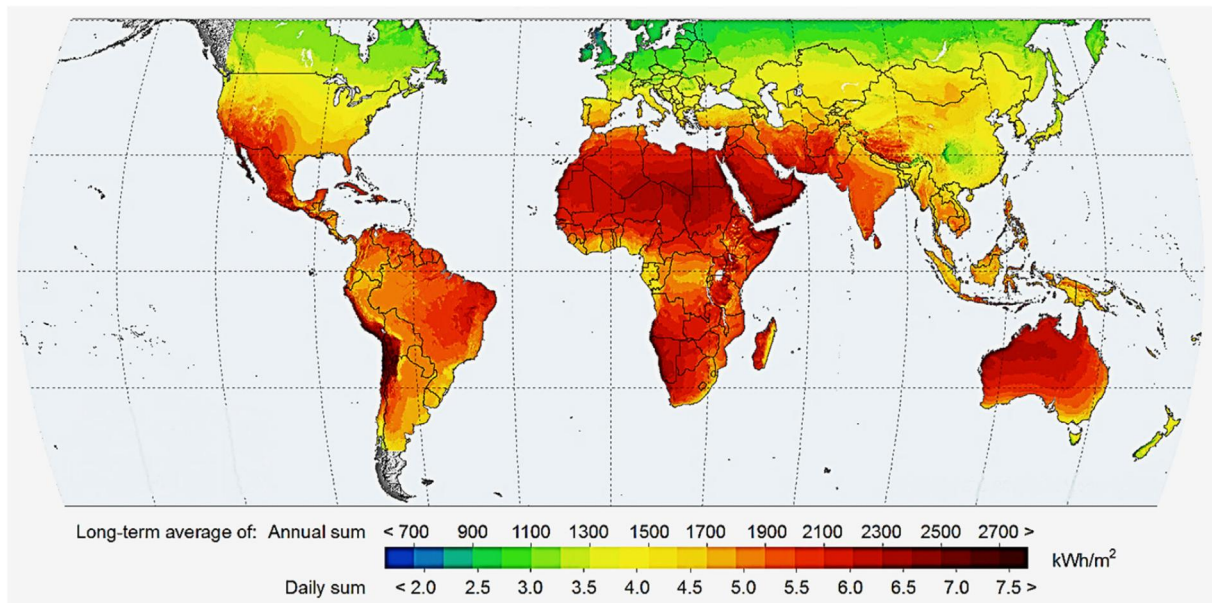


Figure I.1. Cartes de l'irradiation horizontale mondiale [3].

I.3. Cellules solaires photovoltaïques (PVs)

La génération d'électricité par des systèmes photovoltaïques repose sur l'effet photoélectrique découvert en 1839 par Antoine Becquerel. Depuis les années 1950, l'énergie solaire est de plus en plus exploitée grâce à de nombreuses solutions techniques qui rendent cette énergie renouvelable accessible au grand public. D'après la figure I.2, les technologies solaires photovoltaïques ont beaucoup évolué avec le temps pour améliorer les performances des dispositifs photovoltaïques [6].

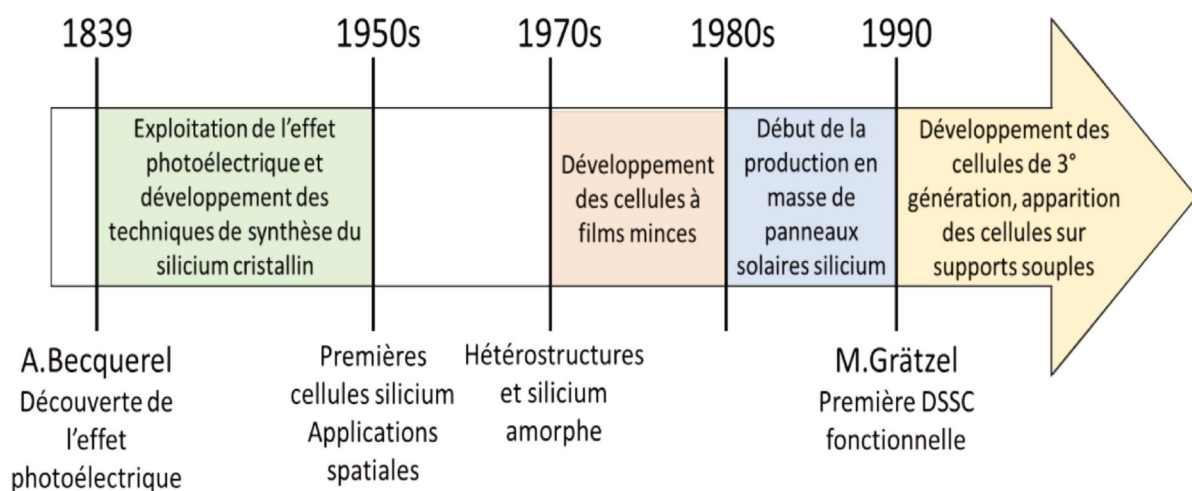


Figure I.2. Frise chronologique du développement des technologies solaires photovoltaïques [6].

Le photovoltaïque est la technologie la plus importante pour rendre l'énergie solaire utilisable. Les cellules solaires PV récoltent la lumière provenant du soleil et convertissent en énergie électrique. Il y a quatre phases d'évolution technologique PV connues aujourd'hui (figure I.3). La première génération de cellules solaires est fabriquée à base de silicium cristallin (figure I.4, a) qui domine le marché PV. Cette technologie a des limites en raison du coût élevé de la matière première qui nécessite une grande pureté. La deuxième génération de technologie PV utilise des composés inorganiques en couches minces (figure I.4, b), son développement sur le marché commercial est limité par les éléments rares (indium...) ou toxiques (cadmium...) utilisées. Les technologies PVs de troisième génération sont des cellules solaires en couches minces pouvant être traitées en solution, conçues pour générer une efficacité de conversion d'énergie (PCE) élevée à faible coût, notamment les cellules PVs organiques (OPV), les cellules solaires à colorant (DSSC) (figure I.4, c). Les cellules solaires à base de pérovskites (PSCs) sont récemment apparues comme la quatrième génération de technologie PV qui a dépassé les attentes en termes de PCE élevée en très peu de temps [1,2].

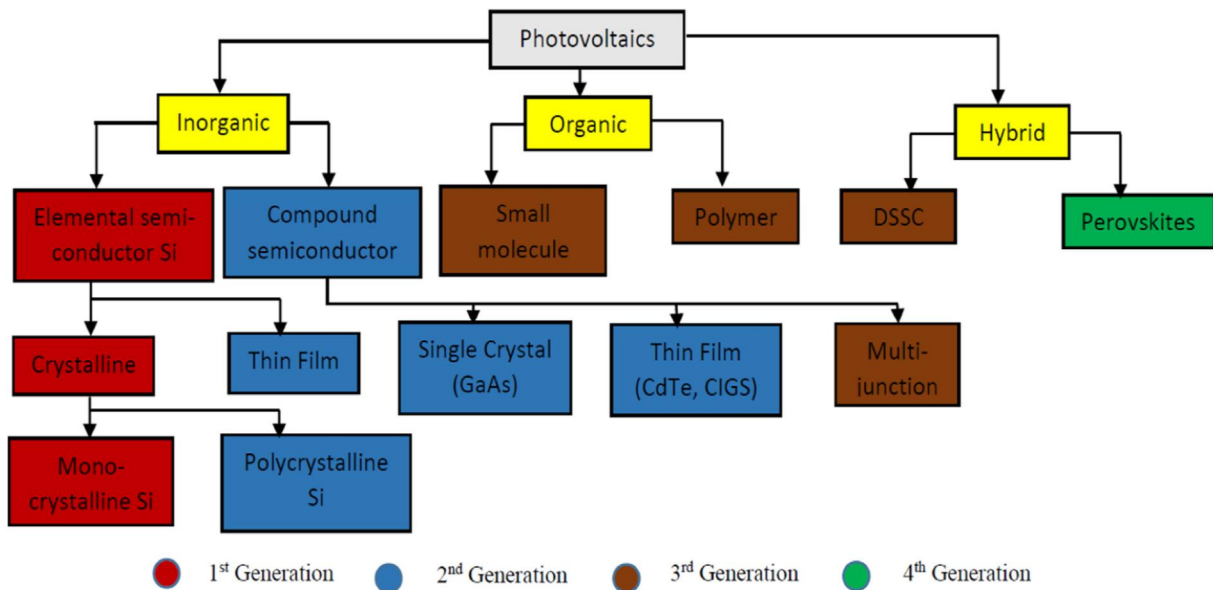


Figure I.3. Évolution des cellules solaires photovoltaïques [1].

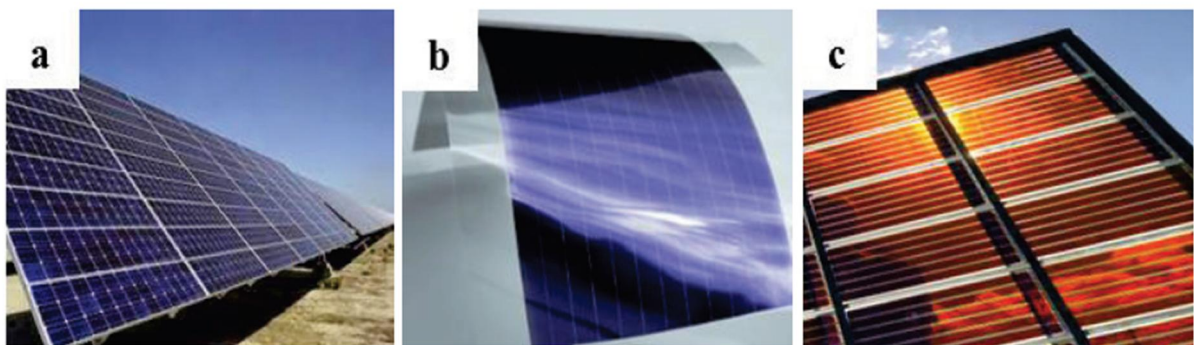


Figure I.4. Images de dispositifs photovoltaïques: (a) cellules solaires à base de silicium, (b) cellules solaires en couches minces, (c) cellules solaires à colorant (DSSC) [2].

I.4. Cellules solaires à base de pérovskites (PSCs)

I.4.1. Histoire de la PSC

Les cellules solaires à base de pérovskites (PSCs) sont couramment utilisées pour indiquer une grande variété de dispositifs PVs utilisant des pérovskites halogénures comme absorbeur de la lumière, pris en sandwich entre les contacts sélectifs d'électrons et de trous [7].

Les PSCs connaissent aujourd'hui un développement rapide et semblent être une technologie d'avenir pour la production d'électricité, qui pourrait être un concurrent viable aux cellules solaires à base de silicium, car elles combinent à la fois un faible coût et un rendement élevé [1,2,6,8]. Où, les PSCs ont atteint 25.5% de PCE certifiée en 2020. Un remarquable PCE de PSC a exhorté les technologies évolutives à se développer pour la fabrication de modules solaires à base de pérovskites (figure I.5) [9].

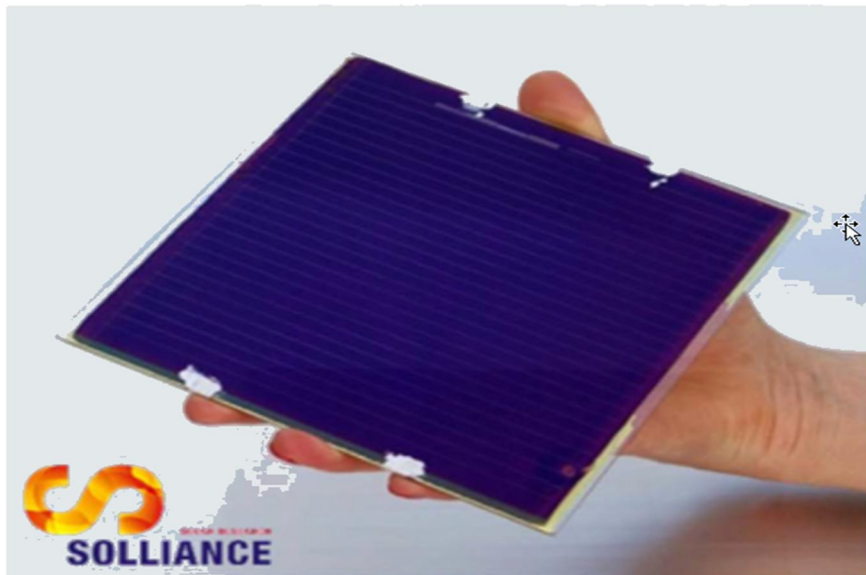


Figure I.5. Module solaire à base de pérovskite d'une taille de $6 \times 6 \text{ cm}^2$ [9].

Le terme «pérovskite» a été attribué à la structure cristalline du titanate de calcium (CaTiO_3), découverte par le minéralogiste allemand Gustav Rose en 1839 et nommée en l'honneur du minéralogiste russe Lev Perovski. Les pérovskites à base d'halogénures hybrides organiques-inorganiques sont un groupe de matériaux de formule générale ABX_3 (figure I.6), où A est un cation organique (CH_3NH_3^+ “Methylammonium (MA^+)”, $\text{NH}_2\text{CHNH}_2^+$ “Formamidinium (FA^+)”, Cs^+), B est un cation divalent (Pb^{2+} , Sn^{2+} , Ge^{2+}) et X est un anion halogénure monovalent (I^- , Cl^- , Br^-) [8,10,11].

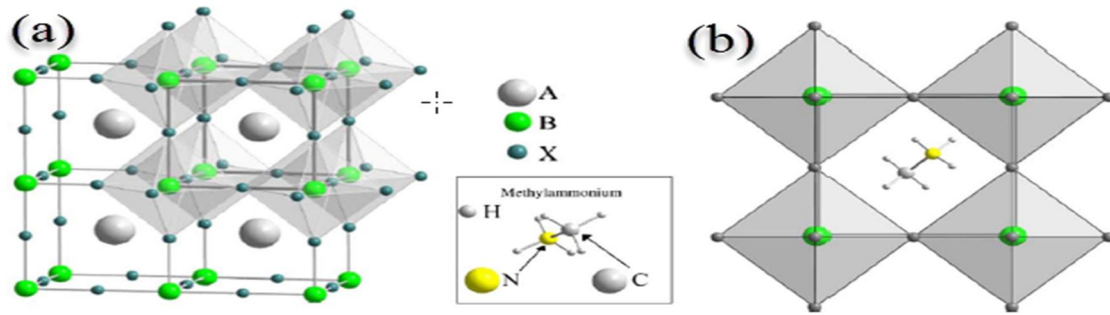


Figure I.6. structure pérovskite (a) réseau en 3D, (b) Cellule unitaire $MABX_3$ [10].

Les sites A et B sont coordonnés avec X: le site A est en 12 coordination et le site B est coordonné 6 fois [10].

Les pérovskites à base d'halogénures hybrides organiques-inorganiques ont été largement étudiés dans les années 1990 pour l'application dans la technologie des transistors et des diodes électroluminescentes, en raison de leurs excellentes propriétés optoélectroniques et de leur aptitude au traitement en solution. Les PSCs sont récemment apparues comme la quatrième génération de technologie photovoltaïque qui a atteint un incroyable PCE (24.2% en 2019) en 7 ans (figure I.7) [1,8,12].

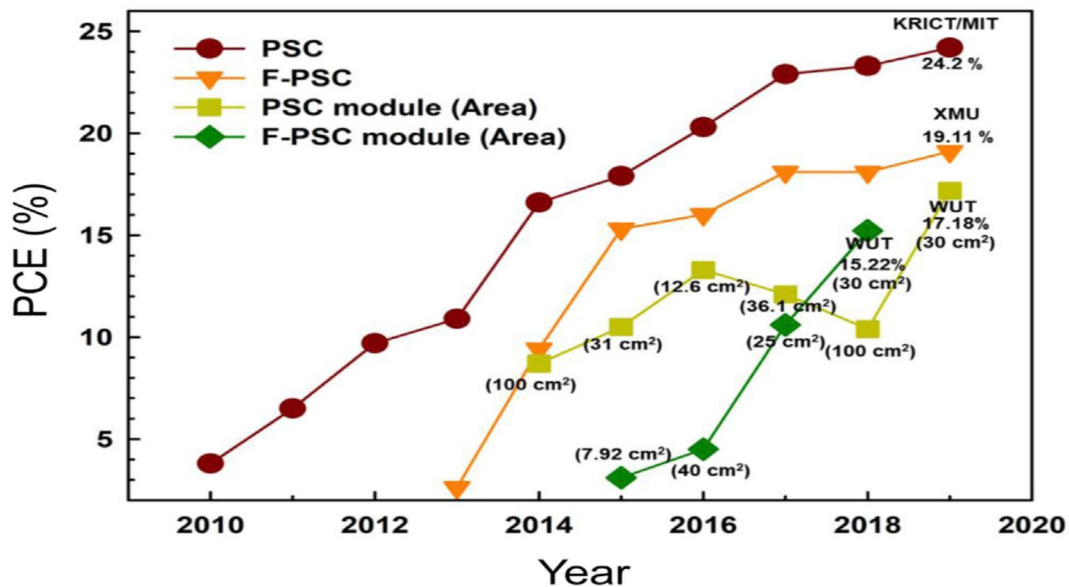


Figure I.7. Progression de PCE dans les PSCs rigide (PSC) et flexible (F-PSC) pour la cellule unitaire et le module [12].

La figure I.8 et le tableau I.1 représentent les rendements certifiés des modules PV champions en fonction de la technologie photovoltaïque, publiés par le Laboratoire national des énergies renouvelables (NREL), qui satisfait à la norme émise par l'Organisation internationale de normalisation (ISO) 17025 [9].

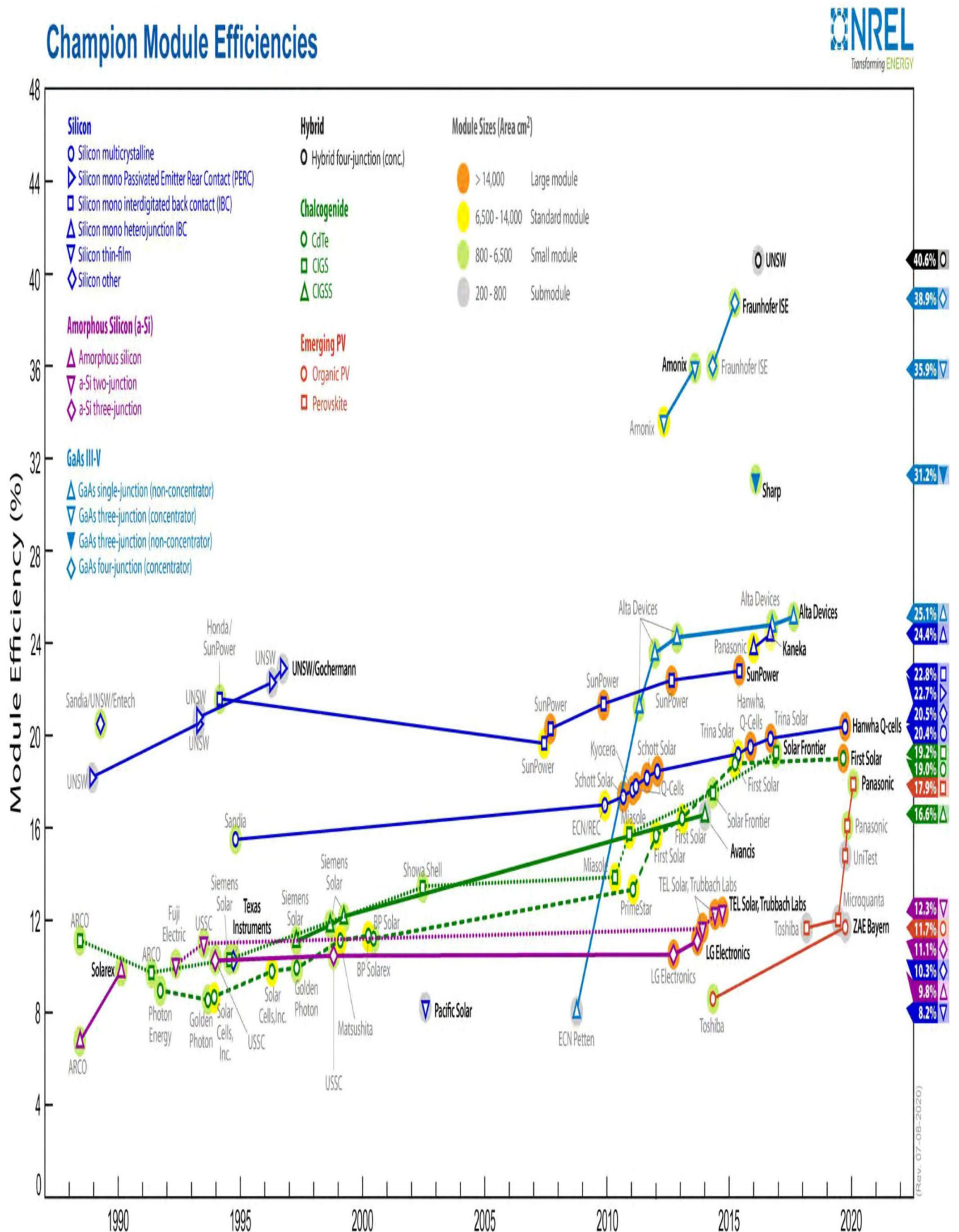


Figure I.8. Efficacité certifiée des modules champions en fonction des technologies photovoltaïques [9].

Tableau I.1. Efficacité certifiée des modules champions en fonction de la technologie PV [9].

Technologie PV	Entreprises/institutions	Taille des modules [cm ²]	PCE [%]
Pérovskite	Panasonic	802	17.9
Si monocristalline	Kaneka	13 177	24.4
Si multicristalline	Hanwha Q-cells	14 818	20.4
Amorphous Si	Solarex	933	9.8
GaAs	Alta Devices	866.45	25.1
CdTe	First Sola	23 573	19.0
CIGS	Solar Frontier	841	19.2

Les progrès en modules solaires à base de pérovskites sont très impressionnants si l'on considère que la première certification de module a été simplement réalisée en 2018 par Toshiba avec un sous-module (44 cellules, 703 cm²), démontrant un PCE de 11.7%, qui a été augmenté à 17.9% en 2020 par Panasonic.[9].

Les PSCs ont été utilisées pour la première fois dans le PV en remplaçant le colorant dans les cellules solaires à colorant (DSSC) par les composés organiques d'halogénure de plomb CH₃NH₃PbBr₃ et CH₃NH₃PbI₃, et utilisaient un électrolyte liquide à base de solutions d'iode ou de bromure comme couche de transport de trous (HTM), qui ont signalé un PCE de 3.8 % en 2009 par Kojima et al. En 2012, l'électrolyte liquide (en tant que HTM) a été remplacé par le 2,2', 7,7'-tétrakis-N, N-di (4-méthoxyphényl) amine-9,9'-spirobifluorène "Spiro-OMeTAD" à l'état solide, ce qui a donné lieu à un dispositif à l'état solide avec un rendement relativement élevé ~ 9 %. Un bref aperçu des réalisations notables des PSCs est illustré dans la figure I.9, comme ils ont été précédemment résumés dans plusieurs revues. De plus, nous décrivons les structures de la PSC qui correspondent à chaque PCE de 3,8% à 19,3% (publié de 2009 à 2014). La structure générale des PSC est restée similaire avec des améliorations de PCE liées à la mise en œuvre de la HTM à l'état solide et au mélange de la pérovskite au sein de la couche d'oxyde métallique méso-poreuse ou bien la couche compacte [13]. L'efficacité de conversion d'énergie certifiée (PCE) du PSC a atteint 25.5% en 2020, en raison de l'ingénierie des matériaux sophistiquée basée sur une compréhension fondamentale des propriétés optoélectroniques de la pérovskite aux halogénures[9].

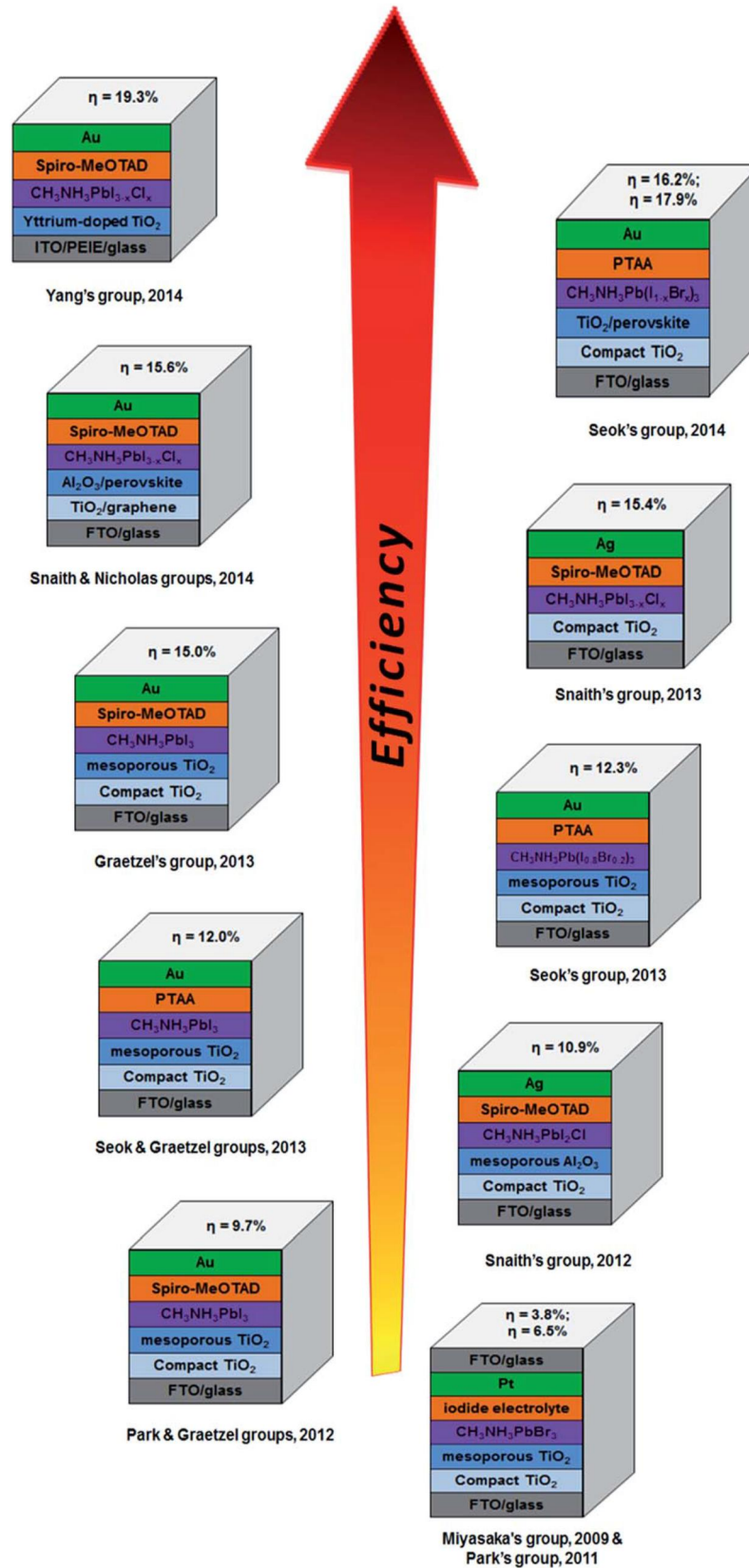


Figure I.9. Progrès de PCE des PSCs (de 2009 à 2014) montrant les structures des PSCs utilisées pour atteindre les PCEs déclarées [13].

De nombreuses recherches se sont concentrées sur les PSCs pour améliorer leurs performances photovoltaïques, comme indiqué sur la figure I.10 [1].

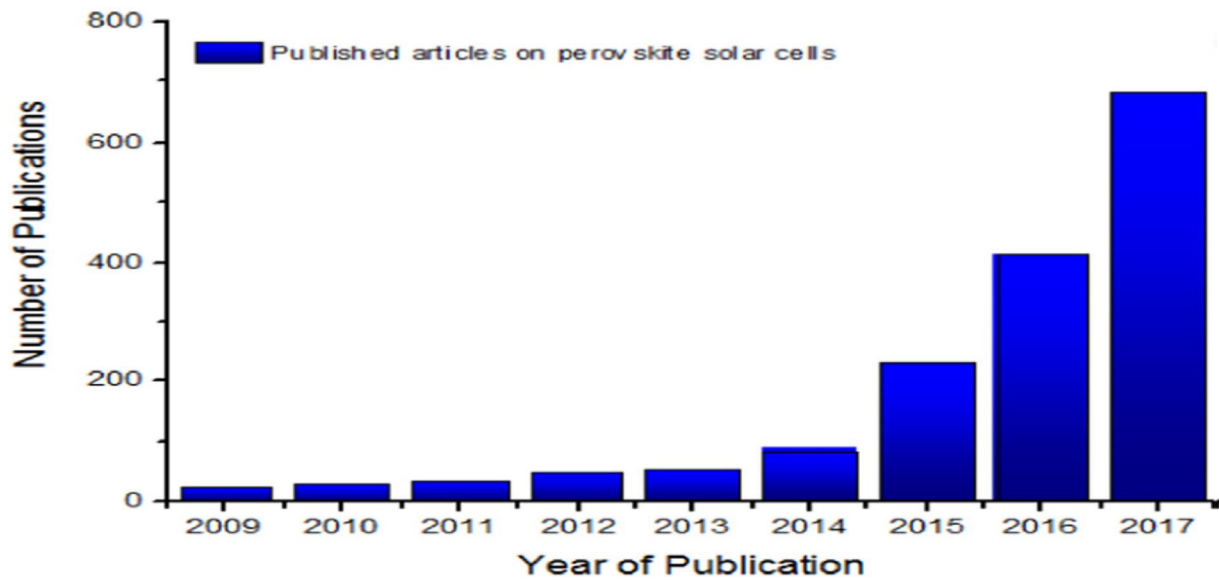


Figure I.10. Nombre de publications dans le domaine PSC de 2009 à 2017 sur la base de données de science direct [1].

I.4.2. Composants de la PSC

Les PSCs conventionnelles sont construit par des couches minces, comme illustré sur la figure I.11.

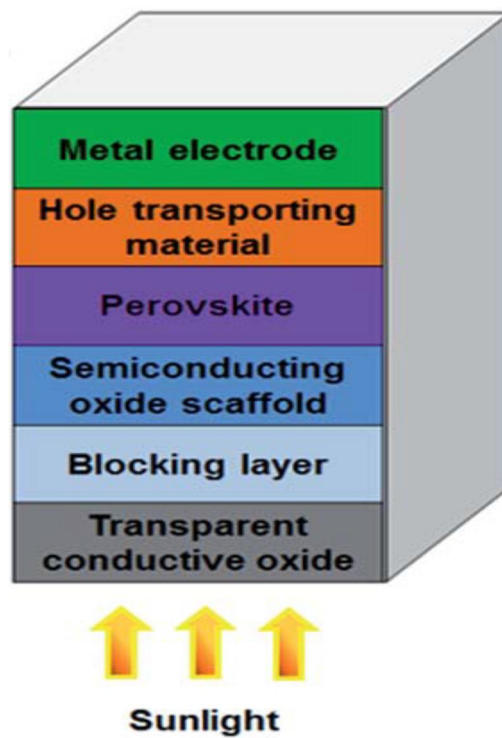


Figure I.11. Structure d'une PSC conventionnelle [13].

I.4.2.1. Substrat d'oxyde transparent conducteur (TCO)

Le Substrat d'oxyde transparent conducteur (Transparent Conductive Oxide; TCO) est généralement composé d'un film d'oxyde conducteur, déposé sur une électrode de verre. Le TCO est essentielle pour les cellules solaires, car elle permet à la lumière d'atteindre la couche photoactive, et de récolter les électrons lors de la séparation des charges créées par illumination du dispositif, puis de les acheminer vers le circuit extérieur pour générer de l'électricité. Parmi les TCOs, l'oxyde d'indium-étain (ITO), l'oxyde d'étain dopé Fluor (FTO) et l'oxyde d'indium-zinc (IZO) sont bien adaptés à cet effet, en raison de leurs très faibles résistivités électriques ainsi qu'une transparence élevée dans le domaine du visible. L'ITO est plus polyvalent, permettant une plus grande transparence, une surface plus lisse par rapport au FTO et peut être déposé par une grande variété de méthodes de dépôt sur différents substrats, tandis que le FTO nécessite une température de dépôt élevée et un traitement utilisant un gaz toxique dans sa production. Cependant, l'inconvénient principal de l'ITO est sa faible compatibilité avec le traitement thermique à haute température, ce qui peut réduire considérablement sa conductivité, par contre le FTO avait une stabilité thermique plus élevée. De plus, le coût élevé de l'indium et la diffusion de l'indium dans les couches adjacentes, ce qui peut entraîner une instabilité des dispositifs. Par conséquent, l'ITO est convient à les PSCs de structure planaire, utilisant des couches de transport traitées à basse température. D'autre part, le FTO est devenu le substrat de choix pour les PSCs méso-poreuses, car les couches méso-poreuses nécessitent des procédés à haute température. [5,6,14,15].

I.4.2.2. Couche bloquante (BL) d'oxyde métallique

Une couche bloquante (Blocking Layer; BL) d'oxyde métallique recouvre entièrement la surface du TCO, afin d'éviter le contact direct entre le TCO et la couche de pérovskite (la PL) et/ou le matériau conducteur de trous (la HTM) ce qui entraînerait de nombreux phénomènes de recombinaisons, éliminant ainsi le court-circuit. Généralement, la BL et la couche de transport d'électrons (l'ETL) sont constitués du même matériau. La BL doit être compacte et transparente dans le domaine du visible pour laisser passer la lumière jusqu'au la PL. L'épaisseur typique de BL est comprise entre 20 et 100 nm [3,7,16].

I.4.2.3. Couche de transport d'électrons (ETL)

La couche de transport d'électrons (Semiconducting oxide scaffold; Electron Transporting Layer "ETL") est une couche semicondeur de type n fonctionne comme un

échafaudage pour le sensibilisateur (PL) et comme une ETL pour le transfert des électrons de la PL au TCO ou la BL. Les matériaux de la couche ETL ont trois types différents: les matériaux organiques, inorganiques et les polymères. Aussi, la structure nanocristalline et méso-poreuse du ETL assure le passage des charge élevée de la PL. Un'ETL idéale a une bande de conduction qui s'aligne avec la bande de conduction de la PL, avec un temps de transfert d'électrons plus rapide que sa vitesse de recombinaison avec la HTM, et un contact uniforme avec les matériaux pérovskites. De plus, l'ETL doit être transparent afin de maximiser les photons incidents capturés par la PL. Le matériau le plus utilisé est le dioxyde de titane TiO_2 , pour sa large bande interdite, idéale pour séparer efficacement les paires électron-trou créées, ainsi qu'une minimisation du nombre de recombinaisons lorsqu'il a une morphologie adaptée (structure méso-poreuse). Jusqu'à présent, la couche méso-poreuse de TiO_2 , dont les pores sont remplis avec le matériau pérovskite (en augmentant la surface spécifique) est la structure la plus populaire, cède à un rendement plus élevé pour les PSCs. Malgré tout, de nombreux oxydes inorganiques à large bande interdite peuvent être utilisés telles que : ZnO , Al_2O_3 , SnO_x , ainsi que l'ester méthylique d'acide phényl-C61-butyrique (PCBM) comme un ETL organique, pourrait fonctionner comme échafaudage dans les PSCs. La figure I .12 énumère plusieurs matériaux pour l'ETL dans les PSCs [2,6,17].

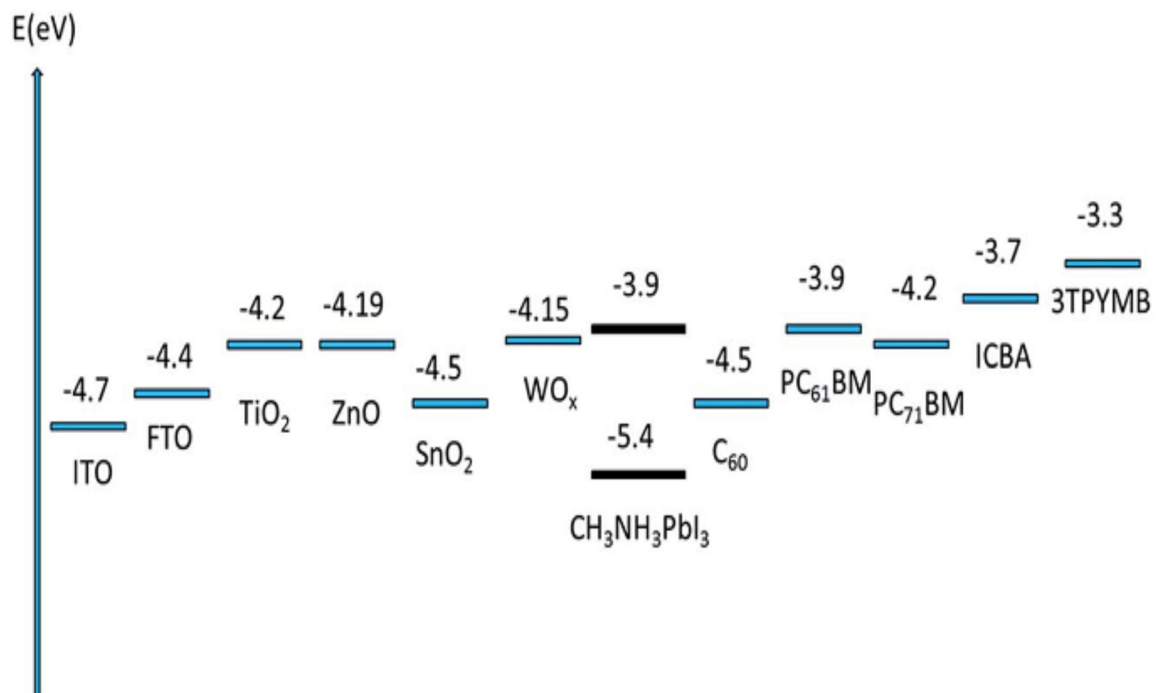


Figure I.12. Matériaux pour ETL dans les PSCs montrant les niveaux minimum de la bande conduction / LUMO [17].

I.4.2.4. Couche de pérovskite (PL)

La couche pérovskite ABX_3 (PL) à base d'halogénures hybrides organiques-inorganiques de la PSC peut être considéré comme la couche intrinsèque dans la PSC. Les PLs sont l'un des meilleurs absorbeurs de lumière, car elles ont une bande interdite (E_g) directe proche de la bande interdite minimale de la lumière visible (1,33 eV). Par conséquent, elle est pour l'absorption du rayonnement solaire et permettre la génération des paires électron-trou. L' E_g détermine la force du champ électrique qui est la tension. Lorsqu' E_g est trop basse ($<1\text{eV}$), la cellule collectera un courant supplémentaire en absorbant plus de photons, mais ayant une faible tension. Dans ce cas, pour équilibrer ces deux effets, l' E_g optimale pour une cellule solaire à jonction unique est comprise entre environ 1,2-1,6 eV. La bande interdite optique de la PL peut être modifiée en changeant le cation A, le cation métallique B et l'anion halogénure X. Pour le cation A, tel que Cs^+ , méthylammonium (MA^+) ou formamidinium (FA^+), les valeurs de E_g sont de 1,73 eV, 1,58 eV et 1,48 eV pour le CsPbI_3 , MAPbI_3 et FAPbI_3 , respectivement. Par conséquent, une efficacité plus élevée est attendue pour le composé FAPbI_3 par rapport à MAPbI_3 . L'influence du cation métallique B, en prenant l'exemple de MABl_3 ($B=\text{Sn, Pb}$), l' E_g de MASnI_3 (1,20 eV) est inférieure à celle de MAPbI_3 (1,58 eV). Pour l'influence de l'anion halogénure X, l' E_g de ce groupe suit la tendance MAPbI_3 (1,5 eV) $<$ MAPbBr_3 (2,2 eV), mais le rendement dépend du rapport de I et Br dans $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Br}_x$. Les PLs sont faciles à synthétiser, et peuvent être fabriqués à base de solution à basse température ($<150\text{ }^\circ\text{C}$), ceci est dû à la faible énergie d'activation de cristallisation du PL. Les techniques principales de déposition des films de pérovskite sont le dépôt sous vide (dépôt de précurseur en une seule étape, dépôt séquentiel en phase vapeur, dépôt sous vide à double source) et le traitement en solution (spin-coating en une seule étape, spin-coating en deux étapes, spray et CBD) d'où la méthode la plus fréquemment appliquée est la spin-coating. La figure I.13 répertorie les méthodes générales de préparation des films de pérovskites. Les films de pérovskites doivent avoir : une couverture totale de la surface ETL ou BL, une petite rugosité et une taille de grain allant jusqu'à l'échelle du micron. Les couches de pérovskites possèdent de nombreux avantages : une grande capacité d'absorption de la lumière, des niveaux d'énergie appropriés au bon transfert des porteurs de charges au sein de la cellule, une structure minimisant les phénomènes de recombinaison et un bon rapport qualité-prix. Malheureusement, les PLs sont très sensibles à l'humidité, leur composition n'est pas compatible avec la démarche initiale de respect de l'environnement et la stabilité à long terme reste un défi majeur [1,2,6,11,17].

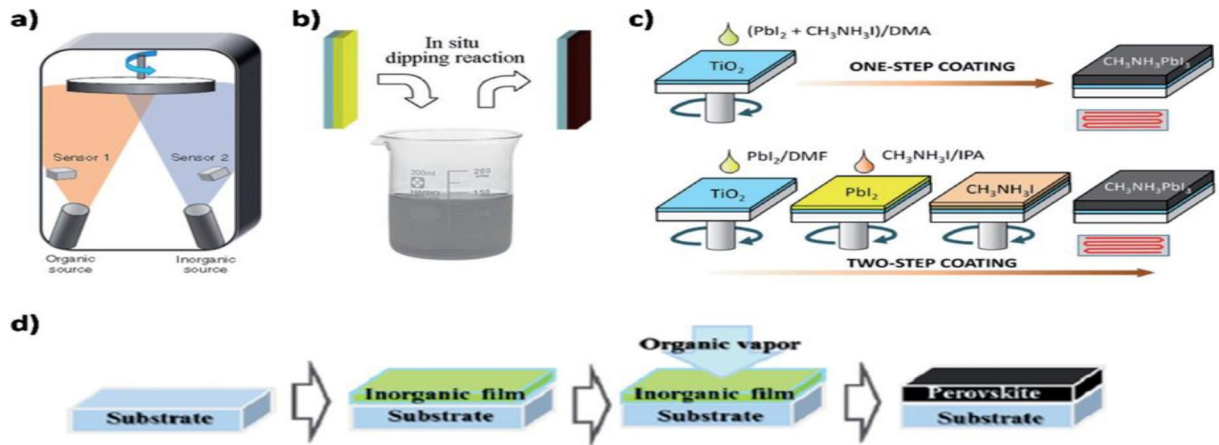


Figure I.13. Différentes méthodes de préparation des films de pérovskites [17].

I.4.2.5. Couche de transport de trous (HTM)

Le matériau de transport de trous (Hole Transporting Material; HTM) est utilisé pour transporter les trous de la PL au contact arrière de la PSC conventionnelle. La HTM est une couche semiconducteur de type P, qui doit avoir une mobilité de trou élevée (au moins $> 10^{-4} \text{ (cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}\text{)}$), un alignement étroit avec la bande de valence de la pérovskite, une bonne conductivité et une stabilité plus élevée. Divers matériaux organiques, inorganiques et polymères ont été explorés comme HTM. La figure I.14 montre le diagramme de bande de la HTM avec leur rendement la plus élevée dans les PSCs. Le matériau typique de transport de trous le plus couramment utilisé est le spiro-OMeTAD. Spiro-OMeTAD est un semi-conducteur organique amorphe de type p avec une large bande interdite et presque incolore lorsqu'il est déposé à partir de la solution sous forme de film mince sur le substrat. L'avantage du spiro-OMeTAD est sa bonne capacité à remplir les pores en raison de sa solubilité élevée dans le toluène et le solvant organique chlorobenzène. D'ailleurs, Pristine spiro-OMeTAD a une résistivité élevée et doit être partiellement oxydé pour améliorer la mobilité ou bien dopé P pour diminuer la résistance intrinsèque au transport de charge. Le bis tri-fluoro-méthane sulfon-imidate de lithium (LiTFSI) et la 4-tert pyridine (tBP) ont été appliqués avec Spiro-OMeTAD pour améliorer la conductivité et éviter la recombinaison des charges respectivement, afin d'obtenir meilleures performances des PSCs. Néanmoins, comme le montre la figure I.15, la PSC avec les HTMs polymères poly [bis (4-phényl)(2,4,6-triméthylphényl)amine] (PTAA) et Poly[3-hexylthiophene-2,5-diyl] (P3HT) ont une stabilité plus faible que la PSC avec la HTM organique Spiro-OMeTAD dopé, par contre les matériaux inorganiques (NiO_x et CuSCN) sont plus stable. Alors, la stabilité de ces matériaux (organique et polymère) doit être encore améliorée [2,17].

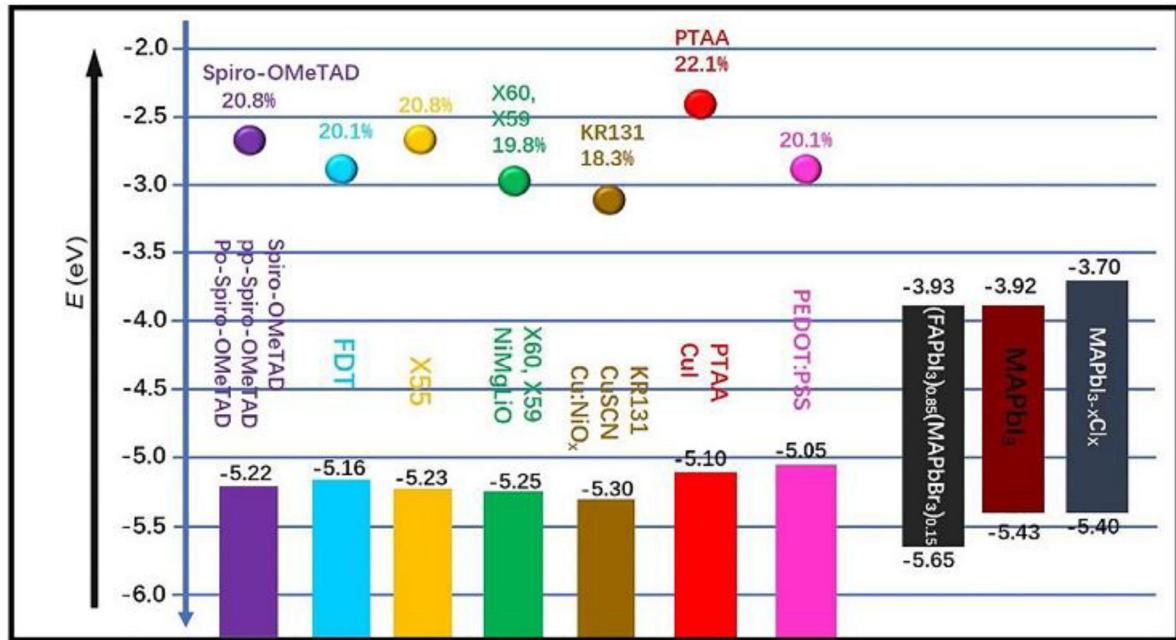


Figure I.14. Diagrammes de niveau d'énergie des HTMs et PLs utilisés dans les PSCs, y compris son rendement les plus élevées [17].

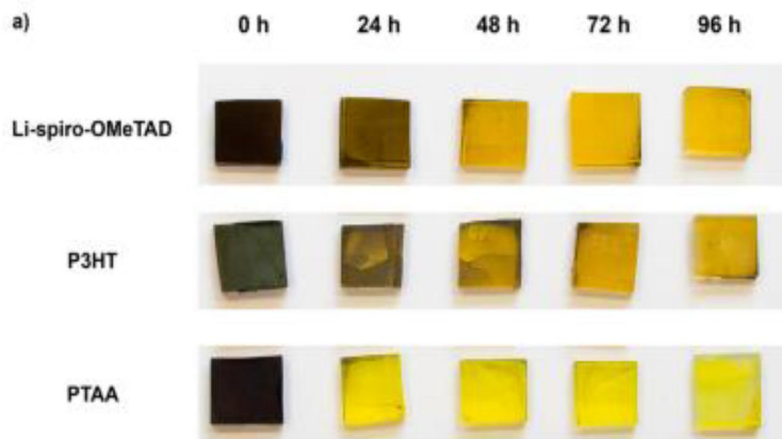


Figure I.15. Stabilité des matériaux de pérovskites avec différents HTM [17].

I.4.2.6. contact arrière

Le contact arrière dans les PSCs conventionnelles est un film mince d'argent ou d'or formé par l'évaporation thermique du métal, pour une collecte efficace des électrons venant du circuit extérieur. L'argent est plus utilisé que l'or, ce qui est dû à un coût inférieur et une conductivité plus élevée. Par rapport aux contacts coûteux en argent et en or, les matériaux en carbone à faible coût ont attiré une certaine attention, en particulier la couche préparée par la technique de dépôt imprimable par sérigraphie [2].

I.4.3. Architectures de la PSC

L'architecture de la PSC fait référence au : choix des matériaux sélectifs de charge (ETL et HTM), aux techniques de fabrication (basse ou haute température) et à la compatibilité de chaque composant (avec la structure régulière ou inversée). En général, deux architectures typiques peuvent être construites: structure planaire et structure méso-poreuse. Alors, en fonction de la direction d'écoulement des électrons dans les dispositifs, les PSCs planaires peuvent être classés en structure conventionnelle «n-i-p» et structure inversée «p-i-n». Dans les PSCs conventionnelle structurés «n-i-p», les électrons circulent de la PL vers ETL ou BL (du côté du TCO) et sont collectés au niveau des contacts où la lumière rentrée. D'ailleurs, dans les PSCs structurés «p-i-n» (inversées), les électrons circulent de la PL vers ETL (du côté du contact arrière) et sont collectés au contact arrière[7,17].

I.4.3.1. Structure méso-poreuse

Les PSCs méso-poreuses structurés n-i-p sont composés du TCO, BL et ETL, PL, avec/sans HTM (HTL) et d'une électrode de contact métallique (contact arrière), d'où ETL contient une couche d'oxyde métallique inorganique méso-poreuse au-dessus d'un BL, comme le montre la figure I.16. La couche d'oxyde métallique inorganique la plus couramment utilisée est TiO_2 sous la forme des nanoparticules, des nano-cristaux sous d'autres formes (nano-rod, nano-fils, nano-fibres, etc.). D'autres matériaux inorganiques comprennent Fe_2O_3 , ZrO_2 , SiO_2 et Zn_2SnO_4 ont également été appliqués [7,17].

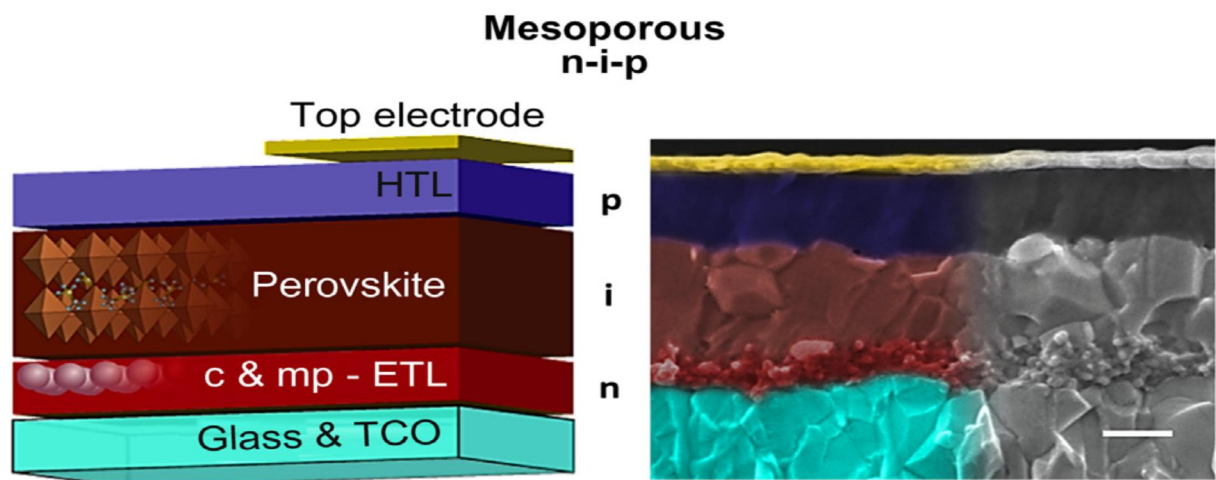


Figure I.16. Diagramme schématique de la structure méso-poreuse de la PSC conventionnelle (n-i-p) [7].

La longueur de diffusion du porteur et l'épaisseur de la PL sont les facteurs décisifs pour l'adoption d'une architecture méso-poreuse. Lorsque l'épaisseur de la PL est supérieure à la longueur de diffusion des porteurs, les porteurs générés se recombineront avant d'atteindre l'ETL. Pour éviter cette recombinaison, TiO_2 méso-poreuse est déposée sur la BL (figure I.17). Le réseau étendu de TiO_2 méso-poreuse permet aux électrons photogénérés de le traverser et d'atteindre le TCO avant de se recombinaison [18].

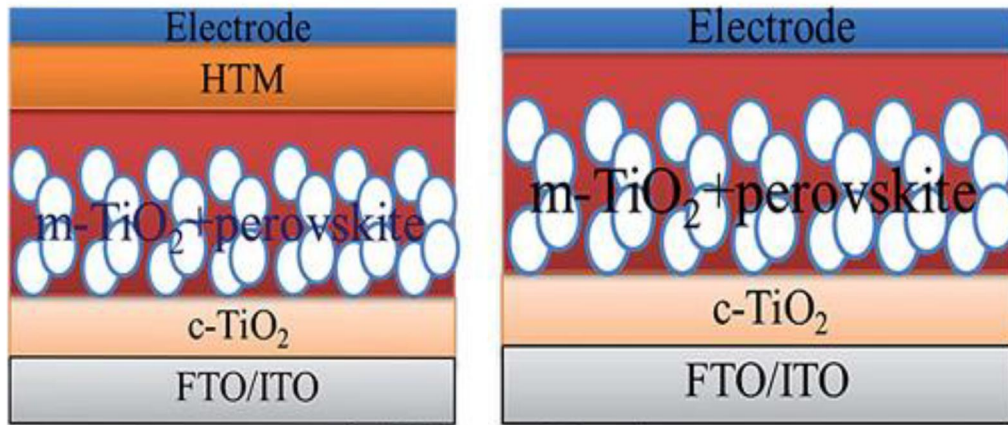


Figure I.17. Structures méso-poreuses de PSC, à gauche avec HTM et à droite sans HTM [17].

I.4.3.2. Structure planaire

Dans l'architecture de PSC planaire, la longueur de diffusion de charge des porteurs est supérieure à l'épaisseur de la couche absorbante de pérovskite. Dans ce cas, le besoin de TiO_2 nanocristallin devient inexistant. Les structures planaires des PSCs (figure I.18) comprennent des couches compactes de : TCO, avec/sans (BL et/ou ETL), PL, HTM et l'électrode métallique (contact arrière). Différentes des PSCs structurées méso-poreuses, les PSC planaires peuvent être une structure régulière «n-i-p» (conventionnelle) ou une structure inversé «p-i-n» [7].



Figure I.18. Structures planaires de PSC, à gauche PSC conventionnelle, au milieu PSC conventionnelle sans BL et ETL et à droite PSC inversé [17].

I.4.3.2.1. Structure planaire conventionnelle «n-i-p» de PSC

La structure planaire régulière ou conventionnelle «n-i-p» (Figure I.19) est l'évolution naturelle de la structure méso-poreuse. La lumière pénètre dans la couche de pérovskite à travers l'ETL et/ou BL. Typiquement, les BL et ETL sont des couches compactes d'oxyde métallique de type n, telles que SnO_2 et TiO_2 . Les HTM les plus couramment utilisées comprennent Spiro-OMeTAD et (PTAA). D'autres HTM, comme le thio-cyanate de cuivre (CuSCN), et l'iodure de cuivre (CuI) montrent également de bonnes performances dans les PSCs[7,18].

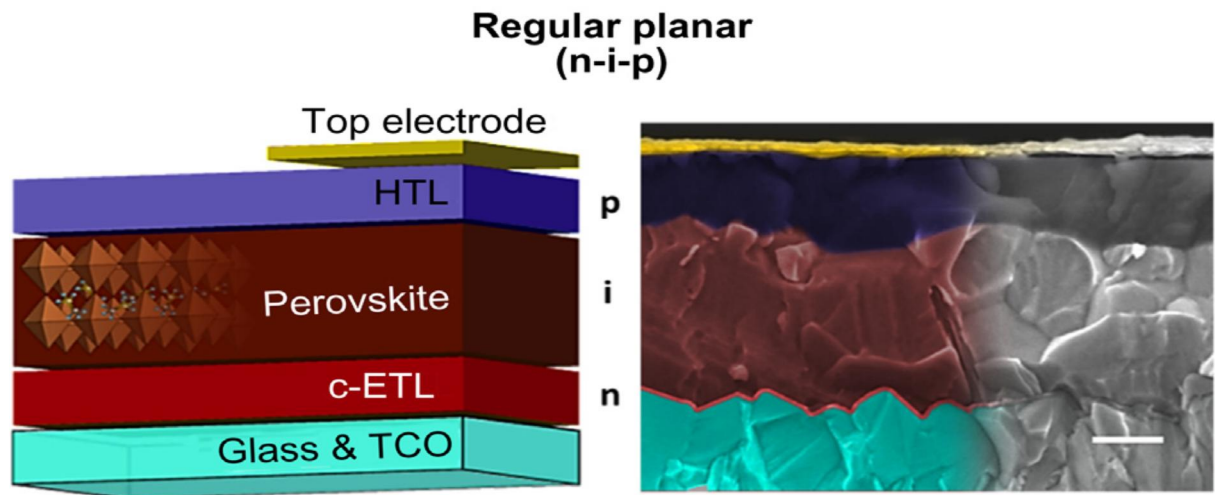


Figure I.19. Diagramme schématisé de la structure planaire de la PSC conventionnelle (n-i-p) [7].

I.4.3.2.2. Structure planaire inversé «p-i-n» de PSC

En 2013, les PSCs de structures planaires «p-i-n» (inversés) sont apparus comme une nouvelle architecture. Dans ce type de PSC, la HTM était du côté du TCO, tandis que l'ETL était en contact avec le contact arrière, comme le montre la figure I.20. PEDOT:PSS [poly (3,4-ethylene di oxythiophene) poly (styrene-sulfonate)] et PCBM sont les HTM et ETL les plus couramment utilisés, respectivement. D'autres oxydes métalliques inorganiques de type p, tels que NiO_x , l'oxyde cuivreux (Cu_2O), l'oxyde de cuivre (CuO), l'oxyde de chrome dopé au cuivre ($\text{CrO}_x:\text{Cu}$), le trioxyde de molybdène (MoO_3) et l'oxyde de vanadium (V_2O_5) ont été montrés des intérêts en tant que HTM dans les PSCs inversées [7,17].

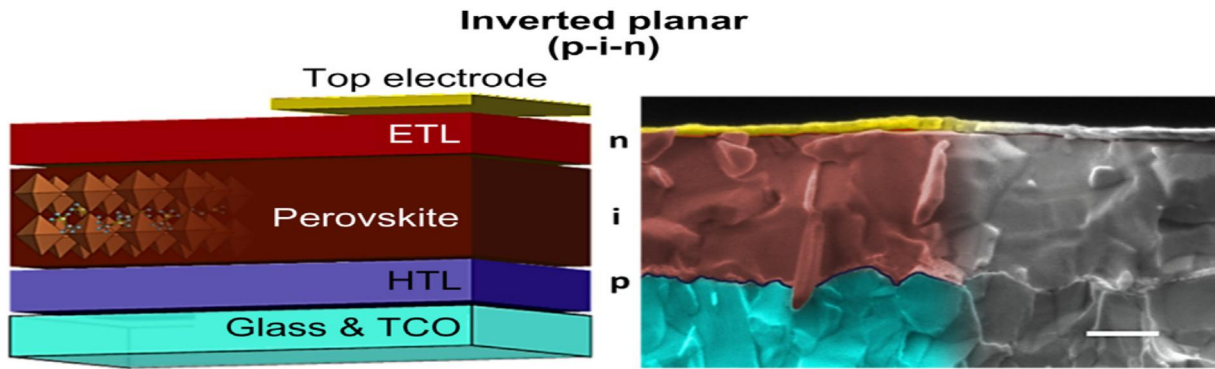


Figure I.20. Diagramme schématique de la structure planaire de la PSC inversée (p-i-n) [7].

I.4.4. Principe de fonctionnement de PSC

Les principes de fonctionnement des PSCs n'ont pas été expliqués de manière satisfaisante en raison des différentes couches de matériaux impliquées dans la fabrication des PSCs, et peut être différent selon la structure exacte des PSCs. Il est admis que dans le cas des PSCs typiques : La PL est excitée lors de l'illumination, produisant une paire électron-trou. Les porteurs de charges peuvent alors diffuser vers une interface où les électrons sont injectés dans la bande de conduction (CB) de l'ETL tandis que les trous sont transportés vers la bande de valence (VB) du HTM. Enfin, les électrons et les trous sont alors collectés par les électrodes conductrices (figure I.21). Le processus est thermodynamiquement favorable lorsque les niveaux d'énergie des VB et de CB des couches s'alignent de telle sorte que le transport des électrons passe à un niveau d'énergie inférieur tandis que le transport des trous passe à des niveaux d'énergie plus élevés. Pendant le processus, la BL empêche le shunt et le courant de fuite en polarisation inverse [13].

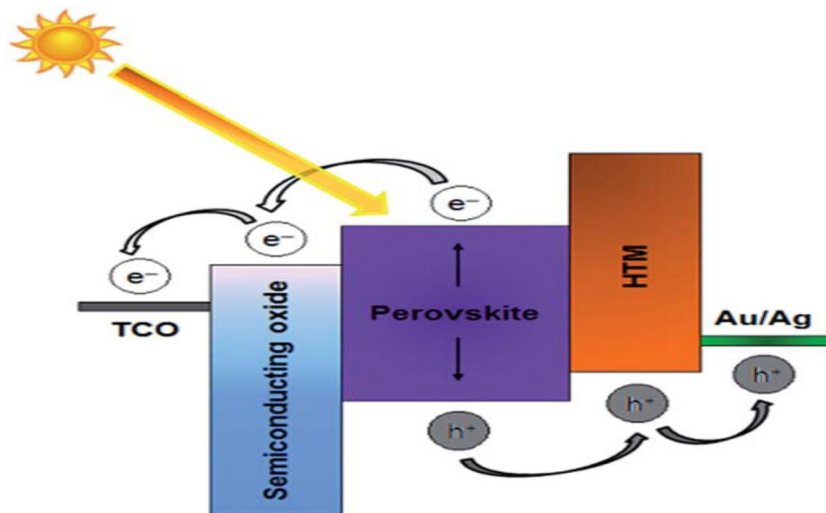


Figure I.21. Mécanisme opérationnel d'une PSC typique [13].

Le succès de la PL en tant qu'absorbeur solaire dépend en grande partie de la longue longueur de diffusion des charges, la mobilité élevée des porteurs dans la PL et l'épaisseur du PL. La longueur de diffusion des électrons et des trous dans la PL peut atteindre 1 μm , ce qui est largement suffisante pour que les charges photo-générées atteignent les couches inter-faciales et les électrodes sans recombinaison, toute en fonction de la morphologie du PL [1]. D'autre part, il y a plusieurs processus de recombinaison qui limite les performances de la PSC tels que: Les électrons injectés dans la CB de l'ETL peuvent être capturés par la VB de la PL ou la HTM. L'ensemble des processus de transfert de charge/recombinaison a été montré dans la figure I.22 [18].

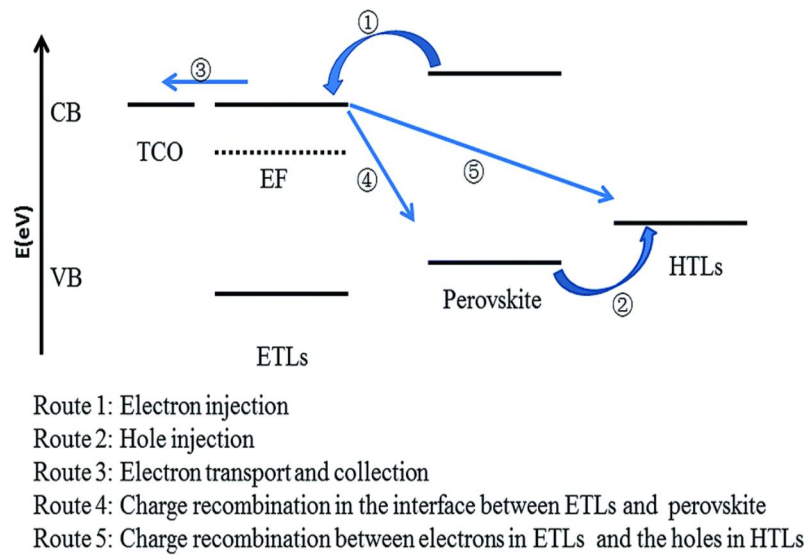


Figure I.22. Processus de transfert de charge / recombinaison dans les PSCs [17].

Les canaux de transport de charges dans la PSC sont souvent discutés en fonction de la structure de dispositif. Dans la structure méso-poreuse, la PL est formée sur un semi-conducteur poreux d'oxyde métallique (TiO_2) qui crée un réseau d'interpénétration entre les deux phases, et par conséquent, les électrons photogénérés peuvent être transportés le long du domaine d'oxyde de titane vers le TCO pendant que les trous sont transportés le long du domaine de PL jusqu'à la HTM (figure I.23 a). Alors, dans le cas d'une structure planaire, les dispositifs sont fabriqués à l'aide de couches tampons d'ETL et HTM à travers lesquelles les charges photo-générées créées dans la PL, peuvent être dirigées vers les électrodes lorsque la longueur de diffusion de charge des porteurs, est supérieure à l'épaisseur de la PL (figure I.23 b) [1].

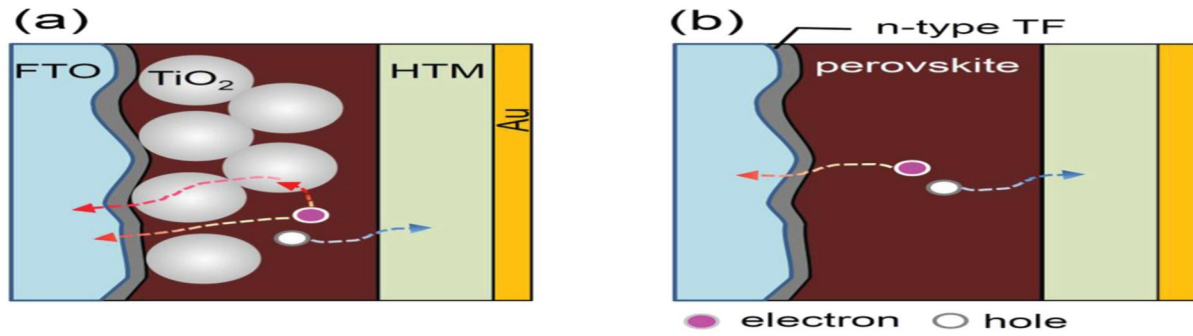


Figure I.23. Processus de transport de charge dans les PSCs (a) structure méso-poreuse (b) structure planaire [1].

Dans les deux cas, le Rendement de conversion d'énergie solaire (PCE) des dispositifs est fortement dépendante de la qualité de la morphologie du film de pérovskite. De plus, la formation d'un contact ohmique entre la PL et ETL/HTM est un facteur critique pour la réussite de la collecte des charges.

I.4.5. Avantages et inconvénients des PSCs

I.4.5.1. Avantages

Les PSCs présentent plusieurs avantages tels que : (i) une efficacité élevée ainsi qu'une synthèse simple et peu coûteuse [13], (ii) la nature attirante des matériaux pérovskites, y compris de matériaux peu coûteux et abondants en terre et traitable à basse température (compatible avec des substrats flexibles), une grande absorption de photons lumineux, mobilité élevée des porteurs générés, diffusion à long terme des porteurs, bande interdite ajustable, faible énergie de liaison d'excitons [10,19] et (iii) étonnamment, un travail récent montre que la lumière peut être également le facteur clé pour améliorer la stabilité du PSC [17].

I.4.5.2. Inconvénients

Les PSCs souffrent de plusieurs inconvénients à savoir : (i) l'utilisation de matériaux rares et coûteux pour les TCOs et toxique dans les pérovskites de plomb, (ii) un manque de stabilité à long terme est le principal enjeu qui limite la commercialisation des PSCs, (iii) l'humidité, l'oxygène, le stress thermique et la lumière sont autant de facteurs qui peuvent provoquer la dégradation de la pérovskite et (iv) l'eau reste la principale cause de dégradation de la pérovskite[7,13,17,19].

I.5. Conclusion

Bien que l'efficacité des PSCs ait augmenté à plus de 20 %, compétitives aux technologies photovoltaïques établies, telles que les cellules solaires au silicium et les cellules solaires à couche mince, pour faire passer les PSCs de la recherche intense en laboratoire à la commercialisation en extérieur, il reste encore deux défis principaux : la toxicité dans les pérovskites au plomb et la stabilité à long terme. Cependant, comprendre le mécanisme de dégradation des PSCs et l'architecture du dispositif peut donner la réponse pour la stabilité à long terme des PSCs. Aussi, de nouvelles possibilités pour développer des cellules solaires à base de pérovskites sans plomb avec un rendement élevé sont atteints [7,19,20].

Références Chapitre I

- [1] P. Tonui, S.O. Oseni, G. Sharma, Q. Yan, G. Tessema Mola, Perovskites photovoltaic solar cells: An overview of current status, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 91 (2018) 1025–1044. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.04.069>.
- [2] Jie Zhang, Roles of the n-type oxide layer in hybrid perovskite solar cells, Doctoral thesis. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, (2016).
- [3] N. Kannan, D. Vakeesan, Solar energy for future world: - A review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 62 (2016) 1092–1105. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.05.022>.
- [4] N. Asim, K. Sopian, S. Ahmadi, K. Saeedfar, M.A. Alghoul, O. Saadatian, S.H. Zaidi, A review on the role of materials science in solar cells, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 16 (2012) 5834–5847. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.06.004>.
- [5] Hamdani Khaled, Elaboration par voie chimique de matériaux nanostructurés à base d'oxydes métalliques pour la conversion photovoltaïque, Thèse de doctorat. USTO-MB Oran, (2020).
- [6] Amélie Perraudau, Couches mésoporeuses de TiO₂ déposées par PECVD à la pression atmosphérique en vue d'applications photovoltaïques, Thèse de doctorat. Université de Limoges, (2019).
- [7] J. Li, Q. Wang, A. Abate, Perovskite solar cells, Elsevier Inc., 2019. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813337-8.00012-6>.
- [8] N.K. Elumalai, M.A. Mahmud, D. Wang, A. Uddin, Perovskite solar cells: Progress and advancements, *Energies.* 9 (2016). <https://doi.org/10.3390/en9110861>.
- [9] H.-J. Kim, H.-S. Kim, N.-G. Park, Progress of Perovskite Solar Modules, *Adv. Energy Sustain. Res.* 2000051 (2021) 2000051. <https://doi.org/10.1002/aesr.202000051>.
- [10] J. Fan, B. Jia, M. Gu, Perovskite-based low-cost and high-efficiency hybrid halide solar cells, *Photonics Res.* 2 (2014) 111. <https://doi.org/10.1364/prj.2.000111>.
- [11] L.T. Schelhas, Z. Li, J.A. Christians, A. Goyal, P. Kairys, S.P. Harvey, D.H. Kim, K.H. Stone, J.M. Luther, K. Zhu, V. Stevanovic, J.J. Berry, Insights into operational stability and processing of halide perovskite active layers, *Energy Environ. Sci.* 12 (2019) 1341–1348. <https://doi.org/10.1039/c8ee03051k>.
- [12] H.S. Jung, G.S. Han, N.G. Park, M.J. Ko, Flexible Perovskite Solar Cells, *Joule.* 3 (2019) 1850–1880. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2019.07.023>.

- [13] M. Batmunkh, C.J. Shearer, M.J. Biggs, J.G. Shapter, Nanocarbons for mesoscopic perovskite solar cells, *J. Mater. Chem. A* 3 (2015) 9020–9031. <https://doi.org/10.1039/c5ta00873e>.
- [14] A. Way, J. Luke, A.D. Evans, Z. Li, J.S. Kim, J.R. Durrant, H.K. Hin Lee, W.C. Tsoi, Fluorine doped tin oxide as an alternative of indium tin oxide for bottom electrode of semi-transparent organic photovoltaic devices, *AIP Adv.* 9 (2019). <https://doi.org/10.1063/1.5104333>.
- [15] M. Zhang, B. Wilkinson, Y. Liao, J. Zheng, C.F.J. Lau, J. Kim, J. Bing, M.A. Green, S. Huang, A.W.Y. Ho-Baillie, Electrode Design to Overcome Substrate Transparency Limitations for Highly Efficient 1 cm² Mesoscopic Perovskite Solar Cells, *Joule* 2 (2018) 2694–2705. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2018.08.012>.
- [16] Q. Gao, S. Yang, L. Lei, S. Zhang, Q. Cao, J. Xie, J. Li, Y. Liu, An effective TiO₂ blocking layer for perovskite solar cells with enhanced performance, *Chem. Lett.* 44 (2015) 624–626. <https://doi.org/10.1246/cl.150049>.
- [17] Shen Wang, Function of Hole Transport Layer Components in Perovskite Solar Cells, Doctoral thesis. University of California San Diego, (2018).
- [18] V. Manjunath, R. Krishna, S. Maniarasu, E. Ramasamy, S. Shanmugasundaram, G. Veerappan, Perovskite solar cell architectures, Elsevier Inc., 2018. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-812915-9.00004-6>.
- [19] F. Yang, S. Wang, P. Dai, L. Chen, A. Wakamiya, K. Matsuda, Progress in recycling organic-inorganic perovskite solar cells for eco-friendly fabrication, *J. Mater. Chem. A* 9 (2021) 2612–2627. <https://doi.org/10.1039/d0ta07495k>.
- [20] X. Qiu, B. Cao, S. Yuan, X. Chen, Z. Qiu, Y. Jiang, Q. Ye, H. Wang, H. Zeng, J. Liu, M.G. Kanatzidis, From unstable CsSnI₃ to air-stable Cs₂SnI₆: A lead-free perovskite solar cell light absorber with bandgap of 1.48 eV and high absorption coefficient, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 159 (2017) 227–234. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2016.09.022>.

***CHAPITRE II: LE
DIOXYDE DE
TITANE (TiO_2) EN
VUE DE LEUR
INTEGRATION
DANS DES
CELLULES
SOLAIRES A BASE
DE PEROVSKITE***

Chapitre II: Le dioxyde de titane (TiO_2) en vue de leur intégration dans des cellules solaires à base de pérovskites

II.1. Introduction

Le dioxyde de titane (TiO_2) a été largement adopté pour les applications de conversion d'énergie solaire, y compris les cellules solaires à base de pérovskites (PSCs) [1]. Nous présenterons dans ce chapitre, des généralités sur les couches minces de TiO_2 , tout en se focalisant sur les propriétés des nano-films de TiO_2 amorphe comme couche bloquante (BL) dans les PSCs. Nous aborderons également les méthodes de dépôt du TiO_2 en couches compactes, qui étaient utilisées dans notre travail et les plus répandues.

II.2. Le dioxyde de titane (TiO_2)

Les oxydes révèlent une excellente propriété physique et chimique et ne montrent pas de détérioration. Cependant, le TiO_2 a fait l'objet de recherches académiques et technologiques approfondies pendant des décennies, en tant que l'un des oxydes importants [2].

Le dioxyde de titane est un matériau semi-conducteur de type n, il existe sous plusieurs formes, dont les trois formes polymorphes principales (figure II.1) sont: L'anatase, rutile et brookite découverts respectivement en 1801, 1803 et 1825, qui offrent flexibilité et polyvalence dans les applications [3–5]. Il est capable de d'absorber des photons d'énergie supérieure ou égale à la valeur de sa bande interdite, pour induire un effet photoélectrique nécessaire dans les applications solaires et celles utilisant le phénomène de photocatalytique [6]. À température $\sim 500^\circ\text{C}$, le TiO_2 amorphe se transforme en anatase, et à des températures environ $\sim 700^\circ\text{C}$ à 800°C en phase rutile. La transformation en phase rutile est irréversible [4,5,7]. En outre, les méthodes actuellement connues pour cristalliser les films de TiO_2 amorphes en phases anatase ou rutile nécessitent non seulement l'étape de recuit, ou bien le traitement au plasma d'oxygène [1,8,9], mais également influencées par des paramètres qui dépendent de l'échantillon elle-même tels que, la taille et la forme des particules ou des grains, la surface spécifique, la nature de récipient du précurseur, la pureté, et les impuretés et lacunes d'oxygène, et encore du procédé d'élaboration, substrat et les conditions du chauffage (voir le Tableau II.1) [6,10].

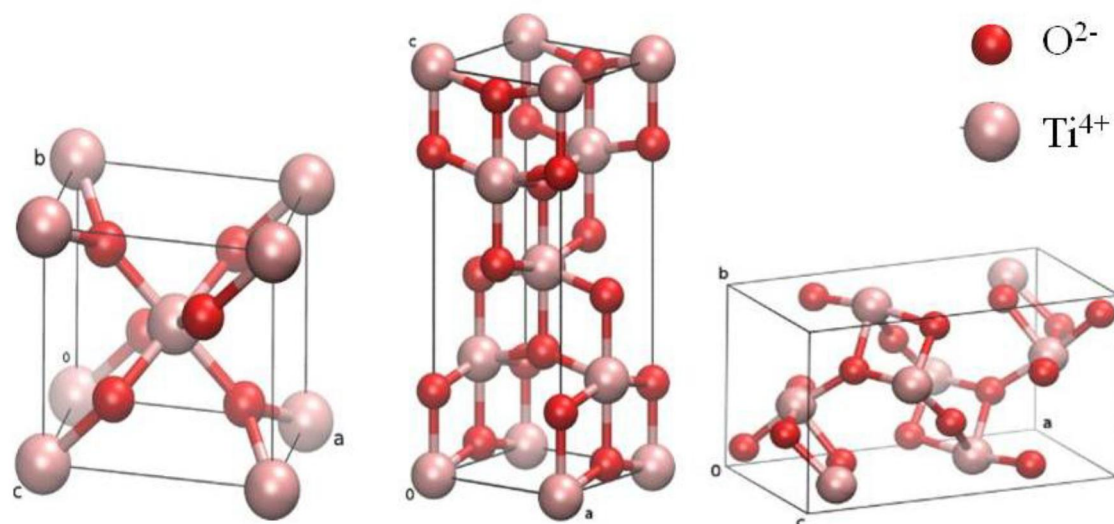


Figure II.1. Structures cristallographiques de TiO₂ : Rutile (gauche), anatase (milieu) et brookite (droite) [10].

Tableau II.1. Bilan bibliographique sur la transition anatase – rutile [10].

Auteurs	Technique de dépôt	Précurseurs	Substrat	Température d'apparition Anatase	Température de transition (les 2 phases présentes)	Température d'apparition Rutile
Byun et al.	MOCVD	TiP (Isopropoxyde de titane)	Si <100>	400°C (poudres)	700°C (poudres)	550°C
				250°C (couches)	400-500°C (couches)	
Hanaor et al.	Spin coating	TTIP (tetraisopropoxy de titane)	Quartz		800°C	
Won et al.	MOCVD à 300°C -> recuit	TiP	Quartz	800°C	900°C	1000°C

Les phases anatase présentent une excellente propriété optique, une activité photocatalytique et des propriétés de détection de gaz supérieures à celles de rutile, ainsi qu'un taux de recombinaison électron-trou inférieur. De plus, la bande interdite de la phase anatase (3,2 eV) est plus large que celle du rutile (3,0 eV) et une mobilité des porteurs de charge est plus élevée [8,11].

Cependant, la phase rutile est thermodynamiquement plus stable et durable que l'anatase, tandis que la brookite n'est pas couramment étudiée car elle est difficile à préparer en raison de sa métastabilité [7,12,13].

Dans le Tableau II.2 nous présentons une comparaison entre les propriétés des trois phases de TiO₂.

Tableau II.2. Propriétés de Rutile, Anatase et Brookite [10].

Propriétés	Rutile	Anatase	Brookite
Bande interdite (eV)	3.0	3.2	1.9
Densité (g/cm ³)	4.27	3.90	4.08 – 4.2
Indice de réfraction (à 589 nm)	2.61 – 2.90	2.49 – 2.55	2.58 – 2.70
Température de fusion (° C)	1843	1843	1830 – 1850
Dureté (échelle Mohs)	7.0 – 7.5	5.5 – 6.0	5.5 – 6.0

Le mécanisme de transport des porteurs (figure II.2) au sein d'une structure est influencé par la morphologie des couches. Plus les objets composant le dépôt seront orientés et linéaires, plus le transfert des électrons sera direct et probablement rapide. Enfin, une bonne cristallisation de l'oxyde est nécessaire pour favoriser le transport des charges au sein de la couche et éviter les phénomènes de recombinaison. Cependant, la cristallisation de la matière peut entraîner l'apparition de joints de grains, créant des obstacles au passage des charges [6].

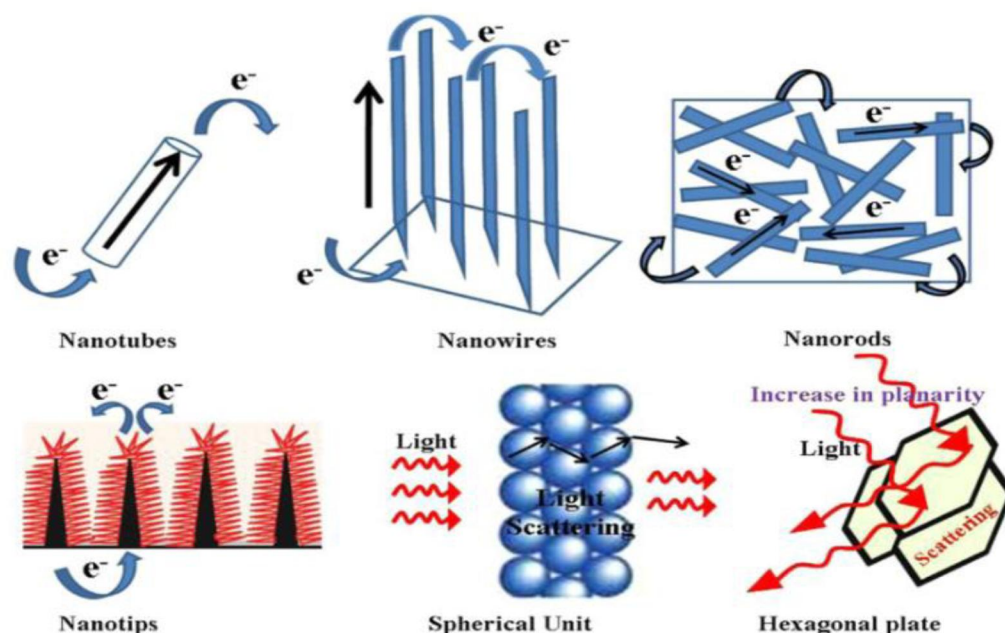


Figure II.2. Schémas représentant le transport des électrons et le transfert du rayonnement lumineux au sein de différentes morphologies de couches[6].

En outre, le transfert des électrons peut être amélioré dans le cas du TiO₂ à phase mixte (rutile-anatase), qui présente une activité photocatalytique plus élevée [8].

II.3. Propriété de TiO₂

Les points suivants montrent certaines propriétés chimiques et physiques du TiO₂ : [2,3,20–23,4,6,14–19]:

- Grande transparence dans le spectre visible, bande interdite appropriée et une capacité de séparation des charges efficace.
- Non toxique, disponible, peu coûteux et facilement synthétisé et manipulé.
- Des groupes hydroxyle (OH) abondants en surface.
- Une densité de défauts élevée et une absorption accrue dans le domaine de l'ultraviolet (UV).
- Propriétés électrochimiques élevées.
- Biologiquement et chimiquement inerte, stable et résistant à la corrosion.
- Photocatalyseurs.
- Agent antibactérien.
- Une constante diélectrique et une dureté élevées.
- TiO₂ pur a structure solide blanche soluble dans H₂SO₄, mais ce n'est pas soluble dans l'eau ou l'alcool ou HCl.

II.4. Les nano-films de TiO₂

Les couches minces sont inventées par (Busen & Grove) en 1852, en utilisant des réactions chimiques (Chemical Reaction). En 1857, le scientifique (Faraday) a pu obtenir une couche mince métallique au moyen d'évaporation thermique (Thermal Evaporation). En outre, la synthèse sous forme de couches minces et la nanostructuration de TiO₂ (figure II.3) ont permis de l'intégrer dans des systèmes comme des composants électroniques et/ou optiques et des cellules solaires photovoltaïques [6]. De plus, la plupart des études se sont concentrées sur le TiO₂ nanométrique dans le but d'améliorer les propriétés optiques des dispositifs photovoltaïques (PV) [2]. L'activité photocatalytique du TiO₂ peut être optimisée en augmentant la surface de contact entre le TiO₂ et le milieu. Lorsque la taille des particules diminue, la surface spécifique augmente ainsi que l'activité photocatalytique. Cependant, pour permettre aux photons d'atteindre les sites de réaction, le milieu doit être transparent : les structures peu denses sur de faibles épaisseurs ou les surfaces nanostructurées sont donc préférables[10].

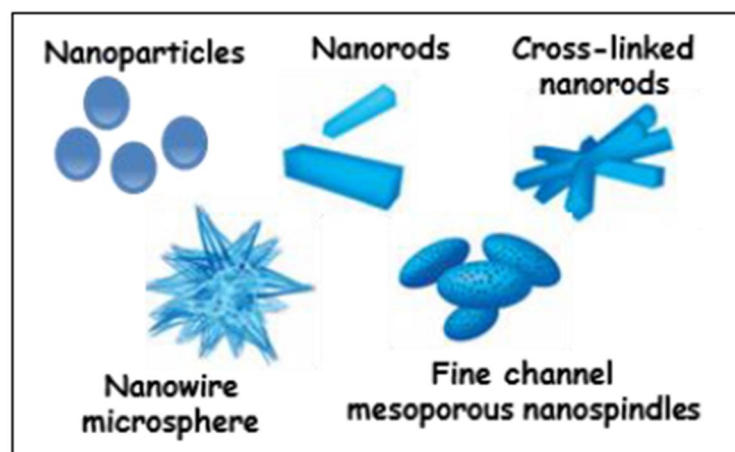


Figure II .3. Différentes formes nanostructurelles de TiO_2 [3].

II.5. Les nanostructures de TiO_2 amorphes

Les structures amorphes de TiO_2 (figure II.4 d) sont beaucoup moins étudiées que les structures cristallins (phases anatase “figure II.4 a”, rutile “figure II.4 b” et brookite “figure II.4 c”). Bien que, elles présentent de nombreux avantages, notamment des conditions de synthèse simples, aucun traitement spécial n'a été nécessaire pour pré-nettoyer la surface du substrat avant le dépôt de TiO_2 amorphe, propriétés physiques et chimiques isotropes qui leur permettent de présenter une activité photocatalytique élevée, grande surface spécifique permettant l'intégration d'un plus grand nombre de produits chimiques et pourrait augmenter les probabilités de création de paires électron-trou, la compatibilité avec des variétés de substrats, ce qui fournir une voie intrigante vers des dispositifs entièrement flexibles exempts d'inhomogénéités induites par les grains. Aussi, les lacunes d'oxygène et l'arrangement désordonné des atomes intrinsèques ont des effets importants sur la structure électronique, ce qui pourrait améliorer l'efficacité de séparation et transfert des porteurs de charge photogénérés. De plus, la structure électronique et les propriétés optiques du TiO_2 amorphe sont beaucoup plus proches de celles du TiO_2 anatase [1,6,14,24,25]. Actuellement, nous en savons moins sur les matériaux amorphes à base de TiO_2 , et il existe des affirmations contradictoires sur le rôle lié à l'activité photocatalytique du TiO_2 amorphe, il a été confirmé que le TiO_2 amorphe est avantageux pour une large gamme d'applications, y compris la réponse à la lumière visible et la séparation de charge [25]. Des nouvelles approches d'explorations et d'applications des nano-films de TiO_2 amorphes ont été fournies par Addonizio et al [14], Kim et al [1] et Sun et al [25].

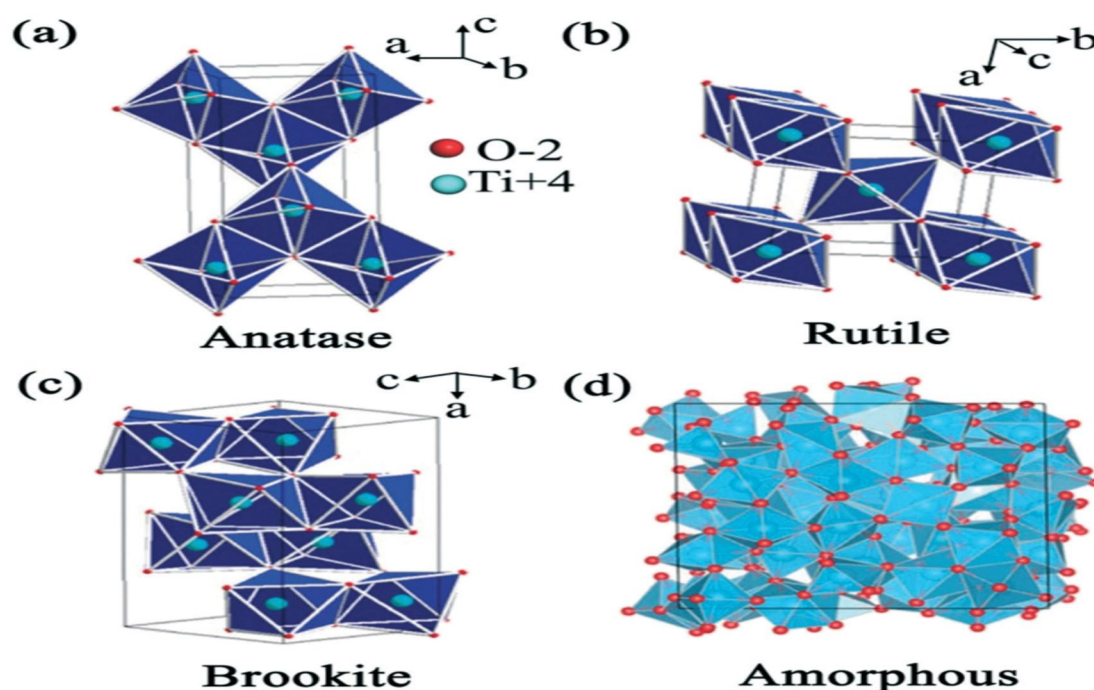


Figure II.4. (a)–(c) Représentations des allotropies TiO_2 : anatase, rutile et brookite. (d) Représentation du TiO_2 amorphe [25].

II.6. Applications des nanostructures de TiO_2

Le TiO_2 est utilisé principalement pour ses trois raisons : sa couleur comme pigment ; ses propriétés photocatalytique ; sa nature semi-conductrice. Les nanostructures de dioxyde de titane ont été largement utilisés dans une large gamme d'applications (figure II.5), telles que [2,3,20–23,4,6,14–19]:

- Les capteurs.
- Les couches autonettoyantes, protectrices ou antireflets.
- Les électrodes dans les dispositifs électrochromiques.
- Les couches de transport d'électrons dans les cellules photovoltaïques émergentes (cellules à colorants, pérovskites et polymères).
- Couche bloquante dans les cellules solaires à base de pérovskites (PSCs).
- Photodégradation des colorants organiques.
- Les pigments.
- La purification et la décontamination de l'eau ou de l'air.
- La production d'hydrogène.
- Dégradation des polluants, la photoréduction du dioxyde de carbone (CO_2), etc.

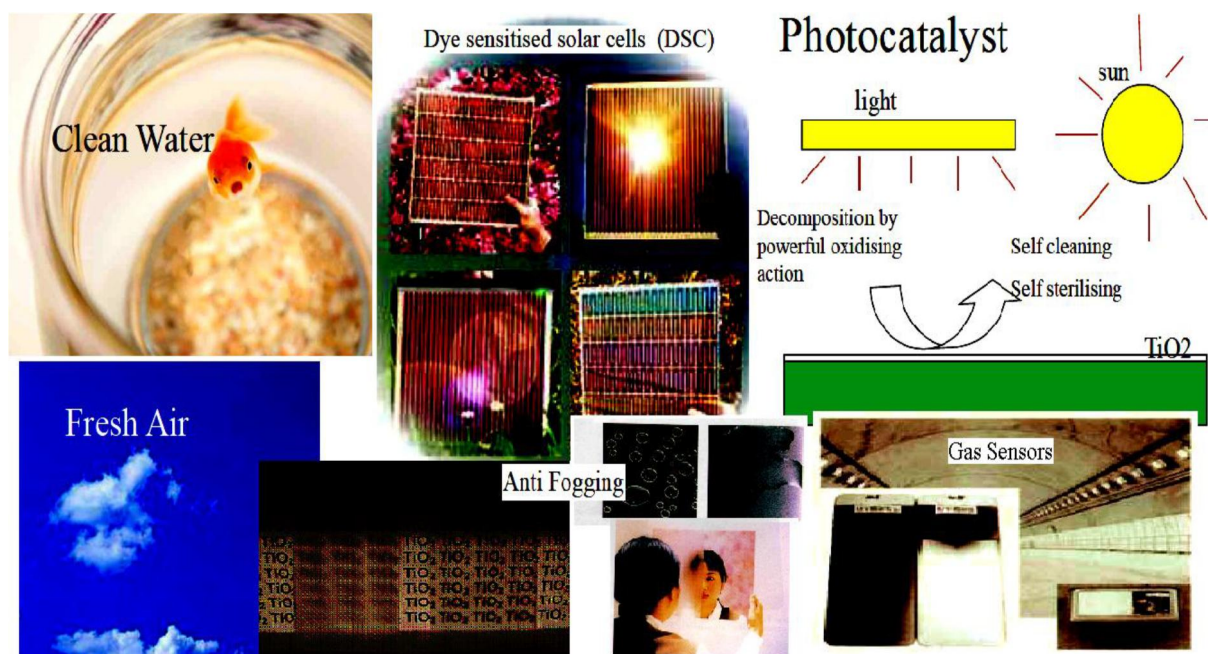


Figure II.5. Différentes applications de TiO_2 [2].

II.7. La couche bloquante (BL; compacte) de TiO_2 dans les PSCs

Comme évoqué précédemment, les couches compactes à base de TiO_2 sont utilisées comme couche bloquante (compacte; BL ou CL) dans les PSCs (figure II.6), entièrement traité à basse température ($<150^\circ\text{C}$). X. Wang et al. [26] ont remarqué qu'en l'absence de nanoparticules méso-poreuses (ETL) de TiO_2 (alors que la BL, la couche de pérovskite "PL" et le matériau conducteur de trous (HTM) sont présentes), les performances du dispositif augmentent avec l'augmentation de l'épaisseur de la BL. Ces résultats remettent en question les couches sélectives d'électrons efficaces, réduisent davantage le budget thermique de la construction du dispositif et ouvrent la voie à des conceptions de dispositifs inversés plus stables. La BL de TiO_2 est électriquement en série, et se traduit donc par une résistance à la collection d'électrons proportionnelle à son épaisseur. Les rôles du BL sont pour : éviter le contact direct entre le TCO (Oxyde transparent conducteur) et la HTM, contribuer de manière significative à la réduction de la recombinaison des porteurs à l'interface de TCO et de la PL, empêcher les électrons d'être récupérés par la HTM et bloquer le passage des trous vers le TCO, afin d'améliorer le rendement de conversion d'énergie solaire (PCE) des PSCs. Cela nécessite que la couche soit relativement dense de telle façon n'influe pas sur la transparence de la couche, pour maximiser la résistance shunt du dispositif et également suffisamment mince pour faire baisser la résistance série [1,10,27,28].

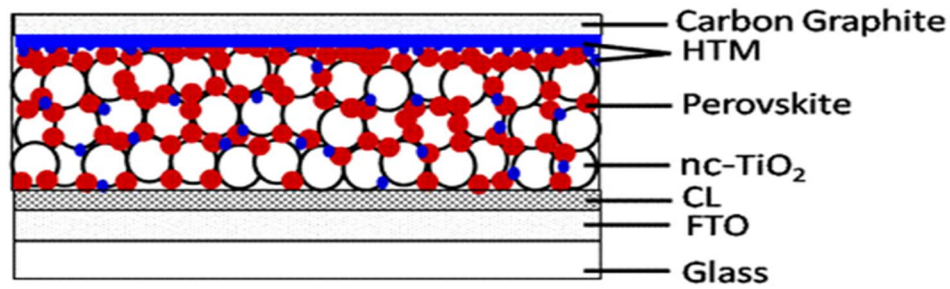


Figure II.6. Représentation schématique de la cellule solaire à base de pérovskite (PSC).

$nc\text{-TiO}_2$ = Nanoparticule de TiO_2 , CL= couche compacte (bloquante) [26].

II.8. Techniques de dépôt de couches compactes de TiO_2

Diverses méthodes ont été utilisées pour synthétiser des couches compactes de TiO_2 . Le choix de la technique prend en considération de nombreux paramètres tels que : la nature de la structuration, la nature des matériaux initiaux, la forme et la taille des substrats, le prix, etc. Il existe deux grandes catégories de technique d'élaboration des couches minces : les techniques physiques et les techniques chimiques. Les techniques physiques se divisent en deux catégories : Bottom-Up (du bas vers le haut) et Top-Down (du haut vers le bas). Dans l'approche Bottom-Up, des atomes ou molécules sont déposés de manière contrôlée pour réaliser la couche mince ou la nanostructure désirée. Dans les procédés Top-Down, un traitement de la surface va diviser ou enlever de la matière à la surface d'un solide massif pour structurer cette dernière. D'autre part, les techniques chimiques se divisent aussi en deux catégories: le dépôt en phase liquide et le dépôt en phase vapeur (gazeuse), selon la phase du précurseur à l'arrivée sur le substrat [10]. Dans les paragraphes suivants nous allons décrire les procédés pour réaliser des couches minces nanostructurées, dont certains ont été utilisés dans ce travail de thèse.

II.8.1. Par voie physique

Les procédés PVD (Physical Vapor Deposition) utilisent des moyens physiques (électromécaniques, mécaniques, thermodynamiques) pour convertir le matériau à déposer en vapeurs. Ces systèmes fonctionnent dans un environnement vide ou plasma pour augmenter la vitesse des particules et pour éviter l'incrustation des impuretés dans les couches déposées [10]. Les procédés de déposition par voie physique sont représentés ci-dessous, Figure II.7.

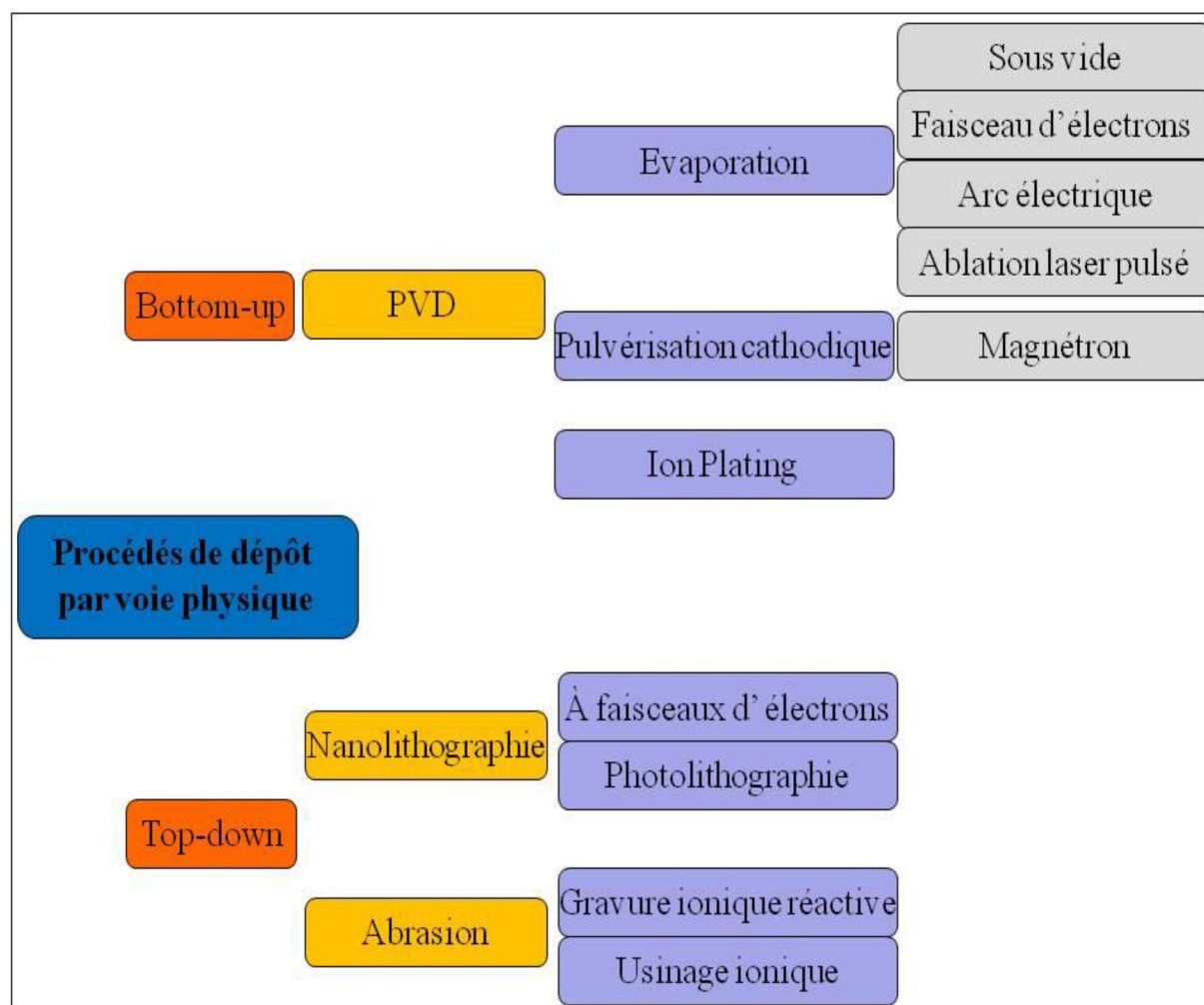


Figure II.7. Procédés de dépôt des couches minces par voie physique [10].

II.8.1.1. Pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique est une technique de dépôt de type Bottom-Up. Son fonctionnement est basé sur la fabrication d'un plasma à partir de l'ionisation d'un gaz plasmagène inerte (le plus employé étant l'argon). Généralement le dépôt est réalisé dans une chambre à vide (10^{-6} Torr). Ce plasma est localisé autour de la cible du matériau à déposer (la cathode). Les ions lourds bombardent le matériau de la cible et arrachent les atomes de surface de ce matériau. Ces atomes sont dirigés vers le substrat. A la surface de ce substrat ils condensent et le recouvrent [10]. La pulvérisation cathodique a été utilisée pour obtenir des couches minces de TiO₂ par S.-F. Wang et al [29]. Un schéma de fonctionnement est présenté sur la Figure II.8.

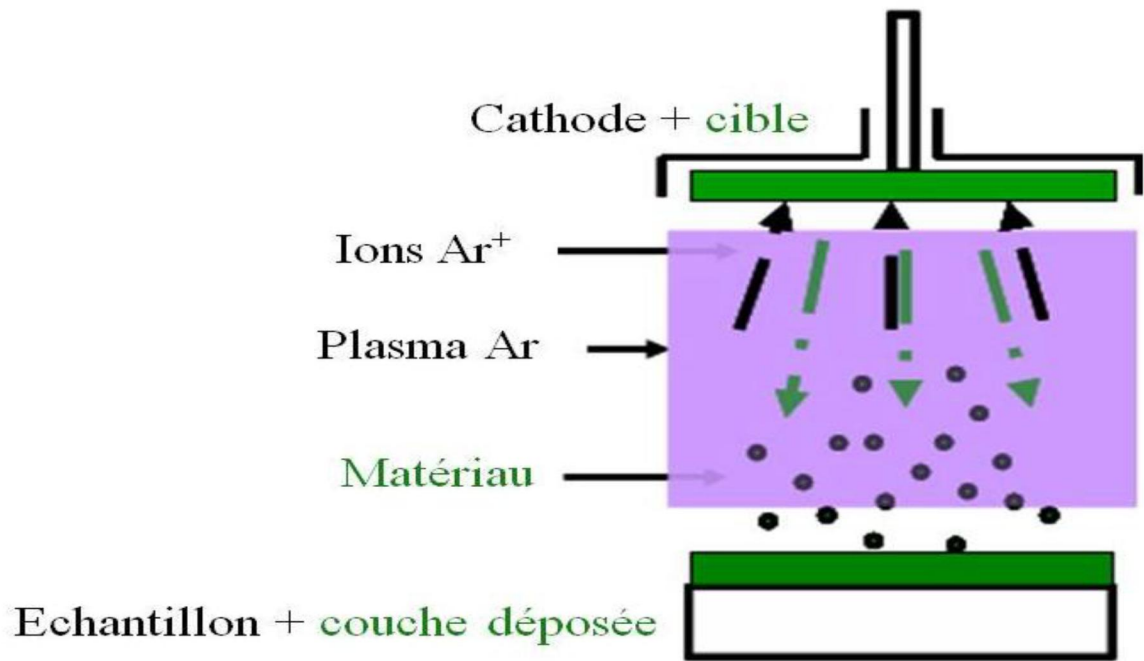


Figure II.8. Principe fonctionnement de la pulvérisation cathodique [10].

II.8.1.2. Ablation laser (PLD)

Le dépôt par laser pulsé (PLD ; Figure II.9) est une technique de dépôt de type Bottom-Up. La découverte du laser rubis a entraîné une évolution des recherches théoriques sur l'interaction laser-cible. De nombreuses expériences ont été menées pour vérifier les modèles théoriques. Ready (1963) et White (1963) ont étudié les interactions de faisceaux laser intenses avec des surfaces solides. En 1965, Smith et Turner ont démontré qu'un laser à rubis intense pouvait être utilisé pour déposer des couches minces. Le principal avantage du PLD est sa polyvalence. En utilisant des lasers à haute puissance, presque tous les matériaux peuvent être vaporisés et, ainsi, déposer un film mince sur n'importe quel substrat. La PLD a plusieurs caractéristiques qui la distinguent des autres méthodes et offrent des avantages particuliers pour la croissance de produits complexes (multiélément), matériaux composites et nanostructures : semi-conductrices, métalliques, supraconductrices et isolantes. En outre, la composition de tout matériau cible peut être conservée dans le film. Cette réalisation est importante car elle a prouvé que la PLD pouvait être utilisée pour produire des films minces avec des qualités comparables à celles produites par Molecular Beam Epitaxy (MBE). Au cours d'une expérience, le faisceau laser est pointé sur une cible à l'intérieur de la chambre à travers une fenêtre alignée avec la cible. Dans ces conditions uniques, la chambre de dépôt peut contenir n'importe quelle atmosphère de travail [2].

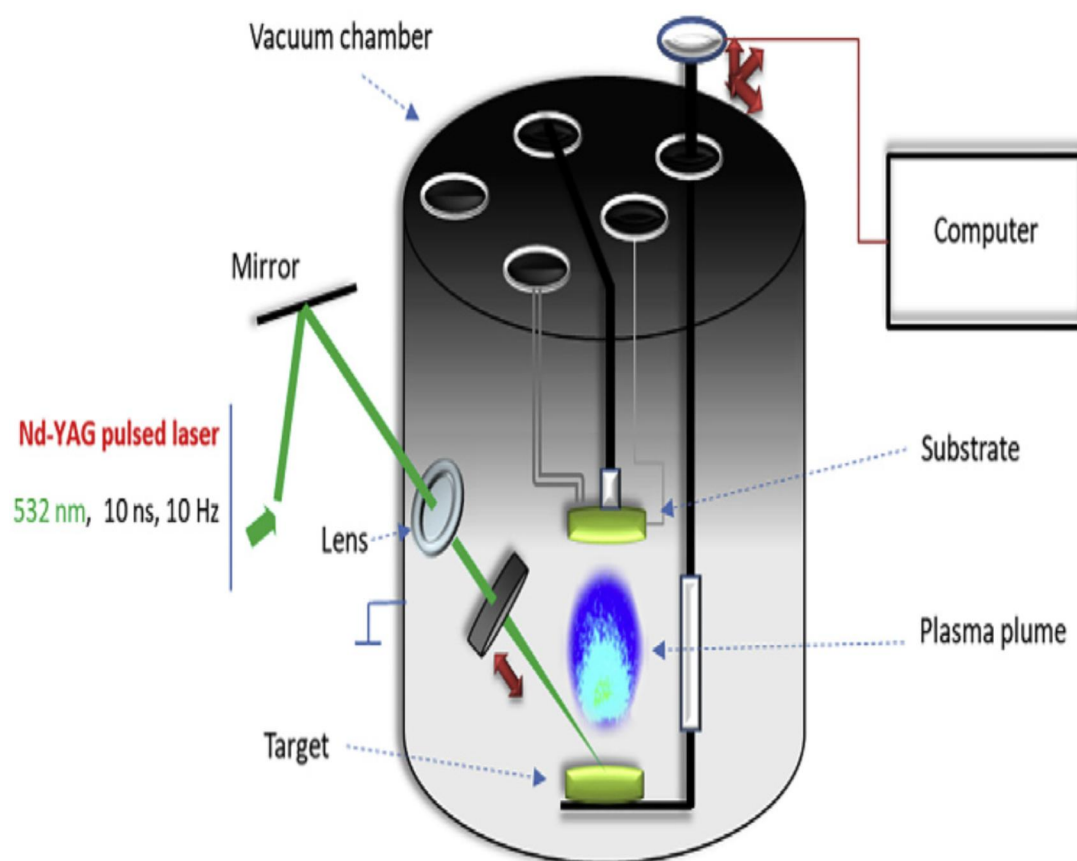


Figure II.9. Représentation schématique de la configuration PLD [30].

Le laser est complètement séparé de la chambre de dépôt. Il existe plusieurs types de lasers, et le choix des lasers Excimer (KrF, ArF, XeCl) et Nd : YAG sont largement utilisés pour déposer des films d'oxyde complexes en raison du coefficient d'absorption plus élevé et de la faible réflectivité des matériaux à leurs longueurs d'onde de fonctionnement. Tableau II.3. Présente des paramètres de performance pour les systèmes excimer et Nd:YAG aux longueurs d'onde de 248 nm et 532 nm respectivement [2].

Tableau II.3. Caractéristiques de performance des lasers Excimer et Nd : YAG [2].

Paramètre	Système Excimer	Système Nd:YAG
longueurs d'onde	248 nm	1064 and 532 nm
Énergie de sortie	100 - 1200 mJ	100 - 1000 mJ
Taux de répétition	Variable, 1 - 200 Hz	Fixé, 1 - 30 Hz
Avantages	-Haute puissance de sortie -Bonne stabilité -Flexibilité pour le réglage	-Énergie de sortie suffisante pour l'ablation laser -Entretien simple -Système compact
Désavantages	-Durée de vie de fonctionnement courte. -Entretien compliqué -Gaz coûteux et de haute pureté	-Grande chute d'énergie pour le mode 3^{ème} harmonique

II.8.1.2.1. Mécanisme de dépôt par PLD

La technique de dépôt par laser pulsé (PLD) comporte trois étapes principales : L'ablation du matériau à déposer (cible), formation d'un panache très énergétique et croissance du film sur le substrat [2].

Le faisceau laser est pointé sur la cible à l'intérieur de la chambre à travers une fenêtre alignée avec la cible. Dans le processus d'ablation laser, des impulsions laser courtes et à haute énergie sont utilisées pour évaporer la matière du surface de la cible. En conséquence, un jet supersonique de particules, appelé aussi (panache), en raison de sa forme, est éjecté de la surface de la cible et dirigée vers le substrat. Les particules ablatées se condensent sur un substrat (Figure II .10) placé à l'opposé de la cible. Si l'énergie du faisceau laser est trop faible, le rayonnement laser ne servira qu'à chauffer la cible, et provoquera une évaporation thermique. Pendant que les impulsions laser frappent la surface de la cible, la cible est généralement tournée à une vitesse constante pour obtenir un processus d'ablation homogène. Le processus d'ablation a lieu dans une chambre soit sous vide ou en présence de certains gaz de fond. Plusieurs gaz (O₂, N₂, H₂, Ar) peuvent être introduits dans la chambre de dépôt si la présence d'un quelconque gaz de fond est requise pour la croissance du film. Le gaz de fond peut être utilisé pour améliorer la chimie en phase gazeuse ou abaisser les hautes énergies des espèces soumises à l'ablation. Le débit et la pression de chaque gaz sont contrôlés au moyen de vannes d'admission de gaz et de contrôleurs de débit de pression. Pour certains matériaux spécifiques, le substrat peut également être chauffé afin d'obtenir les propriétés structurales souhaitées du matériau déposé. La température peut être maintenue constante au moyen d'un contrôleur de température automatisé, capable de programmer et de contrôler plusieurs rampes et paliers avec des vitesses de chauffage et de refroidissement définies par l'utilisateur. Des multicouches et des films d'alliage peuvent être développés à partir de cibles élémentaires en les déplaçant alternativement dans le point focal du laser. [2,31].

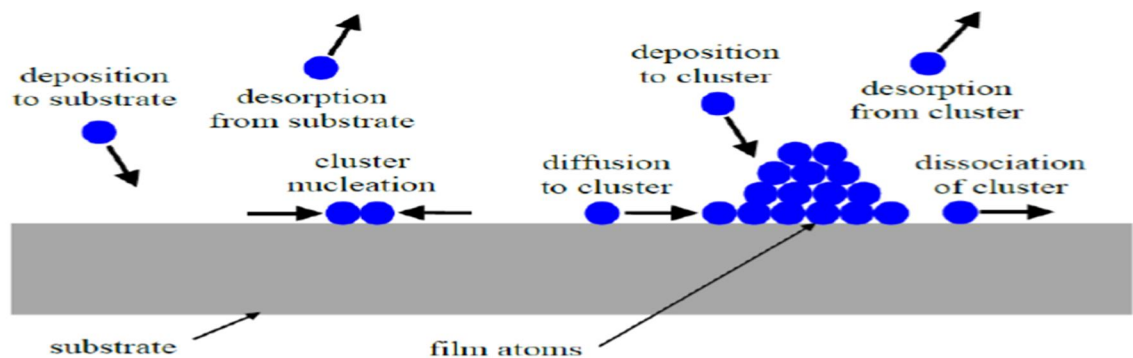


Figure II .10. Processus impliqués dans la nucléation de film mince par PLD [31].

II.8.1.2.2. Paramètres de dépôt par PLD

Bien que le processus de dépôt par laser pulsé soit conceptuellement simple, contrôler la dynamique de la croissance du film n'est pas facile, en raison du grand nombre de paramètres en interaction qui régissent le processus de croissance et donc les propriétés du film, tels que [2] :

- Le type, l'orientation et la température de substrat.
- Le temps de dépôt.
- Les paramètres de laser (longueur d'onde de travail, fluence, Taille du spot, durée d'impulsion et fréquence de répétition).
- La pression de la chambre et la composition chimique du gaz tampon.
- La composition structurale et chimique du matériau cible.
- La géométrie de l'expérience (angle d'incidence du laser, angle d'incidence du panache, distance entre la cible et le substrat).

II.8.1.2.3. Avantages et limitations du PLD

Le dépôt par laser pulsé offre plusieurs avantages tels que:

- Le fonctionnement simple du système.
- La flexibilité (déposer une couche mince sur n'importe quel substrat).
- Une large gamme de conditions de dépôt.
- La polyvalence (un riche choix de matériaux; des compositions d'oxydes complexes avec des températures de fusion élevés peuvent être facilement déposées à condition que les matériaux cibles absorbent l'énergie laser).
- Les cibles multiples pour les films multicouches ou en alliage pourraient être facilement modifiées.
- La possibilité d'utiliser un chauffage in-situ et des gaz de fond réactifs.
- Rapide : des échantillons de haute qualité peuvent être déposés de manière fiable en 10 ou 15 minutes.
- Technique relativement peu coûteuse car la cible de PLD est relativement petite et ne nécessite aucune préparation particulière.
- Une reproductibilité relativement élevée [2,4,11,32,33].
- La possibilité de déposer des films d'épaisseur, de morphologie, de stœchiométrie, de granulométrie et de composition bien déterminées en faisant varier les paramètres de dépôt [23,34,35].

- Les atomes et les ions du panache ont des énergies d'excitation cinétique et potentielle qui peuvent initialement dépasser son énergie thermique. A l'arrivée sur le substrat ces particules ont un excès d'énergie approprié qui augmente le taux d'adhérence et de nucléation ainsi que la mobilité de surface [31].
- Sous vide, la PLD fournit des films compacts et uniforme, alors que des structures poreuses peuvent être obtenues à des pressions de gaz de fond relativement élevées [36].
- La composition, la pureté et la densité (température de frittage) de la cible ont une influence importante sur la qualité des films obtenus par ablation laser [37].
- La principale limitation pratique du PLD est son cycle d'utilisation relativement faible, l'incorporation de particules dans les films déposés, bien que cela ne soit pas unique au PLD, car le problème des particules existe également dans le cas de la pulvérisation cathodique et du MOCVD [2].

II.8.1.2.4. Dépôt de nanostructure par PLD

La PLD est apparue comme une méthodologie potentielle pour la croissance de nanostructures de divers matériaux, y compris les semi-conducteurs. Il est parfaitement adapté à la croissance de nanostructures à haute pureté chimique et à stœchiométrie contrôlée. Une configuration expérimentale simple et peu coûteuse, un fonctionnement possible à haute pression de gaz ambiant et des cibles multiples, le rend particulièrement adapté à la croissance de couches minces d'oxyde et de nanostructures [2].

II.8.2. Par voies chimiques

Le dépôt par voie chimique (Figure II.11) est un procédé où le précurseur fluide (liquide ou gazeux) subit une réaction chimique afin de couvrir un substrat avec une couche mince.

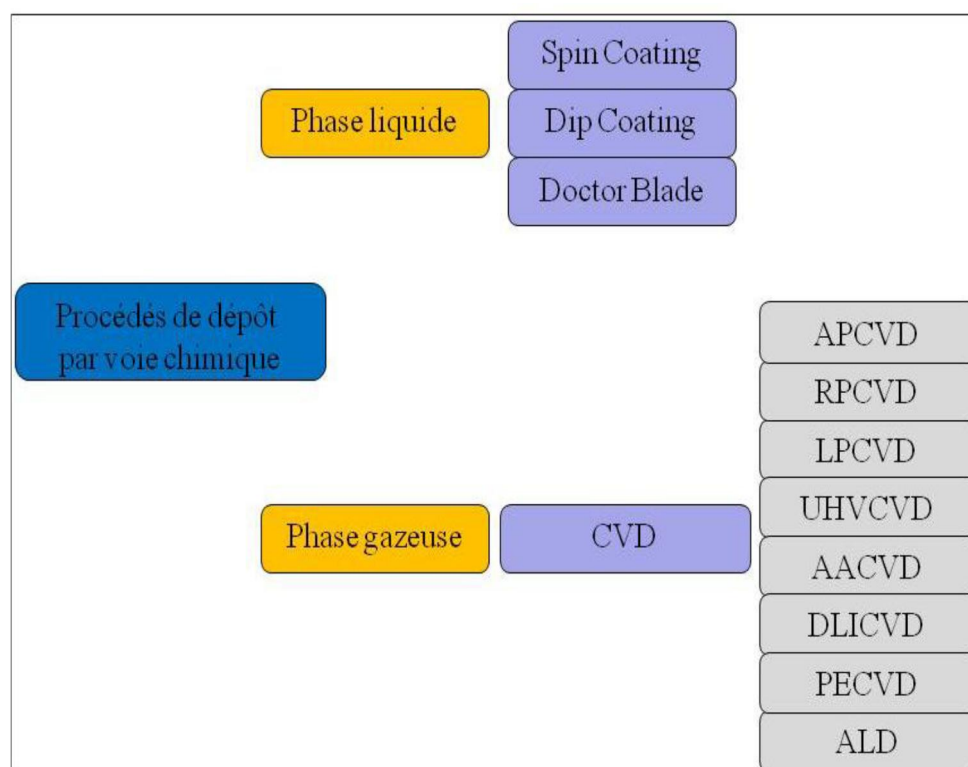


Figure II.11. Procédés de dépôt des couches minces par voie chimique [10].

II.8.2.1. Spin-Coating

La Spin-coating (Figure II.12) est la plus commune des techniques de dépôt de couches minces à partir d'un liquide. Elle consiste à déposer quelques gouttes de la solution de précurseurs sur un substrat en rotation. Par étalement du liquide soumis à la force centrifuge, une couche uniforme de quelque nanomètres à quelque micromètres recouvrant tout le substrat [10]. Les films déposés sont ensuite mis sur une plaque chauffante à une température bien déterminée sous air pendant un certain temps [38].

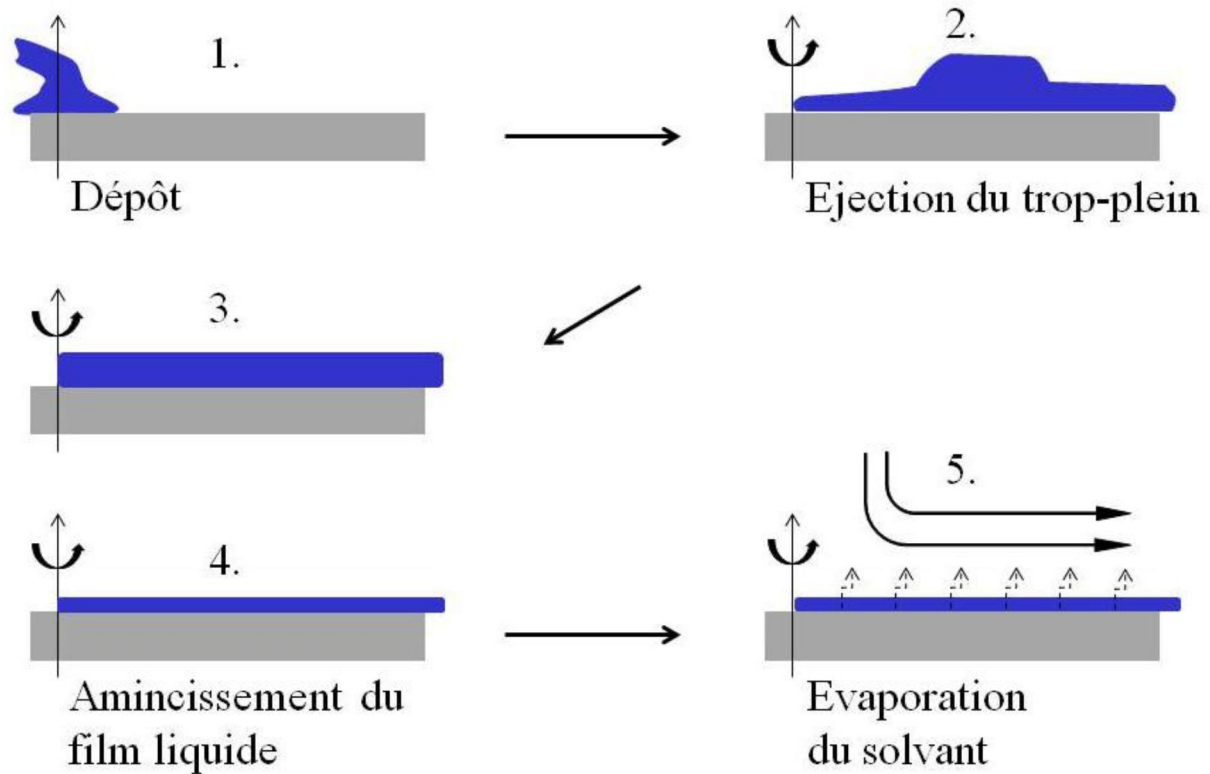


Figure II.12. Schéma du procédé de Spin Coating [10].

D'après le schéma : 1 : Une goutte de solution est déposée sur le substrat en rotation ; 2 : Le substrat tourne à grande vitesse et le trop-plein est évacué ; 3 : Une couche va se former ; 4 : En tournant la couche va devenir plus mince ; 5 : Le solvant va s'évaporer durant la rotation [10].

II.8.2.2. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

La technique CVD (Chemical Vapor Deposition) est un procédé utilisé pour produire des matériaux solides de haute performance et de grande pureté. Ce procédé est souvent utilisé dans l'industrie du semi-conducteur pour produire des couches minces. Dans un procédé CVD typique, le substrat est exposé à un ou plusieurs précurseurs en phase gazeuse, qui réagissent et se décomposent à la surface du substrat pour générer le dépôt désiré. Il existe plusieurs types de CVD comme sont présentés en dessous (Tableau II.4) [10].

Tableau II.4. Classification des procédés CVD d'après Crisbasan et al [10].

Classification	Appellation	Explications
Selon une pression de travail P	APCVD (Atmospheric Pressure CVD)	pression atmosphérique
	RPCVD (Reduced Pressure CVD)	$1 \text{ Torr} < P < 100 \text{ Torr}$
	LPCVD (Low Pressure CVD)	$10 \text{ mTorr} < P < 100 \text{ Torr}$
	UHVCVD (Ultra High Vacuum CVD)	$P < 10 \text{ mTorr}$
Selon les caractéristiques physiques du réactif	AA-CVD (Aerosol Assisted CVD)	Le précurseur est transporté jusqu'au substrat au moyen d'un aérosol liquide/gaz qui peut être généré par ultrasons (précurseurs non volatiles).
	DLICVD (Direct Liquid Injection CVD)	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 chauffage	PECVD (Plasma Enhanced CVD)	Un plasma est utilisé pour augmenter les vitesses de réactions chimiques des précurseurs. Cela permet de déposer à plus basse température (semi-conducteurs).
	RPCVD (Remote Plasma CVD)	Similaire à PECVD, le substrat éloigné de la région du plasma permet de diminuer des températures de procédé jusqu'à l'ambiante.
	RTCVD (Rapid Thermal CVD)	Utilise les lampes IR pour chauffer rapidement le substrat.
	Conventional CVD	Chauffage classique par effet joule (résistance...).
	MICVD (Magnetic Induction)	Induction magnétique. Le suscepter en graphite est chauffé par induction dans un champ magnétique alternatif
Autres	MOCVD (Metal-Organic CVD)	Basée sur l'utilisation de Précurseurs organométalliques.

II.9. Conclusion

Il est largement admis que la recombinaison de charge est principalement responsable de la réduction de l'efficacité de conversion d'énergie des cellules solaires. D'ailleurs, les électrodes HTM et TCO forment des contacts ohmiques, conduisant à la recombinaison des porteurs de charge. Cette recombinaison est efficacement réduite par l'introduction d'une couche compacte de TiO_2 (BL) entre le TCO et la couche de nanoparticules de TiO_2 (Couche de transport d'électrons ; ETL) ou bien la couche de pérovskite (PL), ce qui réduit la zone de contact entre le TCO et la HTM, entraînant la suppression du transport d'électrons du TCO au HTM et bloquer les trous à pénétrer vers le TCO. En effet, cette couche doit être compacte pour empêcher les trous et ultra-mince pour diminuer la résistance série du dispositif photovoltaïque (PV), afin d'améliorer le rendement de conversion d'énergie solaire (PCE) des dispositifs PVs.

Références Chapitre II

- [1] I.S. Kim, R.T. Haasch, D.H. Cao, O.K. Farha, J.T. Hupp, M.G. Kanatzidis, A.B.F. Martinson, Amorphous TiO₂ Compact Layers via ALD for Planar Halide Perovskite Photovoltaics, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 8 (2016) 24310–24314. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b07658>.
- [2] Sarmad Sabih Kaduory Al-Obaidi, Effect of Annealing on the Structural and Optical Properties of Nanostructured TiO₂ Films Prepared by PLD, Doctoral thesis. University of Al-Mustansiriya. Iraq, (2012).
- [3] Zahraa YOUSSEF, Nanoparticules de TiO₂ Couplées à Des Photosensibilisateurs Pour Des Applications En Photocatalyse Et En Thérapie Photodynamique, Thèse de doctorat en cotutelle. Université de Lorraine (RP2E)et Université Libanaise (EDST), (2017).
- [4] S. Murugesan, P. Kuppusami, N. Parvathavarthini, E. Mohandas, Pulsed laser deposition of anatase and rutile TiO₂ thin films, *Surf. Coatings Technol.* 201 (2007) 7713–7719. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2007.03.004>.
- [5] A. Timoumi, H.M. Albetran, H.R. Alamri, S.N. Alamri, I.M. Low, Impact of annealing temperature on structural, morphological and optical properties of GO-TiO₂ thin films prepared by spin coating technique, *Superlattices Microstruct.* 139 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2020.106423>.
- [6] Amélie Perraudeau, Couches mésoporeuses de TiO₂ déposées par PECVD à la pression atmosphérique en vue d'applications photovoltaïques, Thèse de doctorat. Université de Limoges, (2019).
- [7] I.I. Kabir, L.R. Sheppard, R. Shamiri, P. Koshy, R. Liu, W. Joe, A. Le, X. Lu, W.F. Chen, C.C. Sorrell, Contamination of TiO₂ thin films spin coated on borosilicate and rutile substrates, *J. Mater. Sci.* 55 (2020) 3774–3794. <https://doi.org/10.1007/s10853-019-04282-1>.
- [8] S.J. Wang, W.-T. Chang, J.-Y. Ciou, M.-K. Wei, M.S. Wong, Preparation of TiO₂ thin films by laser ablation for photocatalytic applications, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* 26 (2008) 898–902. <https://doi.org/10.1116/1.2870228>.
- [9] S. Murugesan, N. Padhy, P. Kuppusami, U.K. Mudali, E. Mohandas, A study of structural transition in nanocrystalline titania thin films by X-ray diffraction Rietveld method, *Mater. Res. Bull.* 45 (2010) 1973–1977. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2010.08.010>.
- [10] Andreea Crisbasan, Etude de croissances de nanostructures de TiO₂ en réacteur MOCVD en présence de catalyseurs métalliques. Valorisation des nanostructures de TiO₂, Thèse de

doctorat. Université Bourgogne Franche-Comte, (2018).

- [11] H. Zhang, H. Wang, M. Ma, Y. Wu, S. Dong, Q. Xu, Application of Compact TiO₂ Layer Fabricated by Pulsed Laser Deposition in Organometal Trihalide Perovskite Solar Cells, *Sol. RRL*. 2 (2018) 1–24. <https://doi.org/10.1002/solr.201800097>.
- [12] T. Nakamura, T. Ichitsubo, E. Matsubara, A. Muramatsu, N. Sato, H. Takahashi, Preferential formation of anatase in laser-ablated titanium dioxide films, *Acta Mater.* 53 (2005) 323–329. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2004.09.026>.
- [13] S.K. Shriwastava, S. Singh, Effect & Growth of TiO₂ Thin Films for Solar Cell Applications, *Int. J. Hybrid Inf. Technol.* 9 (2016) 267–274. <https://doi.org/10.14257/ijhit.2016.9.2.24>.
- [14] M.L. Addonizio, A. Aronne, C. Imparato, Amorphous hybrid TiO₂ thin films: The role of organic ligands and UV irradiation, *Appl. Surf. Sci.* 502 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.144095>.
- [15] Y. Deng, Z. Ma, F. Ren, G. Wang, Improved photoelectric performance of DSSCs based on TiO₂ nanorod array/Ni-doped TiO₂ compact layer composites film, *J. Solid State Electrochem.* 23 (2019) 3031–3041. <https://doi.org/10.1007/s10008-019-04399-y>.
- [16] A. Rosales, K. Esquivel, SiO₂@TiO₂ composite synthesis and its hydrophobic applications: A review, *Catalysts*. 10 (2020). <https://doi.org/10.3390/catal10020171>.
- [17] X. Cheng, Y. Shang, Y. Cui, R. Shi, Y. Zhu, P. Yang, Enhanced photoelectrochemical and photocatalytic properties of anatase-TiO₂(B) nanobelts decorated with CdS nanoparticles, *Solid State Sci.* 99 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2019.106075>.
- [18] K. Wang, M. Janczarek, Z. Wei, T. Raja-Mogan, M. Endo-Kimura, T.M. Khedr, B. Ohtani, E. Kowalska, Morphology-and crystalline composition-governed activity of titania-based photocatalysts: Overview and perspective, *Catalysts*. 9 (2019). <https://doi.org/10.3390/catal9121054>.
- [19] D.M. Tobaldi, L. Lajaunie, N. Rozman, A.P.F. Caetano, M.P. Seabra, A. Sever Škapin, R. Arenal, J.A. Labrincha, Impact of the absolute rutile fraction on TiO₂ visible-light absorption and visible-light-promoted photocatalytic activity, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 382 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2019.111940>.
- [20] Z. Zarhri, M.Á. Avilés Cardos, Y. Ziat, M. Hammi, O. El Rhazouani, J.C. Cruz Argüello, D. Avellaneda Avellaneda, Synthesis, structural and crystal size effect on the optical properties of sprayed TiO₂ thin films: Experiment and DFT TB-mbj, *J. Alloys Compd.* 819 (2020).

- <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.153010>.
- [21] B. Wang, J. Yang, L. Lu, W. Xiao, H. Wu, S. Xiong, J. Tang, C. Duan, Q. Bao, Interface Engineering of Air-Stable n-Doping Fullerene-Modified TiO₂ Electron Transport Layer for Highly Efficient and Stable Perovskite Solar Cells, *Adv. Mater. Interfaces*. 7 (2020). <https://doi.org/10.1002/admi.201901964>.
 - [22] Y. Liu, C. Xu, Y. Xie, L. Yang, Y. Ling, L. Chen, Au–Cu nanoalloy/TiO₂/MoS₂ ternary hybrid with enhanced photocatalytic hydrogen production, *J. Alloys Compd.* 820 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.153440>.
 - [23] A. Hajjaji, S. Jemai, K. Trabelsi, A. Kouki, I. Ben Assaker, I. Ka, M. Gaidi, B. Bessais, M.A. El Khakani, Study of TiO₂ nanotubes decorated with PbS nanoparticles elaborated by pulsed laser deposition: microstructural, optoelectronic and photoelectrochemical properties, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 30 (2019) 20935–20946. <https://doi.org/10.1007/s10854-019-02436-0>.
 - [24] T. Jia, J. Zhang, J. Wu, D. Wang, Q. Liu, Y. Qi, B. Hu, P. He, W. Pan, X. Qi, Synthesis amorphous TiO₂ with oxygen vacancy as carriers transport channels for enhancing photocatalytic activity, *Mater. Lett.* 265 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.127465>.
 - [25] S. Sun, P. Song, J. Cui, S. Liang, Amorphous TiO₂ nanostructures: Synthesis, fundamental properties and photocatalytic applications, *Catal. Sci. Technol.* 9 (2019) 4198–4215. <https://doi.org/10.1039/c9cy01020c>.
 - [26] X. Wang, Y. Fang, L. He, Q. Wang, T. Wu, Influence of compact TiO₂ layer on the photovoltaic characteristics of the organometal halide perovskite-based solar cells, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 27 (2014) 569–576. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2014.07.039>.
 - [27] Shen Wang, Function of Hole Transport Layer Components in Perovskite Solar Cells, Doctoral thesis. University of California San Diego, (2018).
 - [28] Q. Gao, S. Yang, L. Lei, S. Zhang, Q. Cao, J. Xie, J. Li, Y. Liu, An effective TiO₂ blocking layer for perovskite solar cells with enhanced performance, *Chem. Lett.* 44 (2015) 624–626. <https://doi.org/10.1246/cl.150049>.
 - [29] S.F. Wang, Y.F. Hsu, Y.S. Lee, Microstructural evolution and optical properties of doped TiO₂ films prepared by RF magnetron sputtering, *Ceram. Int.* 32 (2006) 121–125. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2005.01.010>.
 - [30] G. Bulai, V. Trandafir, S.A. Irimescu, L. Ursu, C. Focsa, S. Gurlui, Influence of rare earth addition in cobalt ferrite thin films obtained by pulsed laser deposition, *Ceram. Int.* 45 (2019)

- 20165–20171. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.06.284>.
- [31] Gloria Oana POMPILIAN, Pulsed laser deposition and characterization of chalcogenide thin films, Doctoral thesis. Université Lille 1, (2013).
- [32] L. Meng, Z. Wang, L. Yang, W. Ren, W. Liu, Z. Zhang, T. Yang, M.P. dos Santos, A detailed study on the Fe-doped TiO₂ thin films induced by pulsed laser deposition route, *Appl. Surf. Sci.* 474 (2019) 211–217. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.03.043>.
- [33] S.A. Irimiciuc, B.C. Hodoroaba, G. Bulai, S. Gurlui, V. Craciun, Multiple structure formation and molecule dynamics in transient plasmas generated by laser ablation of graphite, *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* 165 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.sab.2020.105774>.
- [34] L. Mascaretti, R. Matarrese, A. Ravanelli, M. Isacchi, P. Mazzolini, C.S. Casari, V. Russo, I. Nova, G. Terraneo, C. Ducati, A. Li Bassi, Tuning the photoelectrochemical properties of hierarchical TiO₂ nanostructures by control of pulsed laser deposition and annealing in reducing conditions, *Int. J. Hydrogen Energy.* 42 (2017) 26639–26651. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.09.029>.
- [35] M. Agop, N. Cimpoesu, S. Gurlui, S.A. Irimiciuc, Investigations of transient plasma generated by laser ablation of hydroxyapatite during the pulsed laser deposition process, *Symmetry (Basel)*. 12 (2020). <https://doi.org/10.3390/SYM12010132>.
- [36] B. Yang, M. Mahjouri-Samani, C.M. Rouleau, D.B. Geohegan, K. Xiao, Low temperature synthesis of hierarchical TiO₂ nanostructures for high performance perovskite solar cells by pulsed laser deposition, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18 (2016) 27067–27072. <https://doi.org/10.1039/c6cp02896a>.
- [37] J.H. Kim, S. Lee, H.S. Im, Effect of target density and its morphology on TiO₂ thin films grown on Si(100) by PLD, *Appl. Surf. Sci.* 151 (1999) 6–16. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(99\)00269-X](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(99)00269-X).
- [38] Hamdani Khaled, Elaboration par voie chimique de matériaux nanostructurés à base d'oxydes métalliques pour la conversion photovoltaïque, Thèse de doctorat. USTO-MB Oran, (2020).

CHAPITRE III:
METHODES
EXPERIMENTALES
ET TECHNIQUES
DE
CARACTERISATION

Chapitre III: Méthodes expérimentales et techniques de caractérisation

III.1. Introduction

Dans le contexte de la synthèse et l'optimisation de la couche compacte de TiO_2 , comme couche bloquante, en vue de leur intégration dans des cellules solaires à base de pérovskites (PSCs). Nous commençons tout d'abord par la mise en œuvre d'une machine multifonctionnelle pour la déposition des couches minces par les techniques chimiques, comprend : La déposition chimique en phase vapeur (spray), la technique de trempage (dip-coating), le dépôt par bain chimique (Chemical Bath Deposition ou CBD) et l'adsorption ionique successive des couches et réaction (Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction ou SILAR). Ensuite, nous présentons un essai de fabrication de cellules solaires à base de pérovskites (PSCs). Alors pour l'optimisation de la couche compacte de TiO_2 et lorsque la composition, la pureté et la densité (température de frittage) de la cible ont une influence importante sur la qualité des films obtenus par l'ablation laser [1]. Nous nous sommes basés sur l'élaboration des films amorphes nanométriques de TiO_2 par l'ablation laser (PLD) sur un substrat en verre d'oxyde d'indium-étain (ITO), à partir de deux cibles frittées à températures différentes (500 °C et 1000 °C) et d'une cible non frittée (25 °C). Nous présentons aussi les techniques d'analyses que nous avons utilisées pour caractériser nos échantillons. C'est ce que nous allons montrer dans ce chapitre.

III.2. Machine polyvalente pour déposition des couches minces

Les techniques chimiques sont simple, ne sont pas très couteuse et ne demandent pas une technicité de pointe (pompe à vide, générateur RF, laser, sources ioniques, etc...) et peuvent être employées à la pression atmosphérique. Elles n'exigent pas des substrats spécifiques ou des produits chimiques de très haute qualité (large variété de matériaux). De plus, les techniques chimiques de dépôt des couches minces se reposent sur des réactions chimiques qui se produisent dans une solution aqueuse contenant les matériaux à déposer (précurseur) soit en phase liquide (Dip-coating, CBD et SILAR) ou en phase vapeur (Spray). Le spray est basé sur la pulvérisation du précurseur sous forme d'un aérosol sur un substrat chauffé. Le Dip-coating se fait par trempage d'un substrat dans la solution précurseur suivi d'une phase de séchage, puis d'un cycle thermique. Le dépôt par CBD peut se produire de deux façons dans un bain chimique selon le mécanisme de dépôt suivant: la nucléation homogène en solution ou l'hétéro-nucléation sur un substrat. Le SILAR consiste à la

déposition des nano couches des matériaux binaires, ternaires et des composés chimiques où les substrats vont être réintroduits, respectivement, dans des béciers contenant les solutions cationique, anionique et l'eau déminéralisé. D'ailleurs, l'homogénéité, l'uniformité, l'adhérence et l'épaisseur submicronique sont les caractéristiques essentielles du processus chimique. Toutefois, elles ont des contraintes concernant les précurseurs qui doivent être stable à la température ambiante, non oxydable dans l'air, avoir une solubilité et/ou l'insolubilité dans la solution utilisée, avoir une viscosité appropriée. D'autres paramètres sont importants tels que, la température du substrat, la vitesse d'immersion, les temps d'adsorption, de réaction et de rinçage, le nombre de cycle, le débit du gaz vecteur, la distance entre la buse et le substrat, tous ces paramètres influent sur la qualité et la reproductibilité des couches minces [2].

Nous présentons un prototype d'une machine (figure III.1) automatisée multifonctionnelle (polyvalente) pour la déposition des couches minces par les techniques chimiques (Spray, Dip-coating, CBD et SILAR) afin d'assurer : l'optimisation par le contrôle des paramètres expérimentaux de dépôt avec précision, la reproductibilité des couches minces et l'opportunité de déposer multicouches par différentes techniques avec flexibilité et moindre consommation énergétique, notamment la tendance vers l'échelle industrielle à coût concurrent.



Figure III.1. Machine multifonctionnelle pour la déposition des couches minces.

III.2.1. Architecture de la machine polyvalente

La réalisation se divise en deux partis; mécanique et électronique.

La partie mécanique de la machine (figure III.2) construit par des rails de guidage linéaire (V-Slot). Elle se compose de quatre axes de mouvement : un pour le mouvement suivant X, deux pour le mouvement suivant Y et un axe pour la hauteur Z. Le mouvement suivant X et Y est assuré par des moteurs pas à pas NEMA17 et des courroies de translation, le déplacement suivant Z est fait par un moteur pas à pas NEMA17 et une tige filetée.

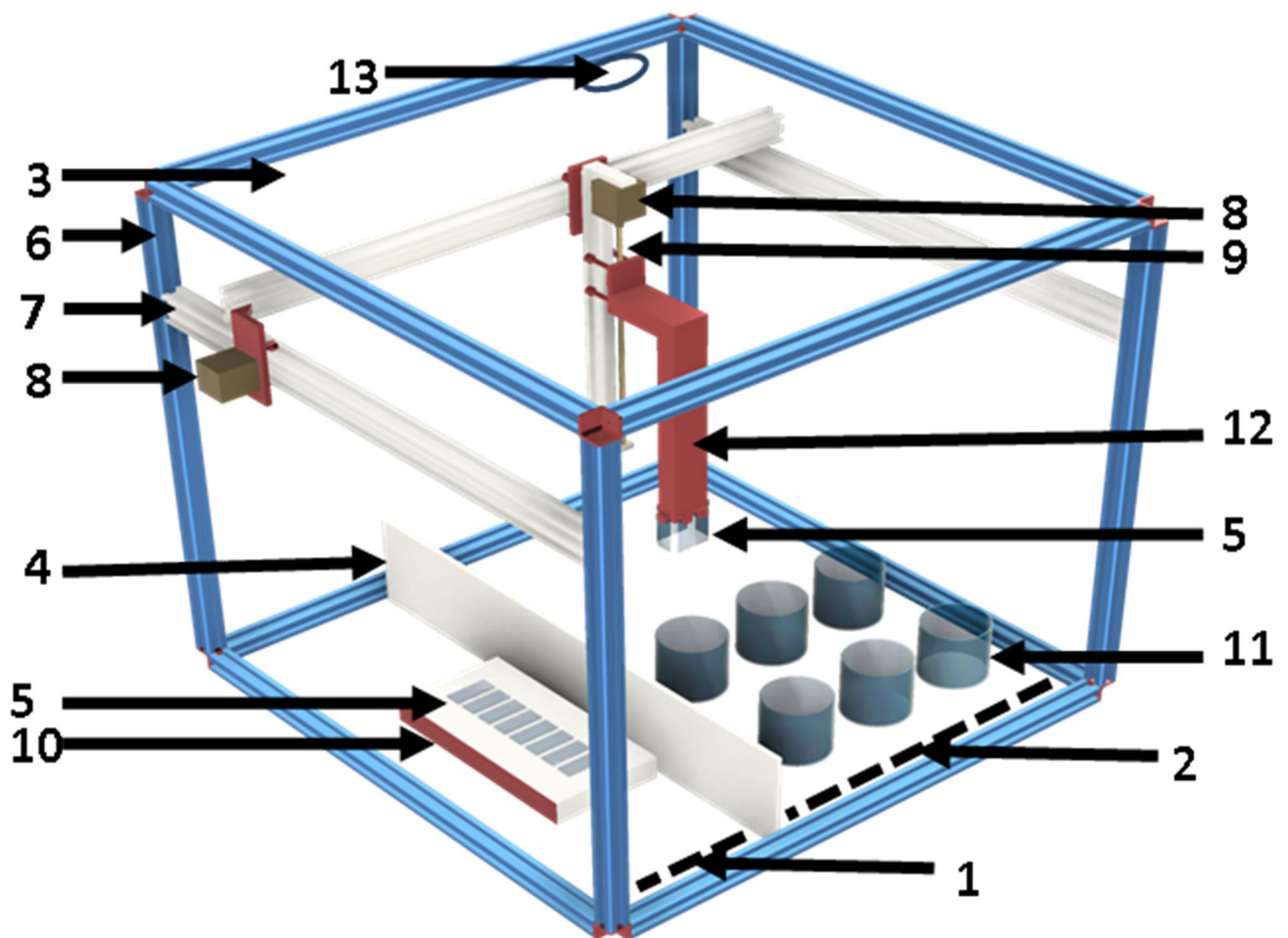


Figure III.2. La chambre de dépôt de la machine multifonctionnelle.

1. Zone pour spray et CBD, 2. Zone pour Dip-coating et SILAR, 3. Parois de couverture et protection en plexiglas, 4. Parois de séparation entre les zones de dépôt en plexiglas, 5. substrats, 6. Rail de guidage linéaire v-slot 20x20 (Piliers de construction), 7. Rail de guidage linéaire v-slot 20x40 (Axes de mouvement suivant : X, Y et Z), 8. Moteurs pas à pas NEMA17, 9. Tige filetée, 10. Plaque chauffante, 11. Bêchers, 12. Porte substrats ou buse, 13. Evacuation.

La chambre de dépôt est recouverte par un plexiglas dont il y a deux chambres de dépôt, l'un pour le spray et CBD, où il y a une plaque chauffante et l'autre pour Dip-coating et SILAR. Pour le spray, la buse y a deux entrées l'un pour la solution et l'autre pour le gaz, des béciers de solution précurseur pour les autres techniques. Le système est évacué.

La commande de la machine multifonctionnelle est faite par l'arduino Méga et ces accessoires (Alimentation 18V, A4988 Arduino Shield, Pilote A4988, dissipateur thermique), afficheur LCD 12864, Fin de Course, Régulateur de température et les moteurs pas à pas NEMA17. Connectant la carte arduino avec l'ordinateur en utilisant le câble USB pour la programmation d'arduino via l'interface IDE arduino (figure III.3).

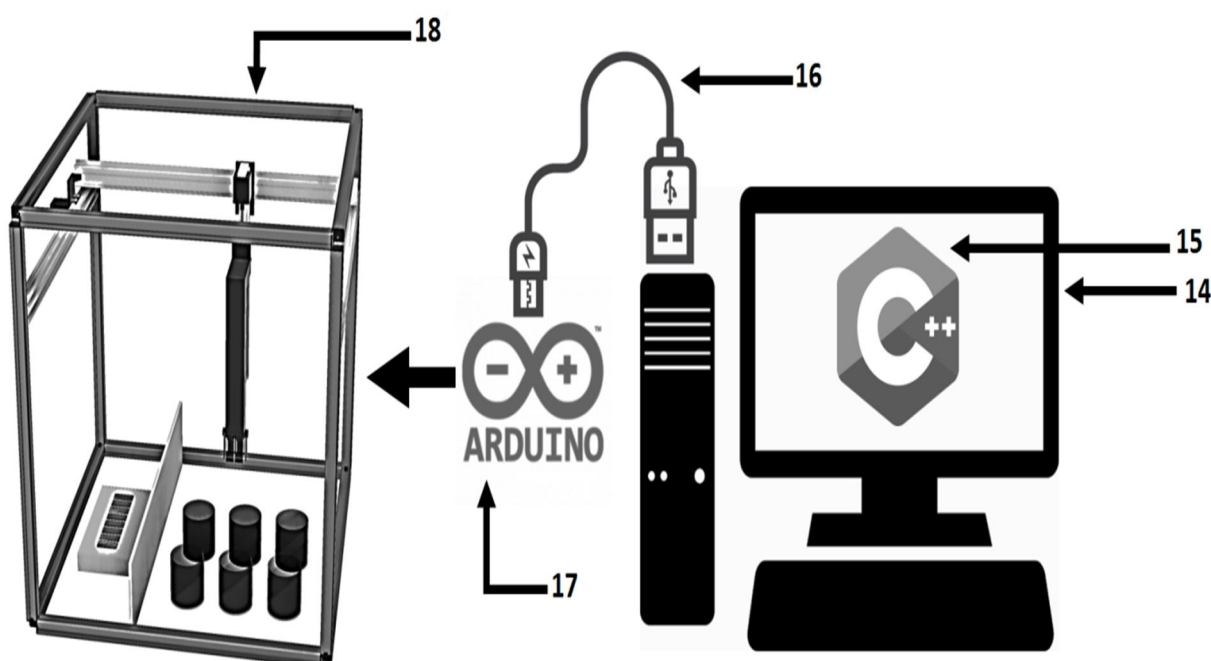


Figure III.3. Schéma de la machine multifonctionnelle automatisée.

14. Ordinateur, 15. L'interface ordinateur-carte arduino, 16. Câble USB, 17. Carte arduino, 18. Chambre de dépôt.

III.2.2. Mode de fonctionnement de la machine polyvalente

La machine multifonctionnelle (Spray, Dip-coating, CBD et SILAR) pour la déposition des couches minces est une machine CNC (Computer Numerical Control) à trois dimensions (3D); c'est-à-dire assure le mouvement automatique suivant X, Y et Z d'un bras manipulateur, le bras manipulateur porte la pièce pilote vis-à-vis la technique désirée (la buse pour le spray et le porte substrat pour Dip-coating, CBD et SILAR). Il faut montée la pièce pilote avant de commencer l'expérience. La commande de la machine est assurée via l'arduino Méga par un ordinateur, et chaque technique à un programme d'opération propre.

III.3. Fabrication de cellules solaires à base de pérovskites (PSCs)

Des PSCs ont été déposés selon la procédure habituelle rapportée dans la littérature [3].

III.3.1. Matériaux et Produits chimiques utilisés

La figure III.4 présente les matériaux et les produits chimiques utilisés lors de la fabrication des PSCs.



Figure III.4. Les matériaux et les produits chimiques utilisés durant le processus de dépôt des PSCs.

Les produits chimiques illustrés dans la figure III.4 : Iodure de méthyle-ammonium ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$), Tetra-iso propoxide de titane (TTIP), Iodure de plomb (PbI_2), Spiro bi fluorere (spiro-OMeTAD), DMF (N,N-di méthyle forma-amide), Tétrachlorure de titane (TiCl_4).

III.3.2. Processus de fabrication de PSCs

Tout le traitement a été effectué sous air. La synthèse des différentes couches de PSC sur un substrat en verre revêtu d'oxyde d'étain dopé au fluor (FTO) se fait par la méthode spin-coating et passé par les étapes ci-dessous.

III.3.2.1. Gravure du substrat FTO

Gravure de $(0,2 \times 2) \text{ cm}^2$ du FTO de la dimension $(2 \times 2) \text{ cm}^2$ pour éviter le court-circuit. Par conséquent, nous avons pris la poudre de zinc (Zn ; $\phi 50 \mu\text{m}$) avec 10% v/v d'hydrochlorure (HCl) et frottée dans la zone à graver pendant 5 min, après nous avons lavé le FTO avec de l'eau dé-ionisée (eau DI) comme le montre la figure III.5.

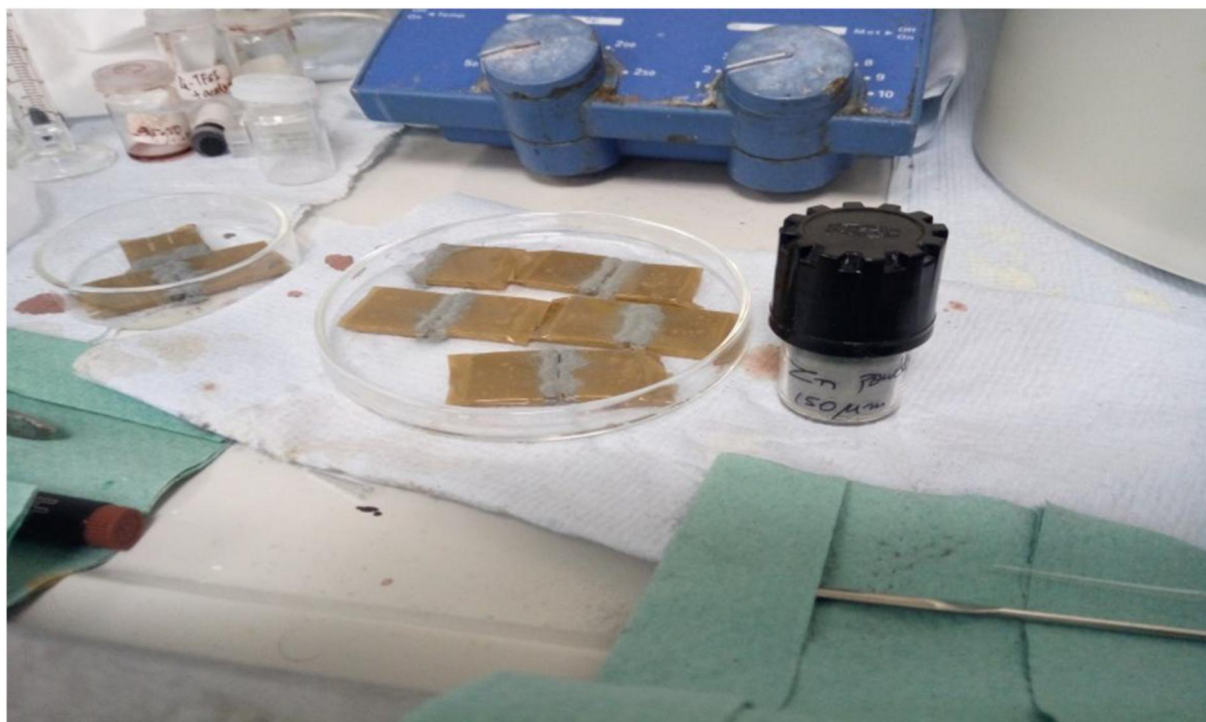


Figure III.5. Gravure du substrat en verre revêtu d'oxyde d'étain dopé au fluor (FTO).

III.3.2.2. Nettoyage du substrat FTO

Dans un bain à ultrason; nous avons suivi la procédure de nettoyage séquentiellement : acétone/ eau DI/ éthanol/ eau DI, environ 10 min chacun, puis séchage avec l'azote gazeux (N_2) ; voir la figure III.6.



Figure III.6. Nettoyage du FTO dans un bain à ultrason.

III.3.2.3. Traitement au plasma du substrat FTO

Nous avons fait le traitement au plasma d'oxygène (figure III.7) du substrat FTO pendant 10 min pour éliminer les traces des résidus organiques. Le plasma est produit par un champ radiofréquences (RF) électromagnétique de 13.56 MHz appliqué à l'électrode. Il ionise les molécules de gaz d'oxygène. Les ions entrent en collision avec le substrat et réagissent chimiquement avec les résidus organiques qui se trouvent sur la surface du substrat, afin de l'enlever du substrat.

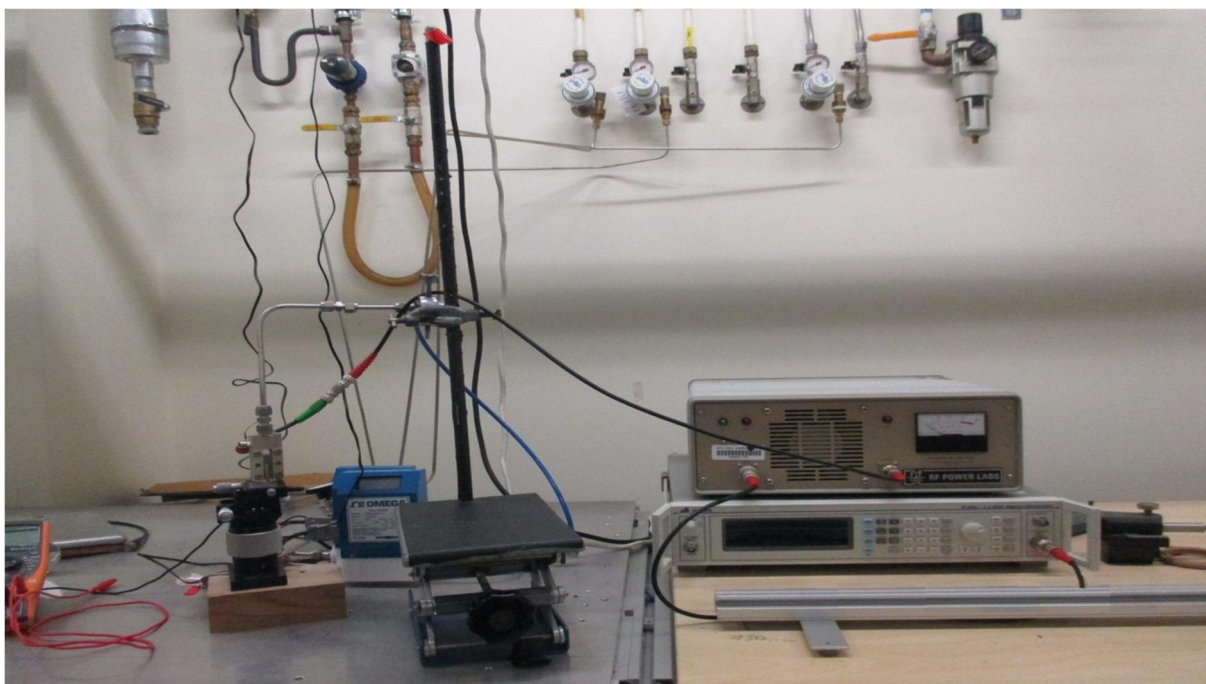


Figure III.7. Configuration du traitement au plasma du substrat FTO.

III.3.2.4. Dépôt de la couche bloquante de TiO_2 (BL)

Notre solution précurseur contenait : 2 ml de diéthanolamine + 8.4 éthanol + 0.6 ml de TTIP ; versée par micropipette à 50 μl au centre d'un substrat maintenu fixé sur un support par un dispositif d'aspiration dans un spineur, et l'étalement se fait par centrifugation à 2000 rpm environ 30 s, puis le séchage pendant une heure aux conditions ambiantes et le recuit environ 120 minutes à 500°C (1 °C/min) pour obtenir une couche bloquante de TiO_2 .

III.3.2.5. Dépôt de la couche méso-poreuse de TiO_2 (ETL)

La couche méso-poreuse de TiO_2 (figure III.8) déposée à travers une pâte de dyesol diluée dans de l'éthanol (2:7 w/w); 2g de TiO_2 dans 5g d'éthanol anhydrite, 50 μl d'enrobage par centrifugation à 3000 rpm environ 30 s, l'opération est répétée 2 fois (2 cycles), puis 30 min séchage à l'air. Enfin, le recuit à 500°C, environ 120min (1 °C/min).

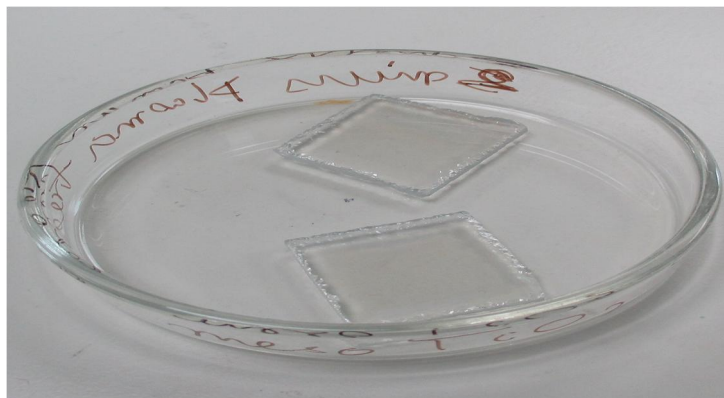


Figure III.8. Le substrat FTO/ la couche bloquante de TiO_2 / la couche méso-poreuse de TiO_2 .

III.3.2.6. Traitement au tétrachlorure de titane (TiCl_4)

Nous avons fait un traitement au TiCl_4 pour rendre la couche méso-poreuse plus uniforme. Nous avons immergé les échantillons dans un bécher contient 132 μl de TiCl_4 avec 40 ml d'eau DI pour un traitement thermique sur une plaque chauffante à 100°C environ 30 min, lavés à l'eau DI, séchés à une heure à température ambiante et le recuit à 500°C, environ 120 min (1 °C/min).

III.3.2.7. Dépôt de la couche de pérovskite de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (PL)

Le revêtement de la couche de pérovskite ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) passe par deux étapes comme suit :

III.3.2.7.1. Dépôt d'iodure de plomb (PbI_2)

Dans la plaque chauffante à 100°C pendant 30 min, nous avons pris 462 mg de PbI_2 dans 1 ml de DMF. Nous avons réalisé des couches de 40 μl de la solution préparée par centrifugation à 5000 tr/min environ 1 min, 2 cycles et en chauffant à 100°C environ 10 min. nous avons une couche jaune clair de PbI_2 .

III.3.2.7.2. Revêtement d'iodure de méthyle-ammonium ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$)

Nous avons utilisé 9 mg d'halogénure mixte de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ dans 1 ml d'éthanol anhydrite, revêtement de 40 μl par centrifugation à 3000 tr/min environ 30 s, 2 cycles et chauffage à 100°C environ 10 min. Nous avons obtenu une couche de pérovskite brunette foncée, voir figure III.9.

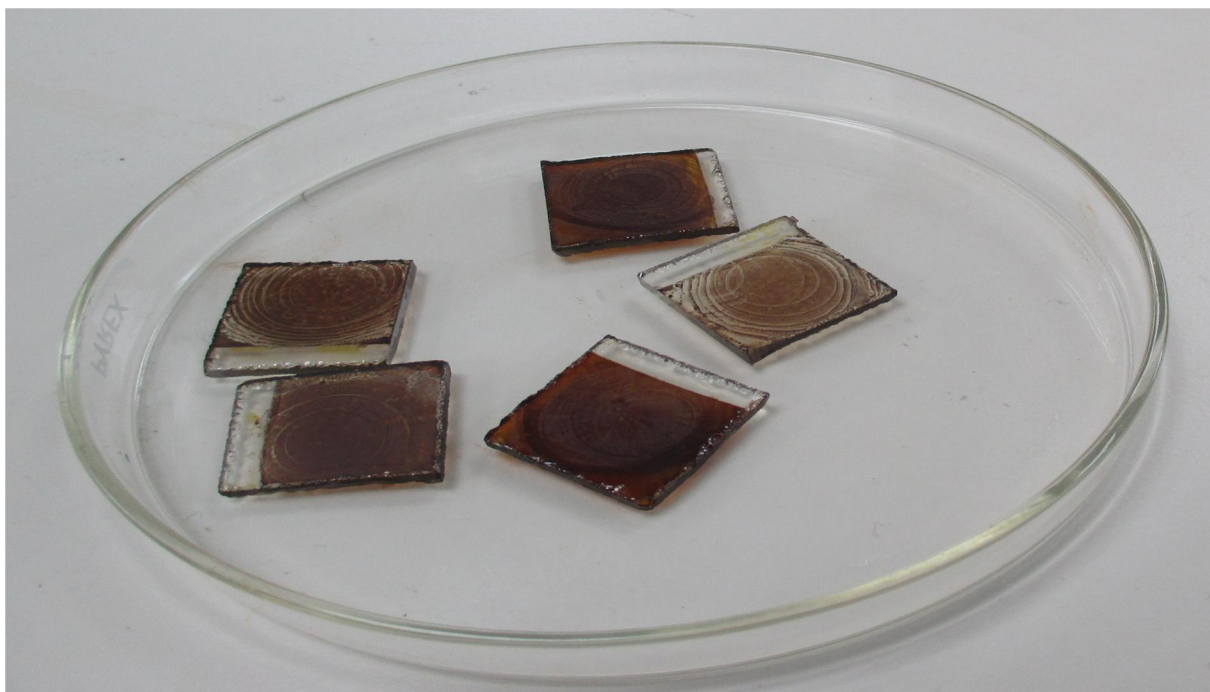


Figure III.9. Le substrat FTO/ la couche bloquante de TiO_2 / la couche méso-poreuse de TiO_2 / la couche de pérovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$.

III.3.2.8. Dépôt du matériau de transport de trou de spiro-OMeTAD (HTM)

Le matériau de transport des trous que nous avons utilisé est le spiro-OMeTAD sans dopage, qui a été synthétisé à partir 100 μl d'une solution de précurseur de 72 mg de spiro-OMeTAD dans 1 ml chlorobenzène, par centrifugation à 3000 tr/min, environ 1 min. La couche obtenue (HTM) était transparent au-dessus de la couche de pérovskite.

III.3.2.9. contact arrière d'Ag

Le contact arrière se fait par l'évaporation thermique à basse pression ($\sim 2 \times 10^{-6}$ mbar) avec taux de croissance ~ 0.1 nm/s pour une épaisseur de 150 nm.

III.4. Dépôt de couches compactes (couche bloquante) de TiO_2 par PLD

Le dispositif expérimental utilisé pour le dépôt par laser pulsé (PLD) de films de TiO_2 est illustré dans la figure III.10. En pratique, des paramètres tels que les paramètres de laser et la géométrie de l'expérience doivent être optimisés pour un système donné et maintenus constants, tandis que d'autres paramètres tels que la température du substrat, la pression de la

chambre et le gaz de fond peuvent être modifiés afin d'étudier leur influence sur la croissance du film [4]. Tous les dépôts ont été effectués à la température ambiante sans gaz de fond réactif. Les cibles ont été tournées pendant l'irradiation par laser afin d'éviter la formation de cratères profonds en surface de la cible [5].

Classiquement, la fabrication de cellules pérovskites se fait sur des substrats transparents, rendus conducteurs tel que l'ITO. Dans un premier temps, les couches de TiO_2 sont déposées sur des substrats en verre. L'optimisation des paramètres de dépôt ont été réalisées sur le verre avant de passer à des substrats en verre de la dimension ($10 \text{ mm} \times 15 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$) recouverts d'oxyde d'indium-étain (ITO) ont les caractéristiques suivantes : épaisseur $\sim 150 \text{ nm}$, résistance carrée $\sim 10 \Omega/\text{sq}$, transmission $> 80\%$ et avec une orientation cristallographique selon le plan (400).

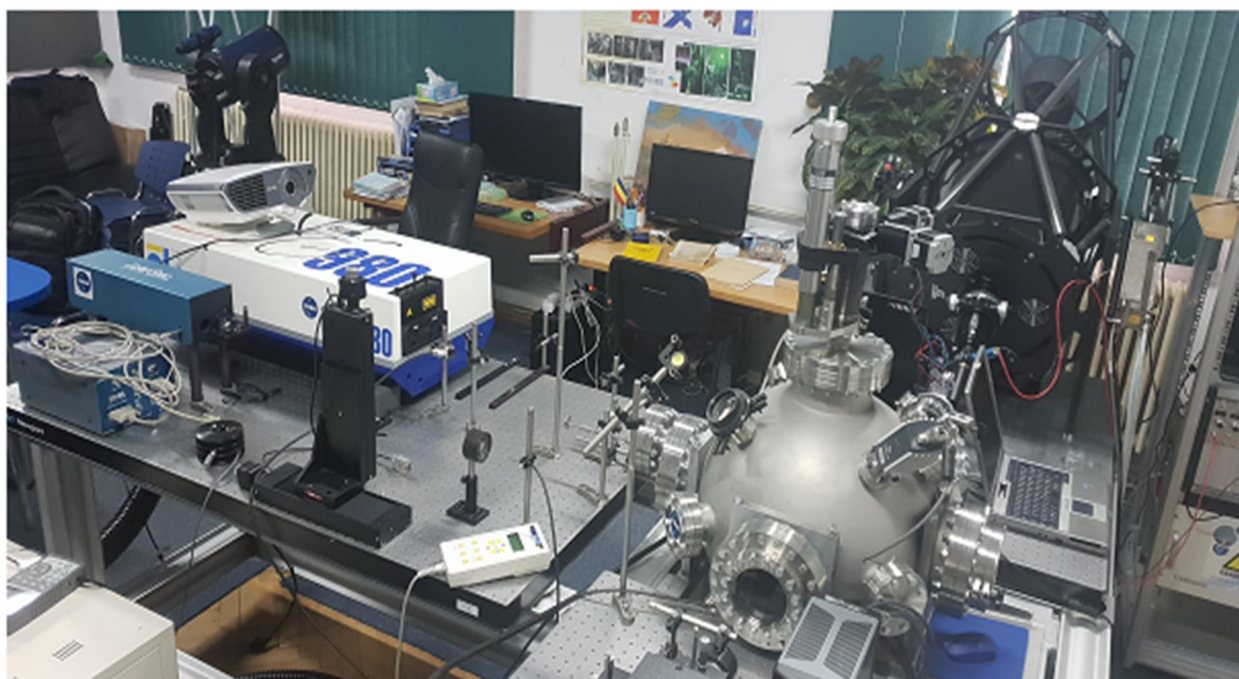


Figure III.10. Système de dépôt par laser pulsé (PLD).

III.4.1. Préparation des cibles de TiO_2

Trois cibles ont été utilisées pour le dépôt ; deux cibles frittées à températures différentes, l'un à 500°C et l'autre à 1000°C et une cible non frittée.

III.4.1.1. Broyage

La poudre de départ de TiO_2 d'oxyde de titane (IV) de haute pureté ($>99,50\%$) disponible dans le marché (BIOCHEM Chemopharma; code produit : 320150500) est broyée dans un mortier agate (figure III.11), afin d'obtenir des particules fines.



Figure III.11. Broyage de la poudre de TiO_2 dans un mortier agate.

III.4.1.2. Mise en forme

La mise en forme des cibles est faite sous pression uni-axiale à 2 MPa, en utilisant une presse hydraulique (figure III.12). Les cibles sont en forme de disque de ~ 20 mm de diamètre et 2 mm d'épaisseur. (Figure III.13).



Figure III.12. Presse hydraulique utilisé pour la mise en forme des cibles de TiO_2 .



Figure III.13. Les cibles de TiO_2 après la mise en forme.

III.4.1.3. Frittage

Le frittage permet de transformer le comprimé de poudre en une masse solide et cohérente par l'effet de la température. La température appliquée est inférieure à la température de fusion du constituant principal. Le frittage est une opération très délicate dans la densification des cibles. Elle dépend essentiellement de la granulométrie des poudres de départ, du profil de température (cinétique et palier) et de l'atmosphère de frittage. Ces paramètres influent directement sur la densité, la taille des grains et l'homogénéité en composition de la cible, qui peuvent ainsi entraîner certains défauts microscopiques tels que : les agglomérats, les pores, les impuretés chimiques, etc., [6].

Trois cibles ont été utilisées pour le dépôt : une cible a été préparée à la température ambiante (25 °C), tandis que deux autres ont été frittées à l'air pendant 5 h ; l'une à 500 °C et la deuxième à 1000 °C, avec une vitesse de chauffage de 10 °C/min, en utilisant un four Apriltherm 5L (Figure III.14). Le progrès du montant et descendant de la température du four est présenté dans la figure III.15.



Figure III.14. Four pour traitements thermiques sous air, modèle Apriltherm 5L.

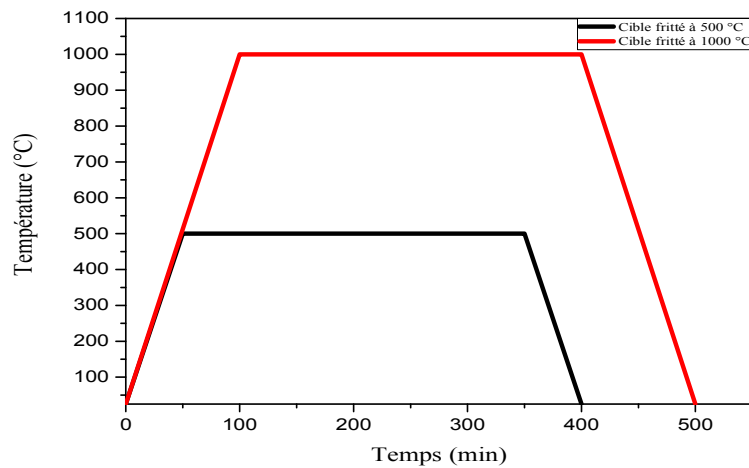


Figure III.15. Schéma d'évolution de la température de frittage de cibles à 500 °C (noire) et 1000 °C (rouge).

III.4.1.4. Polissage

Les cibles frittées ont été polies par un papier abrasif afin d'obtenir des surfaces propres et extrêmement lisses après chaque dépôt.

III.4.2. Préparation des substrats

Avant le dépôt, les substrats du verre et d'ITO ont été nettoyés dans un bain à ultrason par l'acétone pendant 10 minutes et séchés à l'air avant d'être montés dans la chambre de dépôt du PLD, pour éviter toute poussière ou contamination pouvant gêner la croissance des nano-films.

III.4.3. Dépôt des nano-films de TiO₂ par PLD sur substrat en verre

III.4.3.1. Premier protocole

Les dépôts ont été effectués en utilisant les paramètres expérimentaux indiqués dans le tableau III.1.

Tableau III.1. Paramètres de déposition utilisés pour la préparation du nano-films de TiO₂ sur substrat en verre par PLD, selon le premier protocole.

Laser	Nd:YAG, 2 ^{ème} harmonique, $\lambda = 532$ nm
Durée de l'impulsion	10 ns
Fréquence de répétition	10 Hz
Énergie de l'impulsion	87 mJ/impulsion
Taille du spot	~2,5 mm ²
Fluence	3.5 J/cm ²
Cible	TiO ₂ sans frittage
Substrat	Verre
Distance cible-substrat	50 mm
Pression	33 mTorr
Temps de dépôt	5 min

Les films obtenus après cette configuration ont présentés plusieurs agglomérats en surface, d'après l'analyse d'épaisseurs par le profil-mètre mécanique.

III.4.3.2. Deuxième protocole

Pour minimiser les agglomérats en surface du premier protocole, nous sommes diminués l'énergie d'impulsion et en augmentant la durée de dépôt, selon la configuration indiquée dans le tableau III.2.

Tableau III.2. Paramètres de déposition utilisés pour la préparation du nano-films de TiO_2 sur substrat en verre par PLD, selon le deuxième protocole.

Laser	Nd:YAG, 2 ^{ème} harmonique, $\lambda = 532 \text{ nm}$
Durée de l'impulsion	10 ns
Fréquence de répétition	10 Hz
Énergie de l'impulsion	50 mJ/impulsion
Taille du spot	$\sim 2,5 \text{ mm}^2$
Fluence	2.0 J/cm^2
Cible	TiO_2 sans frittage
Substrat	Verre
Distance cible-substrat	50 mm
Pression	33 mTorr
Temps de dépôt	10 min

Après cette configuration, nous sommes remarqués la réduction des agglomérats.

III.4.4. Dépôt optimisé des nano-films de TiO_2 par PLD sur substrat d'ITO

Pour optimiser le dépôt des nano-films de TiO_2 , nous avons augmenté la pression, comme montrer dans le tableau III.3. Trois échantillons tels que déposés (Figure III.16) ont été étiquetés comme, as 25- TiO_2 , as 500- TiO_2 et as 1000- TiO_2 , en fonction de la température de frittage cible.

Tableau III.3. Paramètres de déposition utilisés pour la préparation du nano-films de TiO_2 sur substrat en verre d'ITO par PLD.

Laser	Nd:YAG, 2 ^{ème} harmonique, $\lambda = 532 \text{ nm}$
Durée de l'impulsion	10 ns
Fréquence de répétition	10 Hz
Énergie de l'impulsion	50 mJ/impulsion
Taille du spot	$\sim 2,5 \text{ mm}^2$
Fluence	2.0 J/cm^2
Cible	TiO_2 sans frittage, frittée à 500°C et 1000°C
Substrat	Verre d'ITO
Distance cible-substrat	50 mm
Pression	50 mTorr
Temps de dépôt	10 min



Figure III.16. Nano-film de TiO_2 tel que déposé.

Les films tels que déposés ont été traités thermiquement à 150 °C pendant 30 minutes avec une vitesse de montant et descendant de 5 °C/min, pour assurer une bonne adhérence et une bonne compacité des nano-films de dioxyde de titane. Les échantillons traités thermiquement ont été étiquetés de manière similaire auparavant, comme ptt 25- TiO_2 , ptt 500- TiO_2 et ptt 1000- TiO_2 .

III.5. Techniques des caractérisations

Dans les travaux de recherche sur les matériaux et nanomatériaux, de nombreuses techniques de caractérisation sont utilisées. Toutes ces techniques aident les chercheurs à comprendre les propriétés des matériaux, à observer le lien entre les propriétés et les paramètres de fabrication et permettent d'ouvrir des voies de recherche vers des applications nouvelles et variées. Dans cette optique, La morphologie des échantillons a été étudiée par microscopie électronique à balayage (SEM), et le profil-mètre a été utilisée pour les mesures d'épaisseur. Les propriétés structurales des films ont été examinées par diffraction des rayons X (XRD), tandis que leurs propriétés optiques ont été étudiées par spectroscopie UV-vis.

III.5.1. Diffraction des Rayons X (XRD)

La diffraction des rayons X (XRD; DRX) est une technique de caractérisation permettant de déterminer notamment la nature des phases cristallines d'un matériau, qu'il soit sous forme de poudres ou bien massif. Pour ce faire, des rayons X irradiant l'échantillon de manière à ce que les ondes incidentes soient diffusées par les atomes créant un phénomène de diffraction. Si la condition de Bragg est respectée, les interférences qui apparaissent entre les faisceaux diffusés sont constructives si les atomes sont ordonnés (dans un cristal). Donc, pour certains angles de déviation 2θ du faisceau, nous allons observer des pics sur le

diffractogramme (résultat graphique de la DRX). Les pics d'intensité résultant peuvent alors être attribués à une distance inter-réticulaire caractéristique du cristal étudié. En configuration Bragg-Brentano, il est également possible de déterminer la présence d'orientations préférentielles au sein de l'échantillon et des effets de texturation [7,8].

Si l'on calcule les directions dans lesquelles on a du signal, on s'aperçoit que l'on obtient une loi très simple (loi de Bragg) :

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad \text{Eq. III.1}$$

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 III.17) [7].

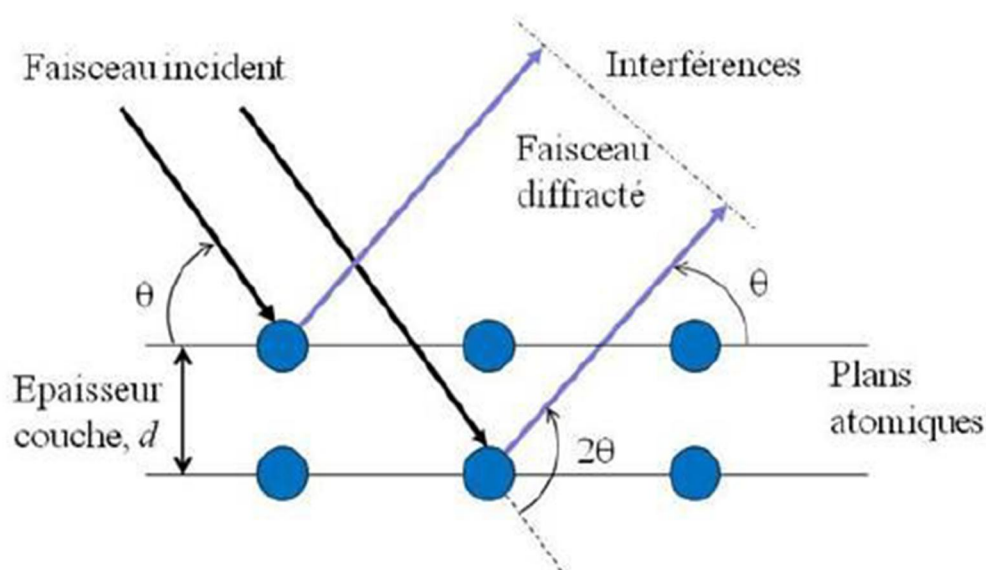


Figure III.17. Le principe de Bragg avec le déphasage qui apparaît [7].

Chaque structure cristalline produit un diffractogramme unique caractéristique de la nature et de la position de ses atomes. Ainsi par comparaison avec des fiches (intensité et positions des pics) de structures dans des bases de données cristallographiques, il est possible d'identifier les phases cristallines d'un matériau. Il est possible de faire varier la profondeur d'analyse (entre quelques nanomètres et quelques micromètres) en changeant l'angle d'incidence du faisceau X sur la surface d'échantillon à analyser [7].

Lors de cette étude, les acquisitions ont été réalisées sur un diffractomètre Shimadzu LabX XRD-6000 (figure III.18) avec un rayonnement CuK ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$). Les diagrammes XRD dans la gamme $10\text{-}80^\circ 2\theta$ ont été utilisés pour l'analyse structurale des échantillons. Les diffractogrammes ont été enregistrés avec un pas d'angle de balayage de $0,02^\circ$ et une vitesse de balayage de $1^\circ/\text{min}$.

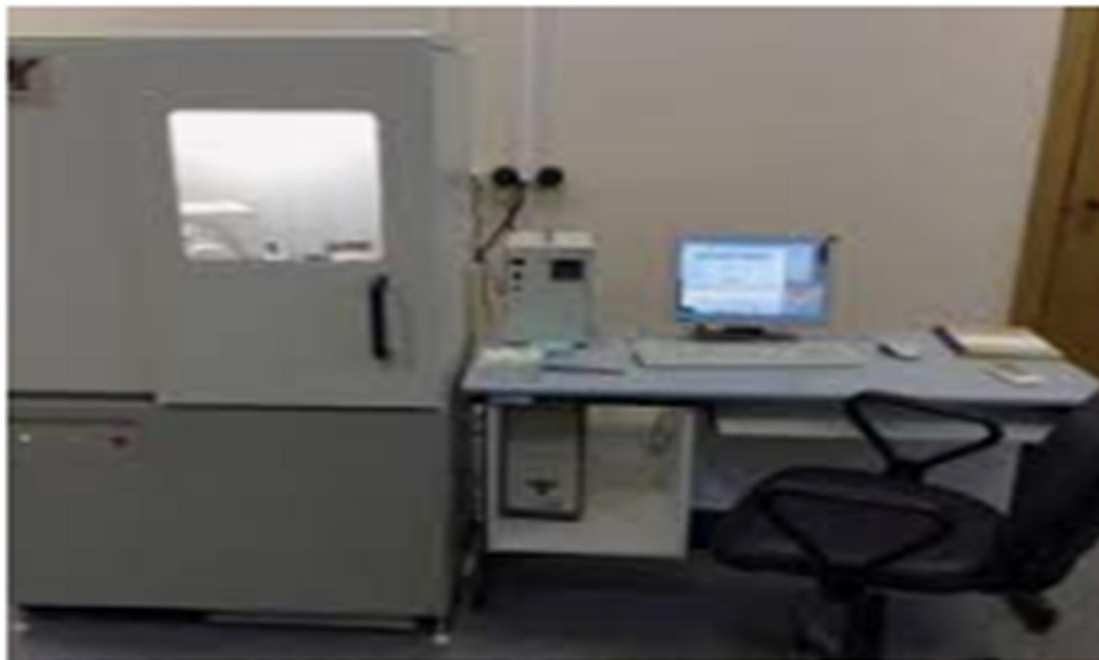


Figure III.18. Diffractomètre des rayons X (XRD) Shimadzu LabX XRD-6000.

III.5.2. Profil-mètre mécanique

L'épaisseur des échantillons étudiés a été évaluée à l'aide d'un profil-mètre stylet Dektak XT Bruker, avec une résolution de 1 nm (figure III.19).



Figure III.19. Profil-mètre à stylet Dektak XT.

Le principe de la mesure repose sur la mesure des variations de hauteur d'un stylet parcourant la surface du film à analyser. En pratique, elle consiste à faire déplacer le bot d'une aiguille micrométrique sur le substrat qui doit obligatoirement contenir une zone sans dépôt, le passage de l'aiguille de cette zone vers la zone de dépôt présente un palier, la

variation de la hauteur de l'aiguille du profil-mètre est considérée comme épaisseur de la couche mince déposée comme illustré sur la figure III.20 [9,10].

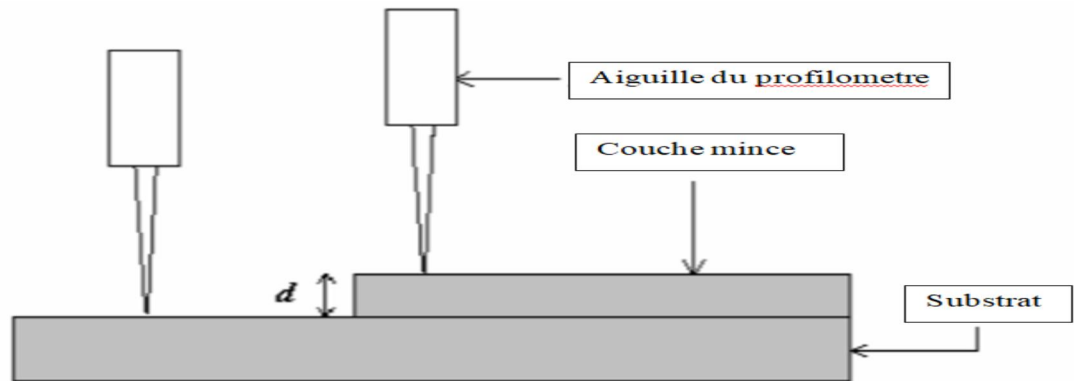


Figure III.20. Schématisation du principe de fonctionnement d'un profil-mètre [9].

III.5.3. Microscopie électronique à balayage (SEM)

La microscopie électronique à balayage (ou « Scanning Electron Microscopy »; SEM; MEB) permet principalement d'observer la topographie de surface d'un échantillon. Le pouvoir de résolution et la profondeur de champ de l'appareil permettent de donner à l'observateur une certaine impression de relief sur les images. 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 exigences par rapport aux échantillons ne sont pas compliquées : ils doivent supporter le vide sans le polluer et être conducteurs. De façon générale, les échantillons à observer doivent être fixés sur des plots métalliques, soit au moyen de pastilles autocollantes conductrices, soit au moyen d'une colle. Pour les coupes transverses, les échantillons sont préalablement coupés à l'aide d'une pointe en diamant en s'assurant qu'aucun contact mécanique ne se produit au niveau de la zone à observer. La surface à analyser est balayée par un faisceau d'électrons primaires localisé. L'interaction de ce faisceau avec la matière entraîne l'émission d'électrons secondaires provenant de la surface dont l'intensité varie en fonction de la topographie. Deux détecteurs récupèrent de manière synchrone les électrons secondaires et les électrons rétrodiffusés séparément (Figure III.21). Pour les images de routine, les électrons secondaires forment l'image de la surface. Ce sont des électrons à faible énergie (< 50 eV) formés par diffusion inélastique. Les électrons secondaires fournissent des détails sur les bords des échantillons. Les bords (et souvent les pièces pointues) sont plus lumineux que le reste de l'image car ils produisent plus d'électrons [7,8,10]. Le Tableau III.4 résume les principales interactions électron-matière [7].

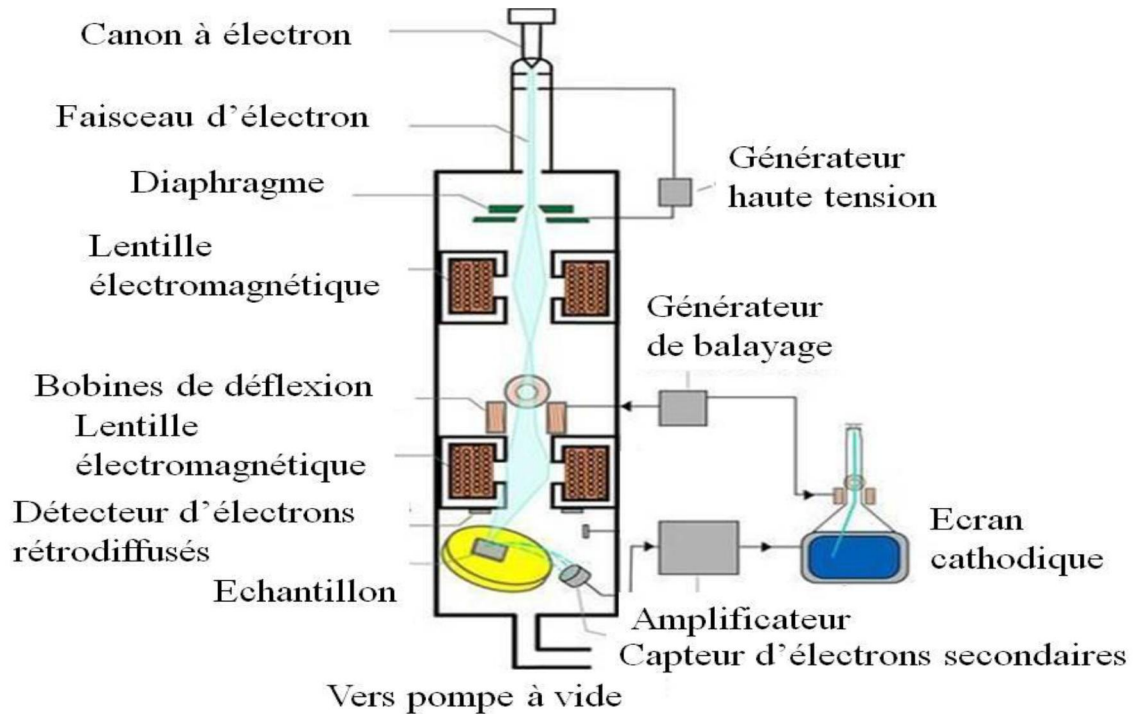


Figure III.21. Schéma du microscope électronique à balayage [7].

Tableau III.4. Classification des différents évènements intervenant dans le SEM [7].

Type de collision	Effets	Applications
Elastique	Electrons rétrodiffusés	Contraste atomique Effets de diffraction
Inélastique	Electrons Auger	Analyse de surface
	Effets radiatifs	Cathodoluminescence
	Emission d'électrons secondaires	Topographie
	Electrons transmis	Etat cristallin - Composition
	Electrons absorbés	Topographie - Composition

Les propriétés morphologiques des films ont été étudiées par microscope JEOL; appareil JSM 6390/JEOL à une tension d'accélération de 30 KV, présenté sur la Figure III.22.



Figure III.22. Microscopie électronique à balayage (SEM JSM 6390/JEOL).

III.5.4. Spectroscopie UV-visible

La spectroscopie UV-visible nous permet de mesurer la transmittance ($T=I/I_0$) ou l'absorbance ($A = \log (1/T)$), où I_0 est l'intensité lumineuse incidente et I est l'intensité mesurée après la traversée du film, et certain équipement sont même doté de l'analyse en mode réflexion. Pour l'étude de la transmission optique d'une couche mince déposée sur un substrat, une ligne de base est soustraite aux spectres mesurés en mesurant la transmission d'un substrat vierge (substrat de référence). L'emplacement du substrat de référence est bien spécifié dans les spectrophotomètres bi-faisceaux (figure III.23), alors que pour les spectrophotomètres mono-faisceau, le substrat de référence est passé en premier lieu et les données de la mesure sont sauvegardées et pris comme intensités initiales. Les spectres obtenus permettent alors de déterminer si la couche est transparente à la lumière UV-Visible, mais peut également permettre de mettre en évidence des différences d'épaisseur entre les échantillons et d'obtenir éventuellement des informations sur la microstructure des couches [8–10].

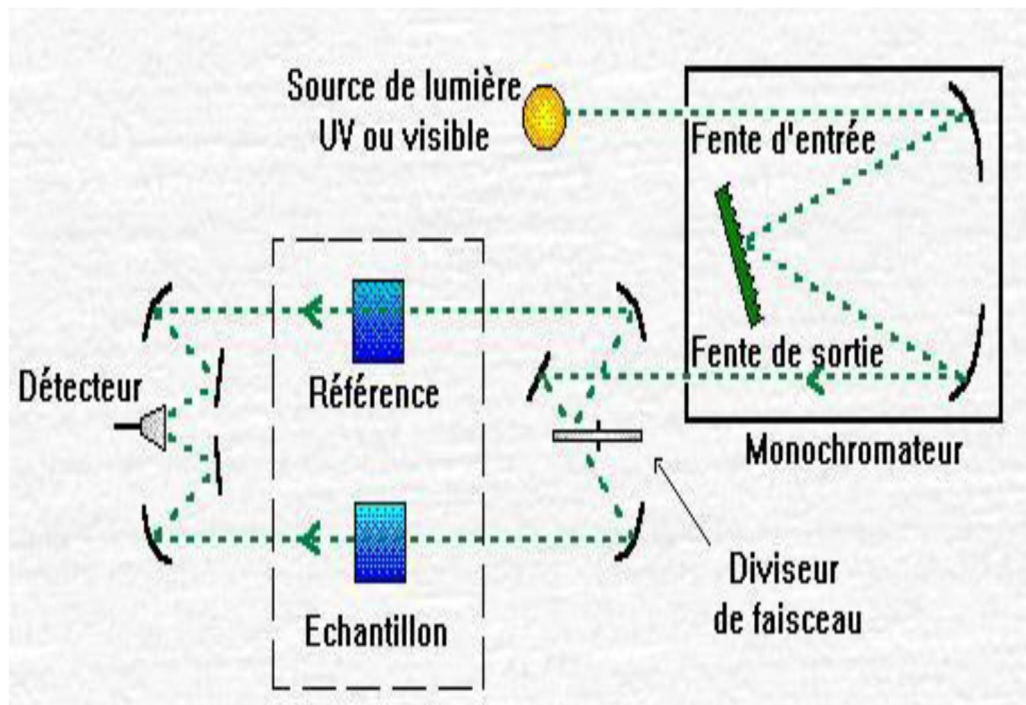


Figure III.23. Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau [11].

Les spectres de transmission UV-vis dans la gamme de longueurs d'onde 300-900 nm des films déposés ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre UV-vis Avantes et à mono-faisceau; AvaSpec 2048, comme montré sur la figure III.24.

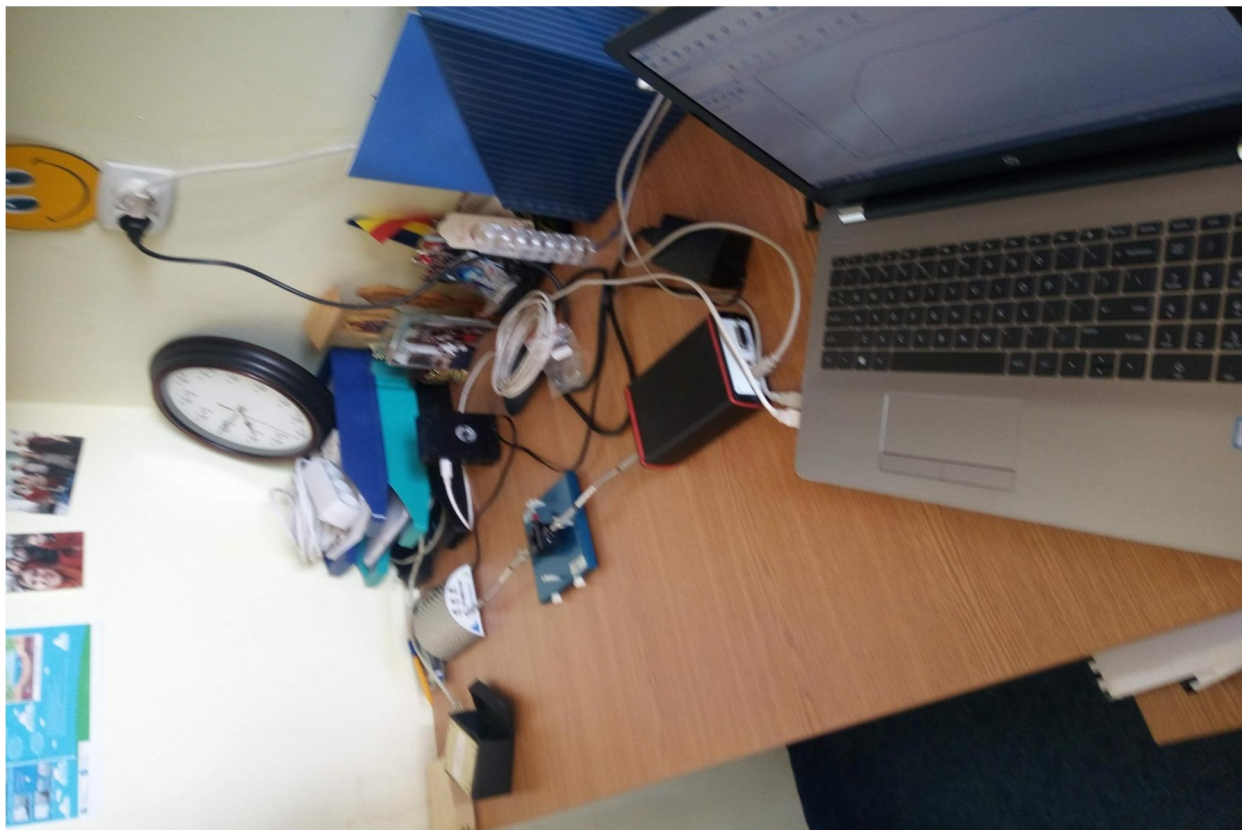


Figure III.24. Configuration de la mesure du transmission par Spectromètre UV-vis Avantes (AvaSpec 2048).

III.6. Conclusion

Ce troisième chapitre présente en détail :

- la mise en œuvre d'une machine polyvalente pour la synthèse des couches minces par les techniques chimiques (Spray, Dip-coating, CBD et SILAR), une description complète de la machine a été montrée l'utilité, la réalisation et le mode de fonctionnement de la machine.
- Un essai de fabrication de cellules solaires à base de pérovskites (PSCs), dont le processus de synthèse des différentes couches de PSC a été démontré.
- Trois cibles ont été utilisées via la PLD pour l'optimisation de couches compactes de TiO_2 en vue de leurs applications dans des PSCs comme couche bloquante ; deux cibles frittées à températures différentes, l'un à 500 °C et l'autre à 1000 °C et une cible non frittée.
- Une dernière partie a été consacrée aux méthodes de caractérisation des couches minces déposées. Les analyses morphologiques, optiques et structurales sont bien présentées par leurs mécanismes de fonctionnement.

Références Chapitre III

- [1] J.H. Kim, S. Lee, H.S. Im, Effect of target density and its morphology on TiO₂ thin films grown on Si(100) by PLD, Appl. Surf. Sci. 151 (1999) 6–16. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(99\)00269-X](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(99)00269-X).
- [2] Laid KADRI, Mise en œuvre d'un réacteur de dépôt pyrosol, Mémoire de magister. USTO-MB, (2014).
- [3] P. Ghosh, A. Ivaturi, D. Bhattacharya, J. Bowen, T. Nixon, J. Kowal, N.S.J. Braithwaite, S. Krishnamurthy, Efficient hole transport material formed by atmospheric pressure plasma functionalization of Spiro-OMeTAD, Mater. Today Chem. 17 (2020) 100321. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2020.100321>.
- [4] Sarmad Sabih Kaduory Al-Obaidi, Effect of Annealing on the Structural and Optical Properties of Nanostructured TiO₂ Films Prepared by PLD, Doctoral thesis. University of Al-Mustansiriya. Iraq, (2012).
- [5] S.J. Wang, W.-T. Chang, J.-Y. Ciou, M.-K. Wei, M.S. Wong, Preparation of TiO₂ thin films by laser ablation for photocatalytic applications, J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film. 26 (2008) 898–902. <https://doi.org/10.1116/1.2870228>.
- [6] Khiat Abdelmadjid, Étude et réalisation de structure pérovskite non stoechiométrique PbTiO₃-δ pour des applications ferroélectriques, Thèse de doctorat. USTO-MB Oran, (2020).
- [7] Andreea Crisbasan, Etude de croissances de nanostructures de TiO₂ en réacteur MOCVD en présence de catalyseurs métalliques. Valorisation des nanostructures de TiO₂, Thèse de doctorat. Université Bourgogne Franche-Comte, (2018).
- [8] Amélie Perraudeau, Couches mésoporeuses de TiO₂ déposées par PECVD à la pression atmosphérique en vue d'applications photovoltaïques, Thèse de doctorat. Université de Limoges, (2019).
- [9] Tab Abdelkader, Etude des Propriétés Optiques des Couches Minces de l'Oxyde de Zinc Préparées par la méthode Sol-Gel, Thèse de doctorat. USTO-MB, (2020).
- [10] Hussein Melhem, Nouvelles électrodes poreuses de TiO₂ à base de nanocristaux synthétisés par pyrolyse laser pour cellules solaires sensibilisées à colorant à l'état solide, Thèse de doctorat. Université de Limoges, (2011).
- [11] Hamdani Khaled, Elaboration par voie chimique de matériaux nanostructurés à base d'oxydes métalliques pour la conversion photovoltaïque, Thèse de doctorat. USTO-MB Oran, (2020).

CHAPITRE IV:
RESULTATS ET
DISCUSSION

Chapitre IV: Résultats et discussion

IV.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous rapportons les résultats obtenus lors des expériences faites auparavant (Chapitre III) avec ses éventuelles interprétations. Dans une première partie, nous discutons l'état de l'art concernant la machine multifonctionnelle pour la fabrication des couches minces par les techniques chimiques, comprend : la déposition chimique en phase vapeur (spray), la technique de trempage (dip-coating), déposition par bain chimique (Chemical Bath Deposition ou CBD), et l'adsorption ionique successive des couches et réaction (Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction ou SILAR). Nous présentons aussi des résultats obtenus par cette machine. Une deuxième partie a été consacrée à la caractérisation structurale de la couche méso-poreuse de TiO_2 et la couche active de pérovskite de l'essai de la cellule solaire à base de pérovskite (PSC) réalisée. Enfin, l'étude de l'influence de la température de frittage de la cible sur les propriétés morphologiques et optiques des nano-films de TiO_2 amorphes synthétisés par l'ablation laser (PLD). Les couches ont été observées par microscopie électronique à balayage (SEM; MEB) en surface et analysées structurellement par diffraction des rayons X (XRD), et spectroscopie UV-vis pour les propriétés optiques. Les nano-films de TiO_2 amorphes obtenus peuvent non seulement présenter une uniformité satisfaisante et une transparence élevée dans la région spectrale visible mais aussi des propriétés optiques similaires à celles du TiO_2 cristallin. Ce qui offre une voie rentable et moins coûteuse vers les applications des nanostructures de TiO_2 amorphe dans les PSCs.

IV.2. Applications de la machine multifonctionnelle

La machine multifonctionnelle est destinée à la fabrication des couches minces par les techniques chimiques (Spray, Dip-coating, CBD et SILAR). Ces techniques de déposition chimiques peuvent être appliquées aux domaines des cellules solaires, les capteurs, le domaine de la microélectronique, dans les systèmes micro-électromécanique (Micro Electro Mechanical System ou MEMS), etc... L'invention fournit un banc d'essai propre, automatique et minimise le contact avec l'environnement extérieur. Elle inclut quatre techniques de dépôt qui nous permettent de gagner des propriétés multiples de multicouches minces, avec le système de chauffage.

En outre, La machine a été utilisée pour les dépôts des couches minces appliquées aux cellules solaires, comme indiqué dans la référence [1]. La figure IV.1 présente le bon d'essai

de dépôt par SILAR des couches SnS_x utilisant la machine multifonctionnelle, ainsi que les caractérisations morphologiques par microscopie électronique à balayage (SEM) des couches obtenues sont illustrées dans les figure IV.2 et IV.3.

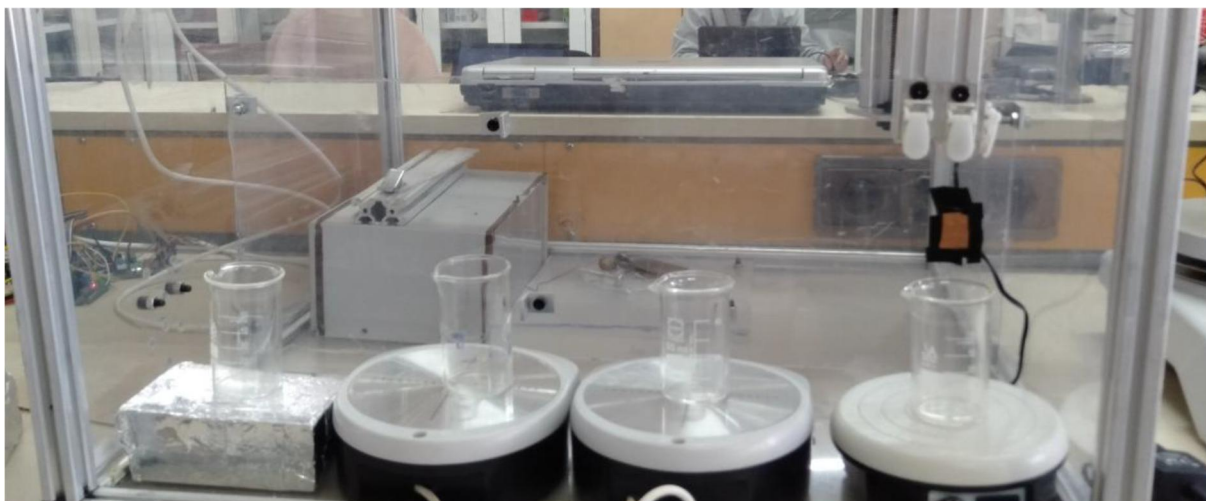


Figure IV.1. Dépôt de la couche SnS_x par SILAR utilisant la machine multifonctionnelle [1].

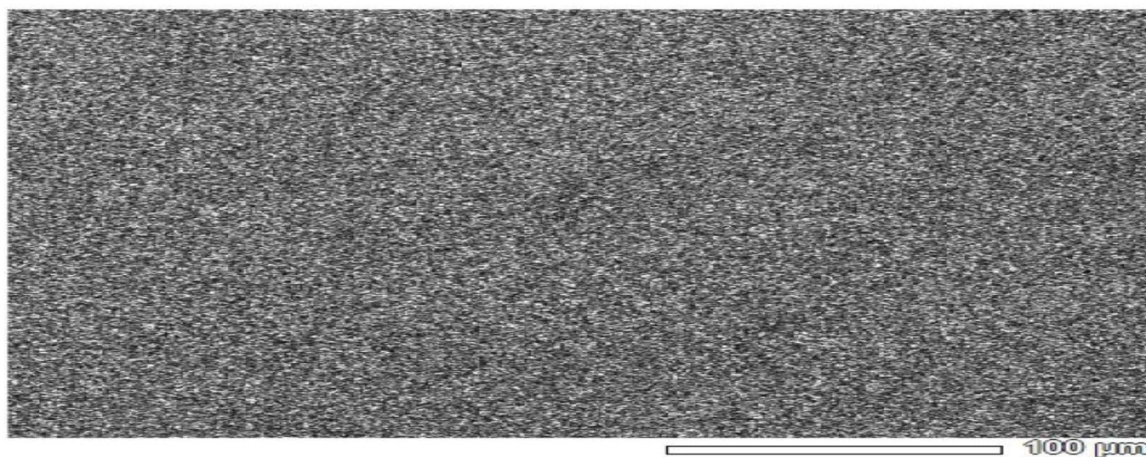


Figure IV.2. Observation MEB de la couche SnS_x déposée par SILAR utilisant la machine multifonctionnelle [1].

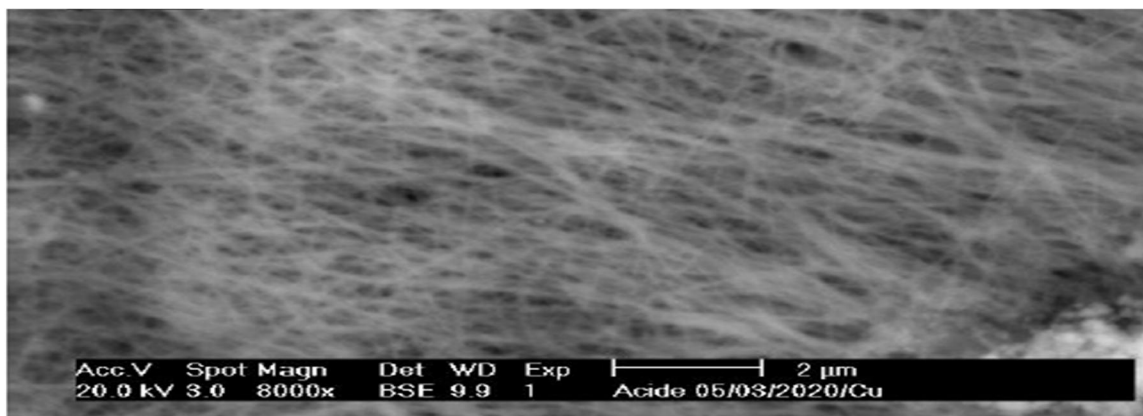


Figure IV.3. Observation MEB de nano-fils de SnS_x déposée par SILAR utilisant la machine multifonctionnelle [1].

IV.3. Caractérisation structurale de la PSC réalisée

L'essai de la fabrication du PSC préalablement est suivi par La caractérisation structurale de la couche méso-poreuse de TiO_2 (ETL) et la couche active de pérovskite (PL) par diffraction des rayons X (XRD; DRX).

IV.3.1. Propriétés structurales de la couche méso-poreuse de TiO_2 (ETL)

La figure IV.4 présente le diagramme de diffraction des rayons X de la couche méso-poreuse de TiO_2 , qui ne présente globalement que les contributions de la phase rutile (réf code : 01-078-1510) de TiO_2 avec des traces de $\text{SnO}_2\cdot\text{F}$ (réf code : JCPDS #029-1484; JCPDS #01-078-0292) due à FTO [2]. Les phases rutile de TiO_2 provient du traitement thermique suffisamment à la conversion de la phase anatase [3].

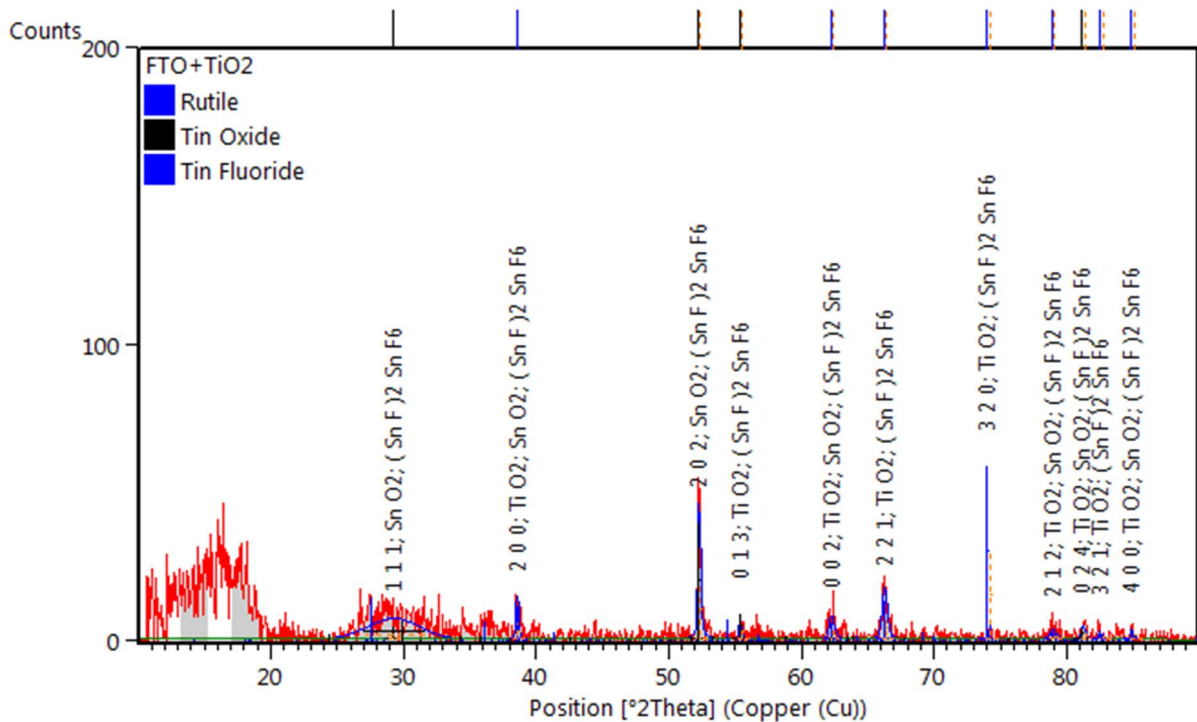


Figure IV.4. Diagramme de diffraction des rayons X pour la couche méso-poreuse de TiO_2 (ETL)/la couche bloquante de TiO_2 (BL)/FTO synthétisé par spin-coating.

IV.3.2. Propriétés structurales de la couche de pérovskite (PL)

Le diffractogramme aux rayons X (figure IV.5) a montré la formation de 78% de $\text{C}_5\text{H}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (pyridinium lead iodide) dans la PL. Ainsi, nous déduisons que le composé $\text{C}_5\text{H}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, identifié par le dossier JCPDS #46-1836 à l'aide d'un logiciel spécifique, est la pérovskite recherchée ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$), sous l'influence du solvant DMF non évaporé, qui a influencé la quantité de carbone dans sa stœchiométrie [4]. Notez cependant que des pics supplémentaires (22%) ont été attribués à PbI_2 (JCPDS #01-073-

1286) dans le spectre de diffraction. Cette observation est cohérente avec une conversion incomplète du matériau précurseur en $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ [5,6].

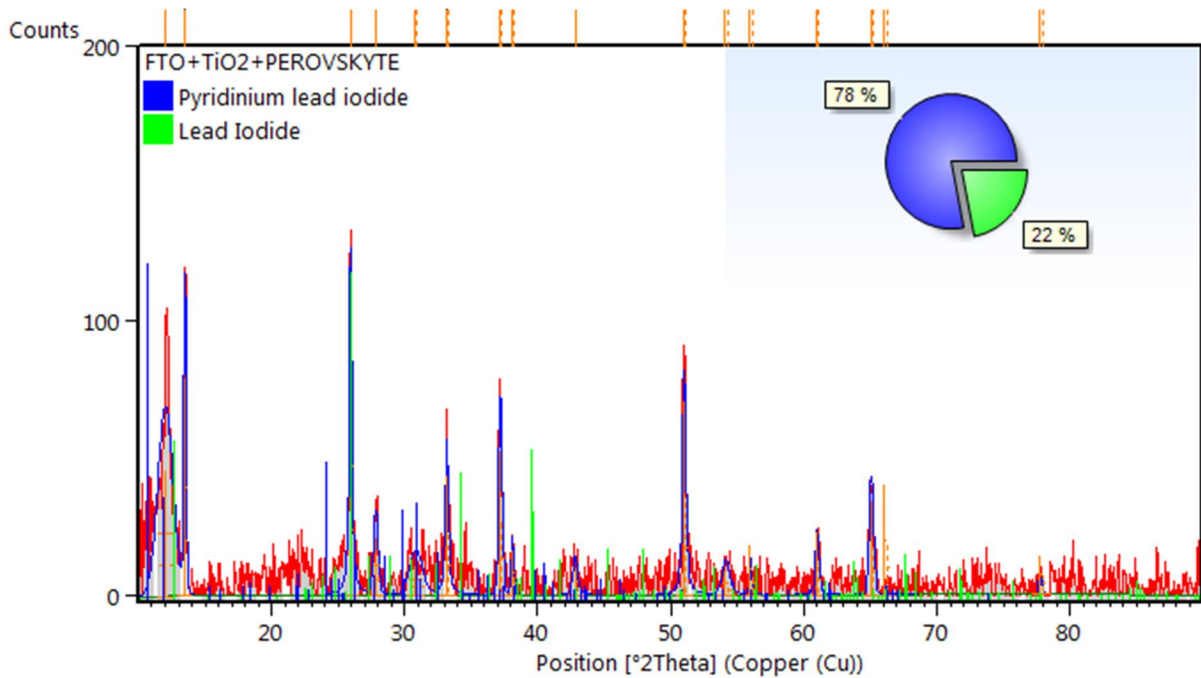


Figure IV.5. Diagramme de diffraction des rayons X pour la couche de pérovskite (PL)/ la couche (ETL)/la couche bloquante de TiO_2 (BL)/FTO synthétisé par spin-coating.

IV.4. Caractérisations des couches compactes de TiO_2 synthétisées par PLD

Après la synthèse des différentes couches de TiO_2 par PLD auparavant (chapitre III), nous avons procédé à leurs Caractérisations morphologiques, structurales et optiques, dont les résultats sont exposés ci-dessous.

IV.4.1. Propriétés morphologiques

La figure IV.6 montre l'influence de la température de frittage de la cible sur l'épaisseur du film. L'épaisseur des trois échantillons de film mince, as 25- TiO_2 , as 500- TiO_2 et as 1000- TiO_2 , s'est avérée être approximativement égale à 67, 47 et 34 nm, respectivement. L'épaisseur des films de as 500- TiO_2 et de as 1000- TiO_2 plus faible par rapport à celle du film de as 25- TiO_2 pourrait être due à la densité élevée (température de frittage élevée) des cibles frittées par rapport à celle non frittées (c'est-à-dire que les films obtenus à partir de cibles de densité plus élevée sont plus compacts que ceux préparés à partir de cibles clairsemés; contenant des agglomérats, ce qui peut affecter la précision de la mesure de l'épaisseur du film). Cependant, les films obtenus à partir de cibles frittées présentaient de légères différences d'épaisseur. Par conséquent, les épaisseurs des films de cibles frittées ont été déterminées avec plus de précision que dans le cas de cibles non frittées.

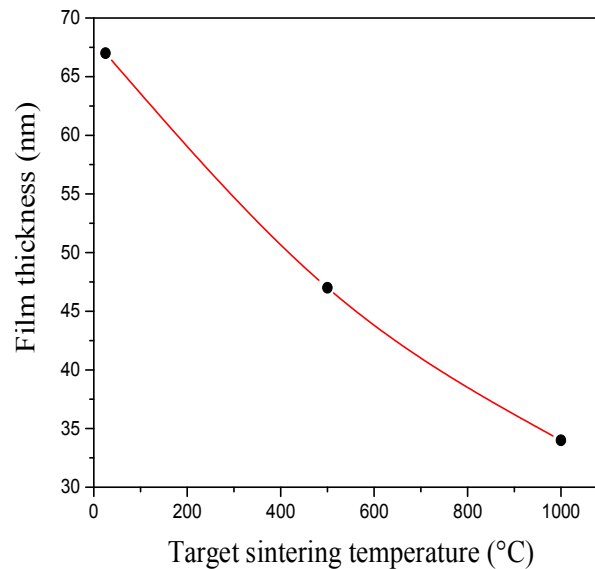


Figure IV.6. Influence de la température de frittage de la cible sur l'épaisseur de la couche mince.

Des micrographies par microscopie électronique à balayage (SEM; MEB) d'échantillons de TiO_2 préparés sur des substrats en verre d'oxyde d'indium-étain (ITO) ont été acquises pour étudier la morphologie des couches minces (Figure IV.7). Le film as 25- TiO_2 (Figure IV.7.a) présente une structure granulaire, avec des agglomérats significatifs (particules blanches) et de petites fissures. Les échantillons as 500- TiO_2 (Figure IV.7.b) et as 1000- TiO_2 (Figure IV.7.c) présentent des surfaces relativement uniformes et plates composées de petits grains de forme irrégulière, avec légers agglomérats dans le cas du as 500- TiO_2 . La présence d'agglomérats peut être attribuée à la cible clairsemée ou à une densité plus faible [7]. Cependant, la raison de ces petites fissures n'est pas encore très claire. Elles peuvent résulter de la présence d'agglomérats combinée à une épaisseur plus faible du film (c'est-à-dire que dans certains cas, les particules plus grandes que l'épaisseur du film, comme le montre la profilométrie, peuvent affecter l'adhésion du film).

Après le traitement thermique de 30 min à 150 °C, les films ptt 25- TiO_2 (Figure IV.7.d), ptt 500- TiO_2 (Figure IV.7.e) et ptt 1000- TiO_2 (Figure IV.7.f) n'ont pas été modifiés de manière distincte, à l'exception de la réduction des agglomérats. La morphologie des agglomérats a été influencée par le traitement thermique, entraînant une réduction [8], tandis que le léger changement dans la morphologie des films est dû au traitement à basse température [9,10].

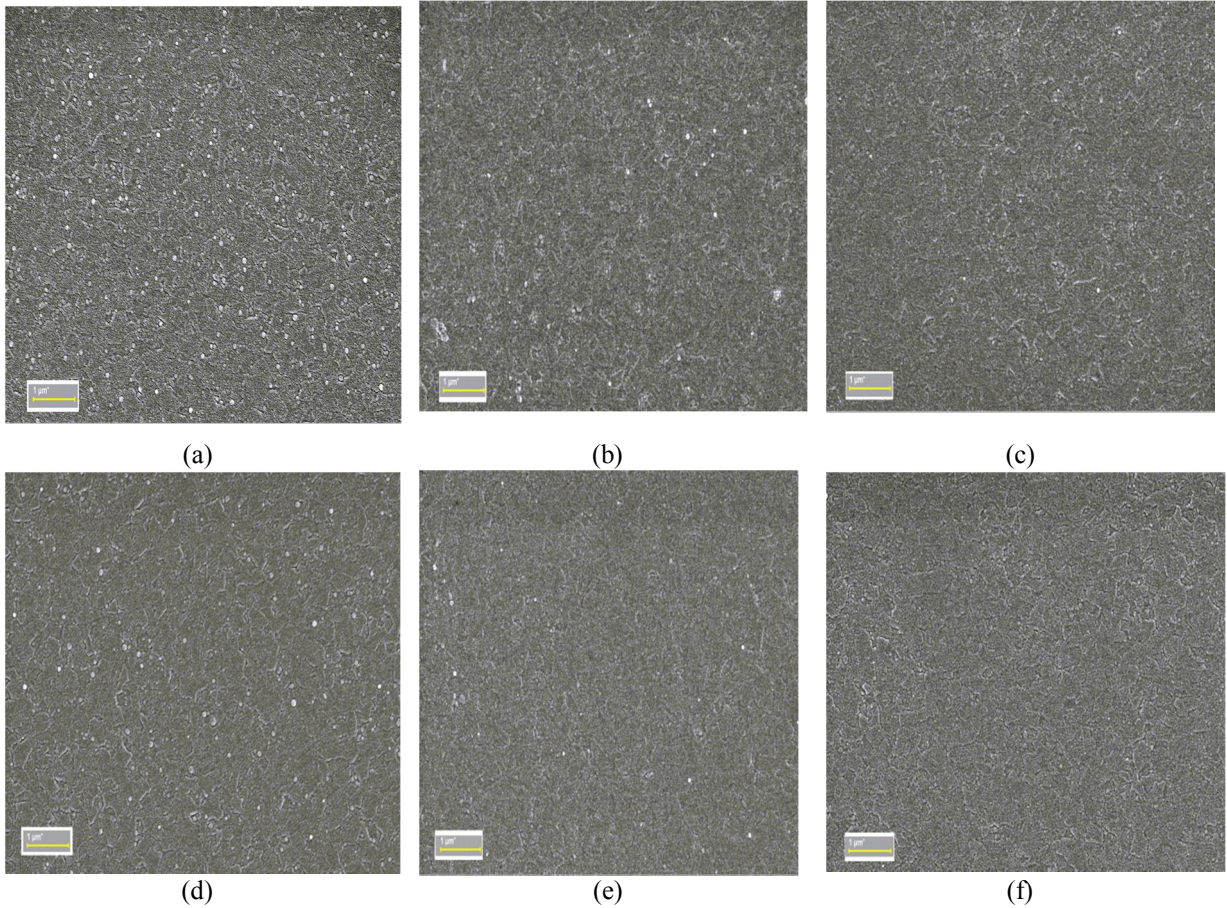


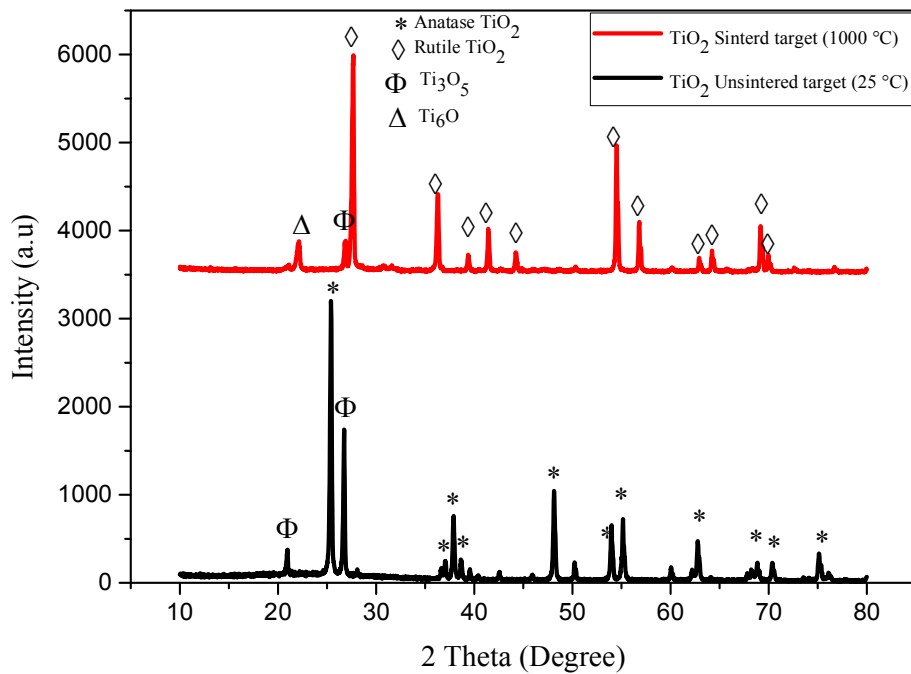
Figure IV.7. Images SEM de couches minces de TiO_2 synthétisées sur ITO par PLD, à partir de cibles frittées à différentes températures: (a) as 25- TiO_2 , (b) as 500- TiO_2 , (c) as 1000- TiO_2 , (d) ptt 25- TiO_2 , (e) ptt 500- TiO_2 and (f) ptt 1000- TiO_2 .

IV.4.2. Propriétés structurales

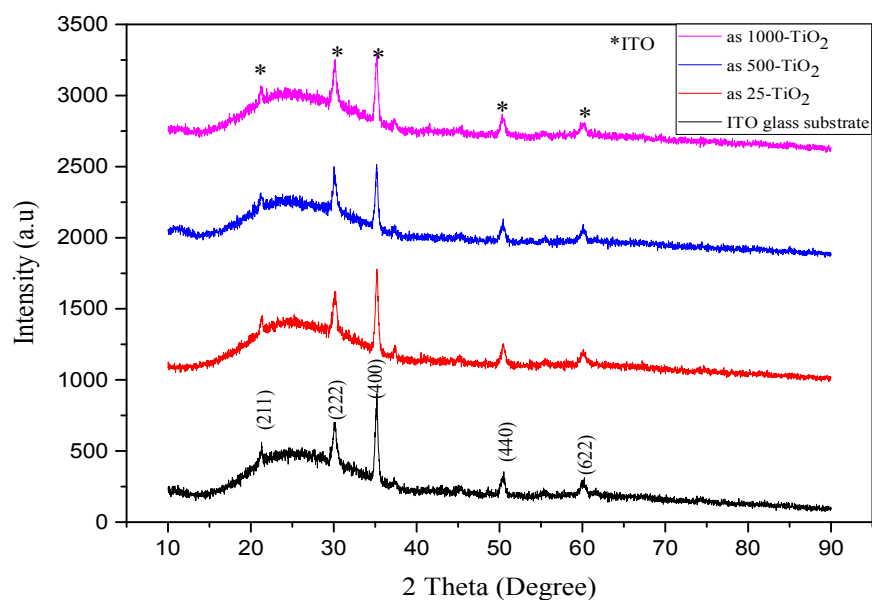
La figure IV.8a montre les diagrammes XRD de cibles de TiO_2 non frittées et frittées à 1000 °C. Elle indique clairement la transformation de la phase anatase (anatase TiO_2 -ICSD #01-089-4921) avec des tailles de particules de 47.9 nm dominantes dans la cible de TiO_2 non frittée (25 °C) en phase rutile (Rutile TiO_2 -ICSD #01-087-0710) avec des tailles de particules de 41.7 nm dans la cible frittée à 1000 °C, en raison de la température de frittage élevée, selon la littérature référencée [11,12]. Cependant, dans la cible non frittée, des pics de Ti_3O_5 (Ti_3O_5 -PDF #96-152-7091) sont également observés comme phases secondaires, qui pourraient être partiellement convertis en Ti_6O (Ti_6O -ICSD #01-072-1471) dans la cible frittée à 1000 °C, en raison du manque d'oxygène pendant le processus de frittage [13].

D'autre part, Les diagrammes de diffraction des rayons X des échantillons et du substrat en verre ITO avant et après traitement thermique à 150 °C pendant 30 minutes

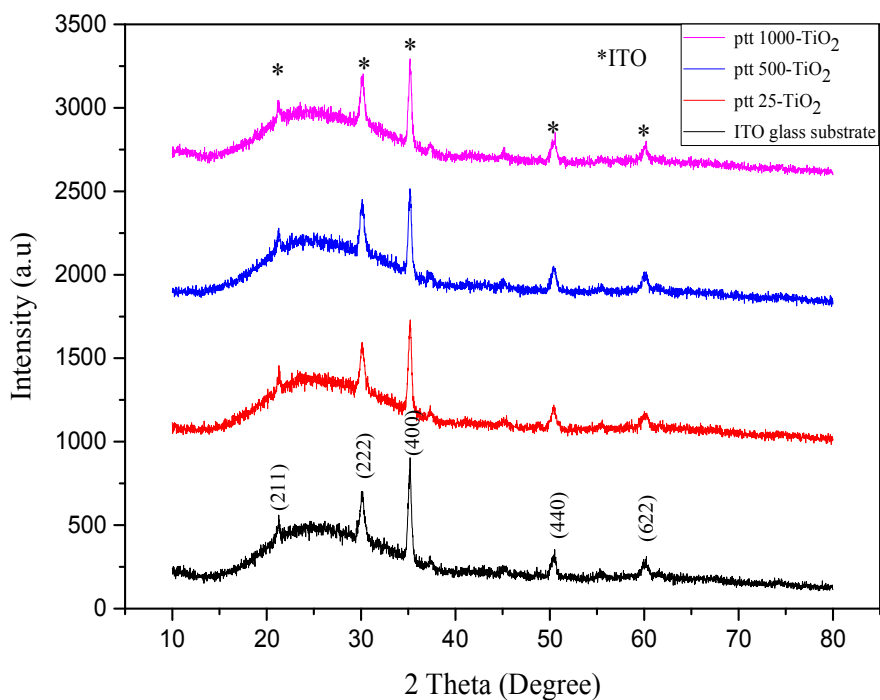
sont présentés dans les figures IV.8.b et c, respectivement. On peut clairement remarquer que les substrats en verre ITO (ITO-ICSD #01-089-4596) présentent l'orientation préférentielle (400), et par conséquent, ce plan contient plus de lacunes d'oxygène que le plan (222) [14]. Comme on peut facilement l'observer, tous les diffractogrammes ne présentent aucun pic de diffraction évident, à l'exception de ceux correspondant au substrat de verre ITO, ce qui suggère que les films nanométriques de TiO_2 étudiés, que ce soient non traités ou traités thermiquement, sont amorphes. Le large halo entre 15° et 40° est principalement dû au substrat de verre amorphe, ainsi qu'à la phase amorphe du TiO_2 . Le traitement thermique des échantillons de films minces d'oxyde de titane, effectué à 150°C pendant 30 minutes, probablement n'est pas suffisant pour mener une cristallisation détectable [9].



(a)



(b)



(c)

Figure IV.8. Diagrammes XRD : (a) cible non frittée et frittée à 1000 °C, et films minces de TiO₂ déposés par PLD sur ITO ; (b) avant et (c) après le traitement thermique à 150 °C pendant 30 minutes.

IV.4.3. Propriétés optiques

Afin d'étudier l'effet de températures de frittage des cibles sur les propriétés optiques des films minces de dioxyde de titane synthétisées sur ITO par PLD, des études de transmission et de bande interdite (gap) optique ont été réalisées dans la région UV-visible.

La figure IV.9 montre les spectres de transmission UV-vis des films minces de TiO_2 et du substrat de verre ITO comme référence, avant (figure IV.9.a) et après le traitement thermique (figure IV.9.b). Dans la gamme spectrale de 300 nm à 400 nm, la transmission a augmenté de 60% à 120% et de 55% à 110% pour les films tels que déposés et traités thermiquement, respectivement. La transmissions était d'environ 100 % pour les films tels que déposés et de 95 % pour les films traités thermiquement, dans la région du visible. La transmission des films tels que déposés dans le domaine du visible peut être conditionnée par la large bande interdite du TiO_2 amorphe [9]. Cependant, la transmission dans la bande des UV et la transmission élevée dans le domaine du visible, notamment celle qui dépasse 100%, restent ambiguës. Cela peut s'expliquer par la photoluminescence de l'échantillon (c'est-à-dire que lorsqu'ils sont irradiés, les nanostructures de TiO_2 présentent une émission de luminescence, ce qui peut augmenter l'intensité de la transmission), qui est fortement liée à la présence d'états de surface et de défauts [10], alors que le TiO_2 amorphe présente une densité de défauts élevée et une structure désordonnée, comme mentionné dans la littérature (chapitre II). De plus, les nanoparticules de TiO_2 amorphe présentent une bande photoluminescence verte qui est presque toujours visible, ce qui a mis en évidence le potentiel des applications basées sur la photoluminescence utilisant des nanoparticules de TiO_2 amorphe [10]. Par conséquent, et plus souvent, on peut observer des émissions photoluminescences dans la région UV de spectre de transmission. Ainsi, les films minces de TiO_2 présentent à l'origine une transmission élevée dans le domaine du visible, et les films minces de TiO_2 nanostructurés sont capables d'émettre un spectre luminescence sous excitation lumineuse, ce qui peut conduire à des intensités de transmission supérieures à 100%. Les oscillations (deux bandes principales avec des maximums dans le domaine visible) présentes dans le spectre de transmission des films non traités et traités thermiquement sont des effets d'interférence (interférence de la lumière réfléchiée par les deux faces du film) [15]. Les franges d'interférence suggèrent que les films examinés sont optiquement plans, homogènes et présentent des surfaces lisses [12,15].

Dans la région UV-vis, la transmittance des films de TiO₂, traités thermiquement à 150 °C pendant 30 minutes, a légèrement diminué par rapport à celle des films tels que déposés, elle est devenue raisonnable dans la gamme du spectre visible, en raison de l'amélioration de la diffusion après le traitement thermique [16]. De plus, la transmittance du film ptt 500-TiO₂ a diminué significativement que les autres. Cette diminution pourrait être le résultat de l'augmentation de la rugosité de surface de nano-film, en présence des fissures et des agglomérats mentionnées. Les films provenant de cibles frittées présentent une transmittance légèrement supérieure à celle des films préparés par une cible pressée à la température ambiante (25 °C), en raison de leur plus faible épaisseur [17]. Par conséquent, la mesure de la transmission optique des nano-films déposés par PLD à partir de cibles frittées à différentes températures révèle que la transmittance optique est proportionnelle à la température de frittage de la cible.

La bande interdite optique (E_g) a été calculée en utilisant l'équation de Tauc pour les transitions indirectes [18,19]:

$$(\alpha h\nu)^{1/2} = k(h\nu - E_g) \quad \text{Eq. IV.1}$$

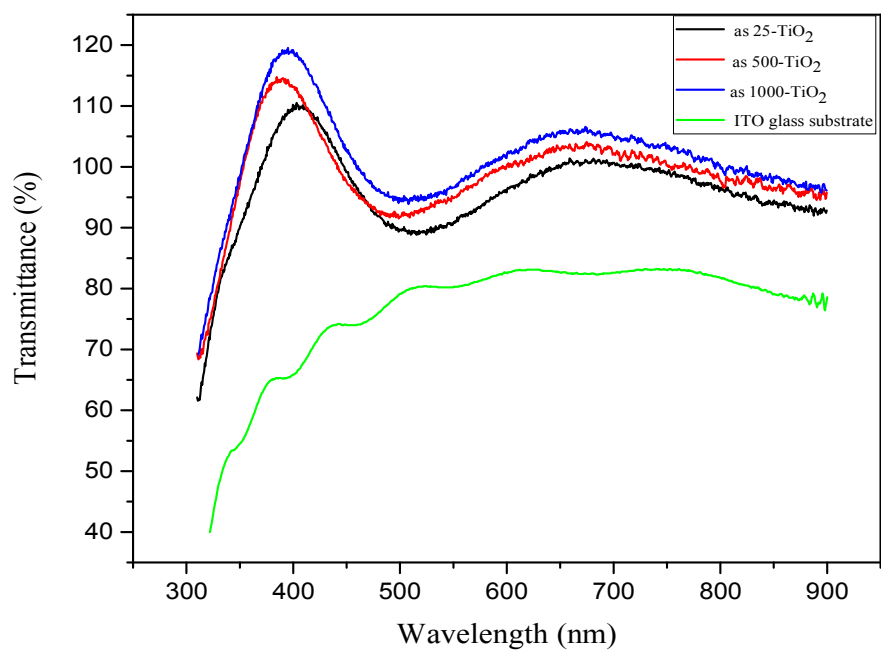
Où α désigne le coefficient d'absorption optique, défini comme :

$$\alpha = \left[\frac{1}{d} \ln \left(\frac{1}{T} \right) \right] \quad \text{Eq. IV.2}$$

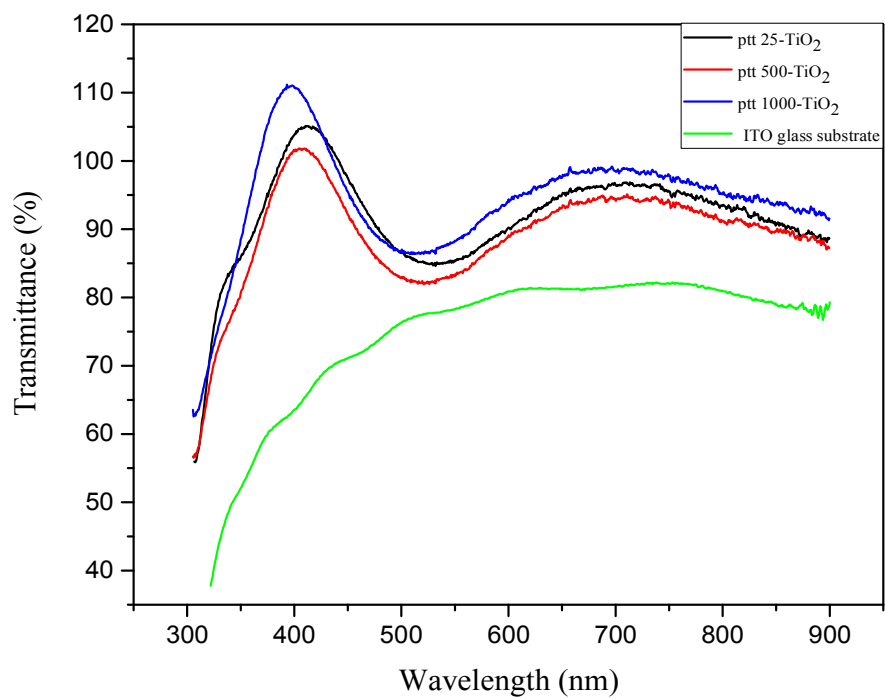
(dans l'hypothèse d'une réflectance négligeable, $R \ll I$), d est l'épaisseur du film, T est la transmittance, $h\nu$ est l'énergie des photons et k est une constante. La bande interdite optique a été estimée au bord d'absorption, en extrapolant la partie linéaire de tracé de $(\alpha h\nu)^{1/2} = f(h\nu)$ à l'absorption zéro (en déterminant l'intersection de la courbe avec l'axe des abscisses) [15], comme le montre la Figure IV.9.c et d pour les films minces tels que déposés et traités thermiquement, respectivement. Les bandes interdites estimées (E_g) sont résumées dans le tableau IV.1.

Tableau IV.1. Les bandes interdites estimées (E_g) des nano-films de TiO₂ déposés à partir de cibles non frittées et frittées à différentes températures, avant et après le traitement thermique.

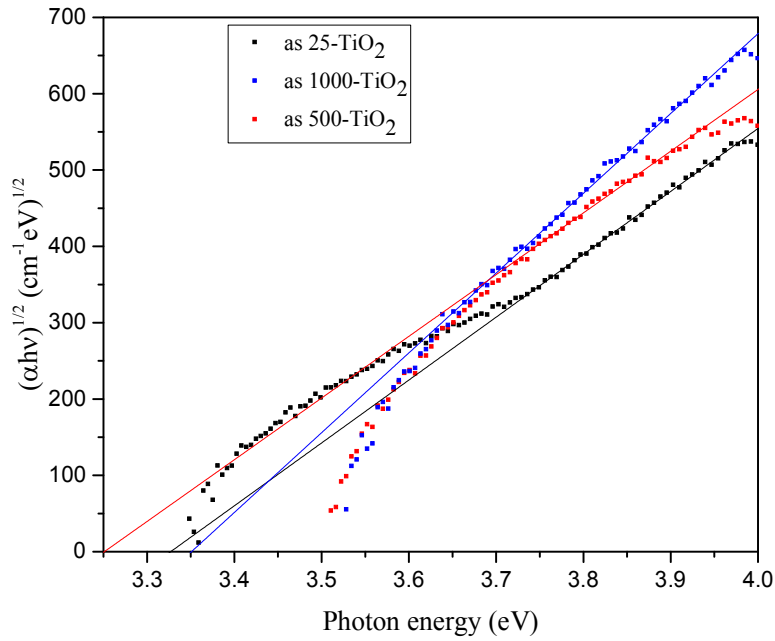
	Tels que déposées			Après le traitement thermique		
Température de frittage (°C)	25	500	1000	25	500	1000
Épaisseur du film, d (nm)	67	47	34	67	47	34
Bande interdite optique, E_g (eV)	3,32	3,25	3,35	3,41	3,17	3,06



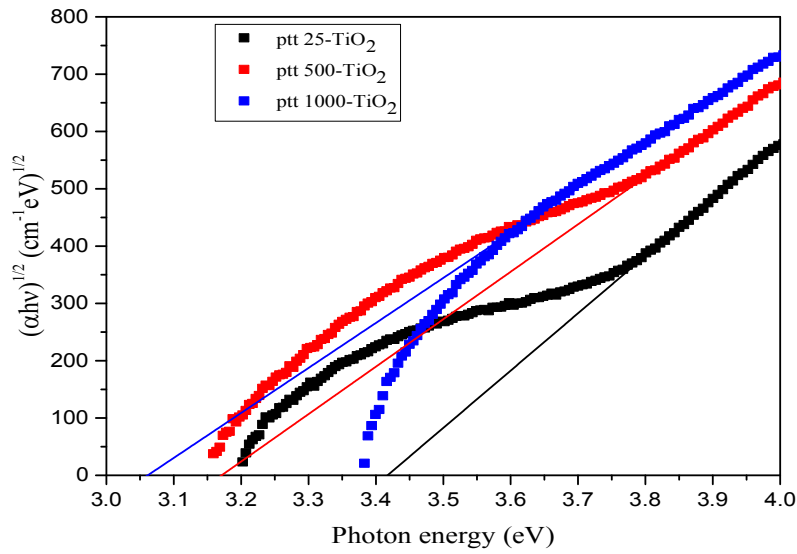
(a)



(b)



(c)



(d)

Figure IV.9. (a), (b) spectres de transmission UV-vis des nano-films de TiO_2 et du substrat en verre ITO, (c) et (d) détermination l'énergie de bande d'interdite (tracé de Tauc) des nano-films de TiO_2 déposés par PLD à partir de cibles frittées à différentes températures : (a), (c) tels que déposés et (b), (d) après le traitement thermique (150°C pendant 30 min).

On peut le déduire à partir des données listées dans le Tableau IV.1, les valeurs E_g des films nanostructurés de TiO_2 amorphes tels que déposés étaient comprises entre 3.25 eV et 3.35 eV, en bon accord avec celles rapportées par Zhang et al. [15] et Addonizio et al. [9] pour les films de TiO_2 amorphes. Après le traitement thermique, la valeur E_g des couches compactes déposées à partir de cibles frittées a diminué en raison du changement de la nanostructure (densité) du film mince [16]. Au contraire, le ptt 25- TiO_2 a montré une légère augmentation de la valeur E_g , qui pourrait être causée par un artefact de la nanostructure [11]. Comme on peut l'observer, la bande interdite optique du film ptt 500- TiO_2 (3,17 eV) est plus proche de celle du TiO_2 anatase {3,20 eV [20]}, confirmée par Sirgh et al. [21] et Sun et al. [22], tandis que la valeur E_g du ptt 1000- TiO_2 (3,06 eV) est beaucoup plus proche de celle du TiO_2 rutile {3,02-3,05 eV [20]}. Ainsi, les nanostructures à base de TiO_2 amorphes peuvent constituer une voie prometteuse pour surmonter les difficultés liées au dioxyde de titane cristallin.

IV.5. Conclusion

Au cours de ce dernier chapitre, nous avons mis en œuvre une machine multifonctionnelle pour la fabrication des couches minces par les techniques chimiques (Spray, Dip-coating, CBD et SILAR) appliquées aux : cellules solaires, capteur, microélectronique, systèmes micro-électromécanique (MEMS). La machine présente un banc d'essai propre et automatique, qui nous permet de gagner la flexibilité pour déposer des multicouches, afin d'atteindre des propriétés multiples et modérer la consommation énergétique. D'autre part, un essai préliminaire a été fait par la fabrication des cellules solaires émergentes de type pérovskites (PSCs), permettons d'aller vers la contribution dans l'optimisation de ce genre de cellules solaires à travers la couche bloquante. Dans ce contexte, L'influence de la température de frittage de la cible sur les propriétés morphologiques et optiques des nano-films de TiO_2 (comme couches bloquantes) élaborés par PLD a été mise en évidence. Les résultats obtenus ont montré que les films nanométriques de TiO_2 amorphes peuvent être préparés avec succès par PLD avec les paramètres de dépôt actuels. Les mesures au profil-mètre ont démontré que les épaisseurs de nano-films de TiO_2 obtenues à partir de cibles frittées sont plus fiables que celles obtenues à partir de cibles non frittées. La caractérisation par SEM a révélé l'uniformité et l'homogénéité des films nanométriques provenant de cibles frittées, et la présence de petites fissures et d'agglomérats dans le film provenant de la cible non frittée. Une corrélation entre la température de frittage de la cible et la morphologie du film a été observée : des films ultra-fins provenant de cibles à température

de frittage plus élevée (plus de 500 °C) peuvent assurer une bonne adhérence des films d'oxyde de titane. Cependant, des cibles moins denses (température de frittage inférieures à 500 °C) provoquent la formation d'agglomérats sur les surfaces des nano-films. Le traitement thermique à basse température (30 min à 150 °C) des films nanométriques de TiO_2 amorphes a conduit à une réduction des particules (agglomérats) dans le film préparé à partir d'une cible non frittée. Les nano-films de TiO_2 amorphes présentaient une transparence élevée dans le domaine visible, qui correspondait à la bande interdite large et était proportionnelle à la température de frittage de la cible. En outre, la transmission était modérée dans le domaine visible, et les bandes interdites optiques des films préparés à partir de cibles frittées à 500 °C et 1000 °C étaient similaires à celles des phases anatase et rutile du TiO_2 , respectivement, ce qui offre une perspective prometteuse sur les défis des nanostructures à base de TiO_2 amorphe en vue de leur applications dans des cellules solaires à base de pérovskites (PSCs).

Références Chapitre IV

- [1] Belmabrouk Bouchera Imane, Optimisation des couches minces tampons pour les cellules solaires, Mémoire de master. USTO-MB, (2020).
- [2] M.M. Tavakoli, L. Gu, Y. Gao, C. Reckmeier, J. He, A.L. Rogach, Y. Yao, Z. Fan, Fabrication of efficient planar perovskite solar cells using a one-step chemical vapor deposition method, *Sci. Rep.* 5 (2015) 1–9. <https://doi.org/10.1038/srep14083>.
- [3] H. Krysova, M. Zlamalova, H. Tarabkova, J. Jirkovsky, O. Frank, M. Kohout, L. Kavan, Rutile TiO₂ thin film electrodes with excellent blocking function and optical transparency, *Electrochim. Acta.* 321 (2019) 134685. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.134685>.
- [4] Thaís Maria De Souza, Production and characterization of CH₃NH₃PBI₃ films deposited by spray-pyrolysis for solar cell application, Master dissertation. CCT-UENF, (2017) 23–25. <http://uenf.br/posgraduacao/engenharia-de-materiais/wp-content/uploads/sites/2/2013/07/Dissertação-Thaís-Souza-Versão-Biblioteca.pdf>.
- [5] Q. Chen, H. Zhou, Z. Hong, S. Luo, H.S. Duan, H.H. Wang, Y. Liu, G. Li, Y. Yang, Planar heterojunction perovskite solar cells via vapor-assisted solution process, *J. Am. Chem. Soc.* 136 (2014) 622–625. <https://doi.org/10.1021/ja411509g>.
- [6] H. Zhou, Q. Chen, G. Li, S. Luo, T.B. Song, H.S. Duan, Z. Hong, J. You, Y. Liu, Y. Yang, Interface engineering of highly efficient perovskite solar cells, *Science* (80-.). 345 (2014) 542–546. <https://doi.org/10.1126/science.1254050>.
- [7] J.H. Kim, S. Lee, H.S. Im, Effect of target density and its morphology on TiO₂ thin films grown on Si(100) by PLD, *Appl. Surf. Sci.* 151 (1999) 6–16. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(99\)00269-X](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(99)00269-X).
- [8] S.N. Ogugua, O.M. Ntwaeaborwa, H.C. Swart, Latest development on pulsed laser deposited thin films for advanced luminescence applications, *Coatings.* 10 (2020) 1–22. <https://doi.org/10.3390/coatings10111078>.
- [9] M.L. Addonizio, A. Aronne, C. Imparato, Amorphous hybrid TiO₂ thin films: The role of organic ligands and UV irradiation, *Appl. Surf. Sci.* 502 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.144095>.
- [10] D.K. Pallotti, E. Orabona, S. Amoroso, C. Aruta, R. Bruzzese, F. Chiarella, S. Tuzi, P. Maddalena, S. Lettieri, Multi-band photoluminescence in TiO₂ nanoparticles-assembled films produced by femtosecond pulsed laser deposition, *J. Appl. Phys.* 114 (2013). <https://doi.org/10.1063/1.4816251>.

- [11] A. Timoumi, H.M. Albetran, H.R. Alamri, S.N. Alamri, I.M. Low, Impact of annealing temperature on structural, morphological and optical properties of GO-TiO₂ thin films prepared by spin coating technique, *Superlattices Microstruct.* 139 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2020.106423>.
- [12] I.I. Kabir, L.R. Sheppard, R. Shamiri, P. Koshy, R. Liu, W. Joe, A. Le, X. Lu, W.F. Chen, C.C. Sorrell, Contamination of TiO₂ thin films spin coated on borosilicate and rutile substrates, *J. Mater. Sci.* 55 (2020) 3774–3794. <https://doi.org/10.1007/s10853-019-04282-1>.
- [13] T. Nakamura, T. Ichitsubo, E. Matsubara, A. Muramatsu, N. Sato, H. Takahashi, Preferential formation of anatase in laser-ablated titanium dioxide films, *Acta Mater.* 53 (2005) 323–329. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2004.09.026>.
- [14] A. Kosarian, M. Shakiba, E. Farshidi, Role of sputtering power on the microstructural and electro-optical properties of ITO thin films deposited using DC sputtering technique, *IEEJ Trans. Electr. Electron. Eng.* 13 (2018) 27–31. <https://doi.org/10.1002/tee.22494>.
- [15] M. Zhang, G. Lin, C. Dong, L. Wen, Amorphous TiO₂ films with high refractive index deposited by pulsed bias arc ion plating, *Surf. Coatings Technol.* 201 (2007) 7252–7258. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2007.01.043>.
- [16] J. Ben Naceur, M. Gaidi, F. Bousbih, R. Mechiakh, R. Chtourou, Annealing effects on microstructural and optical properties of Nanostructured-TiO₂ thin films prepared by sol-gel technique, *Curr. Appl. Phys.* 12 (2012) 422–428. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2011.07.041>.
- [17] V.C. Anitha, A.N. Banerjee, S.W. Joo, Recent developments in TiO₂ as n- and p-type transparent semiconductors: synthesis, modification, properties, and energy-related applications, *J. Mater. Sci.* 50 (2015) 7495–7536. <https://doi.org/10.1007/s10853-015-9303-7>.
- [18] T. Jia, J. Zhang, J. Wu, D. Wang, Q. Liu, Y. Qi, B. Hu, P. He, W. Pan, X. Qi, Synthesis amorphous TiO₂ with oxygen vacancy as carriers transport channels for enhancing photocatalytic activity, *Mater. Lett.* 265 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.127465>.
- [19] M. Sreemany, S. Sen, A simple spectrophotometric method for determination of the optical constants and band gap energy of multiple layer TiO₂ thin films, *Mater. Chem. Phys.* 83 (2004) 169–177. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2003.09.030>.
- [20] K. Möls, L. Aarik, H. Mändar, A. Kasikov, A. Niilisk, R. Rammula, J. Aarik, Influence of phase composition on optical properties of TiO₂: Dependence of refractive index and band gap on formation of TiO₂-II phase in thin films, *Opt. Mater. (Amst.)* 96 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.109335>.

- [21] L. Sirghi, Y. Hatanaka, Hydrophilicity of amorphous TiO₂ ultra-thin films, *Surf. Sci.* 530 (2003). [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(03\)00397-2](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(03)00397-2).
- [22] S. Sun, P. Song, J. Cui, S. Liang, Amorphous TiO₂ nanostructures: Synthesis, fundamental properties and photocatalytic applications, *Catal. Sci. Technol.* 9 (2019) 4198–4215. <https://doi.org/10.1039/c9cy01020c>.

***CONCLUSION
GENERAL ET
PERSPECTIVES***

Conclusions générale et perspectives

Les objectifs de ce travail de thèse ont consisté en l'étude, synthèse et l'optimisation de la couche compacte de TiO_2 pour applications cellules solaires. Dans ce but, nous avons fourni un banc d'essai polyvalent, propre et automatique pour la déposition des couches minces par les techniques chimiques (Spray, Dip-coating, CBD et SILAR), appliquées aux : cellules solaires, capteurs, microélectronique, systèmes micro-électromécanique (MEMS). La reproductibilité et la flexibilité pour déposer des multicouches avec des différentes techniques, afin de bénéficier des propriétés multiples avec consommation énergétique modéré sont les apports essentielle de la machine multifonctionnelle. D'ailleurs, des résultats concurrents ont été obtenus par cette machine (couches minces de SnS_x par SILAR).

En outre, nous abordons les cellules solaires émergentes à travers les cellules solaires à base de pérovskites (PSCs), qui sont récemment apparues comme l'une des solutions possibles dans l'industrie photovoltaïque (PV) pour disposer de cellules solaires à prix réduit avec un rendement élevé. Par la suite, nous avons essayé de fabriquer des PSCs, selon la procédure habituelle rapportée dans la littérature. Les résultats obtenus ont été montré la formation de la couche de transport d'électrons de TiO_2 (ETL), avec la couche de pérovskite (PL) sous l'influence du solvant DMF non évaporé. Cette étude, nous a permis d'entrer le domaine de la PSC par l'optimisation de la couche bloquante (BL) de TiO_2 .

Pour l'optimisation de la couche compacte de TiO_2 (BL) en vue de leur application dans des cellules solaires à base de pérovskites (PSCs). Nous avons étudiés l'effet de la température de frittage de la cible de dioxyde de titane (TiO_2) sur les propriétés morphologiques et optiques des couches minces de TiO_2 amorphe synthétisés par dépôt laser pulsé (PLD) sur un substrat de verre d'oxyde d'indium et d'étain (ITO), suivi par un traitement thermique sous air à basse température (150 °C). Trois types de cibles ont été utilisées, non frittées (pressées à température ambiante), frittées à 500 °C et frittées à 1000 °C. Les films minces de TiO_2 obtenus ont une structure amorphe, comme le montre l'analyse XRD. Le profil-mètre a montré que les échantillons de les cibles frittés ont des épaisseurs plus fiables que les échantillons de la cible non frittée. Les études par SEM ont révélé une homogénéité des films nanométriques de TiO_2 des cibles frittées et des agglomérats dans le cas du film de la cible non frittée. Le spectre de transmission UV-vis des échantillons a montré une transparence élevée dans le domaine du visible, proportionnelle à la température de frittage de la cible. Les énergies de gap optiques (E_g) des films déposés à l'aide des cibles frittées à 500 °C et 1000 °C sont plus proches de celles des phases anatase et rutile de TiO_2 , respectivement.

En perspectives, les propriétés optiques de nano-film de TiO_2 amorphe qui étaient similaires à celles des phases cristalline de TiO_2 et son transmission surélevée offre une perspective prometteuse sur les défis des nanostructures à base de TiO_2 amorphe, pour les applications dans les cellules solaires à base de pérovskites, comme couche bloquante (compacte). Par conséquent, l'intégration de la nano-film de TiO_2 amorphe comme couche bloquante dans la PSC avec les propriétés mentionnées le long de ce travail, reste l'étape concurrente dans le challenge des cellules solaires émergentes telles que PSCs.

Article

Effect of Target Sintering Temperature on the Morphological and Optical Properties of Pulsed Laser Deposited TiO₂ Thin Films

Laid Kadri ^{1,*} , Georgiana Bulai ² , Aurelian Carlescu ^{2,*}, Stoian George ³ , Silviu Gurlui ⁴, Liviu Leontie ^{2,5}, Corneliu Doroftei ² and Mohamed Adnane ¹

- ¹ Laboratoire de Microscopie Electronique et Sciences des Matériaux (LMESM), Département de Technologie des Matériaux, Faculté de Physique, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed Boudiaf (USTO-MB), El M'naouar BP 1505, Bir El Djir, Oran 31000, Algeria; mohamed67adnane@gmail.com
- ² Science Research Department, Institute of Interdisciplinary Research, Research Center in Environmental Sciences for the North-Eastern Romanian Region (CERNESIM), Alexandru Ioan Cuza University of Iasi, Bulevardul Carol I, Nr. 11, 700506 Iasi, Romania; georgiana.bulai@uaic.ro (G.B.); lleontie@uaic.ro (L.L.); corneliu.doroftei@uaic.ro (C.D.)
- ³ National Institute of Research and Development for Technical Physics, 47 Mangeron Boulevard, 700050 Iasi, Romania; gstoian@phys-iasi.ro
- ⁴ LOA-SL, Faculty of Physics, Alexandru Ioan Cuza University of Iasi, Bulevardul Carol I, Nr. 11, 700506 Iasi, Romania; sgurlui@uaic.ro
- ⁵ Faculty of Physics, Alexandru Ioan Cuza University of Iasi, Bulevardul Carol I, Nr. 11, 700506 Iasi, Romania
- * Correspondence: laid.kadri@univ-usto.dz (L.K.); aurelian.carlescu@uaic.ro (A.C.)



Citation: Kadri, L.; Bulai, G.; Carlescu, A.; George, S.; Gurlui, S.; Leontie, L.; Doroftei, C.; Adnane, M. Effect of Target Sintering Temperature on the Morphological and Optical Properties of Pulsed Laser Deposited TiO₂ Thin Films. *Coatings* **2021**, *11*, 561. <https://doi.org/10.3390/coatings11050561>

Academic Editor: Chen Tei-Chen

Received: 31 March 2021

Accepted: 6 May 2021

Published: 11 May 2021

Publisher's Note: MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



Copyright: © 2021 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

Abstract: In this paper, we report on the effect of titanium dioxide (TiO₂) target sintering temperature on the morphological and optical properties of amorphous titanium dioxide thin films synthesized by pulsed laser deposition (PLD) on indium tin oxide (ITO) glass substrate and subsequently heat-treated in air at low temperature (150 °C). Three types of targets were used, unsintered (pressed at room temperature), sintered at 500 °C and sintered at 1000 °C. The surface morphology of the samples was investigated by scanning electron microscopy (SEM), and profilometry was used for thickness measurements. The structural properties of the films were examined by X-ray diffraction (XRD), while their optical properties were studied by UV-vis spectroscopy. The obtained TiO₂ thin films have an amorphous nature, as shown by XRD analysis. Profilometer showed that sintered target samples have more reliable thicknesses than unsintered ones. The SEM studies revealed the sufficient structural homogeneity of sintered target nanosized TiO₂ films and agglomerates in the case of unsintered target film. The UV-vis transmittance spectra showed high transparency in the visible range of PLD films, proportional to the target sintering temperature. The optical band gaps of the films deposited using the 500 °C and 1000 °C sintered targets are closer to those of anatase and rutile phases, respectively, which provides a promising approach to the challenges of amorphous TiO₂-based nanostructures.

Keywords: TiO₂; thin films; amorphous; PLD; target; sintering

1. Introduction

Titanium dioxide (TiO₂) in thin films has been extensively used in a wide range of applications, such as sensors, self-cleaning, protective or antireflective layers, electrodes in electrochromic devices, electron transport layers in emerging photovoltaic cells (dye-sensitized, perovskite and polymeric cells), photocatalysts, pigments, etc., due to its high transparency across the visible spectrum, appropriate band gap, effective charge separation ability, low toxicity and low price [1–8]. Titanium dioxide (titania) also displays abundant surface hydroxyl (OH) groups, high defect density and enhanced absorption in the ultraviolet (UV) range, such as UV materials [9–13].

Titania is a *n*-type semiconductor material and displays three stable polymorphic forms: anatase (tetragonal), rutile (tetragonal) and brookite (orthorhombic) phases, which provide flexibility and versatility in applications [8,14]. At increased temperatures (~500 °C), amorphous TiO₂ transforms to crystalline anatase, and at temperatures higher than about ~700 °C to 800 °C, to rutile phase. The transformation to rutile phase is irreversible, and the melting point of TiO₂ is 1858 °C [8,14,15]. Furthermore, the currently known methods to crystallize amorphous TiO₂ films into anatase or rutile phases require the annealing step, including oxygen plasma treatment [16–18]. Anatase crystals exhibit excellent optical properties, higher photocatalytic activity and gas sensing properties than rutile ones, and a lower electron–hole recombination rate. Further, the band gap of anatase phase (3.2 eV) is larger than that of rutile (3.0 eV), and the charge carrier mobility is higher [16,19]. However, rutile phase is more thermodynamically stable and durable than anatase, while brookite is not commonly studied because it is difficult to prepare due to its metastability [15,20,21]. The transport mechanism of carriers (electrons and holes) in titania can be improved in the case of mixed-phase TiO₂ (rutile-anatase), which exhibits higher photocatalytic activity [16].

Although amorphous TiO₂ films have numerous advantages, including simple synthesis conditions and a larger surface area, allowing the integration of more chemicals and compatibility with the largest variety of substrates [1,22], they are much less studied compared to crystalline (anatase or rutile phases) films. In addition, the oxygen vacancies and disordered arrangement of intrinsic atoms have important effects on the electronic structure, which could improve the separation efficiency and transfer of photogenerated charge carriers [22–24]. Moreover, the electronic structure and optical properties of amorphous TiO₂ are much closer to those of anatase TiO₂ [24]. A new approach to TiO₂ thin film exploration and applications was provided by Addonizio et al. [1], Kim et al. [17] and Sun et al. [24].

Various methods have been used to obtain TiO₂ thin films, such as electron beam evaporation [25], radiofrequency (RF) magnetron sputtering [26], chemical vapor deposition [27], sol–gel technique [28], and pulsed laser deposition (PLD) [29,30]. The properties of deposited films are highly dependent on the processing techniques and the deposition conditions [31]. Pulsed laser deposition offers several benefits: the simple system operation, flexibility, a wide range of deposition conditions, rich choice of materials, the possibility to use in situ heating and reactive background gases, and a relatively high reproducibility [8,19,32,33]. This technique also allows the deposition of films with determined thickness, morphology, stoichiometry, grain size and composition by varying the deposition parameters (laser pulse geometry, laser fluence, wavelength or repetition frequency, target-substrate distance, substrate temperature, deposition time, etc.) [11,34,35]. The composition, purity and density (sintering temperature) of the bulk target have an important influence on the quality of laser ablated films [36]. Furthermore, in vacuum, PLD provides compact and continuous films, whereas porous structures can be achieved at relatively high background gas pressures [37].

In this study, we report the successful synthesis of nanosized amorphous TiO₂ films by PLD on indium tin oxide (ITO) glass substrate (due to their high visible transmittance, among transparent conducting oxides materials [38]) at room temperature (25 °C), without reactive background gases, from two targets sintered at different temperatures (500 °C and 1000 °C) and an unsintered one (25 °C), as-deposited films were then thermally treated at 150 °C for 30 min. The study of PLD-synthesized amorphous nanosized TiO₂ thin films is still poorly reported in the literature. The influence of target sintering temperature on the morphological and optical properties was investigated by scanning electron microscopy (SEM) and UV-vis spectroscopy, respectively. The obtained thin films may not only display a satisfactory uniformity and highly transparent TiO₂ nanostructures via low-temperature processing, but also exhibit similar optical properties to those of crystalline TiO₂.

2. Experimental Details

The experimental setup used for pulsed laser deposition of TiO₂ films is similar to that described in [39]. The disk-shaped targets with ~20 mm diameter and about 2 mm thickness were prepared from commercially available high purity (>99.50%) titanium (IV) oxide powder (BIOCHEM Chemopharma; product code: 320150500). The powder was ground in an agate mortar and pressed at 2 MPa. Three targets were used for deposition: one target was prepared at room temperature (25 °C), while two others were sintered in air for 5 h (one at 500 °C and the second at 1000 °C, both with a 10 °C/min heating rate), using a Apriltherm 5L furnace. The films were deposited on ITO (thickness: ~150 nm, sheet resistance: ~10 Ω/sq, transmittance > 80% and with (400) texture)-coated glass substrates (10 mm × 15 mm × 1 mm), which were ultrasonically cleaned using acetone for 10 min and dried in air before loading them into the PLD chamber. Three thin-film samples were used, labeled as *as 25-TiO₂*, *as 500-TiO₂* and *as 1000-TiO₂*, according to the target sintering temperature. All the depositions were performed at room temperature without reactive background gases, using the experimental parameters shown in Table 1. The targets were rotated during the laser irradiation in order to avoid the formation of deep surface craters [16]. Thermal treatments (5 °C/min heating rate, 30 min dwell at 150 °C) were performed ex situ on the as-deposited samples to ensure good adherence and compactness, and to moderate the transmittance of the titania films. Heat-treated samples were labeled similarly, as *ptt 25-TiO₂*, *ptt 500-TiO₂* and *ptt 1000-TiO₂*.

Table 1. Deposition parameters used for the nanosized TiO₂ film preparation.

Laser	Nd:YAG, 2nd Harmonic, λ = 532 nm
Pulse duration	10 ns
Repetition rate	10 Hz
Pulse energy	50 mJ/pulse
Spot size	~2.5 mm ²
Fluence	2.0 J/cm ²
Target	TiO ₂ , sintered at 25 °C, 500 °C, and 1000 °C
Substrate	ITO glass
Target-substrate distance	50 mm
Pressure	50 mTorr
Deposition time	10 min

The thickness of thin-film samples under study was measured with a Dektak XT stylus profilometer (Bruker, Paris, France) with a resolution of 1 nm, while the morphological properties of the films were studied by SEM (JSM 6390/JEOL apparatus at 30 kV accelerating voltage). The UV-vis transmittance spectra of the films in the 300–900 nm wavelength range were recorded using a UV-vis Avantes spectrometer (AvaSpec 2048, Schiphol, The Netherlands). The XRD patterns in the 10–80° 2θ range were obtained using a Shimadzu LabX XRD-6000 diffractometer (Shimadzu, Kyoto, Japan) with a CuK_α radiation (λ = 1.54 Å) and further used in structural analysis of samples. The diffractograms were recorded with a scanning angle step of 0.02° and 1°/min scan speed.

3. Results and Discussion

3.1. Morphological Properties

Figure 1 shows the influence of target sintering temperature on the film thickness. The thickness of three thin-film samples, *as 25-TiO₂*, *as 500-TiO₂* and *as 1000-TiO₂*, were found to be approximately equal to 67, 47 and 34 nm, respectively. The lower thickness of the *as 500-TiO₂* and *as 1000-TiO₂* films compared to that of *as 25-TiO₂* one could be due to the greater density (high sintered temperature) of sintered targets compared to that of the unsintered one (i.e., the films obtained from higher density targets are more compact than those prepared from the sparse one, containing agglomerations, which can affect the accuracy of the film thickness measurement). However, the films obtained from sintered

targets had slight differences in the thickness. Consequently, the thicknesses of sintered targets films were determined more accurately than in the case of unsintered one.

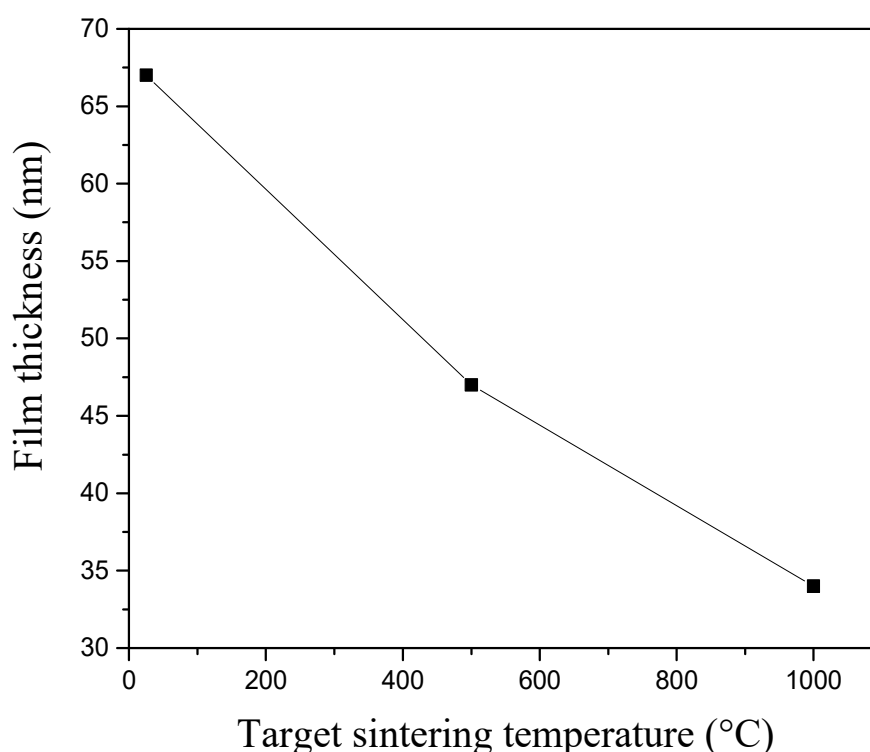


Figure 1. Target sintering temperature influence on thin-film thickness.

Scanning electron microscopy micrographs of TiO_2 samples grown on ITO glass substrates were acquired to study the thin-film morphology (Figure 2). The *as 25-TiO₂* (Figure 2a) film displays a granular structure, with significant agglomerates (white particulates) and weak small cracks. The *as 500-TiO₂* (Figure 2b) and *as 1000-TiO₂* (Figure 2c) samples display relatively uniform and flat surfaces composed of small irregular-shaped grains, with slight agglomerates in the case of *as 500-TiO₂*. The presence of agglomerates can be attributed to the sparse target or lower density [36]. However, the reason for these small cracks is still not very clear. They may result from the presence of agglomerates combined with lower thickness of the film (i.e., in some cases, the particulates larger than film thickness, as shown by profilometry, can affect the film adhesion).

After thermal treatment for 30 min at 150 °C, the *ptt 25-TiO₂* (Figure 2d), *ptt 500-TiO₂* (Figure 2e) and *ptt 1000-TiO₂* (Figure 2f) films were not distinctively changed, except for the reduction in agglomerates. The morphology of the agglomerates was influenced by the heat treatment, resulting in a reduction [40], while the slight change in the films morphology is due to the low temperature treatment [1,41].

3.2. Structural Properties

Figure 3a shows the XRD patterns of TiO_2 unsintered and sintered targets at 1000 °C. It clearly indicates the transformation of the anatase phase (anatase TiO_2 , ICSD file no. 01-089-4921) with particle sizes of 47.9 nm dominant in the unsintered target (25 °C) of TiO_2 to the rutile phase (Rutile TiO_2 -ICSD file no. 01-087-0710) with particle sizes of 41.7 nm in the 1000 °C sintered target, due to the high sintering temperature, according to the current literature [14,15]. However, in the unsintered target, Ti_3O_5 peaks (Ti_3O_5 -PDF file no. 96-152-7091) are also observed as secondary phases, which could be converted partially to Ti_6O (Ti_6O -ICSD file no. 01-072-1471) in the target sintered at 1000 °C, due to the oxygen deficiency during the sintering process [20].

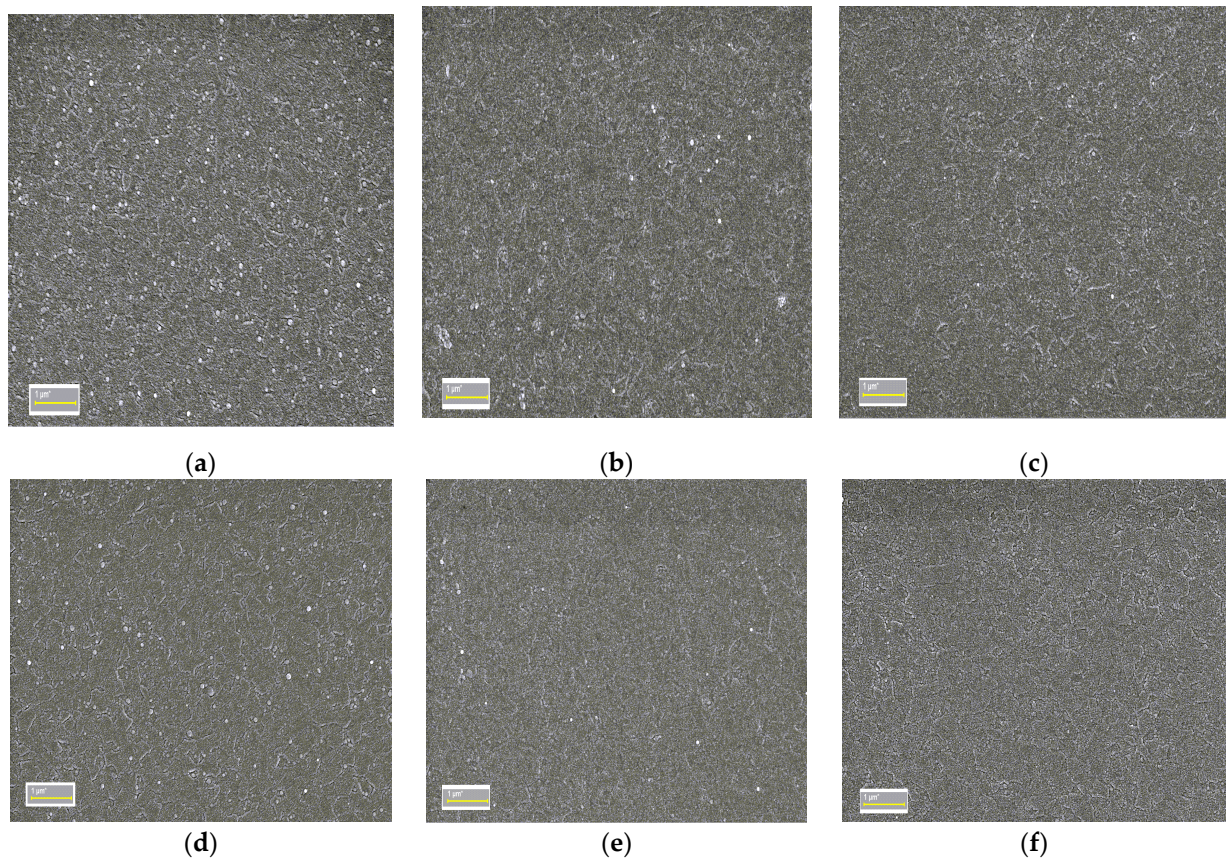


Figure 2. SEM images of TiO_2 thin films grown on ITO glass substrates by PLD, from targets sintered at different temperatures: (a) as 25- TiO_2 , (b) as 500- TiO_2 , (c) as 1000- TiO_2 , (d) ptt 25- TiO_2 , (e) ptt 500- TiO_2 and (f) ptt 1000- TiO_2 .

On the other hand, the XRD patterns of the samples and ITO glass substrate before and after heat treatment at 150 °C for 30 min are presented in Figure 3b,c, respectively. It can be clearly noticed that the ITO (ITO-ICSD file no. 01-089-4596) glass substrates exhibit the (400) preferred orientation, and consequently, this plane contains more oxygen vacancies than the (222) one [42]. As can be easily observed, all diffractograms exhibit no obvious diffraction peak except those corresponding to the ITO glass substrate, suggesting that nanosized TiO_2 films under study, both untreated and heat treated, are amorphous. The broad amorphous halo between 15° and 40° is mainly due to the amorphous glass substrate, as well as to the amorphous TiO_2 phase. The thermal treatment of titania thin-film samples, conducted at 150 °C for 30 min, is most likely not sufficient to result in a detectable crystallization [1].

3.3. Optical Properties

In order to investigate the effect of target sintering temperatures on the optical properties of titanium dioxide thin films, optical transmittance and optical band gap studies were performed in the UV–visible region.

Figure 4 shows the UV–vis transmittance spectra of TiO_2 thin films and ITO glass substrate reference before (Figure 4a) and after thermal treatment (Figure 4b). In the spectral range from 300 nm to 400 nm, the transmittances increased from 60% to 120% and from 55% to 110% for as deposited and post-thermally treated films, respectively. The transmissions were approximately 100% for as-deposited films and 95% for thermally treated films in the visible range. The transmission of as-deposited films in the visible range can be conditioned by the large band gap of amorphous TiO_2 [1]. However, the transmission in the UV region and high transmission in the visible range, particularly that which exceeds 100%, remain ambiguous. This can be explained by sample photoluminescence, PL (i.e., when irradiated, TiO_2 nanostructures exhibit luminescence emission, which may increase

the transmittance intensity), which is strongly related to the presence of surface states and defects [41], whereas amorphous TiO_2 displays high defect density and disordered arrangement, as mentioned in the introduction. Moreover, amorphous TiO_2 nanoparticles exhibit a green PL band that is almost always visible, and highlighted the potential for PL-based applications using amorphous TiO_2 nanoparticles [41]. As a result, and more often, one can observe PL emissions in the UV region of transmittance spectra. Thus, TiO_2 thin films display originally high transmittance in the visible range, and nanostructured TiO_2 thin films are able to emit a luminescence spectrum under light excitation, which can result in transmittance intensities higher than 100%. The oscillations present (two main bands with maxima in the visible range) in transmittance spectra of both untreated and thermally treated films are interference-based effects (interference of reflected light from both faces of the film) [43]. The interference fringes suggest that examined films are optically plane, homogeneous and display smooth surfaces [15,43]. In the UV–vis region, the transmittance of TiO_2 films, thermally treated at 150 °C for 30 min, decreased slightly compared to that of the as-deposited films, and became reasonable in the visible spectrum range, due to scattering enhancement after thermal treatment [44]. Additionally, the transmittance of *ptt500-TiO₂* film was found to decrease more sharply compared to the others. This decrease might be the result of the increased surface roughness of thinner films, in the presence of mentioned cracks and agglomerations. The films from sintered targets exhibit slightly higher transmittance than those prepared at the room temperature (25 °C) pressed target, owing to their lower thickness [45]. Hence, the optical transmittance is proportional to the target sintering temperature.

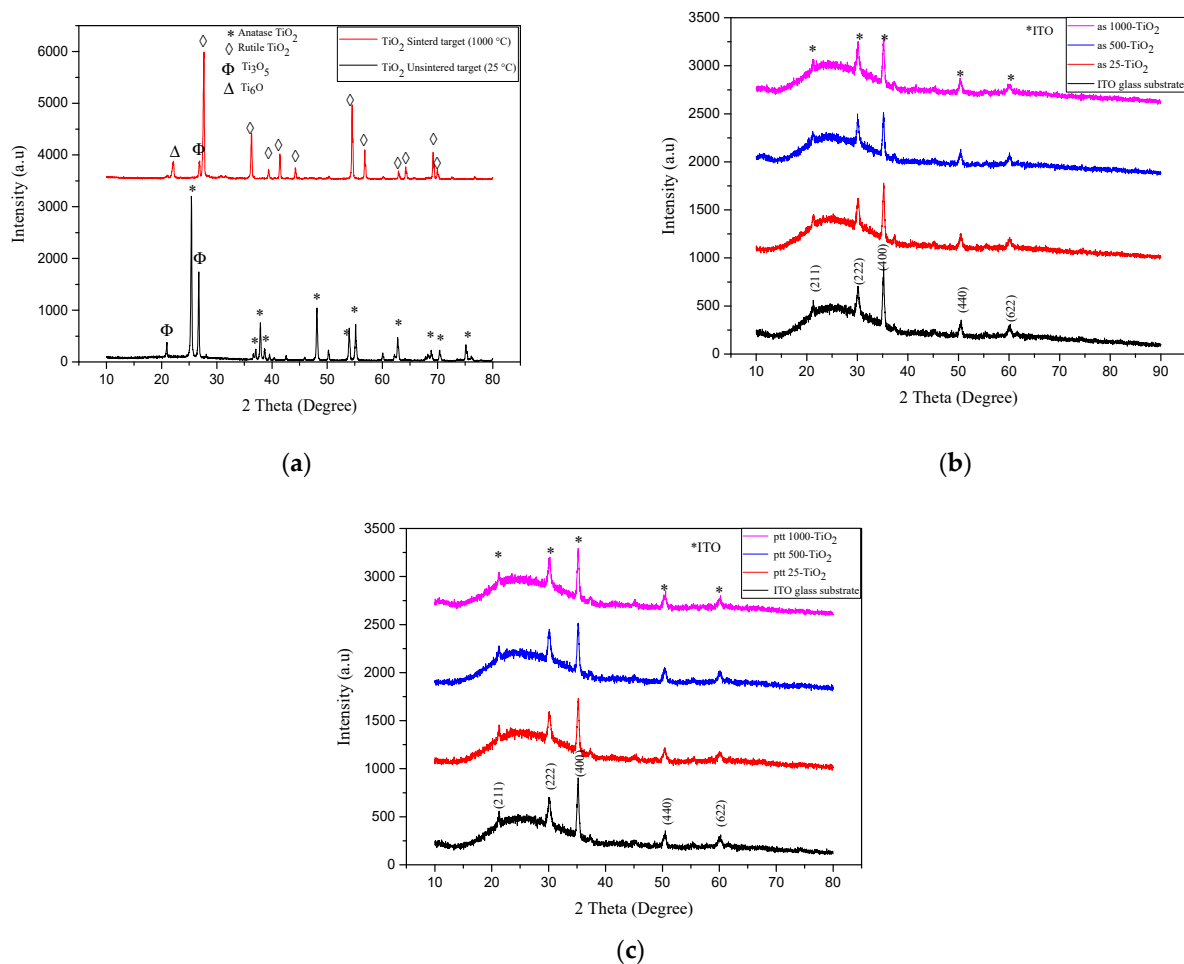


Figure 3. XRD patterns: (a) unsintered and 1000 °C sintered target, and PLD TiO_2 thin films on ITO glass substrates; (b) before and (c) after thermal treatment at 150 °C for 30 min.

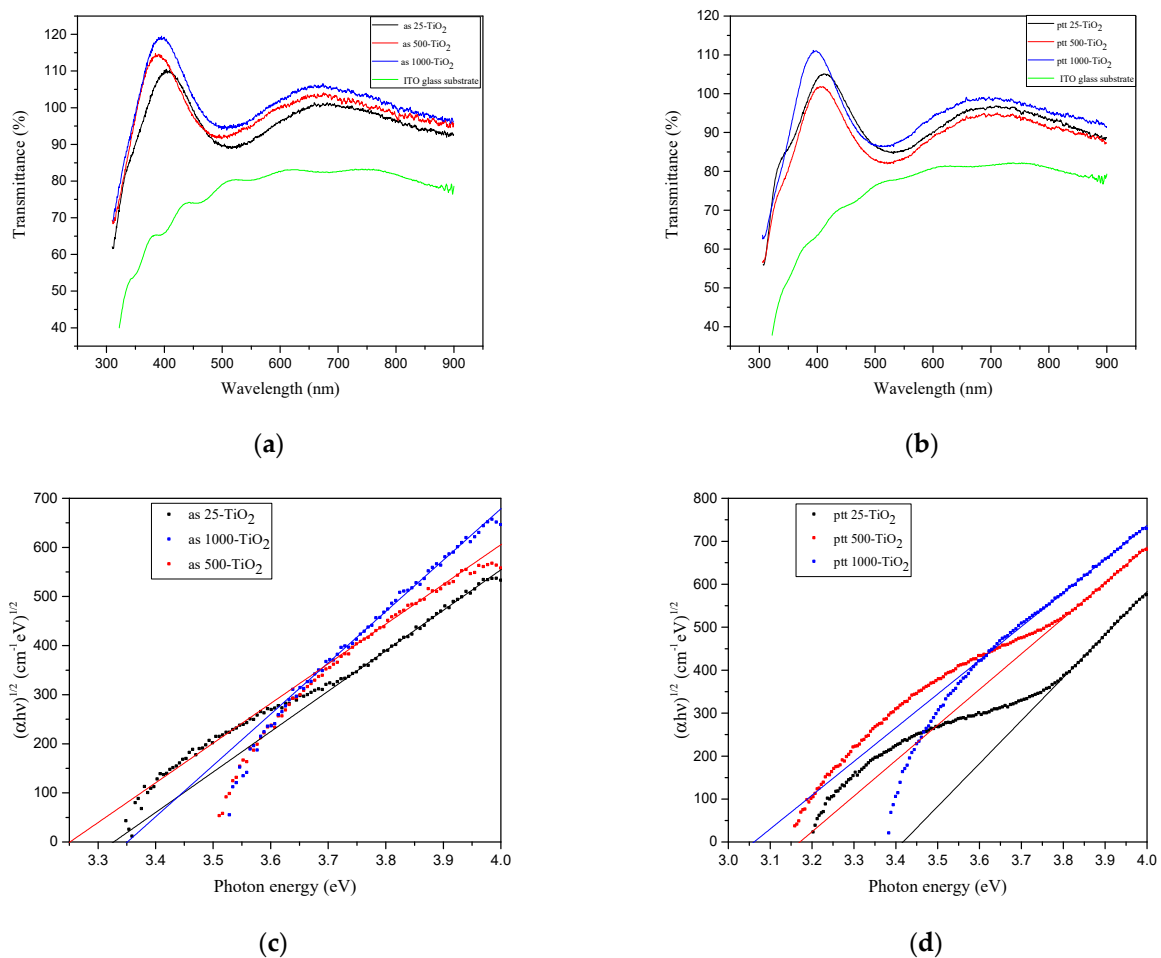


Figure 4. (a,b) UV–vis transmittance spectra of TiO₂ thin films and ITO glass substrate, (c,d) band gap energy determination (Tauc plot) of TiO₂ thin films deposited by PLD from targets sintered at different temperatures: (a,c) as-deposited and (b,d) after thermal treatment (150 °C for 30 min).

The optical band gap, E_g , was calculated using the Tauc equation for indirect transitions [22,46]:

$$(\alpha h\nu)^{1/2} = k(h\nu - E_g) \quad (1)$$

where α denotes the optical absorption coefficient, defined as $\alpha = \left[\frac{1}{d} \ln\left(\frac{1}{T}\right) \right]$ (under the assumption of a negligible reflectance, $R \ll 1$), d is the film thickness, T is the transmittance, $h\nu$ is the photon energy and k is a constant. The optical band gap was estimated at the absorption edge, by extrapolating the linear part of the $(\alpha h\nu)^{1/2} = f(h\nu)$ plots to zero absorption [43], as shown in Figure 4c,d for as-deposited and thermally treated thin films, respectively. The estimated band gaps (E_g) are summarized in Table 2.

As can be inferred from the data listed in Table 2, the E_g values of the as-deposited amorphous nanosized TiO₂ films ranged between 3.25 eV and 3.35 eV, in good agreement with those reported by Zhang et al. [43] and Addonizio et al. [1] for amorphous TiO₂ films. After thermal treatment, the E_g value of the compact layers deposited from sintered targets decreased due to the change in the thin-film nanostructure (density) [44]. On the contrary, *ptt* 25-TiO₂ showed a slight increase in E_g value, which could be caused by an artifact of the nanostructure [15]. As one can observe, the optical band gap of *ptt* 500-TiO₂ film (3.17 eV) is closer to that of anatase TiO₂ {3.20 eV [47]}, confirmed by Sirgh et al. [48] and Sun et al. [24], while the E_g value of *ptt* 1000-TiO₂ (3.06 eV) is much closer to that of rutile TiO₂ {3.02–3.05 eV [47]}. In this way, amorphous TiO₂-based nanostructures can provide a promising method for overcoming crystalline titania crystalline-related challenges.

Table 2. The estimated band gaps (E_g) of TiO₂ thin films deposited from unsintered and sintered targets, before and after thermal treatment.

	As-Deposited			Post-Thermal Treatment		
Sintering temperature (°C)	25	500	1000	25	500	1000
Film thickness, d (nm)	67	47	34	67	47	34
Optical band gap, E_g (eV)	3.32	3.25	3.35	3.41	3.17	3.06

4. Conclusions

In this work, the properties of TiO₂ thin films deposited by the PLD technique were examined. The effect of target sintering temperature on the morphological and optical characteristics of titania thin films was investigated in detail. The results showed that amorphous nanosized TiO₂ films from sintered targets can be successfully prepared via PLD with actual deposition parameters. Profilometer measurements demonstrated that TiO₂ thin film thicknesses obtained from sintered targets are more reliable than those obtained from unsintered target. SEM characterization revealed flat and relatively good homogeneity of the nanosized films from sintered targets, and the presence of small cracks and agglomerates in the film from the unsintered target. A correlation between the target sintering temperature and film morphology was observed: thinner films from higher sintering temperature targets (more than 500 °C) can assure good adherence of the titania films; however, sparse targets (below 500 °C) provoke agglomerate formation on the film surfaces. The low temperature thermal treatment (30 min at 150 °C) of the nanosized TiO₂ films led to a reduction in particulates in the film prepared from unsintered target. The TiO₂ thin films exhibited high transparency in the visible range, which corresponded to the large band gap and was proportional to the sintering temperature of target. In addition, the optical transmission was moderate in the visible range, and the optical band gaps of the films prepared from 500 °C and 1000 °C sintered targets were found to be similar to those of anatase and rutile TiO₂ phases, respectively, which offers a promising perspective on the challenges of amorphous TiO₂-based nanostructures.

Author Contributions: Conceptualization, L.K.; Data curation, L.K., G.B., A.C., S.G. (Stoian Gerge) and C.D.; Investigation, L.K., L.L., A.C.; Resources, G.B., A.C., S.G. (Stoian George), S.G. (Silviu Gurlui), L.L. and C.D.; Supervision, S.G. (Stoian George), L.L., C.D. and M.A.; Writing—original draft, L.K.; Writing—review & editing, G.B., A.C., L.L., C.D. and M.A. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This research was funded by Ministry of Research, Innovation and Digitization, project FAIR_09/24.11.2020 and by the Executive Agency for Higher Education, Research, Development, and Innovation, UEFISCDI, ROBIM- project number PN-III-P4-ID-PCE2020-0332.

Institutional Review Board Statement: Not applicable.

Informed Consent Statement: Not applicable.

Acknowledgments: The authors would like to acknowledge all participants from Electron Microscopy and Materials Sciences Laboratory (LMESM) at Oran University of Sciences and Technology -Mohamed Boudiaf (USTO-MB) in Algeria, as well as Atmosphere Optics, Spectroscopy and Lasers Laboratory (LOA-SL) and CERNESIM research center at Alexandru Ioan Cuza University of Iasi in Romania, for their help in the synthesis and characterization of samples, as well as for their insightful discussions. The first author gratefully acknowledges the Faculty of Physics at Alexandru Ioan Cuza University of Iasi in Romania and Faculty of Physics at USTO-MB for the research fellowship offered at the Alexandru Ioan Cuza University of Iasi, Romania.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

References

1. Addonizio, M.L.; Aronne, A.; Imparato, C. Amorphous hybrid TiO₂ thin films: The role of organic ligands and UV irradiation. *Appl. Surf. Sci.* **2020**, *502*, 144095. [\[CrossRef\]](#)
2. Deng, Y.; Ma, Z.; Ren, F.; Wang, G. Improved photoelectric performance of DSSCs based on TiO₂ nanorod array/Ni-doped TiO₂ compact layer composites film. *J. Solid State Electrochem.* **2019**, *23*, 3031–3041. [\[CrossRef\]](#)
3. Rosales, A.; Esquivel, K. SiO₂@TiO₂ composite synthesis and its hydrophobic applications: A review. *Catalysts* **2020**, *10*, 171. [\[CrossRef\]](#)
4. Cheng, X.; Shang, Y.; Cui, Y.; Shi, R.; Zhu, Y.; Yang, P. Enhanced photoelectrochemical and photocatalytic properties of anatase-TiO₂(B) nanobelts decorated with CdS nanoparticles. *Solid State Sci.* **2020**, *99*. [\[CrossRef\]](#)
5. Wang, K.; Janczarek, M.; Wei, Z.; Raja-Mogan, T.; Endo-Kimura, M.; Khedr, T.M.; Ohtani, B.; Kowalska, E. Morphology- and crystalline composition-governed activity of titania-based photocatalysts: Overview and perspective. *Catalysts* **2019**, *9*, 1054. [\[CrossRef\]](#)
6. Tobaldi, D.M.; Lajaunie, L.; Rozman, N.; Caetano, A.P.F.; Seabra, M.P.; Sever Škapin, A.; Arenal, R.; Labrincha, J.A. Impact of the absolute rutile fraction on TiO₂ visible-light absorption and visible-light-promoted photocatalytic activity. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2019**, *382*, 111940. [\[CrossRef\]](#)
7. Zarhri, Z.; Avilés Cardos, M.Á.; Ziat, Y.; Hammi, M.; El Rhazouani, O.; Cruz Argüello, J.C.; Avellaneda Avellaneda, D. Synthesis, structural and crystal size effect on the optical properties of sprayed TiO₂ thin films: Experiment and DFT TB-mbj. *J. Alloys Compd.* **2020**, *819*, 153010. [\[CrossRef\]](#)
8. Murugesan, S.; Kuppusami, P.; Parvathavarthini, N.; Mohandas, E. Pulsed laser deposition of anatase and rutile TiO₂ thin films. *Surf. Coat. Technol.* **2007**, *201*, 7713–7719. [\[CrossRef\]](#)
9. Wang, B.; Yang, J.; Lu, L.; Xiao, W.; Wu, H.; Xiong, S.; Tang, J.; Duan, C.; Bao, Q. Interface Engineering of Air-Stable n-Doping Fullerene-Modified TiO₂ Electron Transport Layer for Highly Efficient and Stable Perovskite Solar Cells. *Adv. Mater. Interfaces* **2020**, *7*, 1901964. [\[CrossRef\]](#)
10. Liu, Y.; Xu, C.; Xie, Y.; Yang, L.; Ling, Y.; Chen, L. Au–Cu nanoalloy/TiO₂/MoS₂ ternary hybrid with enhanced photocatalytic hydrogen production. *J. Alloys Compd.* **2020**, *820*, 153440. [\[CrossRef\]](#)
11. Hajjaji, A.; Jemai, S.; Trabelsi, K.; Kouki, A.; Ben Assaker, I.; Ka, I.; Gaidi, M.; Bessais, B.; El Khakani, M.A. Study of TiO₂ nanotubes decorated with PbS nanoparticles elaborated by pulsed laser deposition: Microstructural, optoelectronic and photoelectrochemical properties. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2019**, *30*, 20935–20946. [\[CrossRef\]](#)
12. Li, M.Y.; Yu, M.; Su, D.; Zhang, J.; Jiang, S.; Wu, J.; Wang, Q.; Liu, S. Ultrahigh Responsivity UV Photodetector Based on Cu Nanostructure/ZnO QD Hybrid Architectures. *Small* **2019**, *15*, 1901606. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
13. Liu, S.; Li, M.Y.; Zhang, J.; Su, D.; Huang, Z.; Kunwar, S.; Lee, J. Self-Assembled Al Nanostructure/ZnO Quantum Dot Heterostructures for High Responsivity and Fast UV Photodetector. *Nano-Micro Lett.* **2020**, *12*. [\[CrossRef\]](#)
14. Timoumi, A.; Albetran, H.M.; Alamri, H.R.; Alamri, S.N.; Low, I.M. Impact of annealing temperature on structural, morphological and optical properties of GO-TiO₂ thin films prepared by spin coating technique. *Superlattices Microstruct.* **2020**, *139*, 106423. [\[CrossRef\]](#)
15. Kabir, I.I.; Sheppard, L.R.; Shamiri, R.; Koshy, P.; Liu, R.; Joe, W.; Le, A.; Lu, X.; Chen, W.F.; Sorrell, C.C. Contamination of TiO₂ thin films spin coated on borosilicate and rutile substrates. *J. Mater. Sci.* **2020**, *55*, 3774–3794. [\[CrossRef\]](#)
16. Wang, S.J.; Chang, W.-T.; Ciou, J.-Y.; Wei, M.-K.; Wong, M.S. Preparation of TiO₂ thin films by laser ablation for photocatalytic applications. *J. Vac. Sci. Technol. A Vac. Surfaces Film* **2008**, *26*, 898–902. [\[CrossRef\]](#)
17. Kim, I.S.; Haasch, R.T.; Cao, D.H.; Farha, O.K.; Hupp, J.T.; Kanatzidis, M.G.; Martinson, A.B.F. Amorphous TiO₂ Compact Layers via ALD for Planar Halide Perovskite Photovoltaics. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 24310–24314. [\[CrossRef\]](#)
18. Murugesan, S.; Padhy, N.; Kuppusami, P.; Mudali, U.K.; Mohandas, E. A study of structural transition in nanocrystalline titania thin films by X-ray diffraction Rietveld method. *Mater. Res. Bull.* **2010**, *45*, 1973–1977. [\[CrossRef\]](#)
19. Zhang, H.; Wang, H.; Ma, M.; Wu, Y.; Dong, S.; Xu, Q. Application of Compact TiO₂ Layer Fabricated by Pulsed Laser Deposition in Organometal Trihalide Perovskite Solar Cells. *Sol. RRL* **2018**, *2*, 1800097. [\[CrossRef\]](#)
20. Nakamura, T.; Ichitsubo, T.; Matsubara, E.; Muramatsu, A.; Sato, N.; Takahashi, H. Preferential formation of anatase in laser-ablated titanium dioxide films. *Acta Mater.* **2005**, *53*, 323–329. [\[CrossRef\]](#)
21. Shriwastava, S.K.; Singh, S. Effect & Growth of TiO₂ Thin Films for Solar Cell Applications. *Int. J. Hybrid. Inf. Technol.* **2016**, *9*, 267–274. [\[CrossRef\]](#)
22. Jia, T.; Zhang, J.; Wu, J.; Wang, D.; Liu, Q.; Qi, Y.; Hu, B.; He, P.; Pan, W.; Qi, X. Synthesis amorphous TiO₂ with oxygen vacancy as carriers transport channels for enhancing photocatalytic activity. *Mater. Lett.* **2020**, *265*. [\[CrossRef\]](#)
23. Liu, Z.S.; Xu, J.W. Fabrication of BiO₂-x@TiO₂ heterostructures with enhanced photocatalytic activity and stability. *Appl. Surf. Sci.* **2020**, *511*. [\[CrossRef\]](#)
24. Sun, S.; Song, P.; Cui, J.; Liang, S. Amorphous TiO₂ nanostructures: Synthesis, fundamental properties and photocatalytic applications. *Catal. Sci. Technol.* **2019**, *9*, 4198–4215. [\[CrossRef\]](#)
25. Pulker, H.K.; Paesold, G.; Ritter, E. Refractive indices of TiO₂ films produced by reactive evaporation of various titanium–oxygen phases. *Appl. Opt.* **1976**, *15*, 2986. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
26. Wang, S.F.; Hsu, Y.F.; Lee, Y.S. Microstructural evolution and optical properties of doped TiO₂ films prepared by RF magnetron sputtering. *Ceram. Int.* **2006**, *32*, 121–125. [\[CrossRef\]](#)

27. Sun, H.; Wang, C.; Pang, S.; Li, X.; Tao, Y.; Tang, H.; Liu, M. Photocatalytic TiO₂ films prepared by chemical vapor deposition at atmosphere pressure. *J. Non. Cryst. Solids* **2008**, *354*, 1440–1443. [\[CrossRef\]](#)
28. Vorotilov, K.A.; Orlova, E.V.; Petrovsky, V.I. Sol.-gel TiO₂ Films on Silicon Substrates. *Thin Solid Films* **1992**, *207*, 180–184. [\[CrossRef\]](#)
29. György, E.; Socol, G.; Axente, E.; Mihailescu, I.N.; Ducu, C.; Ciuca, S. Anatase phase TiO₂ thin films obtained by pulsed laser deposition for gas sensing applications. *Appl. Surf. Sci.* **2005**, *247*, 429–433. [\[CrossRef\]](#)
30. Shimizu, R.; Sugiyama, I.; Nakamura, N.; Kobayashi, S.; Hitosugi, T. Pulsed laser deposition of oxide thin films by the fifth harmonic of a Nd:Y3Al5O12 (Nd:YAG) laser. *AIP Adv.* **2018**, *8*, 095101. [\[CrossRef\]](#)
31. Abdulraheem, Y.M.; Ghoraiishi, S.; Arockia-Thai, L.; Zachariah, S.K.; Ghannam, M. The effect of annealing on the structural and optical properties of titanium dioxide films deposited by electron beam assisted PVD. *Adv. Mater. Sci. Eng.* **2013**, *2013*, 574738. [\[CrossRef\]](#)
32. Meng, L.; Wang, Z.; Yang, L.; Ren, W.; Liu, W.; Zhang, Z.; Yang, T.; dos Santos, M.P. A detailed study on the Fe-doped TiO₂ thin films induced by pulsed laser deposition route. *Appl. Surf. Sci.* **2019**, *474*, 211–217. [\[CrossRef\]](#)
33. Irimiciuc, S.A.; Hodoroba, B.C.; Bulai, G.; Gurlui, S.; Craciun, V. Multiple structure formation and molecule dynamics in transient plasmas generated by laser ablation of graphite. *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* **2020**, *165*. [\[CrossRef\]](#)
34. Agop, M.; Cimpoesu, N.; Gurlui, S.; Irimiciuc, S.A. Investigations of transient plasma generated by laser ablation of hydroxyapatite during the pulsed laser deposition process. *Symmetry* **2020**, *12*, 132. [\[CrossRef\]](#)
35. Mascaretti, L.; Matarrese, R.; Ravanelli, A.; Isacchi, M.; Mazzolini, P.; Casari, C.S.; Russo, V.; Nova, I.; Terraneo, G.; Ducati, C.; et al. Tuning the photoelectrochemical properties of hierarchical TiO₂ nanostructures by control of pulsed laser deposition and annealing in reducing conditions. *Int. J. Hydrog. Energy* **2017**, *42*, 26639–26651. [\[CrossRef\]](#)
36. Kim, J.H.; Lee, S.; Im, H.S. Effect of Target Density and Its Morphology on TiO₂ Thin Films Grown on Si(100) By PLD. *Appl. Surf. Sci.* **1999**, *151*, 6–16. [\[CrossRef\]](#)
37. Yang, B.; Mahjouri-Samani, M.; Rouleau, C.M.; Geohegan, D.B.; Xiao, K. Low temperature synthesis of hierarchical TiO₂ nanostructures for high performance perovskite solar cells by pulsed laser deposition. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 27067–27072. [\[CrossRef\]](#)
38. Huo, X.; Jiang, S.; Liu, P.; Shen, M.; Qiu, S.; Li, M.Y. Molybdenum and tungsten doped SnO₂ transparent conductive thin films with broadband high transmittance between the visible and near-infrared regions. *CrystEngComm* **2017**, *19*, 4413–4423. [\[CrossRef\]](#)
39. Bulai, G.; Trandafir, V.; Irimiciuc, S.A.; Ursu, L.; Focsa, C.; Gurlui, S. Influence of rare earth addition in cobalt ferrite thin films obtained by pulsed laser deposition. *Ceram. Int.* **2019**, *45*, 20165–20171. [\[CrossRef\]](#)
40. Ogugua, S.N.; Ntwaeaborwa, O.M.; Swart, H.C. Latest development on pulsed laser deposited thin films for advanced luminescence applications. *Coatings* **2020**, *10*, 1078. [\[CrossRef\]](#)
41. Pallotti, D.K.; Orabona, E.; Amoroso, S.; Aruta, C.; Bruzzese, R.; Chiarella, F.; Tuzi, S.; Maddalena, P.; Lettieri, S. Multi-band photoluminescence in TiO₂ nanoparticles-assembled films produced by femtosecond pulsed laser deposition. *J. Appl. Phys.* **2013**, *114*, 043503. [\[CrossRef\]](#)
42. Kosarian, A.; Shakiba, M.; Farshidi, E. Role of sputtering power on the microstructural and electro-optical properties of ITO thin films deposited using DC sputtering technique. *IEEE Trans. Electr. Electron. Eng.* **2018**, *13*, 27–31. [\[CrossRef\]](#)
43. Zhang, M.; Lin, G.; Dong, C.; Wen, L. Amorphous TiO₂ films with high refractive index deposited by pulsed bias arc ion plating. *Surf. Coat. Technol.* **2007**, *201*, 7252–7258. [\[CrossRef\]](#)
44. Ben Naceur, J.; Gaidi, M.; Bousbih, F.; Mechiakh, R.; Chtourou, R. Annealing effects on microstructural and optical properties of Nanostructured-TiO₂ thin films prepared by sol-gel technique. *Curr. Appl. Phys.* **2012**, *12*, 422–428. [\[CrossRef\]](#)
45. Anitha, V.C.; Banerjee, A.N.; Joo, S.W. Recent developments in TiO₂ as n- and p-type transparent semiconductors: Synthesis, modification, properties, and energy-related applications. *J. Mater. Sci.* **2015**, *50*, 7495–7536. [\[CrossRef\]](#)
46. Sreemany, M.; Sen, S. A simple spectrophotometric method for determination of the optical constants and band gap energy of multiple layer TiO₂ thin films. *Mater. Chem. Phys.* **2004**, *83*, 169–177. [\[CrossRef\]](#)
47. Möls, K.; Aarik, L.; Mändar, H.; Kasikov, A.; Niilisk, A.; Rammula, R.; Aarik, J. Influence of phase composition on optical properties of TiO₂: Dependence of refractive index and band gap on formation of TiO₂-II phase in thin films. *Opt. Mater. (Amst.)* **2019**, *96*, 109335. [\[CrossRef\]](#)
48. Sirghi, L.; Hatanaka, Y. Hydrophilicity of amorphous TiO₂ ultra-thin films. *Surf. Sci.* **2003**, *530*, L323–L327. [\[CrossRef\]](#)