

Université MUSTAPHA Stambouli

Mascara



جامعة مصطفى إسمطبولي

معسكر

Faculté des Sciences Exactes

Département de Physique

Laboratoire de Physique Quantique et de Modélisation Mathématique de la matière (LPQ3M)

Laboratoire de Physique des Couches Minces et Matériaux pour l'Electronique (LPCMME), Université Oran 1

THESE de DOCTORAT de 3^{ème} cycle

Spécialité : Physique

Option : Matériaux et énergies photovoltaïque

Intitulée

*Etude et caractérisation des matériaux inorganiques
avancés pour le photovoltaïque*

Présentée par : BOUSSAADA Salah Eddine

Le: 03/07/2024 à :

Devant le jury :

<i>Président</i>	<i>Mr. M. B. Siad</i>	<i>MCA</i>	<i>Université M. S. de Mascara</i>
<i>Examineur</i>	<i>Mr. M. A. Monir</i>	<i>MCA</i>	<i>Université M. S. de Mascara</i>
<i>Examineur</i>	<i>Mm. A. Bekhti Siad</i>	<i>Professeur</i>	<i>Université M. S. de Mascara</i>
<i>Examineur</i>	<i>Mm. L. Barkat</i>	<i>Professeur</i>	<i>Université Oran1</i>
<i>Encadreur</i>	<i>Mr. Y. Mouchaal</i>	<i>MCA</i>	<i>Université M. S. de Mascara</i>
<i>Co- Encadreur</i>	<i>Mm. H. Riane</i>	<i>Professeur</i>	<i>Université M. S. de Mascara</i>
<i>Invité</i>	<i>Mr. A. Khelil</i>	<i>Professeur</i>	<i>Université Oran 1</i>

Année Universitaire : 2023-2024

Remerciements

Je remercie **ALLAH** le Tout-puissant de m'avoir donné le courage, la volonté et la patience de mener à terme cette thèse.

Cette thèse n'aurait pas pu se faire sans l'aide et le soutien d'un grand nombre de personnes dont l'intérêt scientifique et la générosité ont permis la réalisation de ce travail.

L'étude présentée dans cette thèse a été réalisée au Département de Physique, Faculté des Sciences Exactes à l'université d'Mustapha Stambouli de Mascara, en collaboration avec le laboratoire de physique des couches minces et matériaux pour l'électronique (LPCMME) de l'université d'Oran 1 Ahmed Ben Bella.

Avant tout propos, je tiens à remercier profondément Monsieur **Younes MOUCHAAL**, Maître de Conférences classe A à l'Université de Mascara, d'avoir été durant ces années de recherches mon directeur de thèse, dont la considération et la confiance qu'il me les a accordées, m'ont grandement soutenu. Il a su durant cette période me faire partager ses connaissances scientifiques et pédagogiques, ces précieux conseils qu'il a donné et pour ces connaissances théoriques et expérimentales que nous exploitons. J'ai été très sensible aux idées qu'il m'a prodigué, à la sollicitude avec laquelle il m'a orienté, et aux conseils avisés qui m'ont permis de mener à bien ce travail

Je souhaite exprimer ma sincère gratitude à Madame **Houaria Riane**, Professeur à la Faculté des Sciences Exactes de l'Université de Mascara, pour ses suggestions et propositions très précieuses qui ont contribué à l'amélioration de ce travail. Son soutien constant, son suivi attentif et l'intérêt qu'elle a manifesté pour cette thèse ont été d'une importance capitale.

Je tiens à remercier particulièrement le directeur et les membres du groupe du Laboratoire de Physique des Couches Minces et des Matériaux pour l'Electronique (LPCMME) de l'Université d'Oran.

Qu'il me soit permis de témoigner ma profonde reconnaissance et ma très haute considération au président de jury: Monsieur **B. Siad**, Maître de Conférences classe A à l'université de Mascara, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant la présidence de mon jury de thèse.

Remerciements

Je tiens à remercier l'ensemble des membres du jury qui m'ont fait l'honneur de bien vouloir examiner mon travail, *Mr. M. A. Monir, Mm. A. Bekhti Siad, Mm. L. Barkat.*

Je remercie profondément les membres de ma famille, mon père, ma maman, mes frères et mes sœurs. Grâce à votre soutien, motivation et votre confiance, j'ai toujours pu repousser mes limites et faire de mon mieux dans tous les domaines.

Enfin, un grand merci pour ceux que je n'ai pu désigner par leurs noms et qui m'ont aidé de près ou de loin à l'accomplissement de ce travail.

Dédicaces

*Enfin, je dédie cette modeste réalisation à mes deux êtres
les plus chers et précieux au monde, à mon père et ma mère,*

À mes chers sœurs et frères,

À toute la famille et aux amis

Pour leurs encouragements

Ainsi que leur soutien moral.

Sommaire

Introduction générale	1
<i>Chapitre I : Cellules photovoltaïques : Généralités</i>	
I.1. Introduction	4
I.2. Energie photovoltaïque	4
I.2.1. Historique	4
I.2.2. Le principe de fonctionnement de la cellule photovoltaïque	5
I. 3. Les filières technologiques des cellules photovoltaïques	6
I.3.1. La 1 ^{ère} génération à base de Silicium Cristallin	7
I.3.1.1. Les Cellules au Silicium monocristallin	9
a. Avantage.....	10
b. Inconvénient	10
I.3.1.1.1. Etapes de fabrication de la cellule solaire.....	10
I.3.1.2. Cellules solaires au silicium poly cristallin	11
a. Avantage.....	11
b. Inconvénient	12
I.3.2. Les Cellules Solaires 2 ^{ème} génération.....	12
I.3.2.1. Les Couches Minces	12
a. Avantage.....	13
b. Inconvénient	13
I.3.2.2. Cellule au silicium amorphe	13
I.3.2.3. Cellules à base de Tellure de cadmium (CdTe)	15
I.3.2.4. Cellules à base cuivre-indium-gallium-sélénium (CIGS).....	16
I.3.3. Les Cellules Solaires 3 ^{ème} génération.....	16
I.3.3.1. Les Cellules Solaires Organique	17
I.3.3.2. Les Cellules de Grätzel (Cellules Solaires à Colorant).....	19
I.3.3.3. Les Cellules Solaires Pérovskite	20
I.3.3.4. Cellules à multi-jonctions	21
I.4. Paramètres de cellule Photovoltaïque	22
I.4. 1. Le courant de court-circuit J_{sc}	22
I.4. 2. La tension en circuit ouvert V_{oc}	24
I.4. 3. Le facteur de forme FF	25
I.4. 4. Le rendement de conversion d'énergie η	27
I.5. Architectures de la cellule photovoltaïque.....	27
I.5.1. Structure Monocouche (structure Schottky)	27
I.5.2. Structure Hétérojonction.....	29
I.5.2.1. Structure hétérojonction plane (structure bicouche).....	29
I.5.2.2. Structure Hétérojonction à réseau interpénétré	30
I.6. Structure Tandem	32
I.7. Oxydes transparents conducteurs (OTC) utilisées dans les cellules solaires pérovskite	33
I.7.1. Critères du choix des OTCs	36
I.7.2. Applications et enjeux économique des OTC.....	37

Conclusion.....	39
Références Bibliographiques.....	40

Chapitre II : Techniques de réalisation et de caractérisation des couches minces

II.1. Introduction	47
II.2. Définition d'une couche mince	47
II.2.1. Intérêt et caractéristiques des couches minces.....	48
II.2.3. Applications des couches minces.....	48
II.2.4. Mécanisme de croissance des couches minces	50
a. La nucléation	50
b. La coalescence.....	51
c. La croissance	51
II.2.5. Principe de dépôt de couches minces	52
II.3. Technique d'élaboration des couches minces	54
II.3.1. Les Dépôts physiques en phase vapeur (PVD).....	54
II.3.1.1. Dépôt par évaporation sous vide	55
II.3.1.2. Principe de PVD	56
II.3.1.2. Dépôt des couches minces métalliques	57
II.3.1.2.1. Evaporation de petites molécules	57
II.3.1.2.2. Obtention du vide	57
a. Les pompes primaires et secondaire.....	57
b. Mesure de pressions	58
c. Creusets utilisés pour les dépôts des couches minces	59
II.4. Le dépôt chimique	60
II.4.1. Sol gel	60
II.4.1.1. Dip Coating	60
II.4.1.2. Spin Coating	61
II.4.2. Spray pyrolyse SPD	62
II.4.2.1. Principe de la méthode spray Pyrolyse.....	63
II.5. Techniques des caractérisations.....	65
II.5.1. Caractérisation électrique	65
II.5.1.1. L'effet Hall	65
II.5.1.2. Mesures de résistivité 4 pointes.....	66
II.5.2. Profilomètre mécanique	67
II.5.3. Caractérisation optique	68
II.5.3.1. Microscope optique par Spectroscopie UV-Visible	68
II.5.3.2. Principe du fonctionnement.....	69
II.5.3.3. Mesure des propriétés optiques	70
II.5.3.3.1. Détermination du coefficient d'absorption.....	70
II.5.3.3.2. Détermination du gap optique	70
II.5.4. Les caractérisations structurales et morphologiques	71
II.5.4.1. Microscope à force atomique (AFM)	71
II.5.4.1.1. Principe	71
II.5.5. Microscopie électronique à balayage MEB	73
II.5.5.1. Principe de MEB	74

II.5.5.2. Les électrons secondaires	75
II.5.5.3. Électrons rétrodiffusés	76
II.5.5.4. Electrons Auger	76
II.5.6. analyse élémentaire EDX	76
II.5.7. Diffraction des rayons X (DRX)	77
II.5.7.1. Le principe	78
II.5.7.2. Détermination de la taille des grains	80
II.6. Présentation du logiciel SCAPS	81
II.6.1. Modèle mathématique de SCAPS-1D	82
II. 6.2. Utilisation du SCAPS	84
II.6.3. Interface du logiciel SCAPS	84
II.6.3.1. Définir le point de fonctionnement.....	85
II.6.3.2. Fenêtre de conception du dispositif (Set Problem).....	86
II.6.2.4. Les propriétés des couches	88
II. .6.5. Calculer et afficher les courbes simulées	89
II.7. Conclusion	90
Références Bibliographiques.....	90

Chapitre III : Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO

III.1. Introduction	97
III.2. L'oxyde de zinc (ZnO).....	97
III.2.1. Propriétés structurales	97
III.2.2. Propriétés électriques et électroniques	98
III.2.3. Propriétés optiques	100
III.2.4. Films minces d'oxyde de zinc (ZnO).....	100
III.2. Matériaux et méthodes	100
III.2.1. Préparation de la solution de précurseur	100
III.2.2. Dépôt de films minces.....	101
III.3. Expérimentale résulte	102
III.3.1. Propriétés électriques	102
III.3.2. Propriétés optiques	102
III.3.3. Propriétés structurales	106
III.3.4. Propriétés morphologique	109
III.3.5. Analyse élémentaire	109
III.4. Conclusion	110
Reference.....	111

Chapitre IV : Elaboration et caractérisation des couche minces d'oxyde composite SnOCox

IV.1. Introduction	116
IV.2. Le dioxyde d'étain (SnO ₂)	116
IV.2.1. Les Propriétés de dioxyde d'étain (SnO ₂).....	118
IV.2.1.1. Propriétés cristallographiques	118
IV.2.1.2. Propriétés électriques	119

IV.2.1.3. Propriétés optiques	120
IV. 2.1.4. Propriétés physico-chimiques	121
IV.2.1.5. Dopage de SnO ₂	122
IV.3. Matériaux et méthodes	123
IV.3.1. Préparation de la solution de précurseur	123
IV.3.2. Nettoyage du substrat de dépôt	124
IV.3.3. Dépôt de films minces d'oxydes composites	124
IV.4. Expérimentale résulte.....	125
IV.4.1. Propriétés électriques	125
IV.4.2. Propriétés optiques	127
IV.4.3. Propriétés structurales	130
VI.4.4. Propriétés morphologiques	133
IV. Conclusion	135
Reference.....	136

Chapitre V : Optimisation des cellules solaires pérovskite à base de CsSnCl₃ et CsSnI₃

V.1. Introduction	141
V.2. Présentations des cellules solaires pérovskite	142
V.3. Résultats et discussion.....	147
V.3.1. Effet de l'ETL et du TCO à base de ZnO	147
V3.2. Effet de la HTL basée sur différents matériaux	149
V.3.3. Effet de l'épaisseur de la couche absorbante	153
V.3.4. Effet de la variation de la densité de dopage de l'accepteur dans la couche absorbante	156
V.3.5. Résultats de SCAPS-1D comparés à ceux d'études antérieures	157
V.3.6. Optimisation de la cellule solaire à double pérovskite	158
V.3.6.1. Effet de l'épaisseur de la couche absorbante de la cellule solaire à double pérovskite	160
V. Conclusion	163
Reference	164

Chapitre VI : Optimisation de la cellule solaire pérovskite à base de CsPbI₃

VI. Introduction	170
VI.2. Cellules solaires pérovskite hybrides organiques-inorganiques	171
VI.3. Présentations des cellules solaires pérovskite à base de CsPbI ₃	172
VI.3. Résultats et discussion	176
VI.3.1. Effet de la variation de l'ETL	176
VI.3.2. Effet de la variation de la HTL	177
VI.3.3. Effet de l'épaisseur de la couche absorbante CsPbI ₃	178
VI.3.4. Effet de la densité de dopage de la couche absorbante CsPbI ₃	181
VI.3.5. Effet de la densité des défauts de la couche absorbante CsPbI ₃	182
VI.3.6. Effet de la température	185
VI.3.7. Effet de la résistance en série et en dérivation	186
VI.3.8. Effet de la fonction de travail.....	188

VI.3.9. Comparaison des résultats des expériences avec les paramètres du dispositif simulé	189
Conclusion.....	190
Reference	191
Conclusion générale	

Liste des figures

Chapitre I

Figure I.1 : Principe de fonctionnement de la cellule solaire	5
Figure I.2 : Évolution en laboratoire du rendement des cellules photovoltaïques	6
Figure I.3 : Production photovoltaïque mondiale, pour la technologie silicium	7
Figure I.4 : Evolution du rendement des différentes technologies de cellules photovoltaïques Source : National Renewable Energy Laboratory (NREL)	7
Figure I.5 : Production annuelle des panneaux PV à base de silicium (monocristallin-poly-cristallin et amorphe)	8
Figure I.6 : Les étapes de purification du silicium	9
Figure I.7 : Plaque de silicium monocristallin. Cellule au silicium monocristallin	9
Figure I.8 : Plaque de silicium multi-cristallin, et Principales étapes de fabrication du matériau, de la cellule et du module	11
Figure I.9 : Production annuelle des panneaux PV à base de couches minces	12
Figure I.10 : Structure d'une cellule photovoltaïque à base de silicium amorphe	14
Figure I.11 : Structure d'une cellule photovoltaïque au CdTe	15
Figure I.12 : Composition d'une cellule photovoltaïque au CIGS et empilement de couches.....	16
Figure I.13 : Schéma de principe d'une cellule solaire organique	17
Figure I.14 : Cellule solaire organique sur substrat souple	18
Figure I.15 : Schéma descriptif montrant les étapes de génération du photo-courant.....	19
Figure I.16 : Croquis d'une cellule solaire multi-jonctions.....	22
Figure I.17 : Caractéristique J-V d'une cellule photovoltaïque sous illumination et à l'obscurité	22
Figure I.18 : Schéma de l'origine de la V_{oc} dans les cellules solaires organiques.....	24
Figure I.19 : Circuit équivalent d'une cellule photovoltaïque organique	26
Figure I.20 : (a): Structure d'une cellule organique monocouche, (b): son diagramme de bande d'énergie. ϕ : travail de sortie des électrodes, χ : affinité électronique, I_P : potentiel d'ionisation, E_g : gap optique du matériau organique	28
Figure I.21 : Exemples de matériaux actifs utilisés dans une cellule Schottky de troisième génération.....	28
Figure I.22 : (a) Structure d'une cellule photovoltaïque bicouche (b) et son diagramme de bande d'énergie avec les différentes étapes de conversion. (1) absorption d'un photon suivi de la formation d'un exciton, (2) diffusion de l'exciton, (3) Collection des charges par les électrodes	30
Figure I.23 : (a) Structure d'une cellule solaire à hétérojonction volumique (BHJ) (b) mécanismes de photogénération de charge dans une interface D/A dans une cellule à hétérojonction en volume, (c) diagramme de bandes d'énergie de la structure.....	31
Figure I.24 : Architecture d'une cellule photovoltaïque Tandem : (a) structure, (b) diagramme de bande d'énergie	32

Figure I.25 : Structure en bandes d'énergie des matériaux; Isolants, Semi-conducteurs et Métaux	33
--	----

Chapitre II

Figure II.1 : La demande de produits utilisant des couches minces et des batteries imprimées.....	49
Figure II.2 : Mécanisme de nucléation d'un flux d'atomes se déposant à la surface d'un substrat	50
Figure II.3 : Modes de croissance de la couche mince.....	52
Figure II.4 : Diagramme des étapes du procédé de fabrication de couches minces.....	52
Figure II.5 : Schéma de la classification des procédés de dépôt de couches minces.	54
Figure II.6 : L'équipement de Dépôt par évaporation sous vide utilisée au laboratoire LPCMME.....	55
Figure II.7 : Schéma du Dispositif d'évaporation thermique sous vide et ses accessoires.....	56
Figure II.8 : Représenté la pompe primaire.....	58
Figure II.9 : Représenté la pompe secondaire	58
Figure II.10 : Représente les jauges :(a) jauge de pirani, (b) jauge de Penning.....	59
Figure II.11 : Creusets d'évaporation des matériaux inorganiques, en tungstène, pour le dépôt : (a) d'or, (b) d'aluminium et (c) de sélénium.....	59
Figure II.12 :(a)Équipement de Dépôt Dip Coating utilisée au laboratoire LPCMME.(b) différentes étapes de dépôt par la technique Dip Coating.....	60
Figure II.13 : (a) Équipement de Dépôt Spin Coating utilisée au laboratoire LPCMME (b) : Les différentes phases de dépôt à la tournette.....	61
Figure II.14 : Le montage expérimental du dispositif de dépôt par spray pyrolyse.....	63
Figure II.15 : Présentation des différents processus pouvant intervenir en Spray selon la température de dépôt.....	64
Figure II.16 : A gauche, équipement utilisée au laboratoire LPCMME. A droite, principe de l'effet Hall.....	66
Figure II.17 : (a) principe de la mesure de l'épaisseur. (b) profilomètre mécanique Bruker utilisée au laboratoire LPCMME.....	67
Figure II.18 : Le Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible	69
Figure II.19 : Détermination du gap d'énergie par la tracée de Tauc	71
Figure II.20 : Schéma descriptif AFM	72
Figure II.21 : Montage et Schéma du MEB utilisé pour l'étude morphologique de nos échantillons	74
Figure II.22 : Interaction entre les électrons et l'échantillon	75
Figure II.23 : Principe de la technique EDX.....	77
Figure II.24 : Diffractomètre à rayons X (EQUIN 3000 X) utilisée au laboratoire.....	77
Figure II.25 : Schéma représentatif d'un diffractomètre classique	78
Figure II.26 : Famille de plans cristallins en condition de Bragg	79
Figure II.27 : Illustration montrant la définition de β à partir de la courbe de diffraction des rayons X.....	80
Figure.II.28 : SCAPS - Interface du panneau de démarrage du simulateur 1D	85

Figure.II.29 : Définition du point de fonctionnement	86
Figure.II.30 : Choix de l'illumination	86
Figure.II.31 : Interface de définition des appareils.....	87
Figure.II.32 : Panneaux de définition des propriétés des couches	88
Figure.II.34 : Courbe I-V obtenue à l'aide du simulateur SCAPS	89

Chapitre III

Figure III.1 : Structure hexagonale du ZnO avec pour paramètres de maille : $a = b = 3,2498 \text{ \AA}$ et $c = 5,2066 \text{ \AA}$	98
Figure III.2 : Transmission optique des films minces de ZnO.....	103
Figure III.3 : Les courbes $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie photonique des films minces de ZnO déposés avec différents cycles de pulvérisation : (a) : à partir de la solution A et (b) : à partir de la solution B.....	104
Figure III.4 : Relation entre l'épaisseur du film de ZnO, les deux concentrations et le nombre de cycles de pulvérisation.....	106
Figure III.5 : Diagramme de diffraction des rayons X en fonction de 2θ des films minces de ZnO (AC1)	107
Figure III.6 : Image MEB des films minces de ZnO pur obtenus par pyrolyse par pulvérisation (AC1)	109
Figure III.7 : Résultat de l'analyse EDX des films de ZnO déposés	110

Chapitre IV

Figure VI.1 : Espèces minérales formée dioxyde d'étain: (a) cassitérite minérale; (b), (c) étain.....	117
Figure IV.2 : Maille élémentaire du réseau de l'oxyde d'étain	118
Figure IV.3 : Diagramme des niveaux d'énergie du SnO ₂	120
Figure VI.4 : Transmittance, réflectance et absorbance du SnO ₂	121
Figure IV.5 : Paramètres électriques des films minces de SnO ₂ et de SnCoOx. a) conductivité, b) mobilité et c) densité de charge de surface et de volume	126
Figure IV.6 : Transmission optique des films minces SnO ₂ et SnCoOx.....	128
Figure IV.7 : Tracé de Tauc et bande interdite électronique des films minces de SnO ₂ et SnCoOx.....	129
Figure IV.8 : Diffractogrammes XRD des films minces SnO ₂ et SnCoOx.....	131
Figure IV.9 : Images de surface 2D et 3D-AFM en mode typage des films minces SnO ₂ et SnCoOx.....	135

Chapitre V

Figure V.1 : Représentation schématique de l'architecture du dispositif étudié.....	144
Figure V.2 : Bandes d'énergie pour différents HTM, couche absorbante et ETM du dispositif étudié.....	145

Figure V.3 : Optimisation de 4 structures sur les caractéristiques de la PSC, c'est-à-dire Voc (V), Jsc (mA/cm ²), FF (%) et PCE (%) pour CuSCN comme HTL avec C comme contact métallique arrière et variation de ZnO (AC1,AC2,AC3,BC1,BC2 et BC3).	148
Figure V.4 : Optimisation de 2 structures sur les caractéristiques de la PSC, c'est-à-dire Voc (V), Jsc (mA/cm ²), FF (%) et PCE (%) pour ZnO (440 nm) comme TCO avec C comme contact métallique arrière et variation de HTL	151
Figure V.5 : Courbe J-V (a) PSC à base de CsSnCl ₃ et (b) PSC à base de CsSnI ₃ , avec différentes HTL.....	152
Figure V.6 : Variation des performances du dispositif en fonction de l'épaisseur de l'absorbeur ; (a) CsSnCl ₃ et (b) CsSnI ₃	154
Figure V.7 : Courbes J-V et courbes QE pour la PSC à base de CsSnCl ₃ (a,b) et la PSC à base de CsSnI ₃ (c,d), avec différentes épaisseurs de la couche absorbante.	155
Figure V.8 : Variation de la performance du dispositif en fonction de la densité de dopage de la couche absorbante ; (a) CsSnCl ₃ et (b) CsSnI ₃	157
Figure V.9 : Structure bicouche de la double PSC	158
Figure V.10 : J-V simulé d'une cellule solaire à double pérovskite	160
Figure V.11 : Résultats simulés de l'épaisseur de la couche absorbante sur les cellules solaires à double pérovskite (a) Voc (b) Jsc (c) FF et (d) PCE.....	162

Chapitre VI

Figure VI.1 : Représentation schématique de l'architecture du dispositif FTO/ETL /CsPbI ₃ /HTL/Au	173
Figure VI.2 : (a) Courbes J-V, et (b) QE pour les PSC à base de CsPbI ₃ avec SnO ₂ 2 (SnCoOx) comme couche ETL.....	174
Figure VI.3 : Performance Voc (V), Jsc (mA/cm ²), FF (%) et PCE (%) de la PSC à base de CsPbI ₃ pour différents ETL avec Au comme contact arrière et Spiro-OMeTAD comme HTL.....	176
Figure VI.4 : Performance Voc (V), Jsc (mA/cm ²), FF (%) et PCE (%) de la PSC à base de CsPbI ₃ pour différentes HTL avec Au comme contact arrière et SnO ₂ 2 comme ETL	177
Figure VI.5 : Variation de (a) Voc , (b) Jsc , (c) FF et (d) PCE du dispositif avec l'épaisseur de la couche absorbante CsPbI ₃	178
Figure VI.6 : Variation des courbes (a) : Courbes J-V et (b) : QE avec l'épaisseur de la couche absorbante CsPbI ₃	180
Figure VI.7 : Variation de (a) : Voc, (b) : Jsc, (c) : FF et (d) PCE du dispositif avec le Na de la couche absorbante CsPbI ₃	181
Figure VI.8 : Variation des courbes J-V avec le Na de la couche absorbante CsPbI ₃	182
Figure VI.9 : Variation de (a) Voc , (b) Jsc , (c) FF et (d) PCE du dispositif avec la densité de défauts de la couche absorbante CsPbI ₃	184
Figure VI.10 : Variation des courbes J-V en fonction du Nt de la couche absorbante CsPbI ₃	184
Figure VI.11 : Variation de (a) : Voc , (b) : Jsc , (c) : FF et (d) PCE du dispositif avec la température de la couche absorbante CsPbI ₃	185

Figure VI.12 : Variation des courbes J-V en fonction de la température de la couche absorbante CsPbI₃186

Figure VI.13 : Les valeurs (a) V_{OC}, J_{SC}, FF et PCE du dispositif varient en fonction de la résistance série, tandis que les valeurs (b) V_{OC}, J_{SC}, FF et PCE du dispositif varient en fonction de la résistance shunt.187

Figure VI.14 : Variation de V_{OC}, J_{SC}, FF et PCE avec une fonction de travail de contact arrière variée.188

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau I.1 : Propriétés électriques des principaux matériaux TCO de type n préparés par différentes techniques de dépôt36

Chapitre III

Tableau III.1: Propriétés principales de l'oxyde de Zinc99

Tableau III.2 : Paramètres électriques des couches minces de ZnO obtenues par pyrolyse par pulvérisation et recuites pendant 1 heure à 400 °C102

Tableau. III.3 : Valeurs de bande interdite et d'épaisseur des films minces de ZnO déposés par pyrolyse par pulvérisation105

Tableau III.4 : Paramètres structurels et taille des cristallites des films minces de ZnO pur108

Chapitre IV

Tableau IV.1: Les données physico-chimique essentielles de l'oxyde d'étain122

Tableau. IV.2. Paramètres électriques et facteur de mérite des films minces SnO₂ et SnCoOx127

Tableau. IV.3 : Paramètres optiques et bande interdite des films minces de SnO₂ et SnCoOx128

Tableau. IV.4 : Paramètres structurels et taille des cristallites des films minces SnO₂ et SnCoOx133

Chapitre V

Tableau V.1 : Paramètres d'entrée du FTO, de l'ETL, de la couche absorbante en pérovskite et de la HTL	146
Tableau V.2 : Paramètres d'optimisation des études de la couche HTL	146
Tableau V.3 : Caractéristiques de performance optimisées de la combinaison optimale de ZnO (440 nm) utilisée comme (TCO et ETL) et de CuSCN (150 nm) comme HTL	149
Tableau V.4 : Comparaison des paramètres PV des cellules solaires à base de CsSnCl ₃ et de CsSnI ₃ . (*) Ce travail	158
Tableau V.5 : Paramètres de performance de l'épaisseur de la couche absorbante CsSnI ₃ /CsSnCl ₃	161

Chapitre VI

Tableau VI.1 : Paramètres optiques et électriques expérimentaux des films minces d'oxyde mixte SnCoOx déposés	173
Tableau VI.2 : Paramètres des matériaux utilisés dans la simulation	173
Tableau VI.3 : Paramètres de défaut des différentes couches du dispositif simulé	174
Tableau VI.4 : Paramètres physiques des matériaux ETL utilisés dans la simulation	175
Tableau VI.5 : Paramètres physiques des matériaux HTL utilisés dans la simulation	175
Tableau VI.6 : Comparaison des paramètres PV des cellules solaires à base de CsPbI ₃	189

Liste des abréviations et des symboles

CS	Cellule Solaire
CSP	Cellule Solaire Pérovskite
PV	Photovoltaïque
c-Si	Silicium cristallin
a-Si	Silicium amorphe
TCO	Oxyde transparent et conducteur
ZnO	Oxyde de Zinc
SnO ₂	Dioxyde d'étain
Sn	Etain
Co	Cobalt
FTO	Oxyde d'indium dopé fluor
CVD	Dépôt chimique en phase vapeur
PVD	Dépôt physique en phase vapeur
MeV	Méga électron volt
eV	Electron volt
LED	Diode électroluminescente
UV	Ultra-violet
Vis	Visible
DRX	Diffraction des rayons X
MEB	Microscope électronique à balayage
AFM	Microscope électronique à force atomique
FWHM	Largeur à mi-hauteur
EDX	Spectroscopie des rayons X à dispersion d'énergie
ITO	Oxyde d'indium dopé à l'étain
ETL	couche de transport d'électrons
HTL	couche de transport de trous
BV	Bande de valence
BC	Bande de conduction
Ec	Énergie du bas de la bande de conduction
Ev	Énergie du haut de la bande de valence
Nc	Densité d'état effective des électrons dans la bande de conduction
Nv	Densité d'état effective des électrons dans la bande de valence
PCE	Efficacité de conversion de puissance (Power conversion efficiency)
FF	Facteur de forme
Jsc	Densité de courant de court-circuit

Voc	Tension de circuit ouvert
Eg	Énergie de bande interdite
T	Transmittance
Rs	Résistance série
Rsh	Résistance shunt
h	Constante de Planck
T	Température
M	Molarité
I	Intensité
J ₀	Densité de courant d'obscurité
λ	Longueur d'onde
hν	L'énergie d'un photon
D	Taille des cristallites
α	Coefficient d'absorption
θ	Angle de diffraction
d _{hkl}	La distance inter réticulaire
φ	Facteur de mérite
μ	Mobilité
σ	Conductivité électrique
ρ	Résistivité électrique
n _s	densité de charge de surface
n _b	densité de charge de volume
η	Rendement
δ	Densité de dislocation
β	Largeur à mi-hauteur

Introduction générale

La croissance de la demande mondiale en énergie, combinée à la rareté des ressources fossiles comme le charbon, le gaz et le pétrole, ainsi qu'à une opposition grandissante à l'énergie nucléaire pour des raisons de sécurité et de gestion des déchets radioactifs, a suscité un besoin accru de production d'énergie propre et renouvelable pour répondre aux besoins énergétiques à venir. Les énergies renouvelables représentaient environ 15% de la consommation énergétique mondiale totale et de la production d'électricité [1]. Ces énergies renouvelables englobent une variété de sources alternatives telles que l'énergie solaire, éolienne et hydraulique, qui sont toutes caractérisées par des ressources inépuisables. Les technologies photovoltaïques (PV) représentent des solutions prometteuses dans le domaine des énergies renouvelables.

Les oxydes transparents conducteurs dits TCO (Transparent Conducting Oxides) sont des matériaux semi-conducteurs ayant des propriétés de transparence à la lumière visible et de conductivité électrique [2]. Ils sont largement utilisés dans diverses applications technologiques, notamment dans les domaines de l'électronique [3], de l'énergie solaire [4], des écrans tactiles [5], des revêtements optiques, et des cellules solaires [4], [6]. Les TCO sont généralement des composés d'oxydes métalliques dopés avec des éléments comme l'indium, l'étain, ou le zinc, qui confèrent à ces matériaux à la fois leur transparence et leur conductivité [7], [8]. Grâce à leurs propriétés uniques, les TCO jouent un rôle crucial dans le développement de technologies émergentes axées sur l'efficacité énergétique et les dispositifs optoélectroniques.

Dans cette thèse, nous avons tout d'abord exploré la fabrication de couches minces d'oxydes métalliques en utilisant la technique de spray pyrolyse. Nous avons focalisé notre attention sur l'oxyde de zinc (ZnO) et sur un oxyde mixte composé de dioxyde d'étain (SnO_2) et de cobalt (Co). Notre étude a principalement porté sur l'analyse des propriétés électriques, optiques et morphologiques de nos échantillons, en employant diverses méthodes d'investigation.

Nous avons optimisée les cellules solaire pérovskites à base de CsSnX avec $X = (\text{Cl}_3 \text{ et } \text{I}_3)$ et CsPbI_3 par logiciel SCAPS-1D.

Dans le premier chapitre, nous avons fourni une introduction au rayonnement solaire et à ses caractéristiques. ainsi que la description et l'évolution des cellules photovoltaïques au fil du temps. Nous mentionnerons en particulier le développement technologique des différentes générations.

Introduction générale

Nous détaillons dans le deuxième chapitre les étapes de préparation des couches minces et les méthodes de leur dépôt à savoir l'évaporation thermique sous vide PVD, spray SPD et Dip Coating. La seconde partie du chapitre sera consacré aux méthodes de caractérisations physico-chimiques : la spectroscopie UV-VIS, la Microscopie à Force Atomique AFM, la Microscopie Electronique à Balayage MEB, ...), Utilisées pour la caractérisation et l'optimisation des propriétés des couches minces élaborées.

Dans le troisième chapitre, nous détaillons propriétés électriques, optiques et structurales sur le ZnO. Le chapitre est consacré à l'étude expérimentale sur l'élaboration des couches minces de ZnO par la technique de Spray Pyrolyse, ainsi que leurs discussions et interprétations des caractérisations optiques, électriques, morphologiques et structurales, des couches minces élaborées.

Dans le quatrième chapitre, nous avons présenté la fabrication par la technique SPD de couches minces de SnO₂ pur et d'oxyde mixte (SnCoOx), en se concentrant particulièrement sur l'effet de la teneur en CoO sur leur morphologie ainsi que sur leurs propriétés structurales et opto-électriques. Plus précisément, notre but est de déterminer la composition optimale de la solution précurseur pour le dépôt, afin d'obtenir des couches qui allient une bonne conductivité électrique, une transmission optique élevée, et une morphologie de surface appropriée.

Nous avons consacré le cinquième chapitre à présenter les résultats originaux que nous avons obtenus au cours de ces années de recherche. Dans la première partie, nous examinerons les performances des cellules solaires pérovskites basées sur CsSnCl₃ et CsSnI₃, utilisant le ZnO à la fois comme couche transparente conductrice (TCO) et comme couche de transport des électrons (ETL), en combinaison avec différentes couches de transport des trous (HTL). Nous étudierons les effets de la variation de l'épaisseur des couches absorbantes et de la concentration de dopage.

Dans le chapitre final, nous avons examiné de manière approfondie les cellules solaires pérovskites (PSC) utilisant CsPbI₃ comme matériau absorbeur. Nous avons tout d'abord confirmé la validité de notre simulation en employant les résultats expérimentaux réels, tels que l'épaisseur, la largeur de la bande interdite et la mobilité des électrons, obtenus lors du dépôt de films minces composites SnCoOx utilisés en tant que couche de transport des électrons (ETL). De plus, la modélisation du dispositif permet de modifier l'épaisseur, la densité de dopage et la

Introduction générale

densité de défauts de la couche absorbante. Dans le but d'optimiser la stabilité thermique et les performances du dispositif, des simulations ont été réalisées sur des cellules solaires avec divers métaux, comme le fer, le carbone, le platine, l'argent, le nickel et l'or, utilisés comme couches de contact arrière.

Référence :

- [1] K. Chihab et A. Ouia, « Energies renouvelables et Efficacité énergétique pour un développement énergétique durable au Maroc », *Rev. Int. Sci. Gest.*, vol. 4, n° 3, Art. n° 3, août 2021, Consulté le: 25 avril 2024. [En ligne]. Disponible sur: <https://revue-isg.com/index.php/home/article/view/682>
- [2] T. Ahmad et M. Z. Ansari, « 1 - Optical transparency combined with electrical conductivity: Challenges and prospects », in *Metal Oxides for Next-Generation Optoelectronic, Photonic, and Photovoltaic Applications*, V. Kumar, V. Sharma, H. C. Swart, et S. Das, Éd., in *Metal Oxides.*, Elsevier, 2024, p. 3-43. doi: 10.1016/B978-0-323-99143-8.00002-X.
- [3] S. Vyas, « A Short Review on Properties and Applications of Zinc Oxide Based Thin Films and Devices : ZnO as a promising material for applications in electronics, optoelectronics, biomedical and sensors », vol. 64, n° 2, p. 202-218, avr. 2020, doi: 10.1595/205651320X15694993568524.
- [4] W. Gong *et al.*, « Investigation of In₂O₃:SnO₂ films with different doping ratio and application as transparent conducting electrode in silicon heterojunction solar cell », *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 234, p. 111404, janv. 2022, doi: 10.1016/j.solmat.2021.111404.
- [5] A. Esteghamat et O. Akhavan, « Graphene as the ultra-transparent conductive layer in developing the nanotechnology-based flexible smart touchscreens », *Microelectron. Eng.*, vol. 267-268, p. 111899, janv. 2023, doi: 10.1016/j.mee.2022.111899.
- [6] H. Wen *et al.*, « Advancements in Transparent Conductive Oxides for Photoelectrochemical Applications », *Nanomaterials*, vol. 14, n° 7, Art. n° 7, janv. 2024, doi: 10.3390/nano14070591.
- [7] J. Gosciniaik, « Integrated Bolometric Photodetectors Based on Transparent Conductive Oxides from Near- to Mid-Infrared Wavelengths », *Adv. Photonics Res.*, vol. 5, n° 2, p. 2300261, 2024, doi: 10.1002/adpr.202300261.
- [8] X. Jia *et al.*, « Ultrathin Ag@ZnO Core–Shell Nanowires for Stable Flexible Transparent Conductive Films », *ACS Appl. Electron. Mater.*, vol. 5, n° 8, p. 4198-4208, août 2023, doi: 10.1021/acsaelm.3c00484.

I.1. Introduction

L'énergie constitue le concept fondamental et indispensable de la vie pour tous les organismes du cosmos. L'émergence de l'industrialisation et l'expansion des populations humaines ont conduit à une recrudescence significative de la crise énergétique. Pour réduire notre dépendance aux combustibles fossiles, tels que le pétrole, le charbon et le gaz naturel, et pour inaugurer un avenir plus vert, nous devons entreprendre la mise en œuvre généralisée de sources d'énergie renouvelables. Parmi ces alternatives, l'énergie solaire se distingue comme l'option la plus abondante et la plus accessible tout au long de l'année.

Dans cette perspective, la conversion photovoltaïque est le processus par lequel une cellule photovoltaïque convertit directement l'énergie lumineuse en électricité. Les cellules solaires sont classées en deux catégories en fonction du matériau de la cellule et des techniques de traitement : les wafers et les films minces. Les cellules solaires à couche mince offrent l'avantage majeur de la dimensionnalité, puisqu'elles ne représentent qu'une fraction de l'épaisseur des autres formes de cellules solaires, et elles sont attrayantes en termes de facteur de coût avec une faible utilisation de matériaux. Les cellules solaires modernes ont une construction beaucoup plus complexe que le schéma simplifié d'une cellule solaire typique [1].

I.2. Energie photovoltaïque

Ainsi, la cellule photovoltaïque se présentera sous la forme d'une plaquette de matériau semi-conducteur, avec la jonction P-N constituant l'élément essentiel au fonctionnement de la cellule. Elle représente le véritable générateur au sein du dispositif.

Les contacts conducteurs présents à l'avant et à l'arrière de la cellule photovoltaïque sont la structure qui permet de collecter les porteurs photogénérés. Pour ce faire, deux électrodes sont fabriquées sur la plaquette du semi-conducteur. L'une de ces électrodes couvre entièrement la face arrière pour établir un contact avec la zone P, tandis que l'autre prend la forme d'une grille sur la face avant. La géométrie de cette grille est un compromis entre une absorption minimale du rayonnement et un bon contact électrique avec la zone N [2].

I.2.1. Historique

En 1954, la conversion photovoltaïque a été accomplie pour la première fois au laboratoire Bell en utilisant une jonction P-N en silicium de base [3].

CHAPITRE I : Cellules photovoltaïques : Généralités

Au cours de l'année 1960, *M. Rodot* et *H. Voldman* ont créé la première cellule photovoltaïque au sein du Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) [4]. Les crises économiques survenues dans les années 1970, marquées par l'augmentation des prix du pétrole en 1973, ainsi que les accidents nucléaires tels que *Three Mile Island* aux États-Unis en 1979 et Tchernobyl en URSS en 1986 [5], ont fortement discrédité les énergies fossiles et atomiques. Cela a suscité un regain d'intérêt du grand public pour les énergies renouvelables. L'énergie photovoltaïque, autrefois considérée comme une idée irréalisable, s'est alors affirmée comme l'une des sources d'énergie renouvelable les plus prometteuses.

I.2.2. Le principe de fonctionnement de la cellule photovoltaïque

La cellule solaire est un dispositif électronique capable de produire de l'énergie lorsqu'elle est exposée à une lumière adéquate. Lorsque l'énergie des photons atteignant la couche active d'une cellule solaire ($h\nu$) dépasse l'énergie de la bande interdite du matériau, une paire électron-trou est créée. Grâce au champ électrique généré entre les bornes de la jonction PN, cette paire électron-trou se sépare.

Le fonctionnement de base de la cellule solaire est illustré dans la Figure 1. Les photons qui frappent la cellule génèrent des porteurs libres dans les régions (1), (2) et (3), dont le comportement varie en fonction de leur localisation. Les porteurs minoritaires se diffusent dans les zones P et N électriquement neutres. Ceux qui atteignent la région de la zone de charge d'espace (ZCE) sont accélérés par le champ électrique vers la région où ils deviennent majoritaires. Ces photo-porteurs contribuent ainsi au courant de diffusion, créant un courant de diffusion photoélectrique.

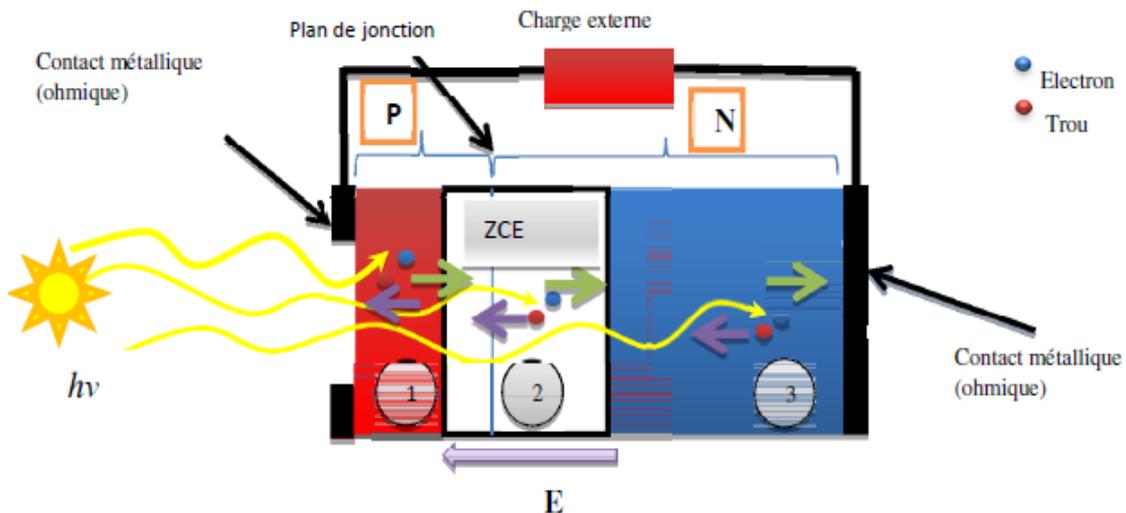


Figure. I.1. Principe de fonctionnement de la cellule solaire [6]

CHAPITRE I : Cellules photovoltaïques : Généralités

Dans la ZCE, les paires électron-trou créées par les photons sont séparées par le champ électrique : l'électron est dirigé vers la région de type N et le trou vers la région de type P. Ces porteurs donnent naissance à un courant photoélectrique continu [6].

I. 3. Les filières technologiques des cellules photovoltaïques

A nos jours sont utilisées différentes technologies dans la filière photovoltaïque. Tous n'ont pas les mêmes propriétés d'absorption du spectre solaire et leurs technologies d'élaboration sont très différentes. La figure I.2 présente les évolutions des rendements des différentes filières de l'énergie photovoltaïque projetée à l'année 2023.

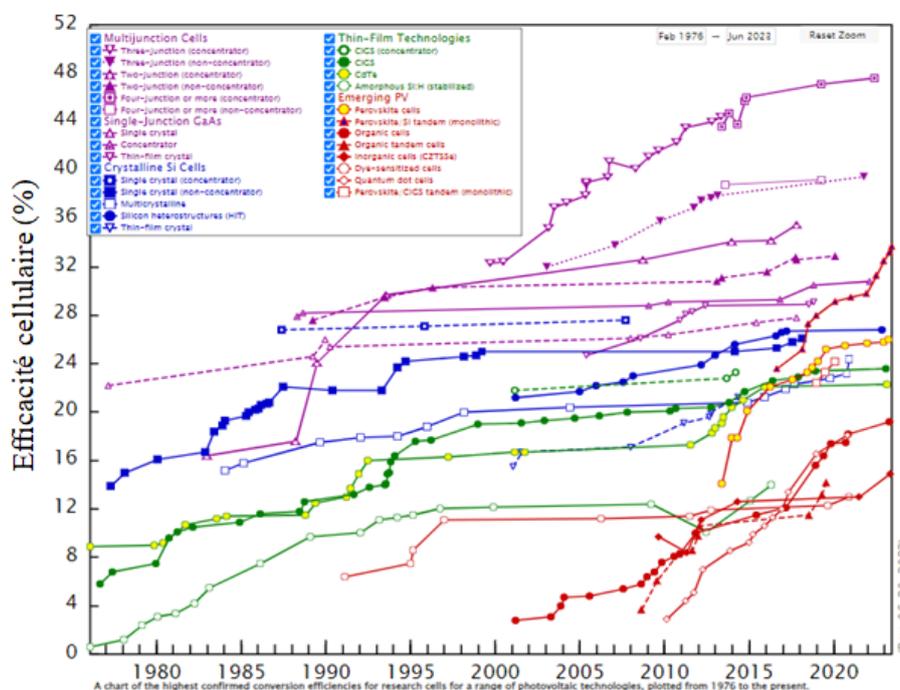


Figure I.2 : Évolution en laboratoire du rendement des cellules photovoltaïques [7]

Jusqu'à présent, les rendements les plus élevés ont été obtenus avec les cellules solaires III-V à jonctions multiples sous concentration, tandis que les rendements les plus faibles ont été enregistrés avec les cellules solaires organiques.

La Figure I.3 illustre la répartition des différentes technologies de cellules solaires photovoltaïques à base de silicium. On peut identifier trois catégories principales dans la filière silicium : les cellules monocristallines, les cellules multi cristallines et les cellules amorphes. Elles sont moins abondantes sur le marché à cause de la rareté et de la toxicité des matériaux utilisés pour leur fabrication.

CHAPITRE I : Cellules photovoltaïques : Généralités

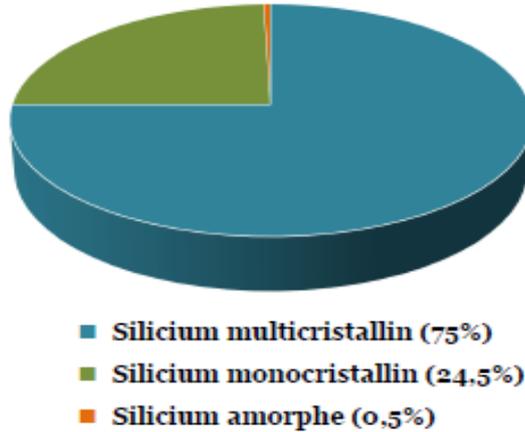


Figure I.3 : Production photovoltaïque mondiale, pour la technologie silicium [8]

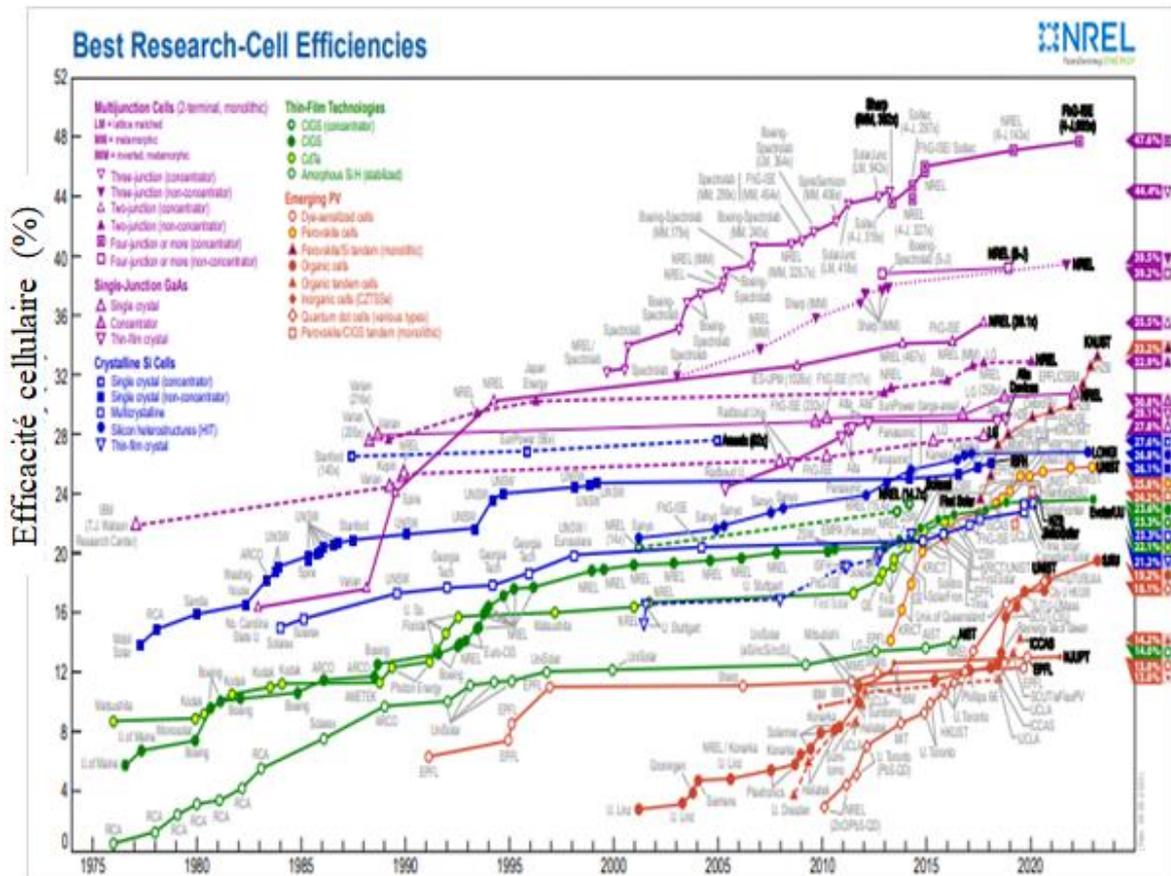


Figure I.4: Evolution du rendement des différentes technologies de cellules photovoltaïques

Source : National Renewable Energy Laboratory (NREL) [7]

I.3.1. La 1^{ère} génération à base de Silicium Cristallin

Les cellules solaires de première génération se caractérisent par l'utilisation d'une seule jonction P-N, où le silicium cristallin est couramment utilisé en tant que matériau semi-

CHAPITRE I : Cellules photovoltaïques : Généralités

conducteur. Cependant, la méthode de production basée sur les plaquettes de silicium présente certaines limitations. Elle nécessite une quantité importante d'énergie et engendre des coûts élevés. De plus, elle exige du silicium d'une pureté extrêmement élevée. Il convient également de faire la distinction entre les cellules solaires à base de silicium monocristallin, qui sont fabriquées à partir de lingots de silicium pur, et les cellules solaires à base de silicium polycristallin, qui sont produites à partir de silicium fondu et présentent une structure cristalline moins ordonnée [9].

Le silicium présente de multiples atouts. Contrairement à certains semi-conducteurs III-V, il est non toxique, ce qui en fait un choix sûr pour de nombreuses applications. En plus de sa capacité à conduire l'électricité, le silicium possède un oxyde naturel, le SiO_2 , qui est largement utilisé dans le domaine de la microélectronique. En outre, il est relativement facile de modifier les propriétés électriques du silicium en introduisant des atomes dopants tels que le bore (pour un dopage de type P) ou le phosphore (pour un dopage de type N) dans sa structure cristalline. Cette flexibilité permet de personnaliser les caractéristiques du silicium en fonction des besoins spécifiques des dispositifs électroniques [10].

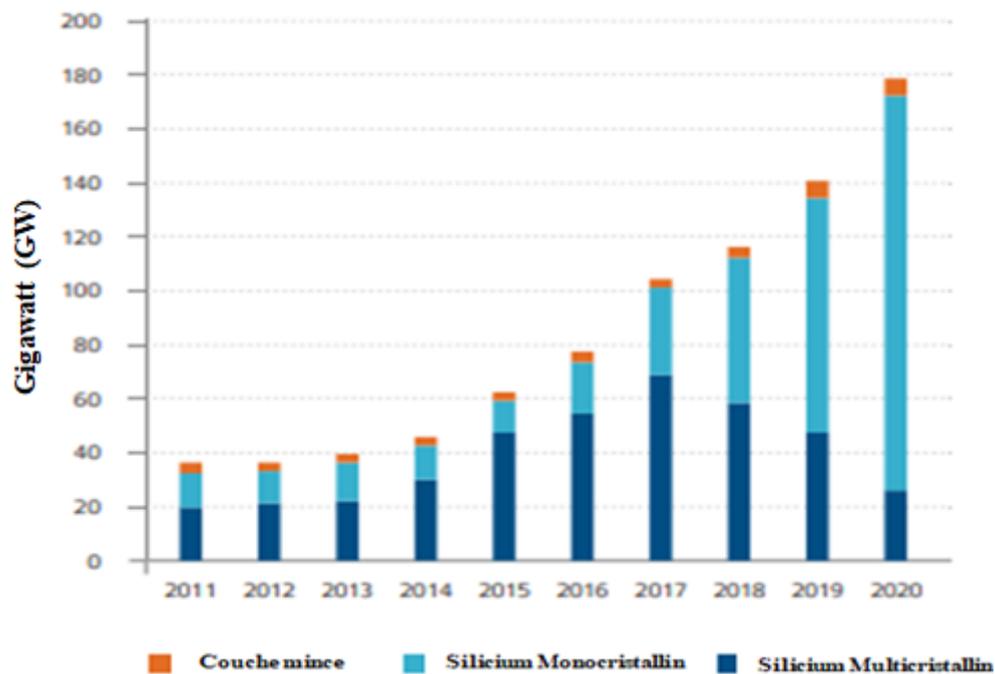


Figure I.5: Production annuelle des panneaux PV à base de silicium (monocristallin-polycristallin et amorphe) [11].

Le silicium, qui est à la base de l'industrie électronique moderne, est produit par la réduction de la silice dans un four électrique, ce qui donne un matériau métallurgique avec

CHAPITRE I : Cellules photovoltaïques : Généralités

une pureté d'environ 98%. Ce matériau est ensuite purifié sous forme de gaz trichlorosilane ou de silane. Après pyrolyse de ces gaz, le matériau obtenu est utilisé comme point de départ pour la croissance du silicium. Le silicium est également récupéré à partir des déchets de l'industrie électronique, mais cette source devient récemment insuffisante. En 2001, sur les 4200 tonnes de silicium cristallin utilisées, seulement 2200 tonnes provenaient des rebuts de l'industrie des semi-conducteurs [12]. Les fabricants investissant dans l'industrie photovoltaïque s'engagent à développer des techniques qui permettront d'utiliser moins de matière.

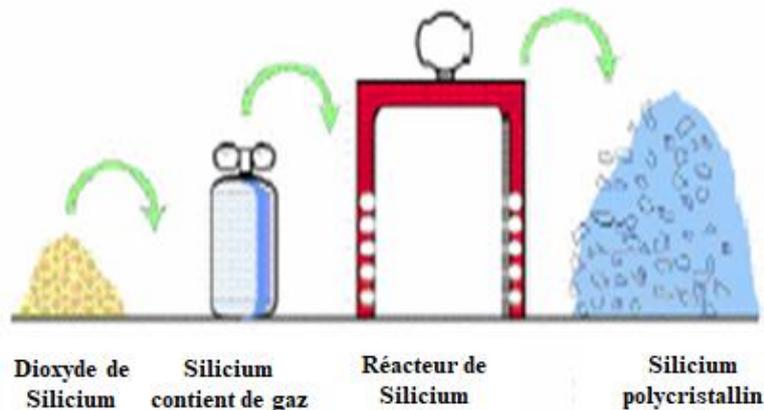


Figure I.6 : Les étapes de purification du silicium [13]

I.3.1.1. Les Cellules au Silicium monocristallin

Les cellules solaires monocristallines en silicium (mono-Si) appartiennent à la première génération de cellules solaires et sont les plus proches du modèle théorique. Toutefois, elles sont confrontées à deux inconvénients importants. D'une part, leur coût élevé limite leur accessibilité.

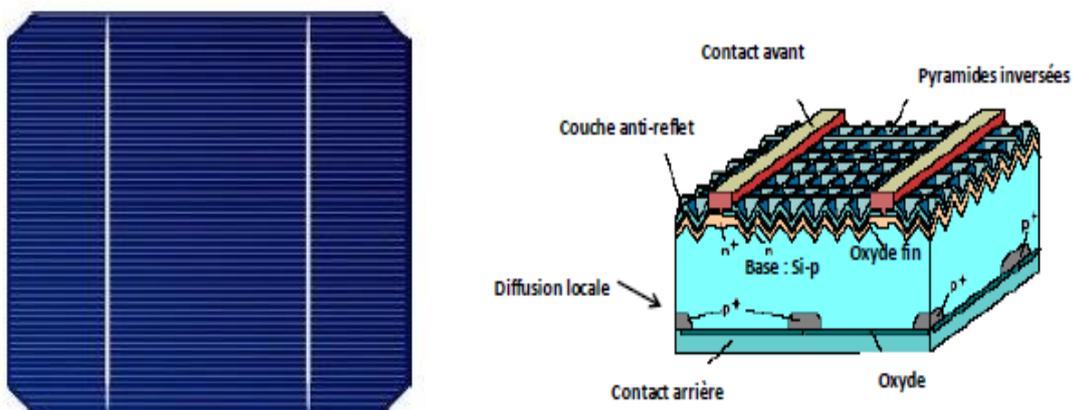


Figure I.7 : Cellules solaire à base de silicium monocristallin (à gauche) et structure d'une Cellule au silicium monocristallin (à droite) [14]

D'autre part, elles ont une période d'amortissement énergétique prolongée, qui représente le temps nécessaire pour qu'une cellule solaire produise suffisamment d'énergie pour compenser l'énergie consommée lors de sa fabrication. Cette période peut atteindre jusqu'à 7 ans pour les cellules monocristallines. Malgré ces inconvénients, les cellules solaires monocristallines sont particulièrement adaptées aux applications exigeant des performances élevées, telles que les véhicules électro-solaires [15].

a) Avantage [16] :

- ✓ Meilleur rendement, de 20 % à 25 % ($\sim 150 \text{ Wc/m}^2$).
- ✓ Augmentation du nombre de fabricants.

b) Inconvénient [16] :

- ✓ Coût élevé.
- ✓ Rendement plus faible sous un faible éclairage
- ✓ Baisse du rendement quand la température augmente.

I.3.1.1.1. Etapes de fabrication de la cellule solaire à base de Si cristallin [12]

- Préparation de la surface des plaquettes de Si en éliminant les défauts de découpe. Souvent, on cherche à obtenir une surface texturée en petites pyramides pour améliorer la collecte de la lumière dans toutes les directions.
- Diffusion du phosphore pour former la jonction (utilisation de phosphine, à une température de 900°C pendant environ 20 minutes). Ce dopage compense le dopage initial p du matériau et crée une couche n+ en surface et une région n à la jonction.
- Élimination du phosphore indésirable apporté lors de la diffusion en réalisant un décapage de l'arrière et des côtés.
- Dopage de l'arrière avec de l'aluminium (par sérigraphie et cuisson), ce qui crée une surface favorisant la collecte des porteurs.
- Dépôt d'une couche antireflet sur la face avant pour réduire les pertes par réflexion.
- Dépôt de la grille de métallisation sur la face avant pour permettre la collecte du courant généré.

CHAPITRE I : Cellules photovoltaïques : Généralités

- Dépôt d'un métal soudable sur l'arrière pour faciliter les connexions électriques ultérieures.
- Test et tri de toutes les cellules fabriquées afin d'assurer leur conformité et leur fonctionnement optimal.

II.3.1.2. Cellules solaires au silicium poly cristallin

Pendant le refroidissement du silicium, il se forme plusieurs cristaux. Le coût élevé des cellules solaires monocristallines est leur principal inconvénient, en raison de l'utilisation d'un matériau très pur qui nécessite une grande quantité d'énergie pour sa fabrication. Cependant, les cellules solaires poly-cristallines gagnent en importance sur le marché photovoltaïque. Bien qu'elles aient une efficacité légèrement inférieure aux cellules monocristallines, elles offrent un avantage significatif en termes de coût par watt par rapport à de nombreux processus de fabrication monocristallins disponibles. Les caractéristiques électriques des cellules poly-cristallines sont similaires à celles des cellules monocristallines, car elles ont la même bande interdite. Les différences se situent principalement dans certains défauts propres à ce matériau, qui est actuellement le plus utilisé pour les cellules solaires avec des rendements de conversion généralement compris entre 15 et 20% [17.18]. Les principales étapes de fabrication du matériau, de la cellule et du module sont récapitulées dans la figure ci-dessous.

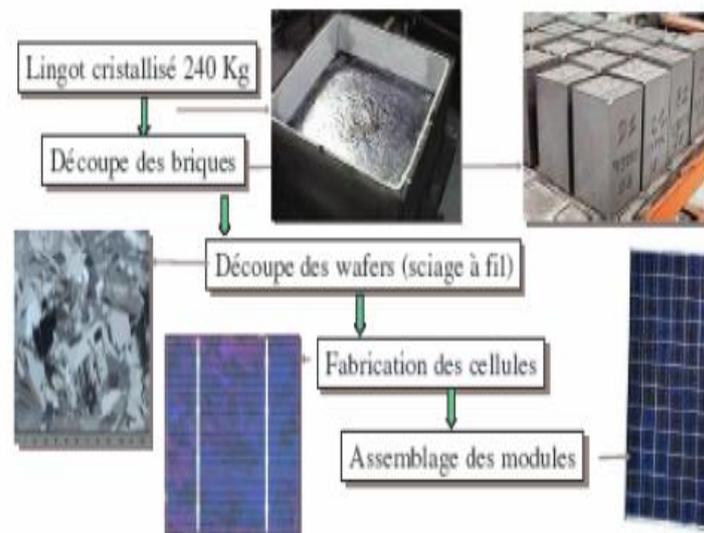


Figure I.8 : Plaque de silicium multi-cristallin principal étapes de fabrication du matériau et de la cellule et du module [17].

a) **Avantage [16] :**

- Cellule carrée (à coins arrondis dans le cas du Si Monocristallin) permettant un meilleur foisonnement dans un module.
- Rendement de conversion moyen sous environ 100 Wc/m², mais cependant un peu moins bon que pour le monocristallin,
- Moins cher que le monocristallin.

b) **Inconvénient [16] :**

- Rendement faible sous un faible éclairement ou soleil diffus.

I.3.2. Les Cellules Solaires 2^{ème} génération

I.3.2.1. Les Couches Minces

Certains considèrent la technologie à couches minces comme la deuxième génération de cellules solaires, car elle succède historiquement aux cellules en silicium cristallin, qui sont relativement épaisses. L'avantage de la technologie à couches minces réside dans la quantité réduite de matériau nécessaire pour fabriquer une cellule par rapport aux cellules classiques. Contrairement aux cellules en silicium monocristallin, on applique uniquement la quantité de matériau photosensible nécessaire pour absorber la majeure partie du rayonnement solaire (quelques microns d'épaisseur suffisent). De plus, des méthodes de fabrication moins coûteuses sont utilisées, ce qui permet également l'utilisation de substrats flexibles [17].

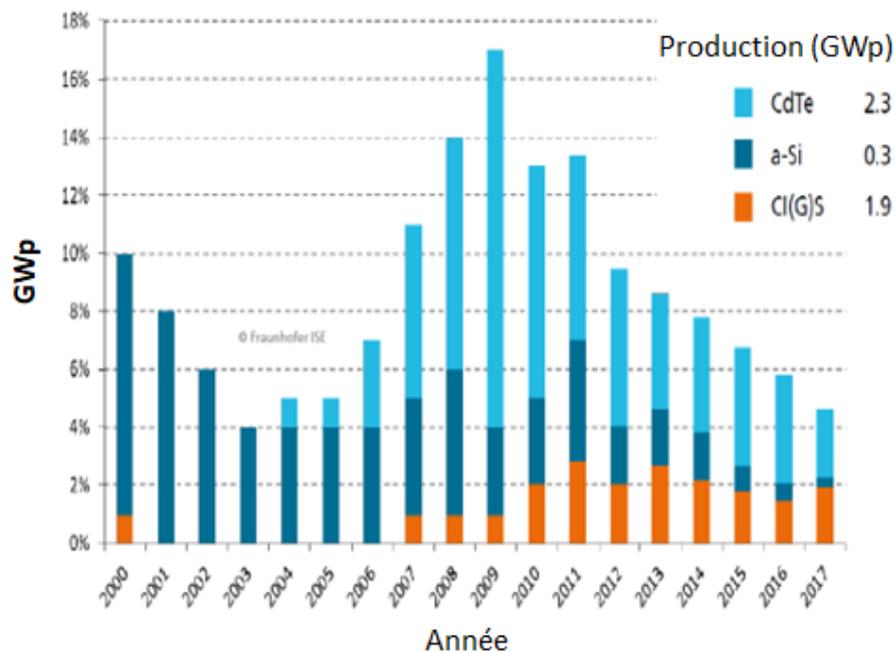


Figure I.9: Production annuelle des panneaux PV à base de couches minces [11].

On distingue plusieurs types de cellules couche minces à savoir (Figure I.9):

- Le silicium amorphe (a-si).
- Le tellure de Cadmium (CdTe).
- Le cuivre/indium/sélénium ou cuivre/indium/Gallium/sélénium (CIS ou CIGS).
- Autre alliage binaires et ternaires

a) Les avantages [18] :

- un fort potentiel de réduction des coûts liés à des processus de fabrications peu onéreux : utilisation de verre de faible qualité ou de polymères comme substrat, sur lesquels on dépose une mince couche active.
- une flexibilité de mise en œuvre des matériaux, notamment avec l'utilisation de substrats souples.
- la possibilité d'obtenir des cellules semi-transparentes.

b) Les inconvénients [18] :

- Le rendement encore faible.
- La rareté de certains matériaux.
- La toxicité de certains matériaux.

I.3.2.2. Cellule au silicium amorphe

Les panneaux solaires sont fabriqués à partir de silicium amorphe, qui est la première technologie de couche mince apparue en 1976 [19]. Le silicium amorphe est une forme non cristalline du silicium. Contrairement au silicium cristallin, sa structure atomique est désordonnée et non cristallisée. Cependant, il possède un coefficient d'absorption supérieur, ce qui permet d'utiliser des épaisseurs très faibles de l'ordre du micron. Cela réduit le risque de pénurie de silicium et entraîne une faible consommation énergétique pendant le processus de production. L'ajout d'hydrogène a permis de corriger le défaut structurel en saturant les liaisons non saturées. Le silicium amorphe est souvent comparé au silicium cristallin car il est fabriqué à partir du même matériau (le silicium) et fait également partie de la famille des semi-conducteurs

Le silicium amorphe est largement utilisé dans la fabrication de cellules photovoltaïques, en particulier dans les appareils nécessitant une faible puissance tels que les calculatrices, les montres ou les chargeurs de batteries. Ces cellules solaires sont constituées d'une structure de diode où deux couches dopées sont mises en contact, créant ainsi un champ électrique. Contrairement aux cellules cristallines, la principale différence d'une cellule

CHAPITRE I : Cellules photovoltaïques : Généralités

amorphe réside dans le fait que les deux zones dopées ne sont pas directement en contact ; une couche intrinsèque est déposée entre ces deux couches. Les couches dopées amorphes présentent une qualité médiocre avec de nombreux défauts, ce qui entraîne une incapacité à collecter les charges générées (en raison de la recombinaison prédominante). Par conséquent, la couche intrinsèque est nécessaire afin de collecter les paires électron-trou responsables de l'effet photovoltaïque [20].

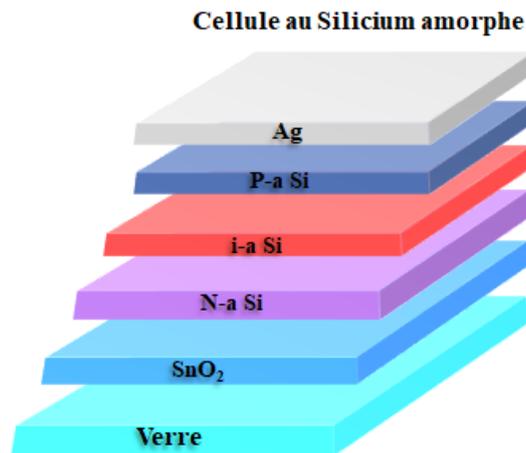


Figure I.10 : Structure d'une cellule photovoltaïque à base de silicium amorphe [20].

Les porteurs de charges minoritaires dans les cellules à base de silicium amorphe en couches minces ont une capacité limitée à se déplacer dans le matériau, ce qui rend impossible l'utilisation d'une structure de jonction p-n similaire à celle du silicium cristallin pour collecter les porteurs de photons générés dans une couche très mince près de la surface exposée à la lumière. De plus, les couches dopées p et n du silicium amorphe présentent de nombreux défauts et un taux élevé de recombinaison des charges. C'est pourquoi une zone intrinsèque, présentant beaucoup moins de défauts, est placée entre les deux couches dopées extrêmement minces. Ces couches dopées créent un champ interne qui doit se propager sur toute l'épaisseur de la cellule afin de collecter les porteurs de charges engendrés dans la zone intrinsèque [18].

Cependant, le silicium amorphe se distingue de son homologue cristallin par plusieurs avantages [21]:

- Il peut être déposé en grandes surfaces continues jusqu'à plusieurs mètres carrés.
- Il peut être déposé sur des surfaces non planes ou flexibles, ce qui le rend intéressant pour des applications sur des cylindres ou des sphères.
- Sa fabrication est plus facile et utilise une technologie basse température (< 300°C).

CHAPITRE I : Cellules photovoltaïques : Généralités

- Il présente une forte capacité d'absorption de la lumière visible.
- Il a une bande interdite (gap) plus élevée (1,7 eV contre 1,1 eV pour le silicium cristallin), ce qui permet d'obtenir des courants inverses plus faibles en absence de lumière.

I.3.2.3. Cellules à base de Tellure de cadmium (CdTe)

Les nouvelles technologies de couches minces semblent offrir une alternative à la technologie cristalline. La technologie basée sur le CdTe présente des propriétés optiques intéressantes, telles qu'une bande interdite directe d'environ 1,5 eV et une grande absorption sur l'ensemble du spectre solaire. Généralement, il est déposé sur une couche avant de CdS (sulfure de cadmium) de type n pour former une hétérojonction (jonction entre deux matériaux).

Cependant, il y a des problèmes non négligeables à prendre en compte [22]:

- La difficulté de réaliser des contacts électriques stables et ohmiques.
- Les rendements les plus élevés ont été obtenus sur des cellules utilisant un substrat coûteux en silicate de bore.
- La diffusion du sodium provenant du verre ne semble pas bénéfique pour le CdTe et, au contraire, le sodium semble avoir un effet négatif sur la durée de vie des porteurs minoritaires dans les cellules de CdTe.
- La sensibilité de cette cellule à l'humidité.
- Le caractère toxique et polluant du cadmium (Cd), ce qui rend cette technologie agressive pour l'environnement

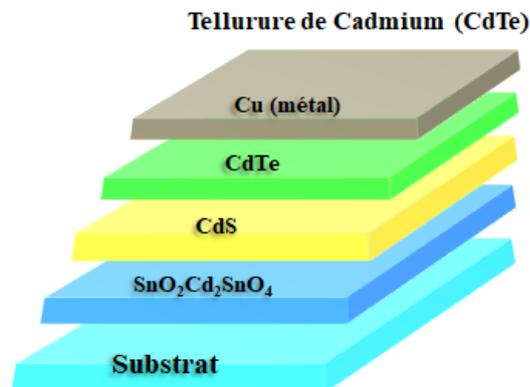


Figure I.11: Structure d'une cellule photovoltaïque au CdTe [20].

I.3.2.4. Cellules à base cuivre-indium-gallium-sélénium (CIGS)

Le composé CIS (CuInSe_2) présente des similitudes avec le CdTe. La disponibilité limitée de l'indium (estimée à environ une centaine d'années selon Indium Corporation [23]) pousse la recherche à se concentrer sur la réduction de son épaisseur. Comme le CdTe, il nécessite également une couche de CdS pour former une jonction p-n. L'ajout d'une petite quantité de gallium (CIGS) peut être utilisé pour améliorer ses propriétés d'absorption. Le CIS a le coefficient d'absorption le plus élevé parmi les semi-conducteurs photovoltaïques. Sa stabilité, son rendement élevé par rapport à d'autres technologies de couches minces (11-18% et jusqu'à 21,7% maximum) ainsi que son coût de fabrication relativement abordable contribuent à sa croissance rapide [20].

Les cellules CIGS peuvent être construites sur des supports en plastique, en verre de 1 à 3 mm d'épaisseur, ou sur des feuilles métalliques.

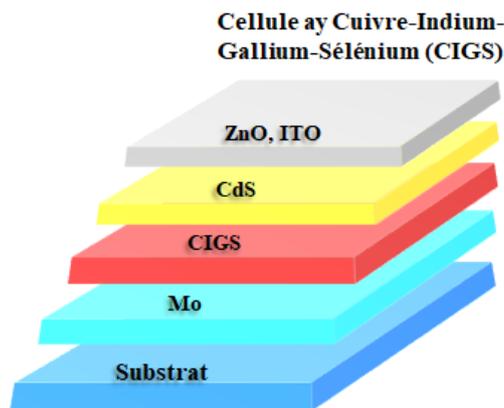


Figure I.12 : Composition d'une cellule photovoltaïque au CIGS et empilement de couches [20].

I.3.3. Les Cellules Solaires 3^{ème} génération

Dans le but d'améliorer encore davantage le rendement des cellules photovoltaïques, des cellules de troisième génération ont été développées. Ces cellules utilisent des macromolécules et des nanoparticules, et leur processus de fabrication est moins de consommation énergétique et potentiellement moins coûteux. Parmi ces cellules, on trouve les cellules organiques, les cellules à colorants et les cellules Pérovskites. Malheureusement, ces cellules présentent un problème de stabilité à long terme, ce qui réduit leur durée de vie

lorsqu'elles sont exposées à la lumière solaire. Cela limite leur utilisation dans les applications photovoltaïques à cause de leur courte durée de vie.

I.3.3.1. Les Cellules Solaires Organique

Les cellules solaires organiques sont au cœur des recherches les plus intensives parmi les différentes technologies de cellules solaires à couche mince. L'objectif est de développer une nouvelle génération de cellules solaires qui soient à la fois plus légères et plus performantes en remplaçant les composés minéraux par des polymères ou des petites molécules organiques. L'accent est actuellement mis sur l'amélioration de l'efficacité de l'absorption de la lumière en optimisant l'architecture des cellules. Les cellules organiques du futur seront semi-transparentes, flexibles et extrêmement minces. Elles pourront être installées sur les toits, les façades ou même les fenêtres des bâtiments, fournissant ainsi l'électricité nécessaire à leur consommation. De plus, elles seront adaptées aux téléphones portables et aux appareils portables, fournissant ainsi une source d'alimentation électrique.

Il existe deux approches principales pour ces cellules : les cellules "humides" et les cellules polymères organiques, également appelées cellules "plastiques". Les progrès réalisés dans ces technologies sont très rapides, et de nouveaux records de rendement sont fréquemment établis (atteignant actuellement près de 6%). Cependant, la principale limitation de ces technologies réside actuellement dans leur stabilité et leur durée de vie, qui sont d'environ 1000 heures [24].

Le solaire organique est considéré comme une nouvelle technologie qui se base sur l'utilisation de colorants et de leurs propriétés physiques, en particulier optiques [25].

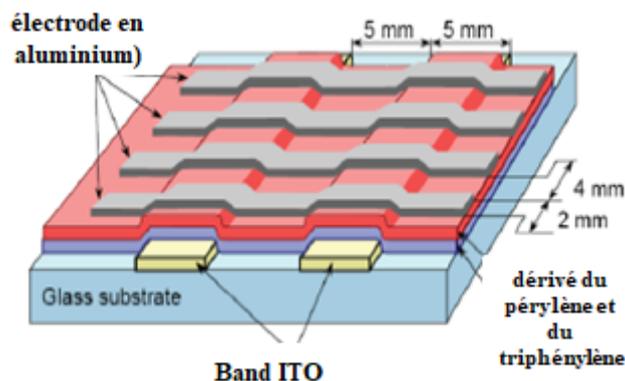


Figure I.13 : Schéma de principe d'une cellule solaire organique [17].

CHAPITRE I : Cellules photovoltaïques : Généralités

Pour permettre le développement de cellules solaires organiques complètes à l'avenir, il est nécessaire d'améliorer les propriétés de création de paires électron-trou dans les molécules organiques ou les polymères, tout en développant des méthodes de séparation de ces paires.

Cela peut être réalisé en combinant un matériau accepteur et un matériau donneur qui ont des niveaux d'énergie de bande différents, généralement désignés par LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) et HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital). Cependant, un défi majeur réside dans la séparation de ces deux phases, car les matériaux ont tendance à se mélanger en raison de leur solubilité mutuelle [26].

Cependant, des progrès importants ont été réalisés en rendant les matériaux non solubles, ce qui permet une séparation spontanée entre les donneurs et les accepteurs. Dans le cas des polymères, cela crée une situation où l'on a deux types de composés organiques intimement mélangés, l'une transportant les électrons et l'autre transportant les trous [17].

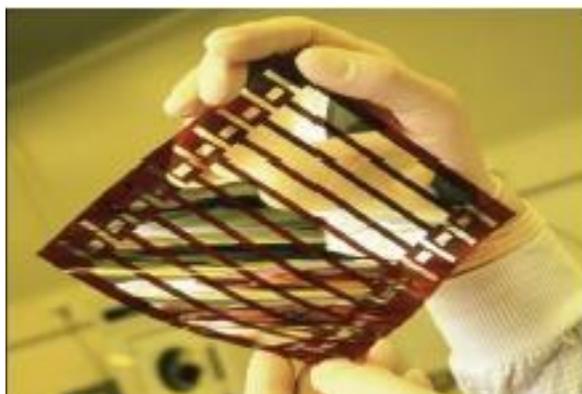


Figure I.14 : Cellule solaire organique sur substrat souple [17].

Le phénomène photovoltaïque observé dans les cellules solaires organiques repose sur la conversion de la lumière en énergie électrique. Cette conversion implique plusieurs processus physiques (voir Figure I.15)[27] :

- **Absorption de photons et génération d'excitons** : Lorsque les photons sont absorbés par le matériau organique, des excitons sont créés. Un exciton est une paire électron-trou liée par attraction électrostatique.
- **Diffusion et dissociation des excitons** : Les excitons se déplacent dans le matériau en sautant d'une molécule à une autre jusqu'à ce qu'ils atteignent un site de dissociation où les porteurs de charges sont séparés. Cette séparation peut être obtenue de différentes manières, telles que l'excitation thermique, la présence d'impuretés, la

CHAPITRE I : Cellules photovoltaïques : Généralités

génération d'un champ électrique, une hétérojonction entre deux semi-conducteurs de nature et de type différents, ou une barrière de potentiel entre un métal et un semi-conducteur (diode Schottky).

- **Transport et collecte des charges** : Le déplacement des charges vers les électrodes est contrôlé par la mobilité des porteurs dans les couches organiques. Cette mobilité est influencée par la recombinaison des charges et les interactions avec les atomes et les charges présentes dans l'environnement [27].

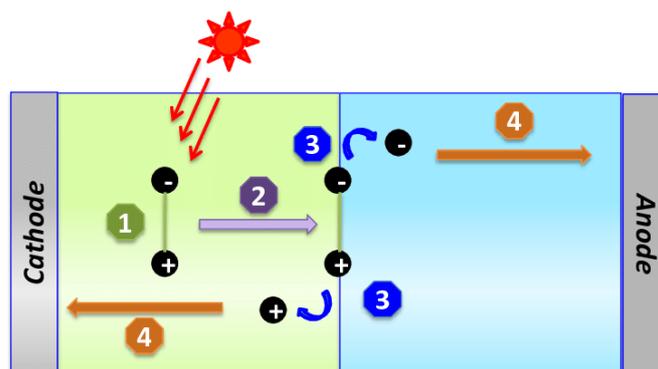


Figure I.15 : Schéma descriptif montrant les étapes de génération du photo-courant [28]

I.3.3.2. Les Cellules de Grätzel (Cellules Solaires à Colorant)

La cellule solaire de Grätzel tire son nom du chimiste M. Grätzel, qui a grandement contribué, en collaboration avec B. O'Regan, au développement des cellules à colorants [29]. L'idée d'une cellule photo-électrochimique imitant les processus naturels remonte à la fin des années 60 [30]. À cette époque, les systèmes photochimiques à base de sel d'argent étaient largement étudiés en raison de leur utilisation répandue dans la photographie et le cinéma.

C'est à partir des sels d'argent que les premières cellules photo-électrochimiques ont été développées. Ces sels d'argent ont été complétés par des colorants absorbant dans la région rouge, qui n'était pas couverte par les sels d'argent. Parallèlement, des recherches ont été menées sur les cellules à base de colorants naturels, notamment la chlorophylle [31], [32]. Cependant, ces cellules présentaient une efficacité inférieure à 1%, et les travaux se sont concentrés sur la morphologie du semi-conducteur sur lequel les colorants étaient absorbés [33].

Les premiers semi-conducteurs texturés utilisés étaient des composés d'oxyde de zinc, connus pour contenir des défauts et des pièges pour les électrons [34]. De nos jours, les

cellules à colorants sont composées d'une couche nano-structurée de dioxyde de titane sur laquelle les colorants sont absorbés en monocouche. Les complexes à base de ruthénium sont les colorants les plus efficaces actuellement utilisés. Cette couche semi-conductrice activée est fixée sur une surface transparente conductrice et immergée dans un électrolyte contenant un couple redox. L'électrode de contre est métallique et scelle l'électrolyte dans le dispositif. Des études sont en cours pour remplacer l'électrolyte liquide par un électrolyte solide afin de rendre l'architecture plus résistante [35], [36], [37].

I.3.3.3. Les Cellules Solaires Pérovskite

Depuis 2010, la technologie émergente des cellules solaires hybrides à base de pérovskite a suscité un intérêt considérable au sein de la communauté scientifique en raison de l'augmentation remarquable des rendements mesurés. Au départ, la structure des cellules solaires à pérovskite (PSC) était inspirée des cellules solaires à colorant (DSSC). Les premières études, publiées en 2009 par Miyasaka et al., ont utilisé la pérovskite comme matériau absorbant dans les DSSC en remplacement des colorants. Cependant, l'utilisation d'électrolytes liquides instables à haute température, qui corrodaient la pérovskite, a conduit à des cellules instables avec une faible efficacité de conversion ($\eta = 3,8\%$) et une dégradation en quelques minutes seulement [38], [39].

Comme pour les DSSC précédentes, l'un des principaux progrès a été le remplacement des électrolytes liquides par un électrolyte solide. En 2012, l'utilisation du spiro-OMETAD en tant que matériau organique de transport des trous a considérablement stabilisé la pérovskite et a permis d'atteindre des rendements de conversion de 9,7% [41]. Depuis lors, des recherches approfondies sur les mécanismes de fonctionnement et les méthodes de fabrication de la couche de pérovskite ont été couronnées de succès, augmentant l'efficacité de 9,7% à 22,1% en seulement quatre ans [40].

Les matériaux pérovskites hybrides possèdent à la fois les propriétés des matériaux inorganiques, telle qu'une mobilité élevée des porteurs, et les avantages des matériaux organiques, notamment une absorption réglable de la lumière, la possibilité d'ajuster la composition du matériau pour l'alignement des bandes d'énergie et la capacité d'être traités en solution [41]. Bien que les propriétés de la pérovskite soient connues depuis plus de vingt ans, le potentiel extraordinaire des pérovskites hybrides dans les applications photovoltaïques n'a été découvert que récemment, [37], [41], [42], avec un rendement record actuel certifié de

22,1%, ce nouveau type de cellule représente une alternative rentable et performante aux cellules photovoltaïques en silicium [38], [42], [43]. Cette avancée significative est principalement attribuée aux études d'optimisation de la couverture de surface du film de pérovskite, de la qualité cristalline et de l'alignement des niveaux d'énergie avec les matériaux collecteurs de charge [44], [45], [46], [47]. Diverses stratégies ont été développées pour améliorer les propriétés du film de pérovskite lors de sa formation, et chaque aspect du processus de préparation, tels que la concentration des précurseurs, le choix du solvant et la température de recuit, influence la morphologie de la pérovskite.

Les cellules solaires en tandem combinant la pérovskite et le silicium ont suscité un grand intérêt, avec un rendement record de 25,2 % dans une configuration à quatre bornes [48]. L'association des capacités de production de cellules au silicium avec les excellents coefficients d'absorption de la lumière de la pérovskite, qui est un matériau peu coûteux, pourrait potentiellement permettre d'atteindre des rendements de 30 % en capturant la lumière plus efficacement et en réduisant les pertes dues à la thermalisation [49].

Cependant, malgré les propriétés exceptionnelles des pérovskites et les rendements élevés observés dans les dispositifs hybrides à pérovskite, les perspectives d'utilisation à long terme de ce type de cellules sont entravées par leur instabilité inhérente. Une dégradation rapide réduit considérablement les performances de la cellule au fil du temps. Plusieurs défis cruciaux, notamment la stabilité, la toxicité et le dépôt à grande échelle, empêchent l'utilisation des pérovskites à l'échelle industrielle.

I.3.3.4. Cellules à multi-jonctions

Elles sont constituées de différentes couches minces empilées, de haut en bas de la cellule, selon un ordre décroissant de leurs énergies de gaps. Cette nouvelle configuration permet à la cellule solaire d'absorber une bonne partie du spectre du rayonnement solaire. Par exemple, la cellule CTJ (Figure I.16) : InGaP (phosphore de gallium-indium), InGaAs (arséniure de gallium-indium) et Ge (Germanium) dont les énergies de gaps sont, respectivement, 2.26 eV, 1.43 eV et 0.67 eV permet d'exploiter la quasi-totalité du spectre solaire avec des rendements de conversion de l'ordre de 36% [38]. Toutefois, ces cellules de coût très élevé se limitent aux applications spatiales.

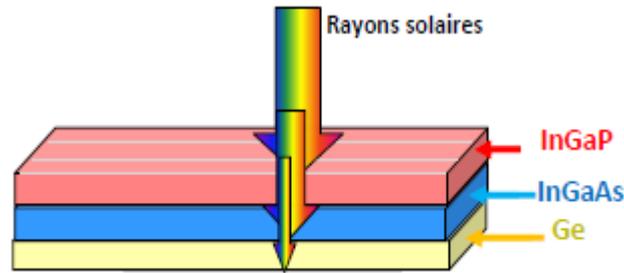


Figure I.16: Croquis d'une cellule solaire multi-jonctions [50].

Par ailleurs, ces cellules à multi jonctions sont utilisées dans les concentrateurs photovoltaïques (CPV). Grâce à des concentrateurs solaires coniques, paraboliques ou à lentilles de Fresnel [51], on réduit la surface de cellules solaires exploitée. Cependant, pour des raisons d'encombrement, les CPV sont peu adoptés.

I.4. Paramètres de cellule Photovoltaïque

Les courbes I(V) des cellules photovoltaïques sont obtenues en mesurant le courant en fonction de la tension appliquée à l'aide d'un générateur. La représentation graphique d'une courbe I(V) est montrée dans la figure I.17.

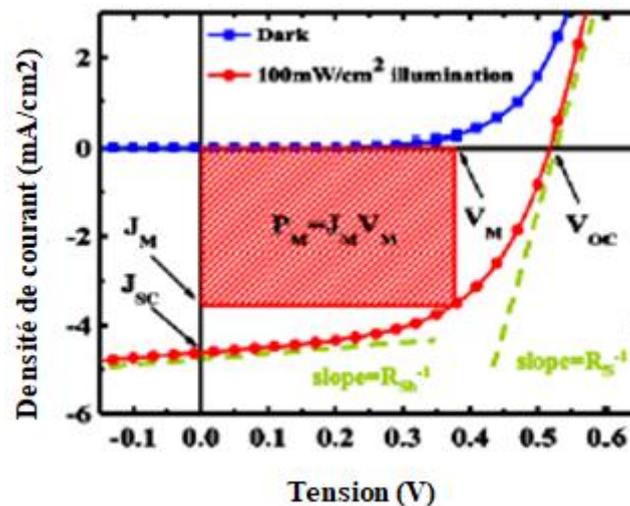


Figure I.17: Caractéristique J-V d'une cellule photovoltaïque sous illumination et à l'obscurité [52].

I.4. 1. Le courant de court-circuit J_{sc}

Le J_{sc} , ou courant de court-circuit, est un paramètre essentiel dans les cellules photovoltaïques. Il est exprimé en mA/cm^2 et représente la densité de courant maximale

CHAPITRE I : Cellules photovoltaïques : Généralités

obtenue sans appliquer de tension aux bornes de la cellule solaire. Il est calculé en divisant le courant J_{sc} délivré par la cellule par sa surface.

La densité de courant est influencée par plusieurs facteurs, tels que l'intensité lumineuse, la longueur d'onde λ du rayonnement incident, la mobilité des porteurs, la température et les matériaux absorbants utilisés. Elle a tendance à augmenter avec ces paramètres. Le J_{sc} est un élément important pour évaluer le rendement des cellules, et il est déterminé par l'équation [53]:

$$J_{sc} = \frac{ne\mu E}{S} \quad (I.1)$$

Avec

n la densité de porteurs de charges (positives et négatives)

e la charge élémentaire

μ la mobilité

E le champ électrique interne

S la surface de la cellule

Le J_{sc} est influencé par la mobilité des porteurs de charges libres présents dans la couche photo-active, ainsi que par les électrodes et les interfaces entre eux. Pour tenir compte de toutes les couches qui composent les cellules, le J_{sc} est déterminé à partir de l'expression générale du courant (équation 4) lorsque la tension est nulle [53] :

$$J_{sc} = \frac{1}{1 + \frac{R_s}{R_{sh}}} \left[J_{ph} - J_s \left[\exp\left(\frac{|J_{sc}|R_s}{nKbT/q}\right) - 1 \right] \right] \quad (I.2)$$

J_{sc} peut aussi être obtenue par l'équation suivante :

$$J_{sc} = \int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} EQE \cdot P_{in}(\lambda) \lambda \cdot d\lambda \quad (I.3)$$

Avec

λ : est la longueur d'onde.

q : la charge élémentaire.

EQE : le rendement quantique externe.

L' EQE représente le rapport du nombre de porteur de charge générés et le nombre de photons incidents :

$$EQE = \eta_{abs} \eta_{diff} \eta_{tc} \eta_{tr} \eta_{cc} \quad (I.4)$$

CHAPITRE I : Cellules photovoltaïques : Généralités

Avec :

η_{abs} , η_{diff} , η_{tc} , η_{tr} , η_{cc} sont les rendements d'absorption, de diffusion, de séparation, de transport et de collecte des charges respectivement. Les quatre derniers paramètres représentent le rendement quantique interne IQE (le rendement quantique interne). L'IQE est le rapport du rendement EQE et du rendement d'absorption η_{abs} , c'est à dire le nombre de photons absorbés par la cellule [53]:

$$IQE = \eta_{diff}\eta_{tc}\eta_{tr}\eta_{cc} = \frac{EQE}{\eta_{abs}} \quad (I.5)$$

I.4. 2. La tension en circuit ouvert V_{co}

La tension de circuit ouvert V_{oc} exprimée en Volts. C'est la différence de potentiel mesuré aux bornes de la cellule lorsque la sortie est en circuit ouvert. C'est à dire : $V_{oc}=V$ ($I=0$).

Pour une cellule solaire idéale la tension de circuit ouvert est donnée par [53]:

$$V_{co} = \frac{K.T}{q} \log \left(\frac{I_{ph}}{I_s} + 1 \right) \quad (I.6)$$

Physiquement, ce paramètre correspond, en théorie, à la différence d'énergie entre l'HOMO du matériau donneur et le LUMO du matériau accepteur, comme illustré en Figure I.18.

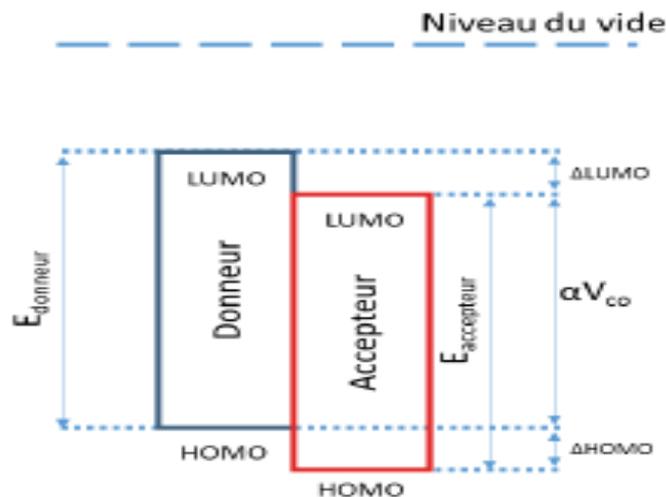


Figure I.18: Schéma de l'origine de la V_{co} dans les cellules solaires organiques [54]

Dans les cellules photovoltaïques organiques utilisant une structure Métal-Isolant-Métal, ce paramètre dépend principalement de la disparité des travaux de sortie des deux

métaux utilisés en tant qu'électrodes [55]. Cependant, lorsqu'on passe aux jonctions de type P/N, la valeur de V_{oc} est déterminée non seulement par la différence des travaux de sortie des électrodes, mais également par la différence entre les niveaux d'énergie LUMO et HOMO du donneur et de l'accepteur respectivement [54]. En conséquence, les matériaux constituant la couche active exercent également une influence sur la valeur de V_{oc} :

$$e.V_{oc} = HOMO_D - LUMO_A - \Delta \quad (I.7)$$

e : charge élémentaire, terme de pertes lié à l'énergie de liaison des excitons [56], ou des pertes radiative et non radiative dépendante de la température [57], [58], [59]

Plusieurs facteurs peuvent également influencer les valeurs de V_{oc} . Une façon d'améliorer V_{oc} consiste à modifier l'interface entre l'anode et l'électrode en utilisant des couches tampons, car ces couches modifient le travail d'extraction des électrodes [60]. Le choix de ces couches dépend des matériaux utilisés (donneur/accepteur) ainsi que de leurs niveaux d'énergie. Parmi ces matériaux, on trouve le fluorure de lithium LiF [61], le bathocuproïne BCP [62] et le PEDOT PSS [63]. Ces couches tampons favorisent les contacts des électrodes avec les semi-conducteurs, réduisant les pertes aux interfaces. Elles améliorent également la tension V_{oc} en adaptant les travaux d'extraction des électrodes/matériaux actifs, tout en optimisant la morphologie des couches organiques [64].

I.4. 3. Le facteur de forme FF

Le nom «facteur de forme » ou « facteur de remplissage» dérive de la représentation graphique. Il est défini par la relation suivante:

$$FF = \frac{P_{max}}{V_{oc} \cdot J_{sc}} = \frac{V_m \cdot J_m}{V_{oc} \cdot J_{sc}} \quad (I.8)$$

J_m et V_m représentent la densité et la tension au point de fonctionnement qui permet d'extraire le maximum de puissance (P_{max}) de la cellule.

Le facteur de forme caractérise le dynamisme du transport des charges à la fois à l'intérieur de l'hétérojonction volumique et aux interfaces de la cellule. Il est impacté par les valeurs de la résistance série et de la résistance parallèle, illustrées dans la Figure I.19. Les configurations de la résistance série et parallèle présentent des caractéristiques électriques différentes en ce qui concerne la circulation du courant et la tension dans le circuit. Lorsque la résistance série est faible et que la résistance parallèle est élevée, le FF sera plus élevé.

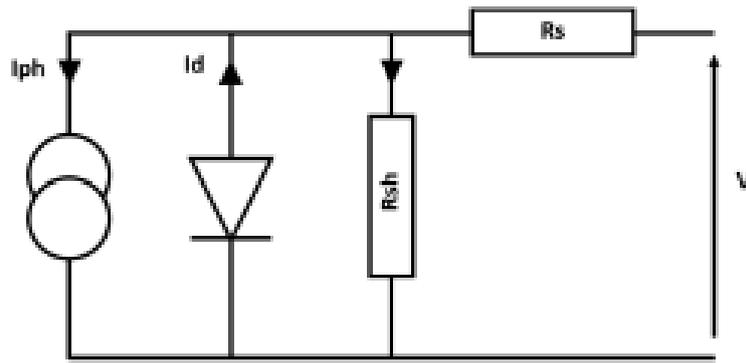


Figure I.19: Circuit équivalent d'une cellule photovoltaïque organique [64]

Le facteur de forme (FF) varie entre 0,25 et 1, et l'origine des pertes par rapport à la valeur idéale de 1 n'est pas encore complètement comprise [65], [66], [67], [68]. Selon Gupta et al., les diminutions du FF dans une cellule organique sont principalement causées par une interface insatisfaisante entre le matériau polymère et la cathode [67]. Tress et al. ont constaté que la différence de mobilité des électrons et des trous dans la cellule joue un rôle considérable dans la valeur du FF [69]. Wu et al. ont observé une diminution du FF avec une augmentation de l'intensité lumineuse [70]. Cela pourrait être dû à une modification de la résistance parallèle, ce qui entraîne un taux de recombinaison biomoléculaire plus élevé (recombinaison entre un trou dans un polymère et un électron dans un autre) à l'intérieur du dispositif.

Toutes ces explications reflètent la compétition entre la collecte des charges et les phénomènes de recombinaison. Il est possible de distinguer deux principaux types de mécanismes de recombinaison : ceux du premier ordre, qui sont proportionnels à la concentration des charges libres, et ceux du second ordre, qui sont proportionnels au carré de cette concentration. Les mécanismes du premier ordre ont peu d'impact sur le facteur de forme lorsque l'intensité lumineuse varie, tandis que ceux du second ordre entraînent une diminution notable du FF avec une augmentation de la luminosité.

I.4. 4. Le rendement de conversion d'énergie η

Le rendement η de la cellule solaire exprimé en pourcentage, désigne le rendement de conversion en puissance. Il est défini comme étant le rapport entre la puissance optimale délivrée par la cellule et la puissance lumineuse incidente [71].

$$\eta = \frac{P_{\text{délivrée}}}{P_{\text{incidente}}} = \frac{V_{ppm} \cdot I_{ppm}}{P_{in}} \quad (I.9)$$

Avec :

I_{ppm} : Courant optimale au point de puissance maximale (A).

V_{ppm} : Tension optimale au point de puissance maximale (V).

P_{in} : Puissance incidente.

I.5. Architectures de la cellule photovoltaïque

Pour obtenir une cellule solaire à rendement élevé, il est essentiel d'optimiser non seulement les paramètres technologiques, géométriques et optiques, mais également de faire les choix appropriés en ce qui concerne le substrat, y compris le type de matériau, la résistivité et l'épaisseur. De plus, il est nécessaire de déterminer les paramètres technologiques optimaux tels que la profondeur de la jonction, la température et la durée d'oxydation, afin de maximiser les performances de la cellule solaire. Ensuite, il est important d'optimiser la surface des contacts métalliques et d'appliquer une couche antireflet pour réduire au minimum les réflexions indésirables. Ainsi, la réalisation d'une cellule solaire à haut rendement implique une combinaison de choix judicieux de substrat, d'optimisation des paramètres technologiques et de mise en place de revêtements antireflets pour minimiser les pertes de réflexion.

I.5.1. Structure Monocouche (structure Schottky)

Les premières OPV, communément appelées structures Schottky, étaient construites en insérant une couche de matériau actif entre deux électrodes composées de métaux ayant des niveaux de travail différents. Ces matériaux actifs étaient principalement de type n, tels que le C₆₀ ou les phtalocyanines, ainsi que de type p, tels que les polythiophènes ou les polyacétylènes [72]

Généralement, les cellules Schottky présentent une configuration ITO/semi-conducteur organique/métal. La séparation des porteurs de charge générés par la lumière se produit à l'interface entre le semi-conducteur et l'électrode métallique. Une électrode transparente (comme ITO, SnO₂, ZnO, etc.) est déposée sur un substrat transparent tel que le verre ou le plastique. Pour la cathode, un métal tel que l'aluminium est déposé sur la couche active. La tension de circuit ouvert est déterminée par la différence entre les niveaux de travail des deux électrodes.

$$V_{CO} = \phi_{anode} - \phi_{cathode} \quad (I.10)$$

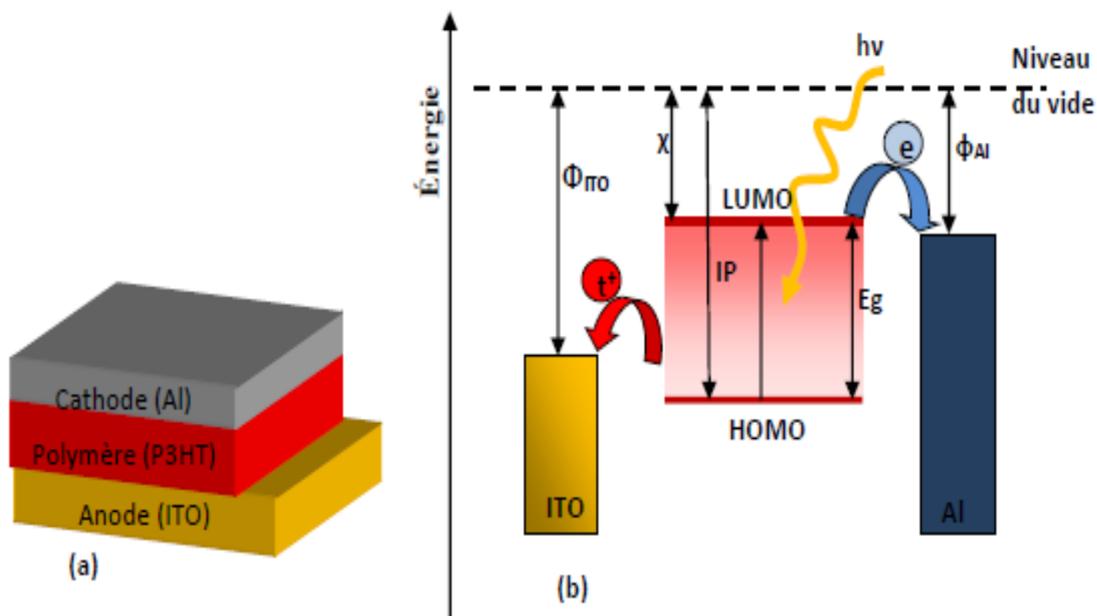


Figure. I.20. (a): Structure d'une cellule organique monocouche, (b): diagramme de bande d'énergie. ϕ : travail de sortie des électrodes, χ : affinité électronique, IP: potentiel d'ionisation, E_g : gap optique du matériau organique [73]

La structure monocouche de type ITO/polymère/Al est représentée sur la figure I.20.a. La figure I.20.b représente son diagramme de bande d'énergie [73], [74].

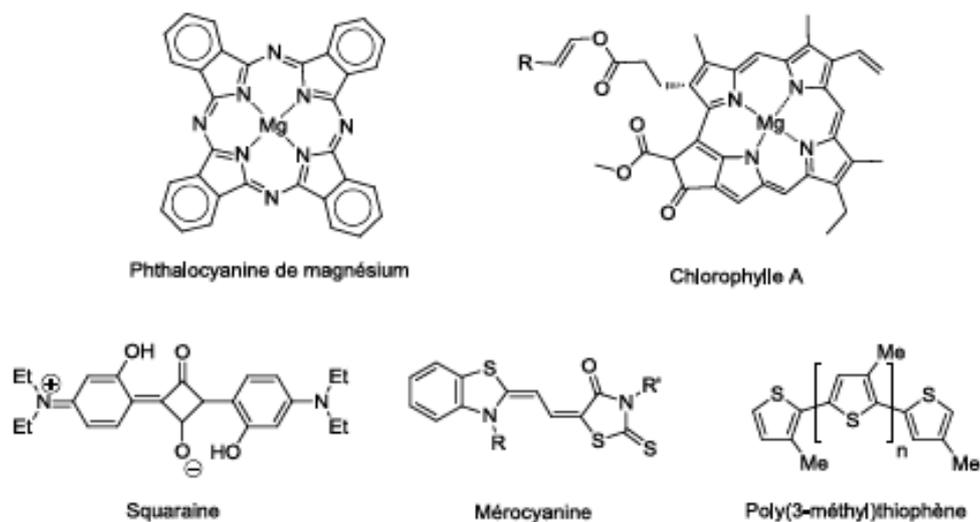


Figure. I.21. Exemples de matériaux actifs utilisés dans une cellule Schottky de troisième génération [75]

Bien que ce type de structure puisse fournir une V_{oc} relativement élevée (approximativement égale à la différence de travail de sortie des deux électrodes), le photocourant reste limité par le quenching des excitons à l'interface M/SCO et le rendement de conversion ne dépasse pas 0.10 % [76].

I.5.2. Structure Hétérojonction

Les cellules solaires organiques se différencient des cellules solaires de Grätzel par leur couche active composée exclusivement de matériaux semi-conducteurs organiques. Ces matériaux assurent à la fois l'absorption de la lumière et le transport des charges générées vers les électrodes. Au sein de cette famille, il existe plusieurs types de cellules solaires en fonction de leur structure et de leur architecture. On distingue notamment les cellules à hétérojonctions, les cellules planes et les cellules à milieux interpénétrés.

I.5.2.1. Structure hétérojonction plane (structure bicouche)

Comme mentionné précédemment, le premier dispositif OPV qui a présenté des résultats relativement remarquables pour son époque a été réalisé par Tang en 1986 [77]. Ce type de structure se compose de deux matériaux de nature différente en contact entre deux électrodes : l'un agissant en tant que donneur d'électrons et l'autre en tant qu'accepteur, recevant les électrons après la séparation des excitons à l'interface entre les deux matériaux organiques. Le diagramme de bande d'énergie d'une structure bicouche de type ITO/donneur/accepteur/Al est représenté dans la figure I.22.b (ITO est l'anode, Al est la cathode).

Les électrodes sont sélectionnées de manière à obtenir des contacts ohmiques avec les films organiques. Pour cela, l'ITO est utilisée comme anode en raison de ses propriétés de transmission et de transparence, tandis que la cathode est composée d'un métal réfléchissant la lumière, tel que l'aluminium ou l'argent [78].

La structure d'une cellule photovoltaïque bicouche offre une zone active plus importante à l'interface Donneur/Accepteur par rapport à la structure Schottky, ce qui présente l'avantage d'améliorer l'absorption lorsque les spectres d'absorption du donneur et de l'accepteur se complètent [79].

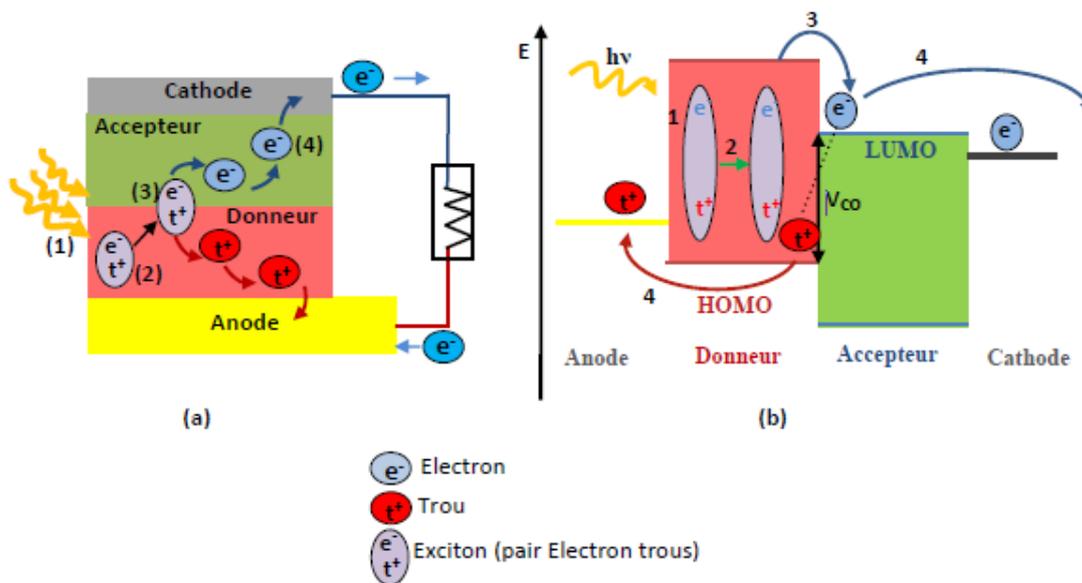


Figure.I.22 : (a) Structure d'une cellule photovoltaïque bicouche (b) et son diagramme de bande d'énergie avec les différentes étapes de conversion. (1) absorption d'un photon suivi de la formation d'un exciton, (2) diffusion de l'exciton, (3) Collection des charges par les électrodes [80]

Le champ électrique créé à cette interface est dû à la différence entre le potentiel d'ionisation du donneur et l'affinité électronique de l'accepteur. Il favorise la dissociation des excitons qui atteignent cet endroit. Ainsi, les charges libres se déplacent séparément vers leurs électrodes respectives : les électrons passent par l'accepteur vers la cathode et les trous, par le donneur, se dirigent vers l'anode. Dans nos travaux, nous nous sommes particulièrement intéressés aux cellules photovoltaïques basées sur cette structure.

Cependant, ces cellules souffrent d'une faible absorption lorsque les couches ont une épaisseur de l'ordre de la longueur de diffusion de l'exciton. Lorsque ces couches sont plus épaisses, elles absorbent mieux, mais la conversion photovoltaïque ne se produit que dans l'interface entre les deux matériaux. Cela peut entraîner de nombreuses recombinaisons indésirables pour résoudre ce problème, de nouvelles structures ont été proposées.

I.5.2.2. Structure Hétérojonction à réseau interpénétré

En 1992, Heeger et Sariciftci ont introduit la structure d'hétérojonction à réseau interpénétré, également connue sous le nom d'hétérojonction volumique [81]. Cette structure consiste en une couche composite de donneur (D) et d'accepteur (A) déposée entre deux électrodes, l'une étant l'anode (ITO) et l'autre la cathode (aluminium).

CHAPITRE I : Cellules photovoltaïques : Généralités

L'idée de l'hétérojonction en volume est de mélanger les deux matériaux donneur et accepteur pour former un réseau interpénétré, comme illustré dans la figure I.23. L'objectif est que chaque interface D-A, à l'intérieur de la couche active, soit à une distance inférieure à la longueur de diffusion des excitons. De plus, le donneur et l'accepteur doivent former un réseau continu afin de permettre aux charges séparées de trouver un chemin de percolation vers les électrodes. Le concept de séparation des paires électron-trou à l'interface D-A est similaire à celui des hétérojonctions planes, mais la zone active où la séparation se produit est considérablement augmentée, ce qui rend cette hétérojonction plus efficace en termes de dissociation des excitons, de génération de charges libres et donc de rendement des cellules [55], [82].

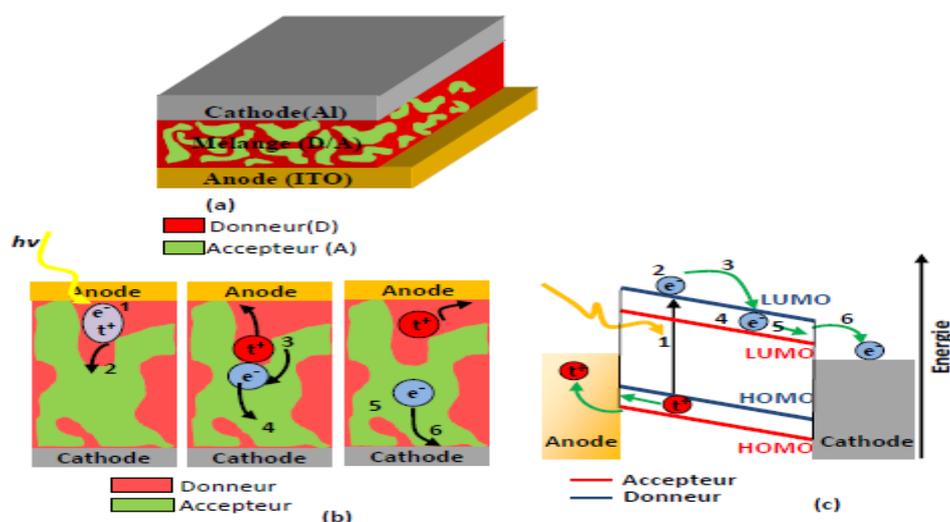


Figure. I.23 : (a) Structure d'une cellule solaire à hétérojonction volumique (BHJ) (b) mécanismes de photogénération de charge dans une interface D/A dans une cellule à hétérojonction en volume, (c) diagramme de bandes d'énergie de la structure [80]

D'importants efforts ont été déployés pour contrôler, modifier ou améliorer la structure de cette couche. Plusieurs approches ont été explorées, parmi lesquelles figurent, de manière non exhaustive, l'utilisation de solvants spécifiques [83], [84] ou de mélanges de solvants [85] ayant des températures d'ébullition différentes pour guider le processus de séchage, des traitements thermiques ou sous vapeur de solvant, l'incorporation d'additifs tels que le diiodoctane [86], ainsi que des modifications directes de la structure chimique du polymère donneur [87].

I.6. Structure Tandem

Des possibilités d'amélioration existent en superposant plusieurs cellules les unes sur les autres. L'objectif est de maximiser l'absorption du spectre solaire tout en minimisant les pertes par thermalisation. Sur le plan électrique, le courant total de la cellule en tandem sera déterminé par la sous-cellule ayant la courante photo le plus faible. Pour réaliser la mise en série de deux sous-cellules, une zone interfaciale de recombinaison électrons-trous est nécessaire pour assurer la continuité du circuit électrique. Une approche simple consiste à déposer une fine couche métallique à l'interface des deux sous-cellules, comme illustré dans la figure I.24, où des nano-fils d'argent (AgNWs) sont utilisés. Dans cette structure tandem à deux jonctions, les matériaux donneurs sont P3HT et PTB7, tandis que les matériaux accepteurs sont ICBA et PCBM. Il est important que la bande interdite du polymère de la cellule soit suffisamment faible pour capturer la lumière traversant la cellule précédente. Cela est illustré par l'exemple de la figure I.24, où E_g (P3HT) est d'environ 1,9 eV et E_g (PTB7) est d'environ 1,63 eV. Le courant global de la cellule tandem sera limité par la sous-cellule ayant le courant le plus bas, qui est la sous-cellule P3HT:ICBA avec un courant de 11,4 mA/cm². Le tableau I.1 présente une comparaison des performances des cellules à une seule jonction et des cellules tandem à deux jonctions [75].

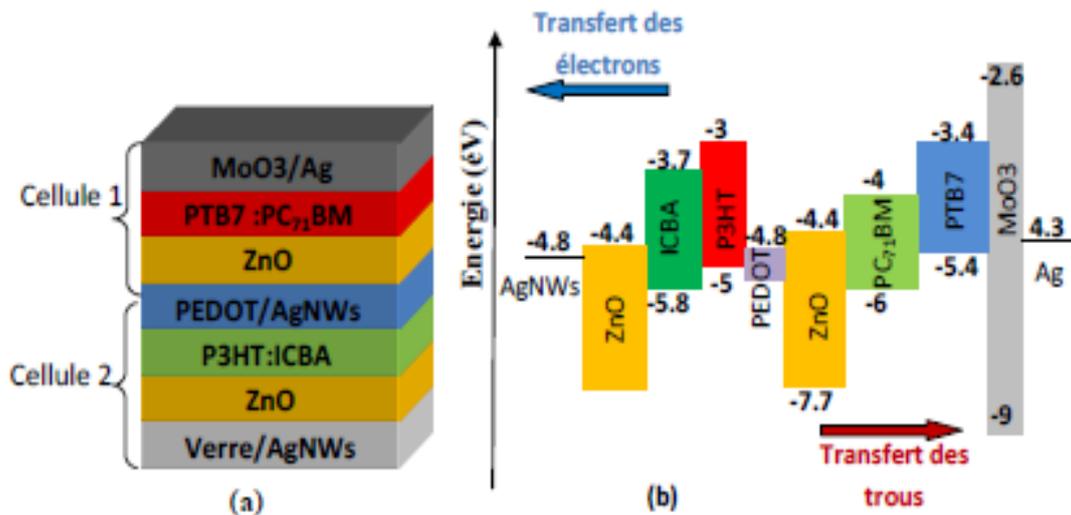


Figure. I.24. Architecture d'une cellule photovoltaïque Tandem : (a) structure, (b) diagramme de bande d'énergie [88].

I.7. Oxydes transparents conducteurs (OTC) utilisées dans les cellules solaires pérovskite

Selon la théorie des bandes d'énergie, il existe trois états électriques possibles : conducteur, isolant et semi-conducteur (figure I.25). Dans un matériau conducteur, la bande de conduction (BC) et la bande de valence (BV) se chevauchent, permettant ainsi une libre circulation des électrons. En revanche, un matériau semi-conducteur possède une bande interdite appelée gap (notée EOPT), qui sépare la bande de valence et la bande de conduction. Les électrons ne peuvent pas occuper les niveaux d'énergie situés dans cette bande interdite. Ils doivent acquérir de l'énergie pour franchir le gap et passer dans la bande de conduction. Si le gap est supérieur à 4 eV, on parle d'isolant, car même à température ambiante, la bande de conduction est vide.

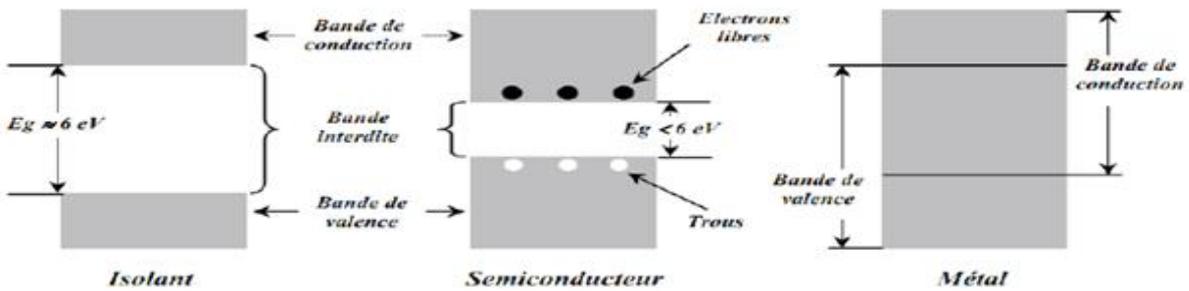


Figure I.25 : Structure en bandes d'énergie des matériaux; Isolants, Semi-conducteurs et Métaux [53]

L'oxyde transparent conducteur (TCO : Transparent Conductive Oxide) est un type de matériau couramment utilisé dans les cellules solaires comme couche de contact frontale. La couche de contact frontale est la couche de la cellule solaire qui fait face au soleil et permet à la lumière du soleil d'entrer dans la cellule. Il sert également d'électrode qui recueille le courant électrique généré par la cellule solaire. Les premières mentions de matériau à la fois transparent et conducteur datent de 1907 avec les travaux de K. Bädeker [89].

Les (OTC) sont une classe de matériaux qui allient une transparence optique élevée à une conductivité électrique. Cette conductivité élevée est due à la présence d'électrons libres dans le matériau, qui peuvent se déplacer facilement en réponse à un champ électrique. La haute transparence est due à leur structure cristalline, qui permet à la lumière de passer à travers avec une absorption ou une dispersion minimale. Ces matériaux sont généralement

CHAPITRE I : Cellules photovoltaïques : Généralités

utilisés dans les applications où une électrode transparente est nécessaire, comme dans les écrans tactiles, les écrans plats, les cellules solaires et les fenêtres intelligentes.

Les OTC sont généralement fabriqués à partir d'oxydes métalliques, comme l'oxyde d'indium et d'étain (ITO) (1954) [90], [91], qui est le plus utilisé et qui sont rares et coûteux. Les chercheurs explorent d'autres matériaux et méthodes de production de OTC courants comprennent l'oxyde d'étain (SnO_2) (1931) [92], l'oxyde de zinc (ZnO) (1953) [93], l'oxyde de zinc dopé à l'aluminium (AZO) [94], et l'oxyde d'étain dopé au fluor (FTO) [95], pour relever ces défis et améliorer le rendement et la rentabilité des OTC.

La couche d'OTC joue un rôle essentiel dans la performance de la cellule solaire, car elle doit être à la fois très transparente et très conductrice. La couche d'OTC doit également être durable et capable de résister aux conditions environnementales auxquelles la cellule solaire sera exposée, telles que la chaleur, l'humidité et le rayonnement UV.

I.7.2. Critères du choix des OTCs

Lors du choix des oxydes transparents conducteurs (OTC), plusieurs critères sont généralement pris en compte. Ci-dessous les principaux critères :

- ❖ *Transparence optique* : Les OTC doivent être transparents dans la gamme de longueurs d'onde souhaitée, généralement dans le spectre visible. Une bonne transparence permet à la lumière de passer à travers l'oxyde sans être significativement absorbée ou diffusée.
- ❖ *Conductivité électrique* : Les OTC doivent avoir une conductivité électrique élevée pour permettre le passage du courant électrique. La conductivité est souvent mesurée par la résistivité, et un faible niveau de résistivité est souhaitable pour une bonne conductivité électrique.
- ❖ *Transmittance élevée dans l'infrarouge proche* : Les OTC sont souvent utilisés dans des applications où la transparence dans l'infrarouge proche est importante, comme les cellules solaires. Par conséquent, il est préférable que les OTC aient également une transmittance élevée dans cette région spectrale.
- ❖ *Stabilité chimique* : Les OTC doivent être chimiquement stables pour résister à l'oxydation, à la corrosion et à d'autres réactions chimiques indésirables. Cela garantit une durée de vie plus longue et une performance constante des OTC dans des conditions environnementales variées.

CHAPITRE I : Cellules photovoltaïques : Généralités

- ❖ *Facilité de dépôt et de fabrication* : Les méthodes de dépôt des OTC peuvent varier, y compris des techniques telles que le dépôt en phase vapeur chimique (CVD) et la pulvérisation cathodique. Il est préférable que les OTC choisis puissent être déposés facilement et de manière cohérente sur différents substrats.
- ❖ *Coût* : Le coût des matériaux utilisés pour les OTC est un facteur important à considérer, en particulier pour les applications à grande échelle. Des matériaux abordables et disponibles en quantités suffisantes sont préférés.
- ❖ *Doping* : Les propriétés des OTC peuvent être améliorées en dopant les oxydes avec d'autres éléments. Le choix du dopant et la concentration de dopage peuvent affecter la conductivité électrique et d'autres propriétés des OTC.

Il convient de noter que les critères de choix des OTC peuvent varier en fonction de l'application spécifique dans laquelle ils seront utilisés. Par exemple, les exigences pour une application de cellule solaire peuvent différer de celles pour un écran tactile ou un dispositif d'affichage.

I.7.3. Applications et enjeux économique des OTC

Les oxydes transparents conducteurs (OTC) ont une gamme d'applications diverses et présentent des enjeux économiques importants. Voici quelques exemples d'applications et d'enjeux économiques liés aux OTC :

- *Écrans plats* : Les OTC sont utilisés comme électrodes transparentes dans la fabrication d'écrans plats, tels que les téléviseurs, les Smartphones et les tablettes. Ces dispositifs électroniques grand public représentent un marché mondial très lucratif, et les OTC jouent un rôle essentiel en permettant la transmission de signaux électriques tout en maintenant la transparence de l'écran.
- *Panneaux photovoltaïques* : Les OTC sont utilisés dans les cellules solaires pour collecter et transporter les charges électriques générées par la lumière du soleil. Les panneaux photovoltaïques connaissent une demande croissante en raison de la transition vers les énergies renouvelables. Les OTC efficaces et économiquement viables sont essentiels pour augmenter l'efficacité des panneaux solaires et réduire les coûts de production.
- *Capteurs à gaz* : Les OTC sont utilisés dans la fabrication de capteurs de gaz, tels que les détecteurs de monoxyde de carbone, d'oxygène ou d'autres gaz toxiques. Ces capteurs sont

CHAPITRE I : Cellules photovoltaïques : Généralités

utilisés dans les applications industrielles, médicales et de sécurité, et leur précision et leur sensibilité dépendent de la qualité des OTC utilisés.

- *Automobile* : Les OTC sont utilisés dans les dégivreurs de vitres des automobiles pour éliminer rapidement la glace et la buée. Cela améliore la visibilité et la sécurité routière. Les fabricants d'automobiles recherchent des OTC efficaces et abordables pour répondre à la demande des consommateurs.
- *Électronique flexible* : Avec l'émergence de l'électronique flexible, les OTC sont utilisés comme électrodes transparentes dans les écrans tactiles, les panneaux d'affichage et d'autres dispositifs électroniques flexibles. Cette technologie ouvre de nouvelles opportunités dans les domaines des wearables, des écrans pliables et des dispositifs électroniques portables.

En termes d'enjeux économiques, les OTC offrent des possibilités de croissance significatives pour les fabricants et les entreprises impliquées dans leur production, leur développement et leur commercialisation. Les pays qui peuvent fournir des OTC de haute qualité à des prix compétitifs peuvent bénéficier d'une part importante du marché mondial et stimuler leur économie grâce à la demande croissante des industries utilisatrices. De plus, la recherche et le développement de nouveaux OTC avec des propriétés améliorées ou des coûts réduits peuvent créer des opportunités d'innovation et de compétitivité pour les entreprises du secteur.

Le Tableau I.1 Présente les propriétés électriques des principaux matériaux TCO de type n préparés par différentes techniques de dépôt [96], [97].

TCO	Méthode de dépôt	ρ ($\Omega \cdot \text{cm}$)	μ ($\text{cm}^2/\text{V.S}$)	n (cm^{-3})	T_{moy} (%)	E_g (eV)	φ_{rc} ($10^{-3} \cdot \Omega^{-1}$)
SnO ₂	Spray	4.3×10^{-3}	-	-	97	4.11	1.45
SnO ₂	Sputtering	6.1×10^{-3}	7.7	1.3×10^{20}	95	4.13	56.4
SnO ₂ : F	Spray	5×10^{-4}	28	4.6×10^{20}	>80	4.41	-
SnO ₂ : F	CVD	1.9×10^{-3}	19	3.5×10^{20}	80	-	1.09
SnO ₂ : F	Spray CVD	4×10^{-4}	-	-	85	4.05	24.6
Cd ₂ SnO ₄	Sputtering	5×10^{-4}	40	5×10^{20}	>80	-	-
Cd ₂ SnO ₄	Spray	2.4×10^{-4}	45	1×10^{20}	93	3.3	-
SnO ₂ : Sb	Spray	1×10^{-3}	10	7×10^{20}	85	3.75	19.6
SnO ₂ : Sb	Sputtering	8.6×10^{-3}	-	-	86.5	-	0.41

CHAPITRE I : Cellules photovoltaïques : Généralités

In ₂ O ₃	Thermal ev	2x10 ⁻⁴	70	4x10 ²⁰	>90	3.56	-
In ₂ O ₃	Spray	9.7x10 ⁻³	-	-	87.5	-	0.75
In ₂ O ₃	PLD	2x10 ⁻⁴	37	9x10 ²⁰	86	-	-
In ₂ O ₃ : F	Sputtering	6.7x10 ⁻⁴	16	6x10 ²⁰	>80	-	3.5
In ₂ O ₃ : Mo	Sputtering	5.9x10 ⁻⁴	20.2	5.2x10 ²⁰	90	4.3	7.7
ITO	e-beam ev	2.4x10 ⁻⁴	30	8x10 ²⁰	90	3.85	-
ITO	Sputtering	2.4x10 ⁻⁴	12	1x10 ²⁰	95	4	70.4
ITO	Spray CVD	1.5x10 ⁻⁴	-	-	90	3.9	116
ITO	Sol-gel	5x10 ⁻³	12	1.9x10 ²⁰	-	-	-
ITO	PLD	8.5x10 ⁻⁵	53.5	1.4x10 ²¹	85	-	72.9
ZnO	Sputtering	2x10 ⁻³	16	1.2x10 ²⁰	>80	-	4
ZnO	ALD	4x10 ⁻³	33	4.3x10 ²⁰	-	-	-
ZnO : In	Sputtering	2x10 ⁻²	1.9	7x10 ¹⁹	>80	-	3.29
ZnO : Ga	Sputtering	3x10 ⁻²	10	10x10 ²⁰	>85	3.59	-
ZnO : Ga	Spray	2x10 ⁻³	-	-	>82	3.4	6.87
ZnO : Al	Sputtering	1x10 ⁻²	1.47	4.7x10 ²⁰	90	3.52	-
ZnO : Al	CVD	3.3x10 ⁻⁴	35	8x10 ²⁰	85	-	49.2

Tableau I.1 : Propriétés électriques des principaux matériaux TCO de type n préparés par différentes techniques de dépôt

I.8. Conclusion

Actuellement, la technologie photovoltaïque est considérée comme une composante essentielle de la solution au défi énergétique croissant et comme un élément fondamental de la future production d'énergie mondiale. Dans ce chapitre, nous avons donné un aperçu concis de l'état de l'art en matière de cellules photovoltaïques. Les différentes technologies développées à ce jour ont été classées en trois générations, avec une discussion sur les caractéristiques, les avantages et les limites de chaque génération. Les technologies des oxydes transparents conducteurs ont fait une entrée remarquable dans l'industrie photovoltaïque pour la fabrication des cellules solaires. Les cellules solaires à couche mince représentent l'une des options les plus prometteuses pour la réduction des coûts des systèmes photovoltaïques.

Références Bibliographiques

- [1] Y.-M. Li, S. M. Sze, et K. K. Ng, *Physics of Semiconductor Devices, Fourth Edition*. John Wiley & Sons, Inc., 2018.
- [2] B. Equer, « Énergie solaire photovoltaïque », 1991, Consulté le: 18 avril 2024. [En ligne]. Disponible sur: <https://policycommons.net/artifacts/10612045/energie-solaire-photovoltaïque/11519140/>
- [3] W. Douba, *Élaboration et caractérisation de cellules photovoltaïques à base de silicium multicristallin Si-mc*. 2022. doi: 10.13140/RG.2.2.18179.99363.
- [4] H. Chenoufi, « Optimisation du procede technologique de realisation d'une cellule solaire par la technique de diffusion », Batna, Université El Hadj Lakhder. Faculté des Sciences de l'Ingenieur, 2005. Consulté le: 18 avril 2024. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.ccdz.cerist.dz/admin/notice.php?id=121187>
- [5] B. Laponche, « La fin de l'électronucléaire – Récit anticipatif », *Annales des Mines - Responsabilité et environnement*, vol. 97, n° 1, p. 102-106, 2020, doi: 10.3917/re1.097.0102.
- [6] H. CHABANE, « ETUDE D'UNE CELLULE SOLAIRE A BASE DE STRUCTURE PIN », magister, Université de Batna 2, 2015. Consulté le: 18 avril 2024. [En ligne]. Disponible sur: <http://eprints.univ-batna2.dz/1128/>
- [7] « Best Research-Cell Efficiency Chart ». Consulté le: 10 février 2024. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>
- [8] M. N. H. Mia *et al.*, « Influence of Mg content on tailoring optical bandgap of Mg-doped ZnO thin film prepared by sol-gel method », *Results in Physics*, vol. 7, p. 2683-2691, janv. 2017, doi: 10.1016/j.rinp.2017.07.047.
- [9] R. Khaled Khoudja et F. Z. Kheir, « Etude et réalisation de l'effet de l'ombrage sur les panneaux photovoltaïques », Thesis, Université Ibn Khaldoun, 2023. Consulté le: 18 avril 2024. [En ligne]. Disponible sur: <http://dspace.univ-tiaret.dz:80/handle/123456789/13615>
- [10] M. Legallais, « Conception, étude et modélisation d'une nouvelle génération de transistors à nanofils de silicium pour applications biocapteurs », phdthesis, Université Grenoble Alpes, 2017. Consulté le: 18 avril 2024. [En ligne]. Disponible sur: <https://theses.hal.science/tel-01745520>
- [11] Nicolas, « Les tendances de l'industrie PV en 2022 - Eco Green Energy ». Consulté le: 17 avril 2024. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.eco-greenenergy.com/fr/tendances-industrie-pv-2022/>, <https://www.eco-greenenergy.com/fr/tendances-industrie-pv-2022/>
- [12] N. Nehaoua, R. Belkada, R. Z. Tala-Ighil, L. Thomas, R. Chemam, et D. E. Mekki, « Adsorption and dissociation of H₂S on the anatase TiO₂ (100) surface: DFT + U study », *Mater. Res. Express*, vol. 6, n° 2, p. 025510, nov. 2018, doi: 10.1088/2053-1591/aaedc5.

- [13] J. Degoulange, « Purification et caractérisations physico-chimiques et électriques de silicium d'origine métallurgique destiné à la conversion photovoltaïque », phdthesis, Institut National Polytechnique de Grenoble - INPG, 2008. Consulté le: 18 avril 2024. [En ligne]. Disponible sur: <https://theses.hal.science/tel-00396396>
- [14] J. Zhao, A. Wang, et M. A. Green, « 24.5% Efficiency silicon PERT cells on MCZ substrates and 24.7% efficiency PERL cells on FZ substrates », *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 7, n° 6, p. 471-474, 1999, doi: 10.1002/(SICI)1099-159X(199911/12)7:6<471::AID-PIP298>3.0.CO;2-7.
- [15] D. Mida, « Contribution à la Modélisation d'un Système de Production d'Energie Electrique Hybride « Eolien – Photovoltaïque » », doctoral, Université Mohamed Khider - Biskra, 2019. Consulté le: 18 avril 2024. [En ligne]. Disponible sur: <http://thesis.univ-biskra.dz/4352/>
- [16] W. Benmoussa, S. Amara, et A. Zerga, « Etude comparative des modèles de la caractéristique courant-tension d'une cellule solaire au silicium monocristallin », p. 301-306, janv. 2007.
- [17] S. Petibon, « Nouvelles architectures distribuées de gestion et conversion de l'énergie pour les applications photovoltaïques », phdthesis, Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2009. Consulté le: 20 avril 2024. [En ligne]. Disponible sur: <https://theses.hal.science/tel-00377788>
- [18] T. Mambrini, « Caractérisation de panneaux solaires photovoltaïques en conditions réelles d'implantation et en fonction des différentes technologies », These de doctorat, Paris 11, 2014. Consulté le: 20 avril 2024. [En ligne]. Disponible sur: <https://theses.fr/2014PA112380>
- [19] A. Goetzberger et C. Hebling, « Photovoltaic materials, past, present, future », *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 62, n° 1, p. 1-19, avr. 2000, doi: 10.1016/S0927-0248(99)00131-2.
- [20] M. Ahmadi, Y.-C. Hsiao, T. Wu, Q. Liu, W. Qin, et B. Hu, « Effect of Photogenerated Dipoles in the Hole Transport Layer on Photovoltaic Performance of Organic-Inorganic Perovskite Solar Cells », *Advanced Energy Materials*, vol. 7, n° 4, p. 1601575, 2017, doi: 10.1002/aenm.201601575.
- [21] X. Deng et E. Schiff, « Amorphous Silicon Based Solar Cells », *Physics - All Scholarship*, janv. 2003, [En ligne]. Disponible sur: <https://surface.syr.edu/phy/47>
- [22] N. Amin, K. Sopian, et M. Konagai, « Numerical modeling of CdS/CdTe and CdS/CdTe/ZnTe solar cells as a function of CdTe thickness », *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 91, n° 13, p. 1202-1208, août 2007, doi: 10.1016/j.solmat.2007.04.006.
- [23] H. U. Sverdrup, O. van Allen, et H. V. Haraldsson, « Modeling Indium Extraction, Supply, Price, Use and Recycling 1930–2200 Using the WORLD7 Model: Implication for the

Imaginaires of Sustainable Europe 2050 », *Nat Resour Res*, vol. 33, n° 2, p. 539-570, avr. 2024, doi: 10.1007/s11053-023-10296-z.

[24] M. Jørgensen, K. Norrman, S. A. Gevorgyan, T. Tromholt, B. Andreasen, et F. C. Krebs, « Stability of Polymer Solar Cells », *Advanced Materials*, vol. 24, n° 5, p. 580-612, 2012, doi: 10.1002/adma.201104187.

[25] Y. Ooyama et Y. Harima, « Photophysical and Electrochemical Properties, and Molecular Structures of Organic Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells », *ChemPhysChem*, vol. 13, n° 18, p. 4032-4080, 2012, doi: 10.1002/cphc.201200218.

[26] P. R. Muniyappa, S. C. Brammer, et H. Nouredini, « Improved conversion of plant oils and animal fats into biodiesel and co-product », *Bioresource Technology*, vol. 56, n° 1, p. 19-24, avr. 1996, doi: 10.1016/0960-8524(95)00178-6.

[27] W. Tress, « Organic Solar Cells », in *Organic Solar Cells: Theory, Experiment, and Device Simulation*, W. Tress, Éd., Cham: Springer International Publishing, 2014, p. 67-214. doi: 10.1007/978-3-319-10097-5_3.

[28] M. Oukachmih, « Les cellules photovoltaïques à base de matériaux organiques discotiques », These de doctorat, Toulouse 3, 2003. Consulté le: 21 avril 2024. [En ligne]. Disponible sur: <https://theses.fr/2003TOU30092>

[29] B. O'Regan et M. Grätzel, « A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films », *Nature*, vol. 353, n° 6346, p. 737-740, oct. 1991, doi: 10.1038/353737a0.

[30] H. Gerischer, M. E. Michel-Beyerle, F. Reberstrost, et H. Tributsch, « Sensitization of charge injection into semiconductors with large band gap », *Electrochimica Acta*, vol. 13, n° 6, p. 1509-1515, juin 1968, doi: 10.1016/0013-4686(68)80076-3.

[31] H. Tributsch et M. Calvin, « Electrochemistry of Excited Molecules: Photo-Electrochemical Reactions of Chlorophylls* », *Photochemistry and Photobiology*, vol. 14, n° 2, p. 95-112, 1971, doi: 10.1111/j.1751-1097.1971.tb06156.x.

[32] H. Tributsch, « Reaction of Excited Chlorophyll Molecules at Electrodes and in Photosynthesis* », *Photochemistry and Photobiology*, vol. 16, n° 4, p. 261-269, 1972, doi: 10.1111/j.1751-1097.1972.tb06297.x.

[33] M. Matsumura, S. Matsudaira, H. Tsubomura, M. Takata, et H. Yanagida, « Dye Sensitization and Surface Structures of Semiconductor Electrodes », ACS Publications. Consulté le: 21 avril 2024. [En ligne]. Disponible sur: <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/i360075a025>

[34] K. Moazzami, T. E. Murphy, J. D. Phillips, M. C.-K. Cheung, et A. N. Cartwright, « Sub-bandgap photoconductivity in ZnO epilayers and extraction of trap density spectra », *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 21, n° 6, p. 717, avr. 2006, doi: 10.1088/0268-1242/21/6/001.

- [35] J. Wu *et al.*, « A novel thermosetting gel electrolyte for stable quasi-solid-state dye-sensitized solar cells », *ADVANCED MATERIALS*, vol. 19, n° 22, p. 4006-4011, nov. 2007, doi: 10.1002/adma.200602886.
- [36] P. Wang, S. M. Zakeeruddin, P. Comte, I. Exnar, et M. Grätzel, « Gelation of Ionic Liquid-Based Electrolytes with Silica Nanoparticles for Quasi-Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 125, n° 5, p. 1166-1167, févr. 2003, doi: 10.1021/ja029294+.
- [37] J. Wu *et al.*, « An All-Solid-State Dye-Sensitized Solar Cell-Based Poly(N-alkyl-4-vinyl-pyridine iodide) Electrolyte with Efficiency of 5.64% », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 130, n° 35, p. 11568-11569, sept. 2008, doi: 10.1021/ja802158q.
- [38] M. Green, E. Dunlop, J. Hohl-Ebinger, M. Yoshita, N. Kopidakis, et X. Hao, « Solar cell efficiency tables (version 57) », *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 29, n° 1, p. 3-15, 2021, doi: 10.1002/pip.3371.
- [39] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, et T. Miyasaka, « Novel Photoelectrochemical Cell with Mesoscopic Electrodes Sensitized by Lead-halide Compounds (11) », *Meet. Abstr.*, vol. MA2008-02, n° 1, p. 27, août 2008, doi: 10.1149/MA2008-02/1/27.
- [40] M. M. Lee, J. Teuscher, T. Miyasaka, T. N. Murakami, et H. J. Snaith, « Efficient hybrid solar cells based on meso-superstructured organometal halide perovskites », *science*, vol. 338, n° 6107, p. 643-647, 2012.
- [41] J. S. Manser, J. A. Christians, et P. V. Kamat, « Intriguing Optoelectronic Properties of Metal Halide Perovskites », *Chem. Rev.*, vol. 116, n° 21, p. 12956-13008, nov. 2016, doi: 10.1021/acs.chemrev.6b00136.
- [42] H. Zhou *et al.*, « Interface engineering of highly efficient perovskite solar cells », *Science*, vol. 345, n° 6196, p. 542-546, août 2014, doi: 10.1126/science.1254050.
- [43] J. Burschka *et al.*, « Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells », *Nature*, vol. 499, n° 7458, p. 316-319, juill. 2013, doi: 10.1038/nature12340.
- [44] W. Nie *et al.*, « High-efficiency solution-processed perovskite solar cells with millimeter-scale grains », *Science*, vol. 347, n° 6221, p. 522-525, janv. 2015, doi: 10.1126/science.aaa0472.
- [45] P.-W. Liang *et al.*, « Additive Enhanced Crystallization of Solution-Processed Perovskite for Highly Efficient Planar-Heterojunction Solar Cells », *Advanced Materials*, vol. 26, n° 22, p. 3748-3754, 2014, doi: 10.1002/adma.201400231.
- [46] H.-B. Kim *et al.*, « Mixed solvents for the optimization of morphology in solution-processed, inverted-type perovskite/fullerene hybrid solar cells », *Nanoscale*, vol. 6, n° 12, p. 6679-6683, mai 2014, doi: 10.1039/C4NR00130C.

- [47] Y. Wu *et al.*, « Retarding the crystallization of PbI₂ for highly reproducible planar-structured perovskite solar cells via sequential deposition », *Energy Environ. Sci.*, vol. 7, n° 9, p. 2934-2938, août 2014, doi: 10.1039/C4EE01624F.
- [48] J. Werner *et al.*, « Efficient Near-Infrared-Transparent Perovskite Solar Cells Enabling Direct Comparison of 4-Terminal and Monolithic Perovskite/Silicon Tandem Cells », *ACS Energy Lett.*, vol. 1, n° 2, p. 474-480, août 2016, doi: 10.1021/acsenergylett.6b00254.
- [49] D. P. McMeekin *et al.*, « A mixed-cation lead mixed-halide perovskite absorber for tandem solar cells », *Science*, vol. 351, n° 6269, p. 151-155, janv. 2016, doi: 10.1126/science.aad5845.
- [50] N. Armani *et al.*, « Low Growth Temperature MOCVD InGaP for Multi-junction Solar Cells », *Energy Procedia*, vol. 84, p. 34-40, déc. 2015, doi: 10.1016/j.egypro.2015.12.292.
- [51] M. J. O'Neill, R. R. Walters, J. L. Perry, A. J. McDanal, M. C. Jackson, et W. J. Hesse, « Fabrication, installation and initial operation of the 2000 sq. m. linear Fresnel lens photovoltaic concentrator system at 3M/Austin (Texas) », in *IEEE Conference on Photovoltaic Specialists*, mai 1990, p. 1147-1152 vol.2. doi: 10.1109/PVSC.1990.111795.
- [52] M. Makha, « Utilisation de diverses électrodes conductrices et transparentes comme anode des cellules photovoltaïques organiques, optimisation de l'interface à l'aide des couches tampons », phdthesis, Université d'Angers, 2014. Consulté le: 21 avril 2024. [En ligne]. Disponible sur: <https://theses.hal.science/tel-01511059>
- [53] F.-Z. Souici, A. Ouahab, et A. Benmi, « Modélisation d'une cellule solaire en couche mince à base de Cuivre Indium Sélénium(CuInSe₂) », Thesis, 2013. Consulté le: 21 avril 2024. [En ligne]. Disponible sur: <http://dspace.univ-ouargla.dz/jspui/handle/123456789/657>
- [54] J. Liu, Y. Shi, et Y. Yang, « Solvation-Induced Morphology Effects on the Performance of Polymer-Based Photovoltaic Devices », *Advanced Functional Materials*, vol. 11, n° 6, p. 420-424, 2001, doi: 10.1002/1616-3028(200112)11:6<420::AID-ADFM420>3.0.CO;2-K.
- [55] H. Hoppe et N. S. Sariciftci, « Organic solar cells: An overview », *Journal of Materials Research*, vol. 19, n° 7, p. 1924-1945, juill. 2004, doi: 10.1557/JMR.2004.0252.
- [56] B. P. Rand, D. P. Burk, et S. R. Forrest, « Offset energies at organic semiconductor heterojunctions and their influence on the open-circuit voltage of thin-film solar cells », *Phys. Rev. B*, vol. 75, n° 11, p. 115327, mars 2007, doi: 10.1103/PhysRevB.75.115327.
- [57] L. J. A. Koster, V. D. Mihailetschi, R. Ramaker, et P. W. M. Blom, « Light intensity dependence of open-circuit voltage of polymer:fullerene solar cells », *Applied Physics Letters*, vol. 86, n° 12, p. 123509, mars 2005, doi: 10.1063/1.1889240.

- [58] M. Riede, T. Mueller, W. Tress, R. Schueppel, et K. Leo, « Small-molecule solar cells—status and perspectives », *Nanotechnology*, vol. 19, n° 42, p. 424001, sept. 2008, doi: 10.1088/0957-4484/19/42/424001.
- [59] M. Gruber *et al.*, « Thermodynamic Efficiency Limit of Molecular Donor-Acceptor Solar Cells and its Application to Diindenoperylene/C60-Based Planar Heterojunction Devices », *Advanced Energy Materials*, vol. 2, n° 9, p. 1100-1108, 2012, doi: 10.1002/aenm.201200077.
- [60] L. Yan et Y. Gao, « Interfaces in organic semiconductor devices », *Thin Solid Films*, vol. 417, n° 1, p. 101-106, sept. 2002, doi: 10.1016/S0040-6090(02)00586-2.
- [61] C. J. Brabec, S. E. Shaheen, C. Winder, N. S. Sariciftci, et P. Denk, « Effect of LiF/metal electrodes on the performance of plastic solar cells », *Applied Physics Letters*, vol. 80, n° 7, p. 1288-1290, févr. 2002, doi: 10.1063/1.1446988.
- [62] P. Destruel et I. Seguy, « Les cellules photovoltaïques organiques », *Reflète phys.*, n° 6, Art. n° 6, oct. 2007, doi: 10.1051/refdp/2007064.
- [63] T. M. Brown, J. S. Kim, R. H. Friend, F. Cacialli, R. Daik, et W. J. Feast, « Built-in field electroabsorption spectroscopy of polymer light-emitting diodes incorporating a doped poly(3,4-ethylene dioxythiophene) hole injection layer », *Applied Physics Letters*, vol. 75, n° 12, p. 1679-1681, sept. 1999, doi: 10.1063/1.124789.
- [64] F. Yang, M. Shtein, et S. R. Forrest, « Morphology control and material mixing by high-temperature organic vapor-phase deposition and its application to thin-film solar cells », *Journal of Applied Physics*, vol. 98, n° 1, p. 014906, juill. 2005, doi: 10.1063/1.1941480.
- [65] V. Djara et J. C. Bernède, « Effect of the interface morphology on the fill factor of plastic solar cells », *Thin Solid Films*, vol. 493, n° 1, p. 273-277, déc. 2005, doi: 10.1016/j.tsf.2005.06.098.
- [66] R. Mauer, I. A. Howard, et F. Laquai, « Effect of Nongeminate Recombination on Fill Factor in Polythiophene/Methanofullerene Organic Solar Cells », *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 1, n° 24, p. 3500-3505, déc. 2010, doi: 10.1021/jz101458y.
- [67] B. Qi et J. Wang, « Fill factor in organic solar cells », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 15, n° 23, p. 8972-8982, mai 2013, doi: 10.1039/C3CP51383A.
- [68] D. Gupta, S. Mukhopadhyay, et K. S. Narayan, « Fill factor in organic solar cells », *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 94, n° 8, p. 1309-1313, août 2010, doi: 10.1016/j.solmat.2008.06.001.
- [69] W. Tress, A. Merten, M. Furno, M. Hein, K. Leo, et M. Riede, « Correlation of Absorption Profile and Fill Factor in Organic Solar Cells: The Role of Mobility Imbalance », *Advanced Energy Materials*, vol. 3, n° 5, p. 631-638, 2013, doi: 10.1002/aenm.201200835.

CHAPITRE I : Cellules photovoltaïques : Généralités

- [70] L. Wu, H. Zang, Y.-C. Hsiao, X. Zhang, et B. Hu, « Origin of the fill factor loss in bulk-heterojunction organic solar cells », *Applied Physics Letters*, vol. 104, n° 15, p. 153903, avr. 2014, doi: 10.1063/1.4871582.
- [71] F. Bezziou, « Etude par simulation numérique d'une cellule solaire à homojonction (GaAs) et à hétérojonction (Ga_{0.3}Al_{0.7}As/GaAs) par le logiciel TCAD-SILVACO », déc. 2015, Consulté le: 21 avril 2024. [En ligne]. Disponible sur: <http://archives.univ-biskra.dz:80/handle/123456789/6488>
- [72] F. Silvestri et A. Marrocchi, « Acetylene-Based Materials in Organic Photovoltaics », *International Journal of Molecular Sciences*, vol. 11, n° 4, Art. n° 4, avr. 2010, doi: 10.3390/ijms11041471.
- [73] H. Spanggaard et F. C. Krebs, « A brief history of the development of organic and polymeric photovoltaics », *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 83, n° 2, p. 125-146, juin 2004, doi: 10.1016/j.solmat.2004.02.021.
- [74] B. Ray, A. G. Baradwaj, M. R. Khan, B. W. Boudouris, et M. A. Alam, « Collection-limited theory interprets the extraordinary response of single semiconductor organic solar cells », *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 112, n° 36, p. 11193-11198, sept. 2015, doi: 10.1073/pnas.1506699112.
- [75] T. Rousseau, « Elaboration et caractérisation de cellules solaires organiques à base de nouvelles classes de matériaux actifs », phdthesis, Université d'Angers, 2011. Consulté le: 21 avril 2024. [En ligne]. Disponible sur: <https://theses.hal.science/tel-00984367>
- [76] F. Sani, S. Shafie, H. Lim, et A. Musa, « Advancement on Lead-Free Organic-Inorganic Halide Perovskite Solar Cells: A Review », *Materials*, vol. 11, n° 6, p. 1008, juin 2018, doi: 10.3390/ma11061008.
- [77] C. W. Tang, « Two-layer organic photovoltaic cell », *Applied physics letters*, vol. 48, n° 2, p. 183-185, 1986.
- [78] K.-T. Lee, J. Y. Lee, T. Xu, H. J. Park, et L. J. Guo, « Colored dual-functional photovoltaic cells », *J. Opt.*, vol. 18, n° 6, p. 064003, avr. 2016, doi: 10.1088/2040-8978/18/6/064003.
- [79] J. C. Bernède, « ORGANIC PHOTOVOLTAIC CELLS: HISTORY, PRINCIPLE AND TECHNIQUES », *Journal of the Chilean Chemical Society*, vol. 53, n° 3, p. 1549-1564, sept. 2008, doi: 10.4067/S0717-97072008000300001.
- [80] O. Ourahmoun, « Élaboration, caractérisation et modélisation des paramètres électriques d'une cellule solaire organique », PhD Thesis, Université Mouloud Mammeri, 2018. Consulté le: 21 avril 2024. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.ummtto.dz/dspace/bitstream/handle/ummtto/10126/Ourahmoun%20Ourida.pdf?sequence=1>

- [81] N. S. Sariciftci et A. J. Heeger, « Conjugated polymer-acceptor heterojunctions; diodes, photodiodes, and photovoltaic cells », US5454880A, 3 octobre 1995 Consulté le: 21 avril 2024. [En ligne]. Disponible sur: <https://patents.google.com/patent/US5454880A/en>
- [82] M. Egginger, S. Bauer, R. Schwödli, H. Neugebauer, et N. S. Sariciftci, « Current versus gate voltage hysteresis in organic field effect transistors », *Monatsh Chem*, vol. 140, n° 7, p. 735-750, juill. 2009, doi: 10.1007/s00706-009-0149-z.
- [83] M. T. Dang *et al.*, « Polymeric solar cells based on P3HT:PCBM: Role of the casting solvent », *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 95, n° 12, p. 3408-3418, déc. 2011, doi: 10.1016/j.solmat.2011.07.039.
- [84] M. T. Dang, L. Hirsch, G. Wantz, et J. D. Wuest, « Controlling the Morphology and Performance of Bulk Heterojunctions in Solar Cells. Lessons Learned from the Benchmark Poly(3-hexylthiophene):[6,6]-Phenyl-C₆₁-butyric Acid Methyl Ester System », *Chem. Rev.*, vol. 113, n° 5, p. 3734-3765, mai 2013, doi: 10.1021/cr300005u.
- [85] S.-H. Lin, S. Lan, J.-Y. Sun, et C.-F. Lin, « Influence of mixed solvent on the morphology of the P3HT:Indene-C₆₀ bisadduct (ICBA) blend film and the performance of inverted polymer solar cells », *Organic Electronics*, vol. 14, n° 1, p. 26-31, janv. 2013, doi: 10.1016/j.orgel.2012.10.015.
- [86] S. J. Lou, J. M. Szarko, T. Xu, L. Yu, T. J. Marks, et L. X. Chen, « Effects of Additives on the Morphology of Solution Phase Aggregates Formed by Active Layer Components of High-Efficiency Organic Solar Cells », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 133, n° 51, p. 20661-20663, déc. 2011, doi: 10.1021/ja2085564.
- [87] B. Lim, J. Jo, S.-I. Na, J. Kim, S.-S. Kim, et D.-Y. Kim, « A morphology controller for high-efficiency bulk-heterojunction polymer solar cells », *J. Mater. Chem.*, vol. 20, n° 48, p. 10919-10923, nov. 2010, doi: 10.1039/C0JM02296A.
- [88] M. Raïssi, S. Vedraïne, R. Garuz, T. Trigaud, et B. Ratier, « Solution processed cathode and interconnecting layer of silver nanowires in an efficient inverted tandem organic solar cells », *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 160, p. 494-502, févr. 2017, doi: 10.1016/j.solmat.2016.11.010.
- [89] H.-X. Deng, J.-W. Luo, et S.-H. Wei, « Band structure engineering and defect control of oxides for energy applications* », *Chinese Phys. B*, vol. 27, n° 11, p. 117104, nov. 2018, doi: 10.1088/1674-1056/27/11/117104.
- [90] R. G. Gordon, « Preparation and Properties of Transparent Conductors », *MRS Online Proceedings Library (OPL)*, vol. 426, p. 419, janv. 1996, doi: 10.1557/PROC-426-419.
- [91] G. Rupprecht, « Untersuchungen der elektrischen und lichtelektrischen Leitfähigkeit dünner Indiumoxydschichten », *Z. Physik*, vol. 139, n° 5, p. 504-517, oct. 1954, doi: 10.1007/BF01374559.

- [92] Exploitation et Valorisation des Ressources Naturelles en Zones Arides, 30000 Ouargla, Algeria, M. Z. Merad, L. Fellah, Faculty of Hydrocarbons and Renewable Energies and Earth and Universe Sciences, University of Kasdi Merbah, 30000 Ouargla, Algeria, A. Diha, et Department of Mechanical Engineering, University Larbi Tebessi, Tebessa 12000, Algeria, « Morphological, Structural and Optical Properties of Ba-Doped NiO Nanostructure Thin Films », *J. Nano- Electron. Phys.*, vol. 15, n° 5, p. 05013-1-05013-7, 2023, doi: 10.21272/jnep.15(5).05013.
- [93] E. Scharowsky, « Optische und elektrische Eigenschaften von ZnO-Einkristallen mit Zn-überschuß », *Z. Physik*, vol. 135, n° 3, p. 318-330, juin 1953, doi: 10.1007/BF01329276.
- [94] K. Wasa, S. Hayakawa, et T. Hada, « Electrical and Optical Properties of Sputtered n-p ZnO–Si Heterojunctions », *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 10, n° 12, p. 1732, déc. 1971, doi: 10.1143/JJAP.10.1732.
- [95] « Microstructural evolution in MOCVD-derived tantalum-doped tin dioxide thin films and subsequent property changes - ProQuest ». Consulté le: 21 avril 2024. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.proquest.com/openview/3d3bcd9d183db3010e6d5072eac1ea5/1?pq-origsite=gscholar&cbl=18750&diss=y>
- [96] T. Indira Gandhi, R. Ramesh Babu, K. Ramamurthi, et M. Arivanandhan, « Effect of Mn doping on the electrical and optical properties of SnO₂ thin films deposited by chemical spray pyrolysis technique », *Thin Solid Films*, vol. 598, p. 195-203, janv. 2016, doi: 10.1016/j.tsf.2015.12.008.
- [97] G. Kumar Dalapati *et al.*, « Tin oxide for optoelectronic, photovoltaic and energy storage devices: a review », *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 9, n° 31, p. 16621-16684, 2021, doi: 10.1039/D1TA01291F.

CHAPITRE II : Techniques de réalisation et de caractérisation des couches minces

II.1. Introduction

L'histoire des équipements et de la technologie de dépôt de matériaux en couches minces a beaucoup évolué depuis les années soixante. Cela peut s'expliquer par la croissance de la demande industrielle de matériaux en couches minces parallèlement à la variété des méthodes de dépôt. Les types de matériaux produits en couches minces ne font qu'augmenter : isolants, semi-conducteurs, carbures, polymères, supraconducteurs,..., leurs applications s'étendant sur plusieurs disciplines : microélectronique, optique, mécanique, chimie biomédicale.... En plus, le développement d'un grand nombre de techniques d'analyse des surfaces, le contrôle de plus en plus précis des paramètres intervenant lors du dépôt et une meilleure compréhension des processus de croissance des matériaux en couches minces ont favorisé le développement industriel de ces matériaux.

Nous détaillons dans le présent chapitre la définition et les applications et les étapes de préparation des couches minces et les méthodes de leur dépôt à savoir l'évaporation thermique sous vide PVD, Sol gel et spray pyrolyse SPD. Une seconde partie du chapitre sera consacré aux méthodes de caractérisations physico-chimiques : la spectroscopie UV-VIS, la Microscopie à Force Atomique AFM, la Microscopie Electronique à Balayage MEB, ...), Utilisées pour la caractérisation et l'optimisation des propriétés des couches minces élaborées.

II.2. Définition d'une couche mince

Une couche mince d'un matériau donné est la matière déposée sur un support que l'on appelle substrat, dont l'une des dimensions qu'on appelle l'épaisseur a été fortement réduite de telle sorte qu'elle varie de quelques "nm" à quelques " μm "(typiquement ce sont des couches de 10 à 100 nanomètres d'épaisseur). Cette faible distance entre les deux surfaces limites entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques très souvent un tel petit nombre de couches atomiques possède des propriétés très différentes. Par exemple, la réflexion optique ou l'adsorption peuvent être maîtrisées de manière très précise, de même pour la conductivité électrique [1].

La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et à l'état de couche mince est en effet liée au fait que, dans l'état massif, on néglige, généralement le rôle des limites dans les propriétés, tandis que, dans une couche mince, ce sont au contraire les effets liés aux surfaces limites qui peuvent être prépondérants [2].

CHAPITRE II : Techniques de réalisation et de caractérisation des couches minces

II.2.1. Intérêt et caractéristiques des couches minces

L'intérêt accordé aux couches minces provient essentiellement de l'utilisation économique des matériaux en rapport avec les propriétés physiques et de la simplicité des technologies mise en œuvre pour leur réalisation (élaboration facile, peu coûteuse) [3]. Une grande variété de matériaux est utilisée pour produire ces couches minces. Citons les métaux, alliages (possibilité de faire plusieurs alliages : binaires, ternaires, quaternaires), composés réfractaires (oxydes, nitrures, carbures), les composés intermétalliques et les polymères [4].

La seconde caractéristique essentielle d'une couche mince est : quelle que soit la procédure employée pour sa fabrication, une couche mince est toujours solidaire d'un support sur lequel elle est construite [2]. En conséquence, il est impératif de tenir compte de ce fait majeur dans la conception, à savoir que le support influence très fortement sur les propriétés structurales de la couche qui y est déposée. Ainsi, une couche mince d'un même matériau, de même épaisseur, pourra avoir des propriétés physiques sensiblement différentes selon qu'elle sera déposée sur un substrat isolant amorphe tel que le verre, ou un substrat monocristallin de silicium par exemple [5].

II.2.3. Applications des couches minces

La modification de la surface d'un substrat permet de coupler les propriétés du matériau de cœur (ou substrat) et du matériau de surface : ce dernier peut être soit directement issu du substrat dans le cas d'un traitement de surface ou d'un matériau d'apport pour un revêtement de surface. En modifiant la surface d'un matériau, on peut améliorer ses caractéristiques physicochimiques, telles que sa résistance à la corrosion ou son isolement électrique. L'utilisation d'un substrat peu coûteux permet d'économiser de l'argent tout en bénéficiant des propriétés physico-chimiques de surface nécessaires.

Au départ, les modifications de surface étaient principalement effectuées à des fins esthétiques, comme la peinture, le placage d'or ou l'émaillage. Par la suite, des applications plus techniques ont émergé dans le domaine de la métallurgie, telles que la cémentation et la nitruration. Au cours du XX^{ème} siècle, les applications plus pointues se sont diversifiées dans les domaines suivants [6] :

Mécanique : revêtements tribologiques (lubrification sèche; résistance à l'usure, l'érosion, l'abrasion; barrières de diffusion)

CHAPITRE II : Techniques de réalisation et de caractérisation des couches minces

Optique : tout en conservant les applications esthétiques, les applications optiques des couches ont permis de développer des capteurs de rayonnements plus efficaces, comme les couches antireflet dans les cellules solaires, tain du miroir, traitement antireflet des objectifs d'appareil-photo, photo-détection, affichage-écrans plats, applications ophtalmiques, guide optiques (contrôles d'énergie – architecture, véhicules, conversion d'énergie...).

Microélectronique : elle a pu se développer à partir des années 1960 grâce à la mise en œuvre de couches de plus en plus minces conductrices ou isolantes, et on peut les trouver sous types de couche passivant (contact électronique), jonction PN, diode, transistor, matériau piézoélectrique, lampe LED, supraconducteur

Chimie : les principales applications des revêtements de surface sont orientées vers une meilleure tenue à la corrosion par la création d'un film étanche (résistance à la corrosion) capteur à gaz, revêtements catalytiques, couches protectrices.

Micro et nanotechnologies : capteurs mécaniques et chimiques, micro fluidique, actionneurs, détecteurs, optique adaptative, nano photonique

Magnétique: stockage d'information (mémoire d'ordinateur), dispositifs de sécurité, capteurs

Il est clair que l'activité actuelle autour des technologies des couches minces va probablement se poursuivre et qu'il y aura davantage d'innovations dans un avenir proche, comme le montre la figure II.1 :

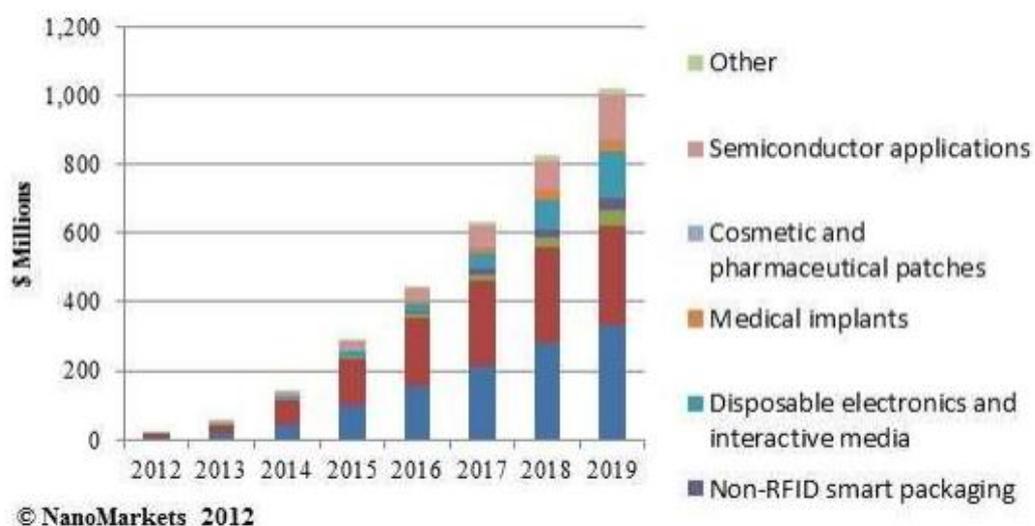


Figure II.1 : La demande de produits utilisant des couches minces et des batteries imprimées [7]

CHAPITRE II : Techniques de réalisation et de caractérisation des couches minces

Biologie : micro capteurs biologiques, bio puces, matériaux biocompatibles

Thermique : l'utilisation d'une couche barrière thermique diminue par exemple la température de surface du métal des ailettes des réacteurs permettant ainsi d'améliorer les performances des réacteurs (augmentation de la température interne).

II.2.4. Mécanisme de croissance des couches minces

Tous les procédés des films minces se font en trois étapes [8] :

- La production des espèces ioniques, moléculaires, atomiques appropriées.
- Le transport de ces espèces vers le substrat.
- La condensation sur ce même substrat se fait soit directement soit par l'intermédiaire d'une réaction chimique ou électrochimique afin de former le dépôt solide, ce dernier étape passe souvent en trois phase : la nucléation, la coalescence puis la croissance.

a. La nucléation

Les espèces qui sont éparpillées lorsqu'elles entrent en contact avec le substrat perdent leur capacité de mouvement et peuvent se fixer physiquement à sa surface. Initialement, ces espèces fixées ne sont pas en équilibre thermique avec le substrat en raison de leur diffusion jusqu'à ce qu'elles atteignent des emplacements favorables, où elles forment des groupements (amas ou clusters). Par la suite, ces groupements se regroupent pour former des îlots qui se condensent les uns sur les autres, recouvrant ainsi toute la surface [9].

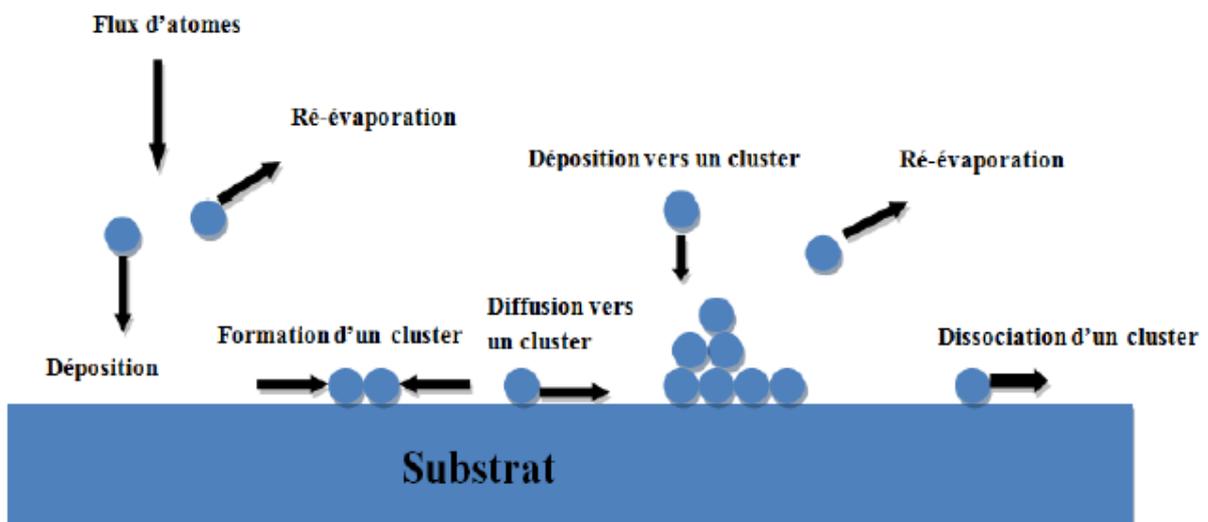


Figure II.2 : Mécanisme de nucléation d'un flux d'atomes se déposant à la surface d'un substrat [10]

CHAPITRE II : Techniques de réalisation et de caractérisation des couches minces

b. La coalescence

Une première étape de coalescence correspond à la croissance des îlots stables par absorption des plus petits par les plus gros. Cette étape se distingue d'une deuxième étape plus rapide de coalescence à grande échelle où les îlots, ayant atteint une densité critique s'aplatissent pour augmenter leur surface de couverture et se joindre les uns aux autres. Si la probabilité pour que tous les îlots sur le substrat soient de même orientation est faible, la coalescence produit un dépôt polycristalline, dans le cas contraire une fine couche monocristalline se développe [11].

c. La croissance

Selon les conditions thermodynamiques du dépôt et l'état de la surface du substrat, la croissance de la couche peut être décrite comme étant:

➤ *Croissance bidimensionnelle (2D) (appelée modèle de Frank-vander Merwe)*

Ce mode de croissance est favorisé lorsque l'interaction entre les atomes et le substrat est très intense. Les atomes qui se déposent sur la surface du substrat se regroupent et forment une couche qui recouvre toute la surface. Cela entraîne une croissance bidimensionnelle des noyaux, qui s'accumulent pour former une couche, suivie d'une croissance couche par couche.

Ainsi, la croissance peut être envisagée comme l'empilement successif de couches atomiques, comme le montre l'illustration dans la figure II.3.a [9]

➤ *Croissance tri-dimensionnelle (3D) (appelée modèle de Volmer-Weber)*

Ce mode de croissance est favorisé lorsque l'interaction entre les atomes formant la couche déposée est plus forte qu'avec ceux du substrat. Cette fois, de petits germes forment des nucléons à la surface du substrat. Ceux-ci croissent pour former des îlots qui entrent ensuite coalescence pour donner une couche mince continue en (3D) (voir la figure II.3. b)

➤ *Croissance de Stranski-Krastanov*

C'est une croissance qui débute comme celle de croissance bidimensionnelle, mais après quelques couches atomiques, l'énergie d'interaction atome-substrat diminue progressivement et la croissance devient tridimensionnelle comme indiqué dans la figure II.3. (c) [9].

CHAPITRE II : Techniques de réalisation et de caractérisation des couches minces

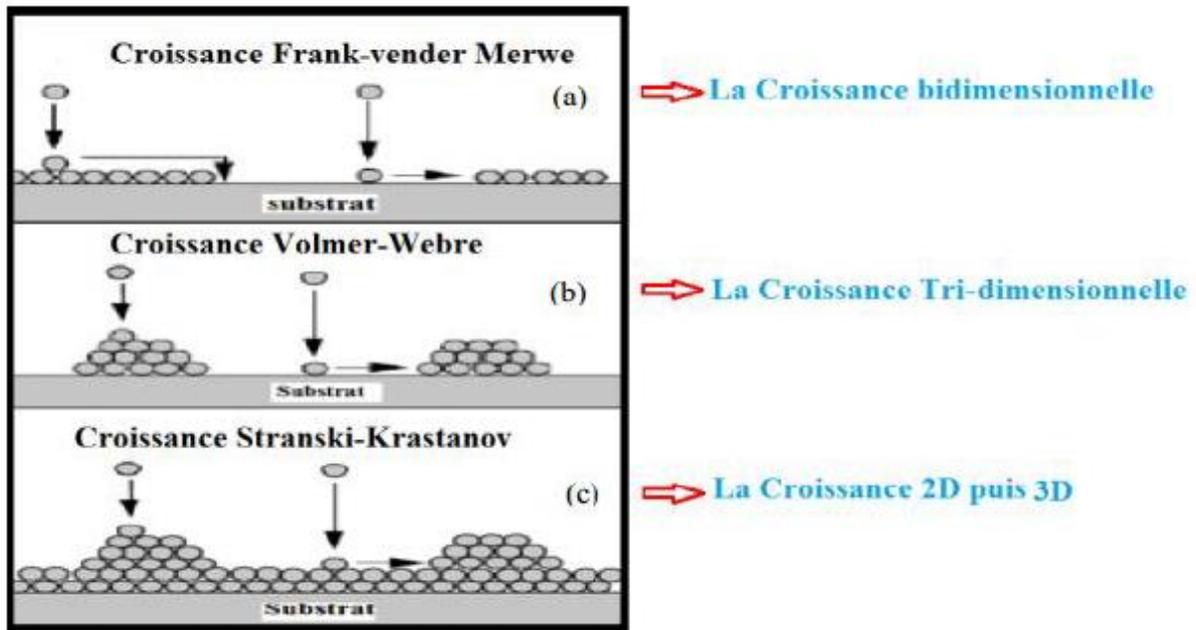


Figure II.3: Modes de croissance de la couche mince [9]

II.2.5. Principe de dépôt de couches minces

Tous les procédés de dépôt de couches minces contiennent quatre (parfois cinq) étapes successives, comme le montre la figure II.4.

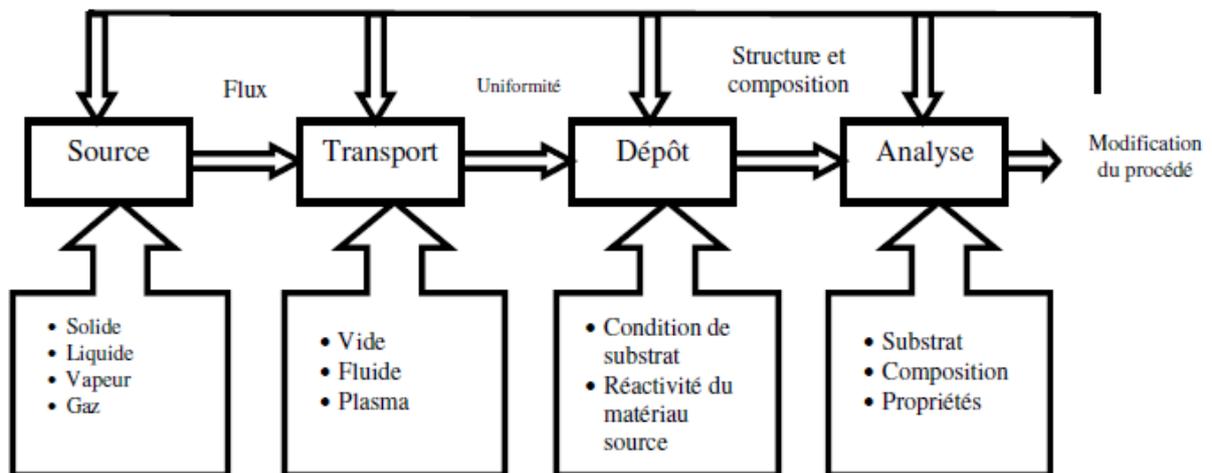


Figure II.4 : Diagramme des étapes du procédé de fabrication de couches minces.

➤ **La source** : Le film mince à élaborer peut être fabriqué à partir d'une source de matériau de base, qu'il s'agisse d'un solide, d'un liquide, d'une vapeur ou d'un gaz. Lorsque le matériau est solide, il est transporté vers le substrat en le vaporisant. Cette vaporisation peut être réalisée par différentes méthodes telles que l'évaporation thermique, l'utilisation d'un

CHAPITRE II : Techniques de réalisation et de caractérisation des couches minces

canon à électrons, l'ablation laser ou la pulvérisation d'ions positifs. L'ensemble de ces méthodes est regroupé sous le terme de dépôt physique en phase vapeur (PVD - Physical Vapor Deposition). Dans certains cas, la source solide peut être transformée en vapeur par des réactions chimiques. Dans d'autres cas, le matériau de base se présente sous forme de gaz ou de liquide avec une pression de vapeur suffisante pour permettre son transport à des températures modérées. Les procédés qui utilisent des gaz, des liquides évaporés ou des solides évaporés par voie chimique en tant que matériau de base sont appelés dépôts chimiques en phase vapeur (CVD - Chemical Vapor Deposition [12]).

➤ **Le transport :** Le processus de transport : Pendant l'étape de transport, il est crucial d'assurer l'uniformité du flux des espèces atteignant la surface du substrat. Plusieurs facteurs peuvent influencer cette uniformité et dépendent de l'environnement dans lequel se déroule le transport, qu'il s'agisse d'un vide poussé ou d'un milieu fluide, principalement composé de gaz. Dans le cas d'un vide poussé, les molécules provenant de la source et se dirigeant vers le substrat se déplacent en ligne droite, tandis que dans un milieu fluide, elles subissent de multiples collisions au cours de leur déplacement. Dans un environnement sous vide, l'uniformité du flux atteignant le substrat est déterminé par la géométrie, tandis que dans un milieu fluide, elle est influencée par le débit du gaz et par la diffusion des molécules provenant de la source au sein des autres gaz présents. Souvent, les procédés utilisant un vide poussé sont associés aux procédés de dépôt physique en phase vapeur (PVD), tandis que ceux qui utilisent un flux de gaz sont associés aux procédés de dépôts chimiques en phase vapeur (CVD). Cependant, cette distinction n'est pas toujours valide. Il existe plusieurs procédés de dépôt physique en phase vapeur qui fonctionnent dans un environnement sous vide, tandis que d'autres, tels que l'ablation laser et la pulvérisation, sont généralement réalisés à des pressions élevées caractéristiques des milieux fluides. De même, la majorité des procédés de dépôts par CVD sont réalisés à des pressions modérées. Certains procédés de dépôt de couches minces utilisent un plasma comme milieu. En effet, la quantité importante d'énergie présente dans ce milieu permet d'activer la formation des couches à basse température. La pression de travail d'un plasma peut être assimilée à celle d'un milieu fluide [13].

➤ **Le dépôt :** La phase de dépôt constitue la troisième étape des procédés de fabrication des films minces, impliquant le dépôt du film sur la surface du substrat. Cette étape comprend les processus de nucléation et de coalescence. Le comportement du dépôt est influencé par les facteurs tels que la source, le transport, ainsi que les conditions principales de la surface du substrat. Ces conditions comprennent l'état de surface (rugosité, niveau de contamination,

CHAPITRE II : Techniques de réalisation et de caractérisation des couches minces

potentiel chimique avec le matériau arrivant), la réactivité du matériau se déposant sur cette surface (coefficient de collage), l'énergie déposée sur la surface et la température du substrat. [14].

➤ **L'analyse** : La dernière étape dans le processus de fabrication est la nécessité de l'analyse du film obtenu. Le premier niveau de contrôle du matériau consiste à effectuer des mesures directes de ses propriétés importantes. Si les résultats de l'analyse sont insuffisants, il est indispensable de recourir à des expériences particulières qui permettent de lever les éventuelles ambiguïtés d'un processus donné [15].

II.3. Technique d'élaboration des couches minces

Il y a diverses méthodes disponibles pour déposer des couches minces, qui peuvent être généralement classées en deux catégories principales : les méthodes physiques (PVD) Physical Vapor Deposition et les méthodes chimiques (CVD) Chemical Vapor Deposition. La classification des méthodes est présentée sur le schéma de la figure II.5.

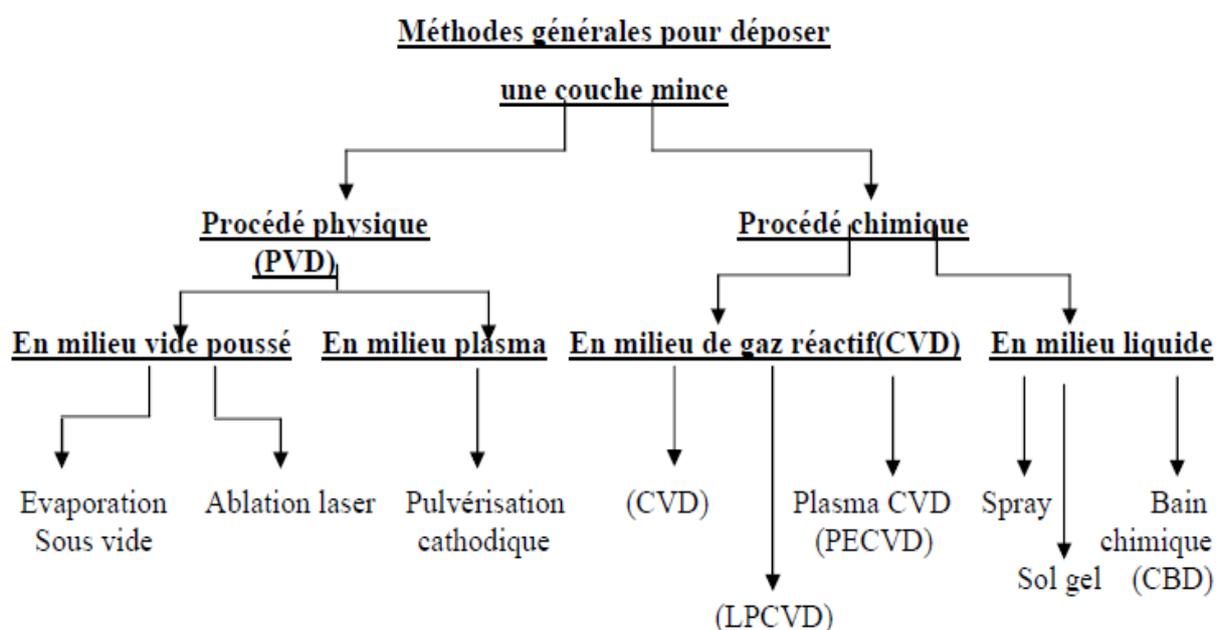


Figure. II.5 : Schéma de la classification des procédés de dépôt de couches minces.

II.3.1. Les Dépôts physiques en phase vapeur (PVD)

Ce sont les méthodes de dépôt sous vide qui impliquent généralement la vaporisation d'un matériau source solide, qui est ensuite condensé sur le substrat cible pour former une couche mince de haute qualité avec des propriétés contrôlées, ce qui les rend indispensables

CHAPITRE II : Techniques de réalisation et de caractérisation des couches minces

pour de nombreuses applications technologiques. La pulvérisation peut être réalisée de manière thermique, ionique, électronique, laser ou par plasma.

II.3.1.1. Dépôt par évaporation sous vide

En 1857, Faraday a réussi à produire les premières couches évaporées en provoquant l'explosion d'un métal en conditions de vide. Par la suite, en 1887, Nahrwold a fait la découverte du dépôt de couches minces métalliques en utilisant l'effet joule [16]. Cette technique utilisée pour élaborer les couches minces d'oxydes transparents métalliques par évaporation thermique sous vide (sublimation thermique). L'évaporation est un phénomène de surface qui ne nécessite pas forcément une ébullition. Elle se produit à partir de la conduction thermique (et non suite à la formation de bulles de vapeur sous la surface). La figure ci-dessous illustre le dispositif d'évaporation thermique sous vide utilisé pour déposer nos couches minces, ainsi que son équipement associé.

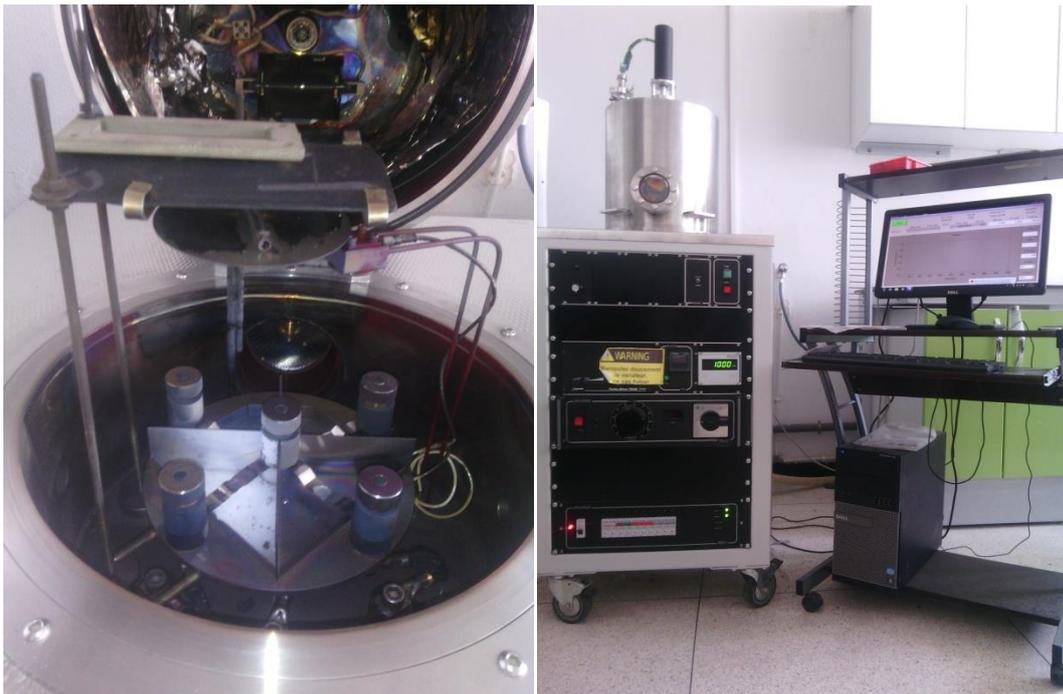


Figure. II .6 : L'équipement de Dépôt par évaporation sous vide utilisée au laboratoire LPCMME.

Le choix de cette méthode a été motivé par de nombreux avantages :

- Elle permet la cristallisation des couches sans nécessiter de recuit.
- Elle offre un contrôle de la composition pendant le processus de dépôt.
- Elle permet le dépôt d'une large gamme de matériaux.

CHAPITRE II : Techniques de réalisation et de caractérisation des couches minces

- Elle permet d'obtenir un dépôt d'épaisseur et de composition uniformes, avec une excellente adhérence.

Cette technique implique le chauffage d'un creuset contenant le matériau à évaporer. L'évaporation thermique sous vide repose sur le principe que, lorsque la pression est réduite, la température d'évaporation d'un matériau diminue, car sa pression de vapeur devient supérieure à celle dans l'enceinte [17].

II.3.1.2. Principe de PVD

Le principe de cette technique est détaillé dans la figure II.7.

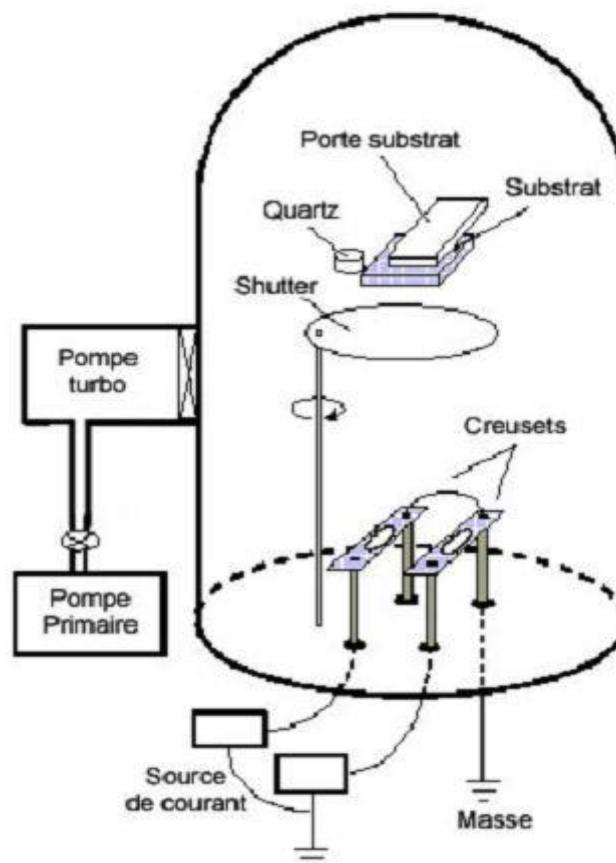


Figure. II.7 : Schéma du Dispositif d'évaporation thermique sous vide et ses accessoires

Une fois que le vide poussé (de l'ordre de 5×10^{-5} à 3×10^{-4} mbar) est atteint, une tension est appliquée aux bornes d'un creuset contenant le matériau à évaporer [18]. Ce creuset est chauffé, ce qui génère de l'énergie par effet Joule, permettant ainsi l'évaporation du matériau. En raison du vide, les molécules sont très dispersées, ce qui réduit considérablement les collisions entre les atomes. Par conséquent, les molécules se déplacent essentiellement en ligne droite, du creuset vers les échantillons fixés sur le support de substrat. L'épaisseur et la

CHAPITRE II : Techniques de réalisation et de caractérisation des couches minces

vitesse de dépôt sont contrôlées en utilisant une balance à quartz, tandis que la température d'évaporation est mesurée à l'aide d'un thermocouple placé dans le creuset.

II.3.1.2. Dépôt des couches minces métalliques

Les couches métalliques sont également déposées grâce à l'effet Joule. Le dépôt de la cathode en aluminium est également réalisé par sublimation

II.3.1.2.1. Evaporation de petites molécules

Le dépôt des petites molécules par évaporation sous vide est réalisé dans un système spécialement conçu pour cette application. Ce système permet le dépôt in situ de quatre matériaux organiques différents grâce à l'effet Joule. Il est équipé d'une unité de pompage composée d'une pompe à palette primaire et d'une pompe secondaire turbo-moléculaire, permettant d'atteindre un vide d'environ 10^{-6} mbar. Les sources à effet Joule sont chauffées par des alimentations continues pour assurer un contrôle précis de la vitesse de dépôt.

Afin d'éviter toute contamination croisée, chaque matériau organique dispose d'un creuset qui lui est exclusivement dédié. Une balance à quartz est utilisée pour mesurer les vitesses et les épaisseurs des dépôts. En pratique, l'évaporation des matériaux moléculaires nécessite une rampe de montée en température plus lente par rapport aux métaux.

Nous imposons des vitesses de dépôt comprises entre 0,1 et 0,5 nm/s pour garantir la qualité des films. Une vitesse trop faible peut entraîner l'inclusion d'impuretés dans le film, tandis qu'une vitesse trop rapide peut induire des défauts structuraux [19].

II.3.1.2.2. Obtention du vide

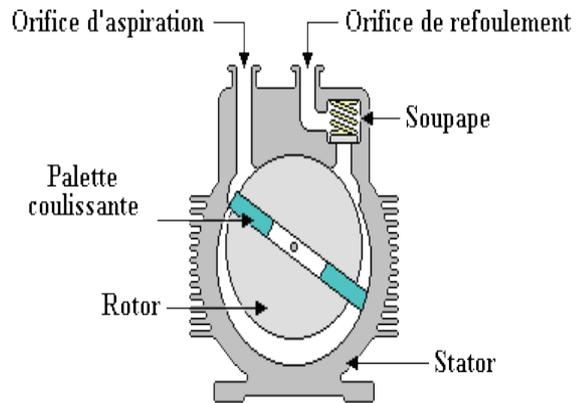
La réalisation du vide se déroule en deux étapes, comprenant d'abord un pompage primaire, suivi d'un pompage secondaire.

a. les pompes : primaire et secondaire

La pompe primaire utilisée est une pompe mécanique connue sous le nom de "pompe à palettes Leybold Trivac". Cette pompe est constituée d'un rotor contenant deux palettes maintenues en contact avec un stator excentré grâce à un ressort. Les gaz aspirés dans une chambre sont comprimés à une pression supérieure à la pression atmosphérique, ce qui leur permet d'être évacués à travers une vanne de sortie vers l'atmosphère.

CHAPITRE II : Techniques de réalisation et de caractérisation des couches minces

L'étanchéité de la pompe est assurée par un bain d'huile. La pression d'amorçage de cette pompe est la pression atmosphérique, et sa limite de pression est de 10^{-3} mbar. Elle est utilisée pour réaliser une pré-évacuation de la chambre.



L. Clouzeau

Figure II. 8: La pompe primaire

La pompe turbo moléculaire utilisée. Nous amène à des pressions de $2,5 \cdot 10^{-3}$ à $6 \cdot 10^{-8}$ mbar dans l'enceinte.

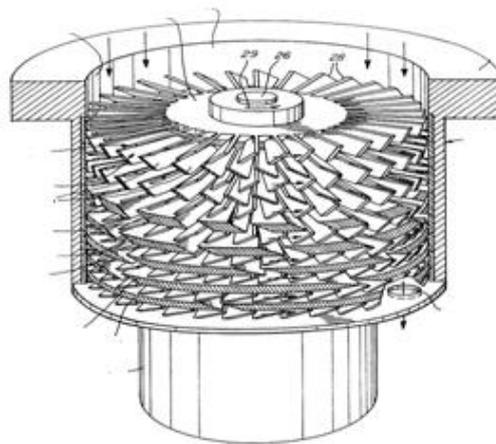


Figure II. 9: La pompe secondaire

b. Mesure de pressions

La mesure du vide primaire est effectuée à l'aide d'une jauge à thermocouple, tandis que la mesure du vide secondaire est réalisée à l'aide d'une jauge de Penning [20]. La jauge primaire est basée sur un fil chauffant, où son principe consiste à mesurer la température d'un conducteur placé dans le gaz. Cette température dépend de la conductivité thermique du gaz,

CHAPITRE II : Techniques de réalisation et de caractérisation des couches minces

et il existe une relation entre la température et la pression. La jauge secondaire crée une décharge entre deux électrodes et mesure le courant ionique ainsi généré. Ce courant est associé à la pression de telle sorte que plus le courant augmente, plus le vide ne diminue [21].

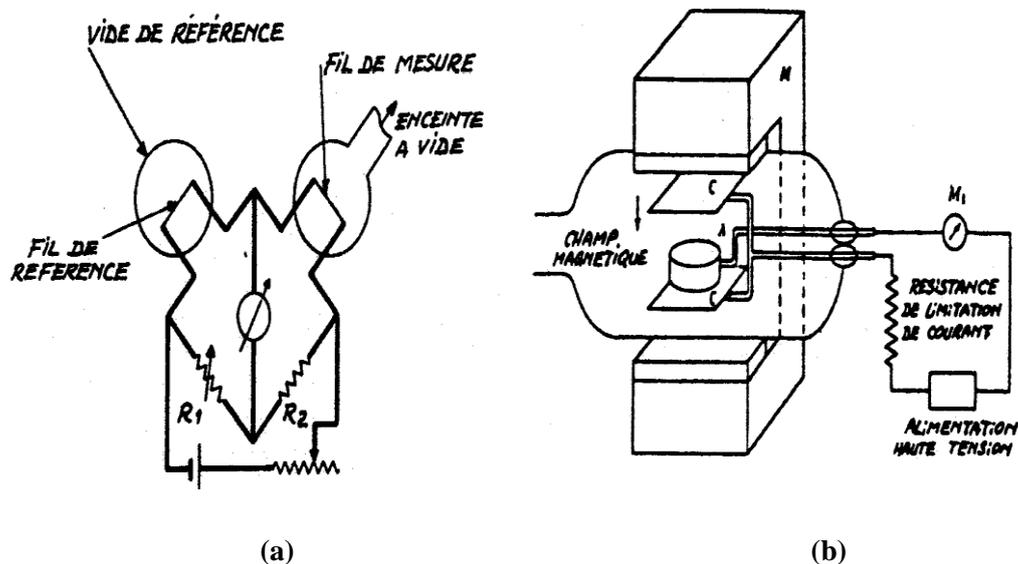


Figure II.10 : représente les jauges :(a) jauge de pirani, (b) jauge de Penning.

c. Creusets utilisés pour les dépôts des couches minces

Les creusets de dépôts diffèrent selon la nature du matériau à évaporer.

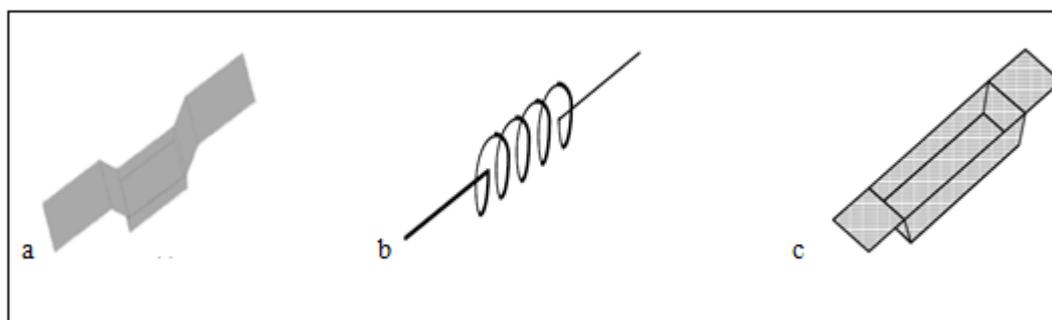


Figure II.11 : Creusets d'évaporation des matériaux inorganiques, en tungstène, pour le dépôt : (a) d'or, (b) d'aluminium et (c) de sélénium.

II.4. Le dépôt chimique

II.4.1. Sol gel

La méthode Sol-Gel, décrite pour la première fois par le chimiste français *Ebelmen* au milieu du XIXe siècle [22], est une approche à basse température qui utilise des précurseurs chimiques pour produire des céramiques ou des verres avec une pureté et une homogénéité supérieures aux procédés conventionnels à haute température [23]. Le principe fondamental de la méthode Sol-Gel est le suivant : une solution liquide contenant des précurseurs subit une série de réactions chimiques pour se transformer en solide, généralement à basse température, d'où le terme de "chimie douce". Cette méthode permet la fabrication d'une grande variété d'oxydes dans différentes configurations. Cela la rend particulièrement intéressante dans des domaines technologiques tels que l'optique, l'électronique, les biomatériaux, les capteurs, ainsi que les supports de séparation utilisés en chromatographie [24], [25].

II.4.1.1. Dip Coating

Il s'agit d'une méthode simplifiée permettant de produire rapidement des couches minces à partir de solutions chimiques, offrant un contrôle maximal. Cela en fait une option adaptée à la recherche, au développement et à la production à petite échelle. Dans des applications spécifiques de haute technologie, cette méthode peut également être utilisée pour déposer des revêtements sur des grandes surfaces.

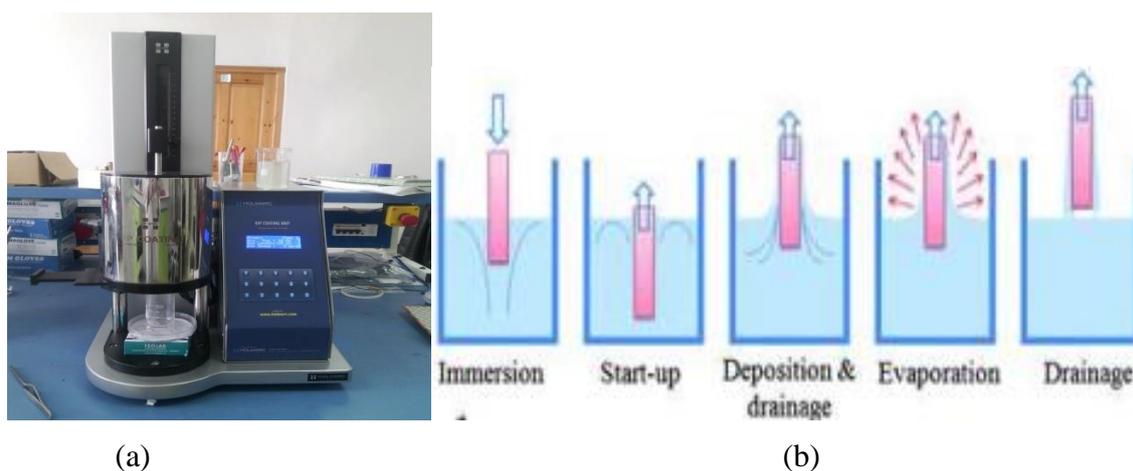


Figure II.12 :(a) : Équipement de Dépôt Dip Coating utilisée au laboratoire LPCMME. (b) : différentes étapes de dépôt par la technique Dip Coating.

Le principe est de plonger le substrat dans une solution contenant le précurseur. Après chaque trempage, le substrat est séché et recuit sous air ou sous atmosphère d'oxygène, ces

CHAPITRE II : Techniques de réalisation et de caractérisation des couches minces

deux opérations (trempage et recuit) sont répétées plusieurs fois afin d'obtenir des couches épaisses.

II.4.1.2. Spin Coating

Le "spin-coating" est une technique qui consiste à créer une couche mince à partir d'une solution déposée en excès sur un substrat en utilisant l'évaporation et la centrifugation. Cette méthode est illustrée dans la Figure I.13 [26].

La préparation d'une couche mince par spin-coating implique quatre étapes essentielles [27]:

1. Dépôt de la solution sur le substrat.
2. Accélération : le substrat commence à tourner, ce qui entraîne l'écoulement du liquide vers l'extérieur du substrat.
3. Rotation uniforme : cette phase permet l'élimination de l'excès de solution sous forme de gouttelettes et une réduction uniforme de l'épaisseur de la couche
4. Évaporation : pendant cette étape, le substrat continue de tourner à une vitesse constante, et l'évaporation des solvants les plus volatils prédomine, ce qui entraîne une diminution de l'épaisseur de la couche déposée.

Cette technique présente l'avantage d'obtenir des couches très homogènes avec une épaisseur constante, néanmoins les épaisseurs des couches obtenues sont faibles.

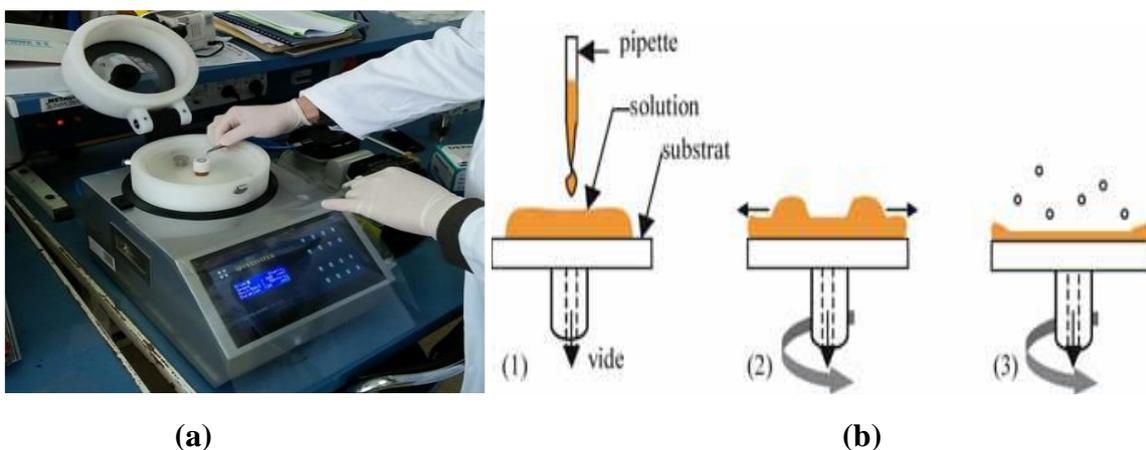


Figure. II.13 : (a)Équipement de Dépôt Spin Coating utilisée au laboratoire LPCMME (b) : Les différentes phases de dépôt à la tournette.

CHAPITRE II : Techniques de réalisation et de caractérisation des couches minces

II.4.2. Spray pyrolyse SPD

La technique de pulvérisation chimique, connue sous le nom de Spray pyrolyse (SPD), est un processus de dépôt utilisé dans la recherche pour préparer des couches minces et épaisses. Le terme "spray" fait référence à la projection d'un liquide en fines gouttelettes par pulvérisation, comme on le trouve dans les parfums, les déodorants, les insecticides, etc. Le terme "pyrolyse" indique le chauffage du substrat, ce qui entraîne une décomposition thermique de la source pour libérer un métal ou un composé [28]. La température du substrat fournit l'énergie nécessaire, appelée énergie d'activation, pour déclencher la réaction chimique entre les composés. La technique de pulvérisation chimique par spray est une méthode de dépôt chimique utilisée pour la préparation de couches minces et épaisses. Elle se distingue des autres techniques de dépôt de couches par sa simplicité et son coût relativement abordable (en particulier en termes d'équipement). Elle offre une méthode extrêmement facile pour préparer des films de différentes compositions.

La technique de spray ne nécessite pas de substrats ou de produits chimiques de haute qualité. Elle a été utilisée pour le dépôt de films denses, de films poreux et pour la production de poudres. Même des films multicouches peuvent être préparés facilement en utilisant cette technique polyvalente [29]. Effectivement, la méthode de pulvérisation a été utilisée depuis plusieurs décennies dans l'industrie du verre et dans la production de cellules solaires [30], [31].

Le dispositif expérimental du spray pyrolyse, illustré dans la figure II.14, se compose d'un atomiseur, d'une solution de précurseur, d'un réchauffeur de substrat et d'un régulateur de température. Le schéma de principe de cette technique est présenté dans la figure II.15.

Les atomiseurs suivants sont généralement utilisés dans la technique de spray pyrolyse [32], [33], [34] :

- ✓ Atomiseur à jet d'air : le liquide est exposé à un jet d'air.
- ✓ Atomiseur ultrasonique : les fréquences ultrasoniques produisent des ondes courtes nécessaires à une atomisation fine.
- ✓ Atomiseur électrostatique : le liquide est exposé à un champ électrique élevé.

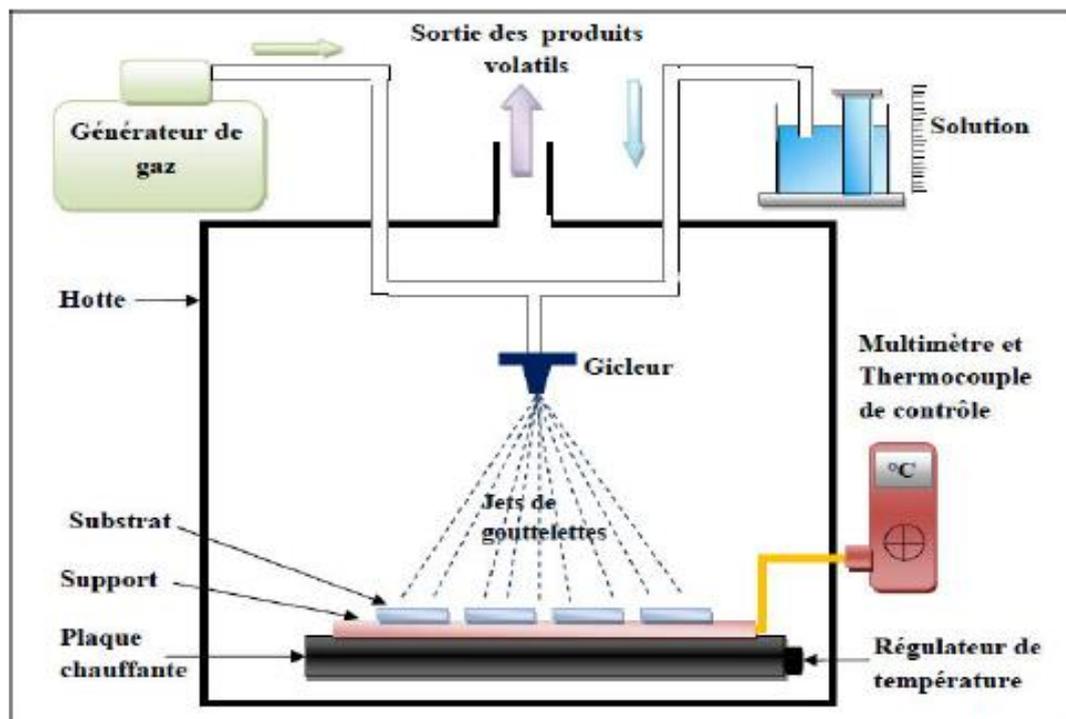


Figure II.14 : Le montage expérimental du dispositif de dépôt par spray pyrolyse

Le choix d'utiliser de la technique a été motivé par de nombreux avantages [35]:

- Une large gamme de précurseurs peut être utilisée, à condition que le composé soit soluble dans un solvant, ce qui permet l'atomisation de la solution.
- La rapidité et la simplicité de mise en œuvre.
- La possibilité de produire des couches de grande surface.
- Une méthode simple pour introduire le précurseur par pulvérisation.
- Un bon contrôle de la composition chimique du matériau souhaité.
- La haute qualité des couches minces préparées avec cette technique.
- Les coûts réduits associés à cette technique.

II.4.2.1. Principe de la méthode spray Pyrolyse

La méthode de la pyrolyse par pulvérisation consiste à vaporiser une solution, généralement alcoolique, en fines particules à l'aide d'un gaz vecteur tel que l'azote, l'air comprimé ou l'argon, sur un substrat chauffé. Sur ce substrat, les précurseurs réagissent pour former un film.

Un des principaux défis de cette technique réside dans le contrôle de l'évaporation du spray produit. En effet, une évaporation trop rapide ou trop lente peut entraîner une réaction indésirable des précurseurs, ce qui aura une incidence sur les propriétés du dépôt obtenu.

CHAPITRE II : Techniques de réalisation et de caractérisation des couches minces

En fonction de la zone où se produit l'évaporation, quatre processus différents peuvent se dérouler.

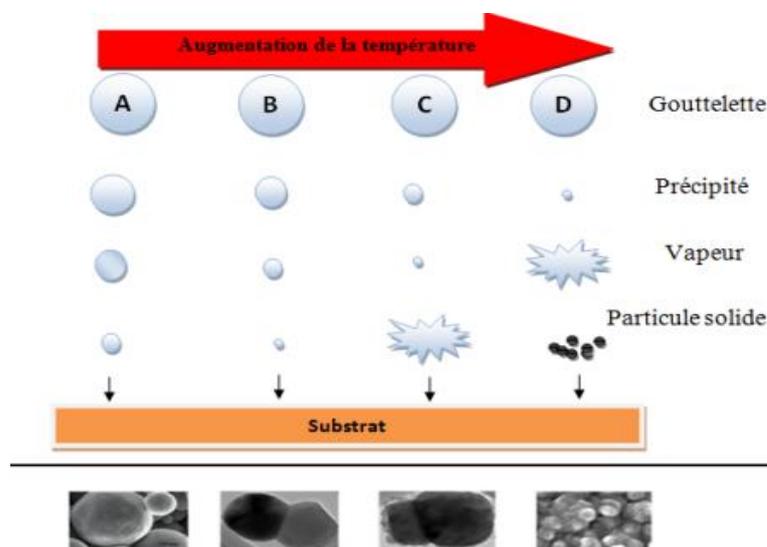


Figure II.15: Présentation des différents processus pouvant intervenir en Spray selon la température de dépôt.

Ces processus sont influencés par la température de dépôt et la diffusion des précurseurs dans le gradient de température [36] :

Processus I : Les gouttes de l'aérosol sont projetées directement sur le substrat chaud. Le solvant s'évapore et le précurseur se décompose pour former la couche du produit. Pour obtenir des films épais ($<1 \mu\text{m}$), le dépôt doit être effectué de manière séquentielle, ce qui prend du temps. Cependant, à mesure que l'épaisseur du film augmente, la couche peut devenir poreuse et des craquelures peuvent apparaître. Ce processus est connu sous le nom de spray pyrolyse.

Processus II : Le solvant s'évapore avant d'atteindre la surface chaude du substrat. Le précurseur réagit directement à la surface, sans passer par la phase gazeuse, et se décompose ou subit des réactions chimiques pour former la couche du matériau souhaité.

Processus III : Le solvant s'évapore également pendant l'approche de la surface du substrat. Le précurseur se transforme en phase gazeuse à proximité de la surface chaude. La vapeur du précurseur s'adsorbe à la surface, se diffuse, puis réagit pour former le produit en se décomposant et/ou en suivant des réactions chimiques. Ce processus a tendance à produire des films denses avec une excellente adhérence.

CHAPITRE II : Techniques de réalisation et de caractérisation des couches minces

Processus IV : Si la température de dépôt est très élevée, la décomposition et/ou les réactions chimiques se produisent en phase vapeur, conduisant à une nucléation homogène. La formation de fines particules de produit se déroule alors en phase gazeuse et celles-ci se déposent ensuite sur le substrat. Le film ainsi formé présente un caractère poreux et une très faible adhérence au substrat. La poudre peut également être collectée directement à partir de la phase gazeuse pour produire des particules ultrafines.

II.5. Techniques des caractérisations

Nous avons utilisé les méthodes suivantes pour caractériser les couches minces obtenues :

- La technique des quatre pointes, et l'effet Hall pour mesurer les caractéristiques électriques.
- La spectroscopie UV-visible pour discuter les caractéristiques optiques, et aussi les épaisseurs moyennes de dépôts.
- La diffraction des rayons X (DRX) pour étudier les propriétés structurales telles que la qualité et la nature cristallines des couches, le coefficient de texture, la taille des grains, les paramètres de mailles, et l'évaluation des contraintes.
- La microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à la microanalyse X et la microscopie à force atomique (AFM) pour analyser la morphologie de surface à l'échelle atomique, l'homogénéité, et la composition chimique.
- Le profilomètre pour mesurer les épaisseurs de nos échantillons et la rugosité de surface.

II.5.1. Caractérisation électrique

II.5.1.1. L'effet Hall

Les mesures de l'effet Hall constituent une méthode de caractérisation électrique utilisée pour évaluer différentes propriétés. Elles permettent de mesurer la résistivité (afin de comparer avec les mesures à quatre points), la constante de Hall (dont le signe indique le type de porteur, par exemple une constante de Hall positive indique une conduction de type p), la densité de porteurs de charges et leur mobilité.

Cette technique tire son nom de l'effet Hall, découvert par le physicien Edwin Herbert Hall en 1879 [37]. L'effet Hall se produit lorsqu'un courant électrique I traverse une barre semi-conductrice soumise à un champ magnétique B . Lorsque ce champ magnétique est

CHAPITRE II : Techniques de réalisation et de caractérisation des couches minces

perpendiculaire à la direction du courant, une tension de Hall V_H apparaît sur les côtés de la barre. Cette tension est proportionnelle au courant et à l'intensité du champ magnétique. Elle permet d'obtenir la densité de porteurs en utilisant la formule suivante [38]:

$$V_H = r_{Hall} \cdot IB_z / \rho_{\square} \cdot q = K_{Hall} \cdot I \cdot B_z \quad \text{II (1)}$$

Avec I l'intensité du courant en A, B_z l'intensité du champ magnétique en T, ρ_{\square} la densité surfacique de porteurs en cm^{-2} , q la charge élémentaire ($1,602 \cdot 10^{-19}$ C), K_{Hall} la constante de Hall en $\Omega \cdot \text{T}^{-1}$ telle que.

$$K_{Hall} = r_{Hall} / \rho_{\square} \cdot q \quad \text{II (2)}$$

Où r_{Hall} est appelé facteur de Hall. Il est lié au temps de relaxation des porteurs et a été ici supposé égal à 1.

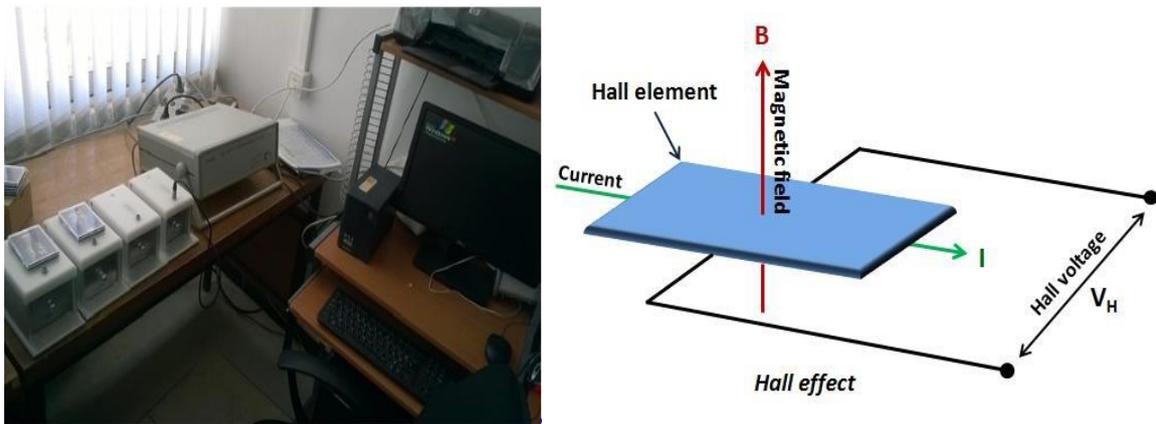


Figure II.16 : A gauche, équipement utilisée au laboratoire LPCMME. A droite, principe de l'effet Hall [12]

II.5.1.2. Mesures de résistivité 4 pointes

Les mesures de résistivité à 4 pointes sont utilisées pour déterminer la résistance carrée des couches minces. Elles consistent à utiliser quatre électrodes pour mesurer la résistance d'une petite partie de la couche et à la convertir en résistance carrée [39]. L'équipement utilisé est le *COPIA HMS 3600*, qui est connecté à un ordinateur pour recueillir les résultats. Les quatre pointes, aiguisées, sont alignées de manière colinéaire et positionnées de manière fixe les unes par rapport aux autres (elles ne peuvent pas être déplacées individuellement), avec un espacement régulier de 5 mm. Cette méthode présente une bonne reproductibilité et permet de rendre compte de la résistance locale du dépôt.

CHAPITRE II : Techniques de réalisation et de caractérisation des couches minces

Lors de la mesure, les quatre pointes entrent en contact avec la couche. Les deux pointes extérieures font passer un courant I connu, tandis que les deux pointes intérieures mesurent la tension. En utilisant les valeurs de tension (V) et de courant (I), il est possible d'obtenir la résistance de surface (R_s , sheet resistance) à l'aide de la formule [40] :

$$R_s = F \frac{V}{I} \quad \text{II (3)}$$

Avec F un facteur de correction. Ici, les 4 pointes étant colinéaires et régulièrement espacées, F peut s'écrire :

$$F = \frac{\pi}{\ln(2)} \quad \text{II (4)}$$

Connaissant la résistance carrée R_s et l'épaisseur e de la couche, il est possible d'en déduire la résistivité ρ ($\Omega \cdot \text{cm}$) de la couche :

$$\rho = R_s \cdot e \quad \text{II (5)}$$

II.5.2. Profilomètre mécanique

Pour mesurer l'épaisseur de nos couches minces ainsi que la rugosité de leur surface, nous utilisons un profilomètre. Cet instrument utilise un porte-objet sur lequel l'échantillon est placé, et un stylet avec une pointe en diamant ayant un rayon de courbure de $2,5 \mu\text{m}$ est amené en contact avec la surface.

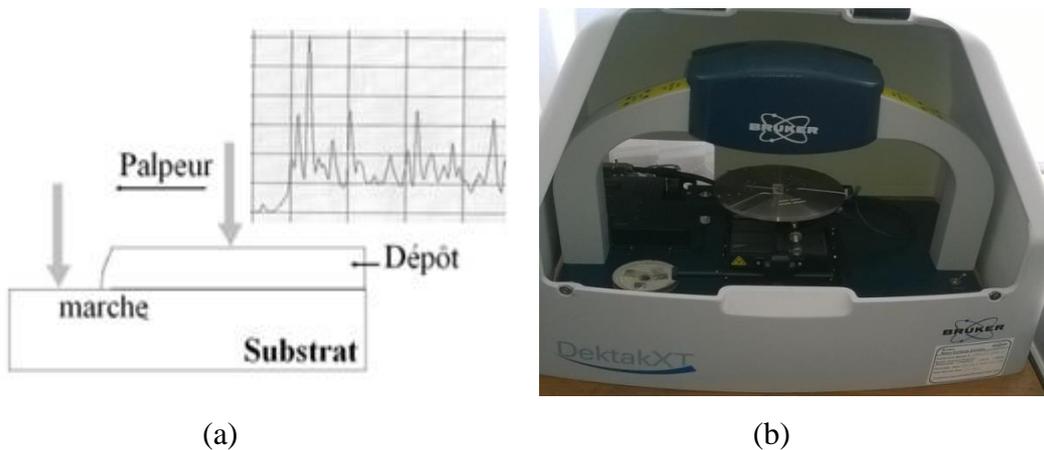


Figure. II.17. (a) principe de la mesure de l'épaisseur. (b) profilomètre mécanique Bruker utilisée au laboratoire LPCMME.

CHAPITRE II : Techniques de réalisation et de caractérisation des couches minces

En fixant la distance de parcours L , la vitesse de balayage et la force d'appui du stylet (variant de 1 à 40 mg en fonction de la surface, qu'elle soit douce ou dure), nous enregistrons les déplacements verticaux du stylet en fonction de sa position sur l'échantillon. Le profilomètre utilisé pour ces mesures est le Bruker Dektak XT.

Dans le profilomètre, l'échantillon se déplace sur un plateau mobile tandis que la pointe se déplace en ligne droite sur la surface à analyser, en partant d'une zone non traitée vers le dépôt. Le mouvement de la pointe est enregistré, ce qui fournit des informations sur la topographie de la surface étudiée. L'épaisseur mesurée correspond à la différence entre la hauteur moyenne des aspérités dans la zone du dépôt et la hauteur moyenne des aspérités dans la zone non traitée. Avant de mesurer l'épaisseur de nos échantillons, nous avons créé une marche physique (voir figure II.17).

Les principaux éléments du profilomètre sont les suivants [41]:

- Une pointe en diamant qui est en contact avec la surface de l'échantillon.
- Une lampe électrique pour éclairer l'échantillon.
- Un plateau qui supporte l'échantillon.
- Une caméra permettant de visualiser l'échantillon et la pointe, offrant un zoom et une visualisation claire du mouvement de la pointe sur la surface de l'échantillon. Cet appareil fonctionne à l'aide d'une interface Windows.

II.5.3. Caractérisation optique

Les différents domaines de la spectroscopie sont généralement classés en fonction de la plage de longueurs d'onde dans laquelle les mesures sont effectuées. On peut identifier les domaines suivants : ultraviolet-visible, infrarouge et micro-ondes.

II.5.3.1. Microscope optique par Spectroscopie UV-Visible

La spectroscopie UV-Visible est une méthode d'analyse non destructive qui se base sur la transition d'un électron d'un état fondamental vers un état excité dans un atome ou une molécule, induite par une onde électromagnétique. Le spectrophotomètre utilisé comprend une source composée de deux lampes qui émettent un continuum d'ondes sur toute la plage de longueurs d'onde UV - Visible. Un monochromateur, en se déplaçant, permet de sélectionner des longueurs d'ondes spécifiques et de balayer l'ensemble du spectre. Le faisceau de photons, correspondant à la longueur d'onde sélectionnée, traverse un miroir qui est synchronisé avec

CHAPITRE II : Techniques de réalisation et de caractérisation des couches minces

le mouvement du monochromateur. Ensuite, le faisceau traverse à la fois l'échantillon et la référence. Enfin, un amplificateur permet de comparer l'intensité du signal de sortie à l'intensité de l'émission initiale [42].

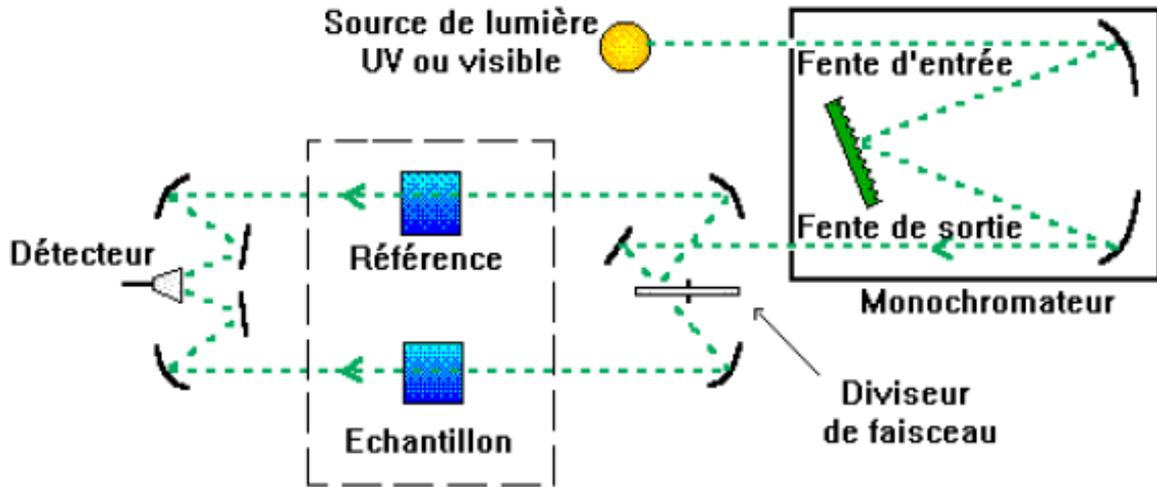


Figure II.18 : Le Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible [43]

II.5.3.2. Principe du fonctionnement

Le spectrophotomètre, par nature, comprend une source de lumière constituée de deux lampes qui émettent un continuum d'ondes sur toute la plage de longueurs d'onde UV-Visible. Un monochromateur mobile est utilisé pour sélectionner des longueurs d'ondes spécifiques et balayer l'ensemble du spectre. Le faisceau de photons correspondant à la longueur d'onde sélectionnée est réfléchi par un miroir qui est synchronisé avec le mouvement du monochromateur. Ensuite, le faisceau traverse à la fois l'échantillon et la référence. Enfin, un amplificateur est utilisé pour comparer l'intensité transmise à l'intensité de l'émission initiale.

Cette spectroscopie électronique consiste à mesurer l'atténuation d'un rayon lumineux incident d'intensité I_0 en fonction de la longueur d'onde lorsqu'il traverse un milieu homogène d'épaisseur d contenant une espèce absorbante. Le spectrophotomètre UV-visible est composé d'une lampe comme source lumineuse, d'un monochromateur pour sélectionner la longueur d'onde, et d'un détecteur (voir figure II.18). Les spectres obtenus montrent la variation relative de la transmission T (%) en fonction de la longueur d'onde en nanomètres (nm) [44].

CHAPITRE II : Techniques de réalisation et de caractérisation des couches minces

II.5.3.3. Mesure des propriétés optiques

II.5.3.3.1. Détermination du coefficient d'absorption

En utilisant le spectre de transmission d'une couche, il est possible de calculer le coefficient d'absorption α du matériau qui compose la couche en appliquant la relation de Bouguer Lambert-Beer, également connue sous le nom de loi de Beer [45].

$$T = e^{-\alpha d} \quad \text{II (6)}$$

Si on exprime la transmittance T , en (%), le coefficient d'absorption est donné par :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{100}{T(\%)}\right) \quad \text{et} \quad \alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad \text{II (7) et (8)}$$

où d est l'épaisseur de la couche à analyser, T est la transmittance et k est le coefficient d'extinction.

Il est important de noter que ce calcul suppose que $(1-T)$ représente l'absorption de la couche, alors qu'en réalité, une partie de la lumière incidente n'est ni absorbée ni transmise, mais réfléchi. Cette approximation devient de moins en moins valide lorsque l'épaisseur de la couche est plus faible. Par conséquent, il faut être très prudent lorsqu'on souhaite comparer les valeurs de α pour des épaisseurs de couche très différentes [46].

II.5.3.3.2. Détermination du gap optique

La détermination de l'énergie du gap optique est une caractéristique fondamentale des matériaux optiques. La mesure de cette énergie dépend non seulement du matériau lui-même, mais aussi de ses caractéristiques et de sa stœchiométrie. L'énergie de bande interdite (E_g) est définie comme la différence maximale entre le niveau d'énergie le plus élevé de la bande de valence et le niveau d'énergie le plus bas de la bande de conduction. L'évaluation de la valeur d' E_g peut être réalisée en utilisant la formule de Tauc, qui implique la détermination des valeurs du coefficient d'absorption [47].

CHAPITRE II : Techniques de réalisation et de caractérisation des couches minces

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_{opt})^m \quad \text{II (9)}$$

avec

A : constante qui ne correspond pas à l'énergie des photons,

α : Coefficient d'absorption,

($h\nu$) : l'énergie des photons

N : l'indice qui indique l'optique mécanisme d'absorption et il est équivalent à 3, 2, 3/2 et 1/2 lorsque la transition est indirecte interdit, indirect autorisé, direct interdit et direct autorisé, respectivement. La bande interdite directe a été évaluée en extrapolant la partie droite ($\alpha h\nu$)² par rapport à ($h\nu$) à l'axe de l'énergie au coefficient d'absorption nul ($\alpha = 0$) figure (II.19) [48].

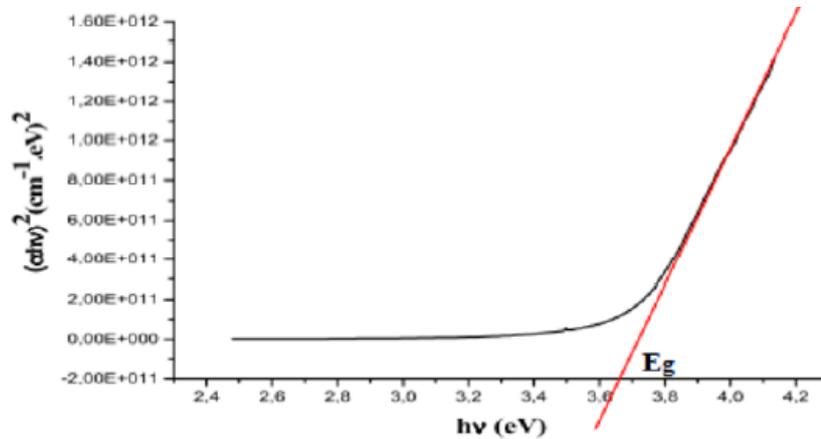


Figure II.19: Détermination du gap d'énergie par la tracée de Tauc

II.5.4. Les caractérisations structurales et morphologiques

II.5.4.1. Microscope à force atomique (AFM)

La microscopie à force atomique a été inventée en 1985 par G. Binnig et H. Rohrer (lauréats du prix Nobel de physique en 1986) [49]. Cette technique permet d'obtenir des images tridimensionnelles de la topographie de surface et d'étudier d'autres phénomènes à l'échelle nanométrique, indépendamment de la nature des échantillons (biologiques, organiques, minéraux, oxydes). Cependant, il est important que ces surfaces restent relativement fixes pendant l'analyse [50].

II.5.4.1.1. Principe

La Figure (II.20) illustre le schéma de base de l'AFM. Pour effectuer des déplacements précis dans les trois directions de l'espace XYZ, l'échantillon est fixé à un dispositif équipé de

CHAPITRE II : Techniques de réalisation et de caractérisation des couches minces

céramiques piézoélectriques. Ces céramiques permettent des déplacements avec une précision d'environ un dixième d'angström. L'AFM utilise une sonde spéciale, appelée pointe, qui est extrêmement fine et idéalement de taille atomique. Cette pointe est intégrée à l'extrémité d'un micro-levier flexible, également appelé cantilever. La particularité de cette sonde est qu'elle est capable de détecter des forces beaucoup plus faibles que les forces interatomiques. Ces forces peuvent inclure des interactions telles que les forces de Van der Waals, les forces électrostatiques, les forces magnétiques et les forces de répulsion ionique [51].

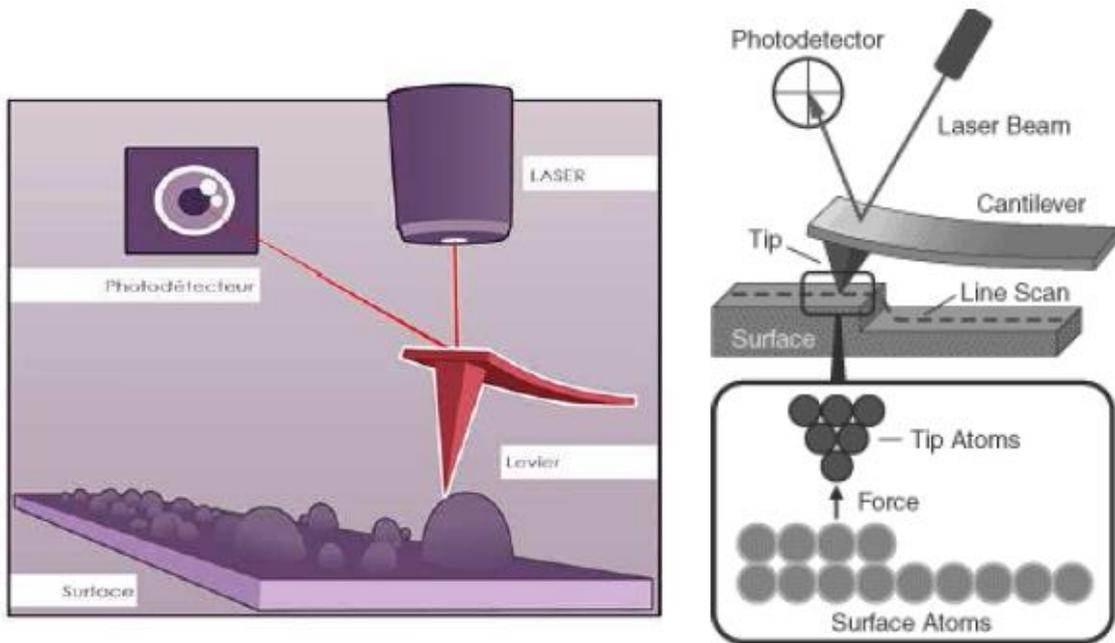


Figure II.20 : Schéma descriptif AFM

Les variations de force entre la pointe et l'échantillon lors du balayage provoquent des déflexions du micro-levier, qui sont généralement mesurées à l'aide d'une détection optique. Pour ce faire, un faisceau laser est concentré sur le micro-levier, puis il est réfléchi dans une photodiode qui est divisée en deux ou quatre quadrants. Le signal différentiel obtenu à partir de cette photodiode permet de quantifier la déformation du levier, et donc la force d'interaction, en utilisant la constante de raideur du micro-levier.

Dans le mode de fonctionnement standard de l'AFM (mode contact), la force est maintenue constante pendant le balayage dans les directions XY grâce à une boucle de régulation qui ajuste la position Z de l'échantillon. La force mesurée, notée F_m , est comparée à une force de référence, notée F_c . Un correcteur électronique est utilisé pour annuler toute

CHAPITRE II : Techniques de réalisation et de caractérisation des couches minces

erreur ΔF , calculée comme la différence entre F_m et F_c , en ajustant la position Z de l'échantillon afin de maintenir la force d'interaction souhaitée.

En mesurant la position de l'échantillon le long de l'axe Z par rapport aux coordonnées XY , il est possible de reconstituer la topographie de la surface étudiée et de déterminer sa rugosité RMS (Root Mean Square) [52], [53].

Les modes principaux de la microscopie à force atomique sont les suivants :

➤ **Mode contact**

Dans le mode de contact, l'échantillon en cours d'analyse est pressé par un levier équipé d'une pointe détectrice. Une force répulsive se forme entre la surface et la pointe, provoquée par la répulsion des électrons de l'échantillon et de la pointe. Dans cette configuration, l'interaction faible entre l'échantillon et la pointe est maintenue constante en ajustant la hauteur de l'échantillon dans l'instrument.

➤ **Mode contact intermittent ou tapping**

L'amplitude de l'oscillation est ajustée de sorte à assurer, en position basse, un contact physique intermittent du levier avec la surface. L'avantage de ce mode est un faible endommagement de la pointe et de la surface explorée.

➤ **Mode non-contact**

Ce mode présente des similarités avec le mode contact, cependant la distance entre la pointe et l'échantillon est fixé entre 50 et 150 Å. Dans ce cas, les forces attractives exercées par l'échantillon sur l'ensemble levier-pointe sont également utilisées [54], [55]. Ces méthodes d'observation permettent de réaliser la cartographie locale des propriétés physiques caractéristiques de l'objet étudié (comme la force, la capacité, l'intensité du rayonnement, le courant, etc.), et sont également adaptées à des environnements spécifiques tels que le vide, les liquides ou les conditions ambiantes [56]

II.5.5. Microscopie électronique à balayage MEB

La microscopie électronique à balayage offre la possibilité de visualiser la texture et la morphologie des matériaux, y compris la forme et les dimensions des phases solides, à une échelle microscopique ou sub-microscopique. Elle permet également de vérifier l'homogénéité des échantillons préparés.

CHAPITRE II : Techniques de réalisation et de caractérisation des couches minces

Cette technique repose sur l'interaction entre un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser et la détection des électrons secondaires ou rétrodiffusés par différents détecteurs, selon le mode d'imagerie utilisé. Ces signaux capturés permettent de reconstruire une image tridimensionnelle de la surface, point par point. L'échantillon est bombardé par un canon à électrons, avec une tension accélératrice de 10 à 20 kV. Les électrons secondaires et rétrodiffusés résultent de l'interaction entre le faisceau d'électrons et la surface de l'échantillon. Étant de faible énergie, ils nécessitent une amplification pour être détectés.

Le phénomène de visualisation tridimensionnelle observé sur une image s'explique par l'augmentation du nombre d'électrons secondaires lorsque l'angle d'incidence sur la surface de l'échantillon diminue. Cela signifie qu'il y a plus d'électrons présents sur les reliefs, les arêtes et les points saillants [57]

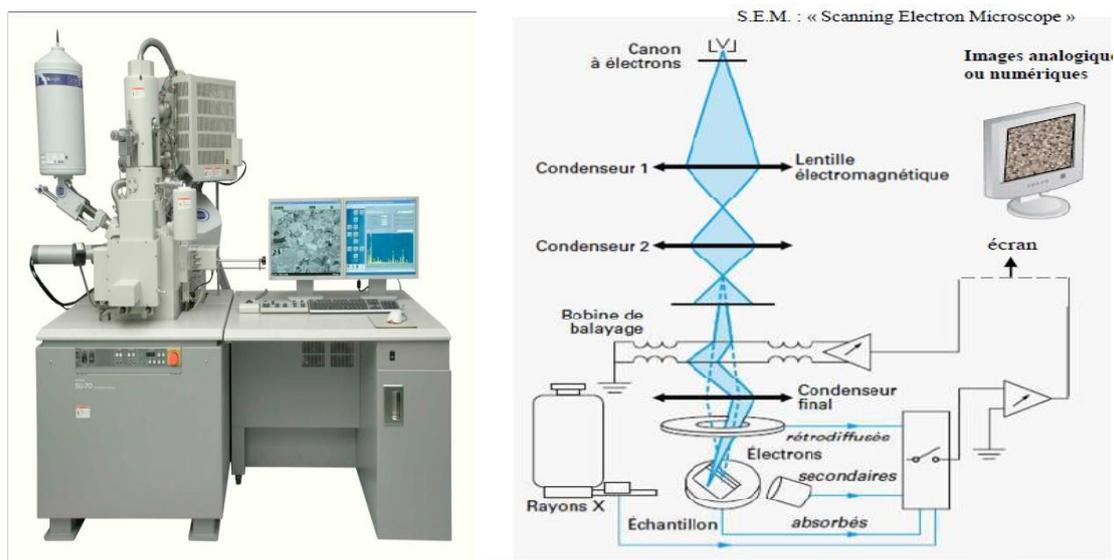


Figure II.21 : Montage et Schéma du MEB utilisé pour l'étude morphologique de nos échantillons.

II.5.5.1. Principe de MEB

Le fonctionnement du microscope repose sur la génération d'électrons par une cathode et la détection des signaux résultant de l'interaction de ces électrons avec l'échantillon. Lorsque les électrons émis bombardent la surface de l'échantillon, ils pénètrent profondément dans le matériau, affectant un volume appelé "poire d'interaction". La taille de cette poire dépend du numéro atomique moyen de l'échantillon et de l'énergie des électrons incidents. À l'intérieur de ce volume d'interaction, les électrons du faisceau perdent leur énergie en entrant

CHAPITRE II : Techniques de réalisation et de caractérisation des couches minces

en collision avec les atomes du matériau, ce qui génère de nombreux phénomènes secondaires : émission d'électrons et de photons, absorption d'électrons, courants induits, potentiels électriques, élévation de la température locale, et vibrations du réseau cristallin. La figure ci-dessous illustre l'ensemble des radiations qui peuvent être émises lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon. Toutes ces radiations se produisent simultanément et permettent à la fois l'observation et l'analyse d'un objet sélectionné, tel que des inclusions sur une surface de rupture [58]

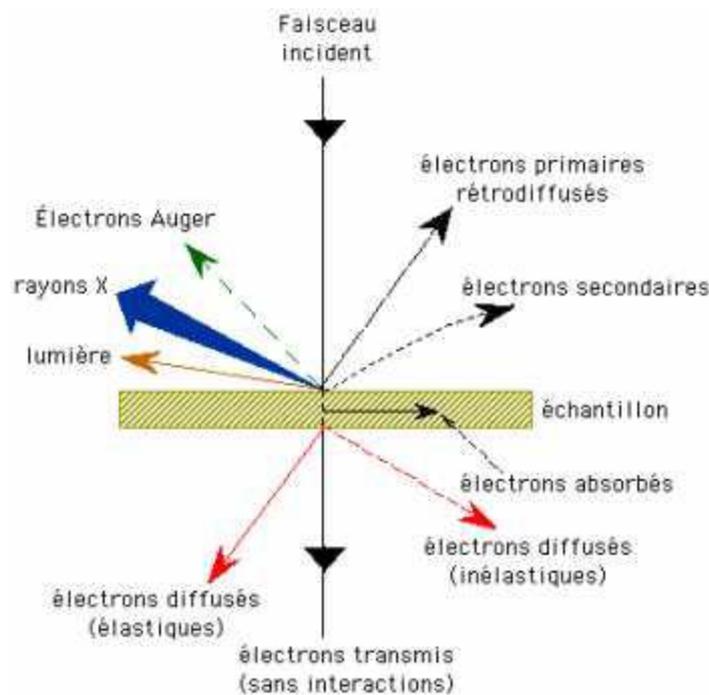


Figure II.22 : interaction entre les électrons et l'échantillon [59]

Les microscopes à balayage fonctionnent en utilisant un faisceau d'électrons extrêmement mince qui balaye la surface de l'échantillon, point par point. Lorsque le faisceau interagit avec l'objet, cela entraîne différentes émissions de particules, qui sont ensuite analysées à l'aide de détecteurs appropriés. Parmi ces émissions, on trouve les électrons secondaires, les électrons rétrodiffusés, les électrons transmis, ainsi que l'émission de rayons X [60]

II.5.5.2. Les électrons secondaires

Les électrons secondaires sont produits lorsque des électrons incidents passent à proximité d'un atome. L'électron incident peut transférer une partie de son énergie à un électron faiblement lié de la bande de conduction, provoquant ainsi son éjection par

CHAPITRE II : Techniques de réalisation et de caractérisation des couches minces

ionisation. L'énergie cinétique de cet électron éjecté ne peut dépasser 50 eV [61]. Chaque électron incident peut créer plusieurs électrons secondaires. En raison de leurs faibles énergies, seuls les électrons secondaires émis à proximité de la surface de l'échantillon (moins de 10 nm) peuvent s'échapper et être détectés. La quantité d'électrons secondaires collectés est modifiée par la moindre variation topographique [62].

II.5.5.3. Électrons rétrodiffusés

Les électrons rétrodiffusés, également appelés "back-scattered electrons", sont des électrons résultant de l'interaction des électrons du faisceau primaire avec les noyaux atomiques de l'échantillon. Ces électrons ont subi une réaction quasi élastique avec les atomes de l'échantillon [63]. Ils sont dispersés dans toutes les directions avec une faible perte d'énergie. En raison de leur énergie élevée, les électrons rétrodiffusés peuvent provenir de couches plus profondes de l'échantillon par rapport aux électrons secondaires. Leur sensibilité topographique est nettement inférieure. En raison de leur origine, la quantité d'électrons rétrodiffusés augmente avec le numéro atomique des atomes constituant la cible [64].

II.5.5.4. Electrons Auger

Lorsque qu'un électron primaire bombarde un atome, il peut éjecter un électron d'une couche profonde, ce qui entraîne l'excitation de l'atome. La désexcitation peut se produire de deux manières différentes : soit en émettant un photon X (transition radiative ou fluorescence X), soit en émettant un électron Auger (effet Auger) [65]. Les électrons Auger ont une énergie très faible et sont caractéristiques de l'atome qui les a émis. Ils fournissent donc des informations sur la composition de l'échantillon, en particulier sur sa surface, ainsi que sur le type de liaisons chimiques présentes [66].

II.5.6. analyse élémentaire EDX

L'analyse par rayon X à dispersion d'énergie (EDX), appelée EDS, est une technique de rayons X utilisée pour identifier la composition élémentaire des matériaux.

La rencontre entre le faisceau électronique incident et les atomes de la surface de l'objet génère des photons X, captés par un détecteur. Un élément donné émet des photons X caractérisés par leur énergie (et par l ou n) car chaque émission correspond à une transition électronique entre niveaux de cœur de l'atome.

CHAPITRE II : Techniques de réalisation et de caractérisation des couches minces

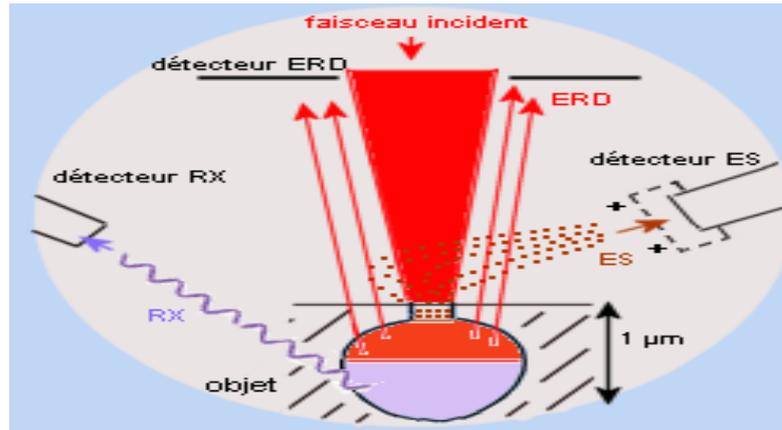


Figure II.23 : Principe de la technique EDX

Le traitement des signaux X permet de trier les photons par énergie, d'attribuer chaque photon détecté à un élément chimique (analyse qualitative) mais aussi de compter les photons en fonction de leur énergie (en eV). Il est donc possible de procéder à une analyse chimique quantitative localisée de la surface d'un échantillon.

Rq/ Les photons X de trop basse énergie ne peuvent être détectés, l'analyse EDX ne prend pas en compte les éléments à petit numéro atomique (H, He, Li, Be, B).

II.5.7. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X a été employée pour analyser la structure cristallographique des échantillons et identifier les différentes phases cristallines présentes dans les films. Elle a également été utilisée pour détecter d'éventuelles transformations de phases lors de divers traitements, tels que les recuits. En outre, la diffraction des rayons X sur la matière cristalline offre des informations physiques sur les cristaux, y compris leur taille et leur orientation [67].



Figure II.24 : Diffractomètre a rayons X (EQUIN 3000 X) utilisée au laboratoire.

CHAPITRE II : Techniques de réalisation et de caractérisation des couches minces

II.5.7.1. Le principe

Lorsqu'un faisceau de rayons X monochromatiques est dirigé vers un matériau polycristallin, une partie de celui-ci est réfléchi par les plans atomiques présents dans certains cristaux. Afin de mesurer la diffraction des photons X, il est nécessaire que l'angle d'incidence du faisceau par rapport aux plans atomiques soit spécifique. Cette condition permet aux ondes réfléchies d'être en phase et de s'interférer de manière constructive, ce qui permet ensuite leur détection par le détecteur, comme illustré dans la figure II.25 [68].

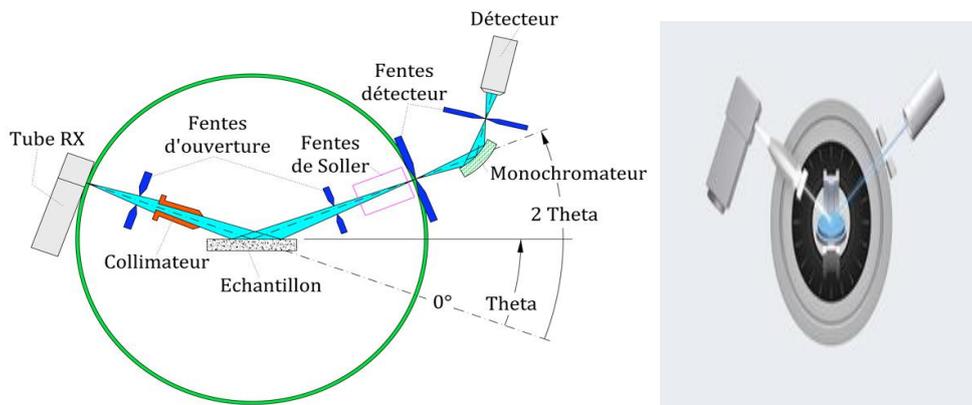


Figure II.25 : Schéma représentatif d'un diffractomètre classique [69]

[70]Ce système comprend plusieurs composants, tels qu'un tube à rayons X monochromatique, un porte-échantillon, un détecteur de rayons X et un goniomètre permettant le déplacement du détecteur. Les rayons X incidents émis par l'anticathode sont diffractés par l'échantillon. Le détecteur de photons X mesure l'intensité du rayonnement X en fonction de l'angle (2θ) qu'il forme avec le faisceau de rayons X incidents. Les diffractogrammes sont obtenus, représentant l'intensité des photons diffractés en fonction de 2θ . Grâce aux tables disponibles dans les bases de données, telles que les fiches ICDD (International Centre for Diffraction Data), il est possible d'identifier la phase et les paramètres de maille correspondant à ces phases [70].

Lorsqu'un échantillon cristallin diffuse le rayonnement X de manière élastique, on observe des interférences constructives dans un nombre limité de directions. Ce phénomène de diffraction est décrit par la loi de Bragg [71], [72].

$$2d_{hkl} \sin(\theta_{hkl}) = n\lambda \quad \text{II. (10)}$$

Avec :

CHAPITRE II : Techniques de réalisation et de caractérisation des couches minces

Θ_{hkl} : l'angle entre le faisceau incident et les plans diffractant d'indices de Miller (hkl).

d_{hkl} : la distance inter réticulaire entre les plans diffractant.

λ : la longueur d'onde du faisceau incident.

n : l'ordre de la diffraction.

La loi de Bragg indique que la diffraction se produit lorsque la différence de chemin parcouru par les rayons réfléchis par deux plans adjacents est égale à λ (ce qui correspond à la condition d'interférences constructives entre les ondes diffractées). Lorsqu'une famille de plans (hkl) satisfait à la condition de diffraction, les faisceaux de rayons X incidents et diffractés adoptent une géométrie de réflexion par rapport à ces plans (Figure. II.26) [67].

Dans un même composé, il peut y avoir plusieurs familles de plans présentes. C'est pourquoi un large balayage angulaire est effectué. En variant l'angle, on peut déterminer les angles pour lesquels n est un nombre entier dans l'équation de Bragg. Une fois que l'angle est connu et que la longueur d'onde est préétablie et constante, il est alors possible de déterminer la distance entre les plans cristallins.

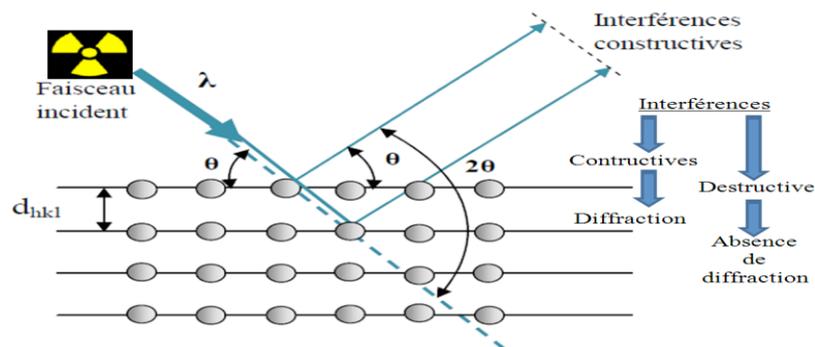


Figure II.26 : Famille de plans cristallins en condition de Bragg

L'intensité relative des pics de diffraction (%) est calculée en divisant l'intensité absolue d'un pic par l'intensité absolue du pic le plus intense, puis en convertissant le résultat en pourcentage. Les valeurs d'intensité absolue ne sont généralement pas utilisées car elles peuvent varier en fonction des paramètres instrumentaux (temps d'acquisition, tension appliquée, épaisseur de l'échantillon, etc.) et des conditions expérimentales.

Le diagramme de diffraction est spécifique et unique à chaque phase. La comparaison des positions et des intensités relatives des pics avec celles fournies par la carte standard de l'ICDD (International Centre for Diffraction Data) permet d'identifier les phases présentes, notamment dans le cas de mélanges de phases [73].

CHAPITRE II : Techniques de réalisation et de caractérisation des couches minces

II.5.7.2. Détermination de la taille des grains

Initialement, il est envisageable d'utiliser les spectres de diffraction pour calculer la taille des cristallites des phases présentes dans les dépôts en utilisant la formule de Scherrer [74], qui est donnée par la relation II.11. Cependant, cette formule ne prend pas en compte les effets des microdéformations sur la largeur du pic. Son utilisation se limite à observer l'influence des conditions d'élaboration optimisées sur la taille des cristallites des phases des dépôts considérés.

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cdot \cos(\theta_{hkl})} \quad \text{II (11)}$$

D: Taille des grains (nm), λ : Longueur d'onde du faisceau de rayon X, θ : Angle de diffraction.
 β : Largeur à mi - hauteur (radian).

Il existe une relation reliant les plans (hkl) et la distance inter réticulaire d'intervenir les paramètres de maille de l'échantillon, comme par exemple dans le cas de la maille cubique du SnO₂ dont l'expression est donnée sous la forme suivante.

$$a = d\sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad \text{II (12)}$$

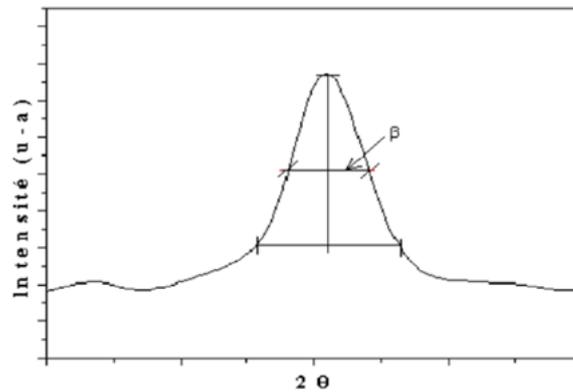


Figure II.27: Illustration montrant la définition de β à partir de la courbe de diffraction des rayons X [75]

II.6. Présentation du logiciel SCAPS

Ces dernières années de nombreux simulateurs solaires ont été développés dans le but de modéliser et de simuler les cellules solaires. Comme les logiciels de simulation numériques tels que : AMPS, PC1D, SILVACO, SCAPS.

SCAPS « Solar Cell Capacitance Simulator one Dimension » est un logiciel de simulation des cellules solaires unidimensionnelles développé par ELIS à l'Université de Gent [76], pour simuler les caractéristiques électriques des dispositifs photoniques tels que les cellules solaires à couches minces [22], [77], [78].

En premier temps, SCAPS a été développé pour modéliser des systèmes photovoltaïques comprenant des semi-conducteurs tel que CuInSe₂ et de CdTe. Par la suite, ce logiciel a été élargi pour d'autres cellules telles que les cellules cristallines à base de Si et GaAs et les cellules amorphes. Ce logiciel permet de simuler des cellules solaires constituées au maximum de sept couches ayant chacune des propriétés différentes tel-que le profil de dopage, l'épaisseur, la distribution énergétique des niveaux donneurs ou accepteurs, l'absorption optique ...etc. Il calcule les bandes d'énergies, les concentrations et les courants, les caractéristiques I-V, les caractéristiques alternatives et la réponse spectrale (QE).

Un aperçu de ses principales caractéristiques est donné ci-dessous :

- La structure peut comporter jusqu'à 7 couches semi-conductrices.
- Presque tous les paramètres peuvent être introduits avec des variations graduées (en dépendance de la composition et la profondeur de la cellule, ex : χ , ϵ , N_c , N_v , v_{thn} , μ_n , μ_p , N_a , N_d tous les pièges (défauts N_i).
- Mécanismes de recombinaison : bande-à-bande (directe), Auger, SRH.
- Les niveaux des défauts : en volume ou à l'interface, en considérant leurs états de charge et la recombinaison à leurs niveaux.
- Les niveaux des défauts, type de charge : pas de charge (neutre), monovalent (un seul donneur, accepteur), divalent (double donneur, double accepteur, amphotère), multivalent (défini par l'utilisateur).
- Les niveaux des défauts, distribution énergétique : niveau discret, uniforme, Gauss, sous forme de queue ou bien une combinaison.

CHAPITRE II : Techniques de réalisation et de caractérisation des couches minces

- Les niveaux des défauts, propriété optique : Excitation directe par la lumière est possible (connue par effet de l'impureté photovoltaïque, IPV).
- Les niveaux des défauts, transitions métastables entre les niveaux.
- Contacts : Travail de sortie du métal ou régime de bande plate ; Propriété optique (réflexion ou transmission).
- Effet Tunnel, inter-bandes (dans la bande de conduction ou dans la bande de valence), Génération : à partir d'un calcul interne ou bien d'un fichier $g(x)$ fourni par l'utilisateur.
- Illumination : plusieurs types de spectres sont disponibles (AM0, AM1.5D, AM1.5G, etc...).
- Illumination: du côté P ou N.

II.6.1. Modèle mathématique de SCAPS-1D

Le logiciel SCAPS est capable de résoudre les équations de base de la physique des semi-conducteurs, l'équation de Poisson et les équations de continuité pour les électrons et les trous (Eqs.II. 13-17) [79], [80]:

L'équation de Poisson :

$$\frac{d^2}{dx^2} \varphi(x) = \frac{q}{\epsilon} [n(x) - p(x) - N_D^+(x) + N_A^-(x) - p_t(x) + n_t(x)] \quad \text{II. (13)}$$

Équation de continuité pour les électrons :

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{1}{q} \frac{\partial J_n}{\partial x} + G_n - R_n \quad \text{II. (14)}$$

Équation de continuité pour les trous :

$$\frac{\partial p}{\partial t} = \frac{1}{q} \frac{\partial J_p}{\partial x} + G_p - R_p \quad \text{II. (15)}$$

Avec :

$$J_n = D_n \frac{dn}{dx} + \mu_n n \frac{dV}{dx} \quad \text{II. (16)}$$

$$J_p = -D_p \frac{dp}{dx} + \mu_p p \frac{dV}{dx} \quad \text{II. (17)}$$

CHAPITRE II : Techniques de réalisation et de caractérisation des couches minces

Avec : φ = potentiel électrostatique, q = représente la charge électronique, ε = constante diélectrique des matériaux semi-conducteurs, $p(x)$ = concentration de trous, $n(x)$ = concentration d'électrons libres, (N_A^-) , (N_D^+) = densité d'accepteurs et de donneurs ionisés, n_t , p_t = densité de trous et de pièges à électrons, x = coordonnée de position, J_n = densité de courant d'électrons, J_p = densité de courant de trous, G_n = taux de génération d'électrons, G_p = taux de génération de trous, R_n = taux de recombinaison d'électrons, R_p = taux de recombinaison de trous

Le terme de recombinaison dans les équations (14 et 15) a une dépendance non-linéaire sur les concentrations des porteurs n et p . Aussi le second terme (drift) dans les équations de courant (16 et 17) est non-linéaire, car il contient un produit de deux fonctions inconnues n (ou p) et V . Finalement les équations semi-conductrices sont non linéaire, pour cela un ensemble de $3N$ équations non linéaires, équations (13-17) sont résolues numériquement dans SCAPS en utilisant l'approche suivante :

Discretisation du dispositif. Ainsi, dans une dimension, la longueur totale de la cellule L est divisée en N intervalles et les valeurs du potentiel V_i et les concentrations des électrons et des trous n_i et p_i de chaque intervalle constituent les $3N$ inconnues du problème.

- Discretisation des équations (13-17) : les équations de base de chaque intervalle i conduit à $3N$ équations non-linéaires (discretisation par la méthode des différences finies).
- Application sur les conditions de limites (contacts et interfaces).
- Résolution par itération en utilisant le schéma de Scharfetter-Gummel.

La modélisation numérique des cellules solaires est basée sur la résolution de cinq équations essentielles qui gouvernent le comportement des cellules solaires en terme générale, cinq équations différentielles qui sont : deux équations de courants des porteurs minoritaires, deux équations de continuité pour les minoritaires et l'équation de poisson, le couplage de ces équations n'ont une solution analytique si et seulement si :

- Les conditions de l'état stationnaire sont satisfaites.
- Le champ électrique est différent de zéro seulement dans la zone de charge d'espace.
- Il y a une faible injection : c'est-à-dire la concentration des porteurs minoritaires est plus petite par rapport à celle des majoritaires.

Les concentrations des dopages sont constantes dans les deux régions N et P.

CHAPITRE II : Techniques de réalisation et de caractérisation des couches minces

II.6.2. Utilisation du SCAPS

Le logiciel est organisé en plusieurs panneaux dans lesquels l'utilisateur peut définir les paramètres ou dans lesquels les résultats sont calculés [81], [82]. SCAPS analyse la physique du modèle en tenant en compte des profils de recombinaison, de la distribution du champ électrique, des mécanismes de transports des porteurs et des densités de courant individuelles.

II.6.3. Interface du logiciel SCAPS

L'interface du panneau de démarrage du logiciel SCAPS-1D appelé panneau d'action est la fenêtre principale de SCAPS (Figure.II28). Dans ce panneau tous les paramètres externes de la simulation peuvent être contrôlés (tels que la température, la tension, la fréquence, la lumière solaire, etc.).Le panneau d'action peut être divisé en six parties ou sections qui peuvent être décrites comme suit:

- 1) La section «définir le problème» est dédiée à la définition du problème de la structure, des matériaux et de toutes les propriétés physiques de la cellule solaire simulée.
- 2) Section représentée en «Action» où les conditions électriques externes peuvent être contrôlées. Tels que le point de départ de la polarisation appliquée, le pas et la tension finale, la fréquence... etc.
- 3) Section représentée dans «Illumination» est dédiée à la sélection des conditions de lumière et d'obscurité et du type de spectre pour la simulation.
- 4) La section est le «point de fonctionnement» pour spécifier le point de fonctionnement des valeurs de température, en plus de la spécification des résistances série ou shunt si elles sont nécessaires.
- 5) Section représentée par «calculer» permet de démarrer le processus de calcul du dispositif simulé.
- 6) Section représentée par «Résultat des calculs» avec le rôle d'affichage des courbes et des résultats de l'appareil simulé.

CHAPITRE II : Techniques de réalisation et de caractérisation des couches minces



Figure.II.28: SCAPS - Interface du panneau de démarrage du simulateur 1D

II.6.3.1. Définir le point de fonctionnement

Le point de fonctionnement spécifie les paramètres qui ne sont pas modifiés dans une mesure de simulation et qui sont important pour cette mesure.

a. La température T : importante pour toutes les mesures.

Dans le logiciel SCAPS, seulement $NC(T)$, $NV(T)$, les vitesses thermiques, la tension thermique kT et toutes leurs dérivés sont les variables qui ont une dépendance explicite de la température, on doit entrer pour chaque température les paramètres de matériaux correspondants.

b. La tension V : Cette tension est éliminée dans les simulations I-V et C-V.

C'est la tension de polarisation continue dans la simulation C-f et dans la simulation $QE(\lambda)$. Le logiciel SCAPS commence toujours les simulations à $0V$ et passe à la tension du point de fonctionnement en un nombre de pas que vous devez spécifier (number of point).

CHAPITRE II : Techniques de réalisation et de caractérisation des couches minces

c. *La fréquence f* : est ignorée dans les simulations I-V, QE (λ) et C-f. C'est la fréquence à laquelle la mesure C-V est simulée.

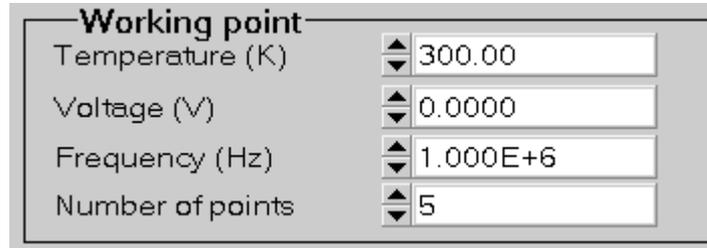


Figure.II.29 : Définition du point de fonctionnement.

d. *L'éclairement (illumination)*:

Pour le calcul de $QE(\lambda)$, il faut définir les conditions de lumière de polarisation. Les réglages de base de *l'éclairement* sont les suivants : sombre ou clair, choix du côté éclairé, choix du spectre. Une illumination par le soleil (1000 W/m^2) avec le spectre global de la masse d'air 1,5 est le paramètre par défaut, mais on dispose d'un large choix de lumière monochromatique et de spectres pour les simulations spécialisées. Si vous disposez d'un simulateur optique, vous pouvez immédiatement charger un profil de génération au lieu d'utiliser un spectre.

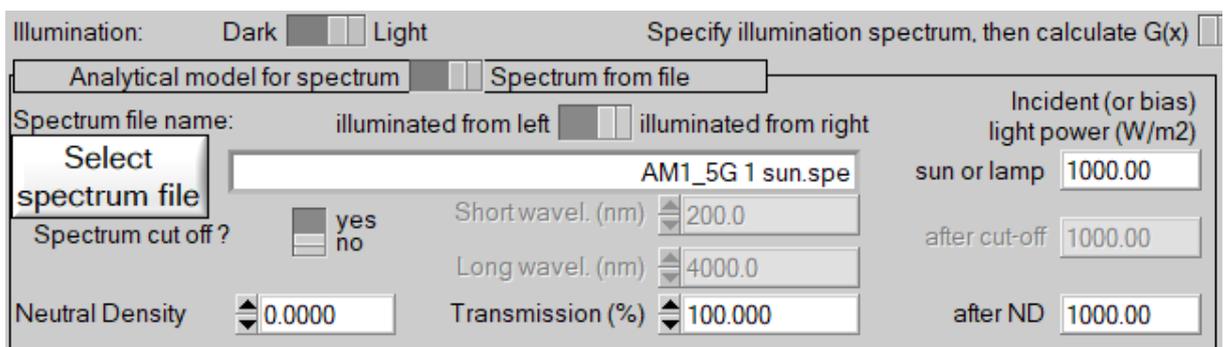


Figure.II.30: Choix de l'illumination.

II.6.3.2. Fenêtre de conception du dispositif (Set Problem)

Lorsque vous cliquez sur le bouton "Set Problem" dans le panneau Actions le panneau "Solar cell definition" s'affiche (Figure.4).

CHAPITRE II : Techniques de réalisation et de caractérisation des couches minces

Cette interface joue un rôle important dans la simulation de la cellule, dans ce panneau, nous pouvons créer différentes couches et définir leurs paramètres physiques et leurs propriétés, nous pouvons également avoir une visualisation de la structure de l'appareil.

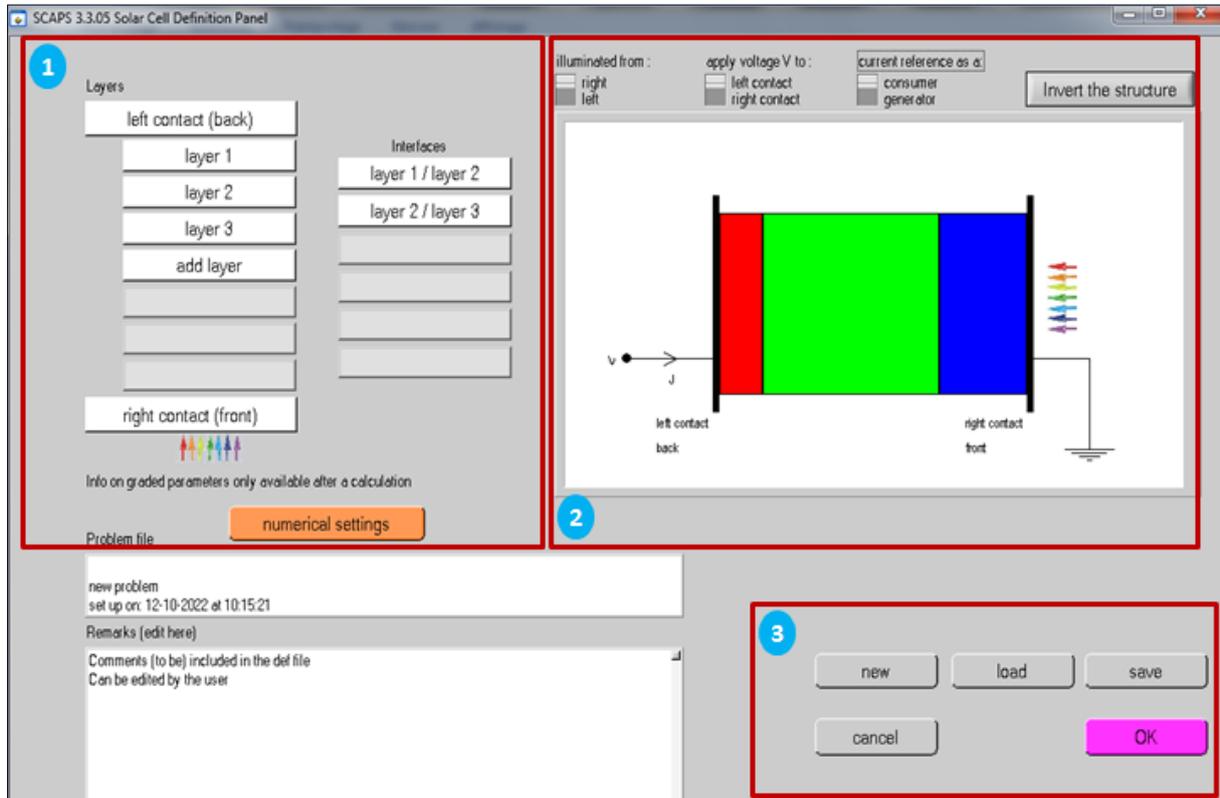


Figure.II.31 : Interface de définition des appareils

Il y a trois parties de l'interface de définition de périphérique et des détails dans ce panneau :

- **Section (1)** dans cette partie, nous pouvons définir des structures comprenant jusqu'à 7 couches. La première couche est le contact arrière, le dernier est le contact frontal. L'utilisateur peut spécifier les propriétés de toutes les couches.
- **La section (2)** est un affichage de la structure définie du dispositif photovoltaïque avec contact avant et arrière. Il existe également des boutons supplémentaires pour la sélection de l'éclairage du dispositif soit du côté contact arrière soit du côté contact avant, le sens de la tension appliquée à un appareil et enfin un bouton dédié à inverser l'ordre des couches de structure.
- **La section (3)** a des boutons pour enregistrer le fichier de définition dans la bibliothèque SCAPS ou une bibliothèque externe, en chargeant les fichiers de définition de structure précédemment enregistrés. Les boutons Annuler et OK

CHAPITRE II : Techniques de réalisation et de caractérisation des couches minces

permettent de quitter ou d'entrer dans l'interface de définition de l'appareil et de revenir à l'interface de démarrage.

II.6.2.4. Les propriétés des couches

Nous pouvons définir ou ajouter des couches dans le programme SCAPS-1D en cliquant sur le bouton « ajouter une couche » indiqué dans la section 1 de la (Figure 31). Une nouvelle fenêtre apparaît alors, appelée « panneau des propriétés de la couche » (Figure 32).

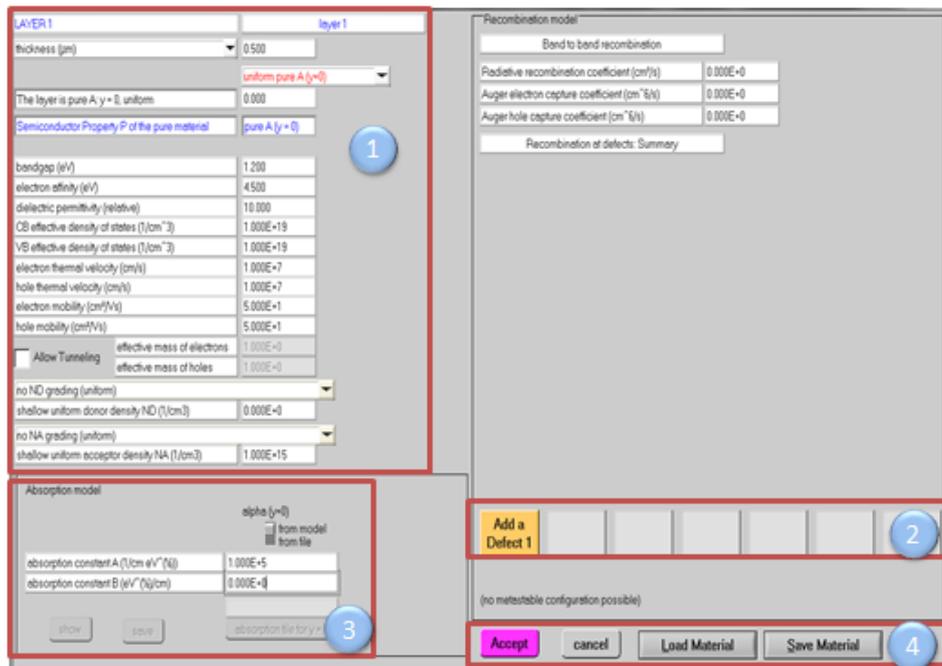


Figure.II.32 : Panneaux de définition des propriétés des couches.

Le panneau des propriétés de la couche peut être divisé en trois parties principales comme suit :

- **Section (1)** : pour définir ou ajouter les valeurs des paramètres physiques de la couche dans l'interface des propriétés de la couche.
- **Section (2)** : définition du paramètre des défauts du matériau en appuyant sur le bouton « Ajouter un défaut ».
- **Section (3)** : définition du facteur d'absorption pour la substance. Ce facteur peut être défini à partir du modèle de calcul interne ou d'un fichier.
- **Section (4)** : comporte des boutons permettant de sauvegarder le fichier de définition du matériau dans la bibliothèque SCAPS et de charger les fichiers de définition du matériau

CHAPITRE II : Techniques de réalisation et de caractérisation des couches minces

précédemment sauvegardés. Les boutons Annuler et OK permettent de quitter le panneau des propriétés de la couche et de revenir au panneau de définition de la cellule solaire.

II.6.5. Calculer et afficher les courbes simulées

Après avoir introduit toutes les données nécessaires (configuration de la cellule solaire, propriétés des couches et propriétés des matériaux), vous pouvez cliquer sur le bouton « calculer » dans l'interface du panneau d'action pour démarrer la simulation. Par conséquent, le panneau Bandes d'énergie s'ouvre et les calculs commencent (voir Figures II.33 et 34). Dans cette fenêtre, nous pouvons obtenir les courbes de résultats. En sélectionnant par exemple le bouton (I-V) dans la fenêtre du panneau de bande d'énergie, nous pouvons obtenir la courbe (I-V) (voir Figure 3.5). Faites de même pour le reste les courbes (C-V), (QE), (gen-rec)...etc.

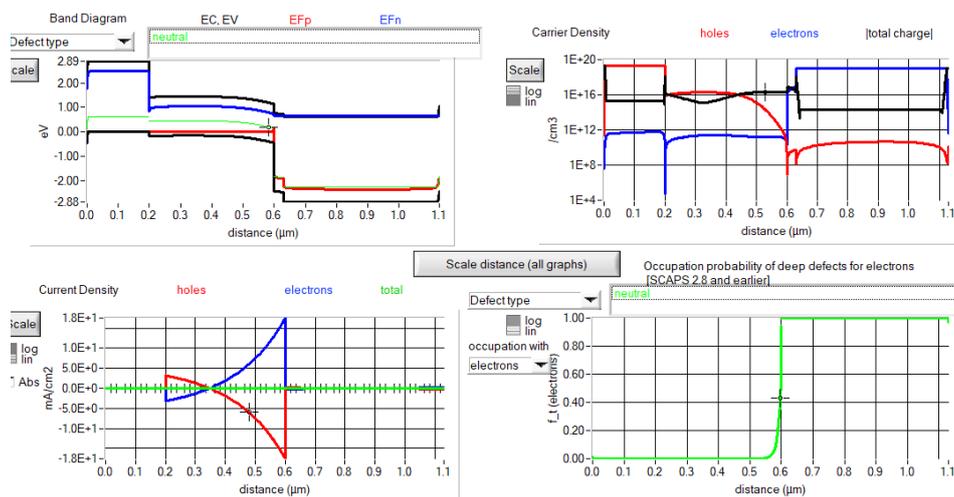


Figure.II.33 : Panneau de bande d'énergie

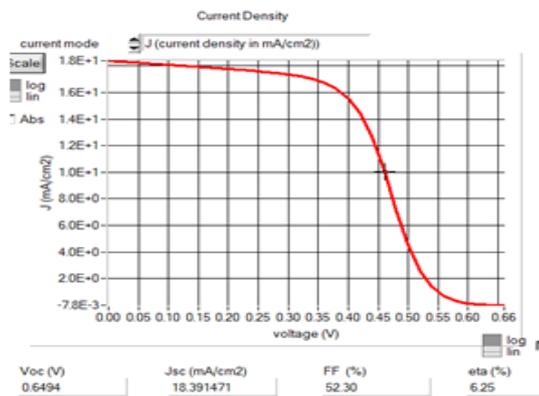


Figure.II.34 : Courbe I-V obtenue à l'aide du simulateur SCAPS

CHAPITRE II : Techniques de réalisation et de caractérisation des couches minces

II.7. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons rappelé la définition et les applications des couches minces, et les techniques de dépôt physico-chimiques qui sont utilisées pour élaborer les couches minces, ainsi que les techniques des caractérisations adoptés pour suivre, analyser et étudier les différentes des propriétés des couches minces avec les conditions d'élaboration et de traitement.

Références Bibliographiques

- [1] D. Chellouche, I. Chellouche, et F. (Encadreur) Chouikh, « Caractérisation des couches minces ZnO élaborées par sputtering pour des applications spécifiques. », Thesis, Université de Jijel, 2022. Consulté le: 22 avril 2024. [En ligne]. Disponible sur: <http://dspace.univ-jijel.dz:8080/xmlui/handle/123456789/11726>
- [2] A. Hafdallah, « Étude du dopage des couches minces de ZnO élaborées par spray ultrasonique », *Mém. Magister Univ. Constantine*, 2007, Consulté le: 22 avril 2024. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.memoireonline.com/11/10/4089/Etude-du-dopage-des-couches-minces-de-ZnO-elaborees-par-spray-ultrasonique.html>
- [3] M. Legallais, « Conception, étude et modélisation d'une nouvelle génération de transistors à nanofils de silicium pour applications biocapteurs », phdthesis, Université Grenoble Alpes, 2017. Consulté le: 18 avril 2024. [En ligne]. Disponible sur: <https://theses.hal.science/tel-01745520>
- [4] E. S. CHEICK SID, « Etude et simulation AC des caractéristiques électriques de quelques cellules solaires en couches minces », PhD Thesis, Université Ibn Khaldoun-Tiaret-, 2019. Consulté le: 22 avril 2024. [En ligne]. Disponible sur: <http://dspace.univ-tiaret.dz/handle/123456789/2778>
- [5] E. Acosta, « Thin Films/Properties and Applications », in *Thin Films*, IntechOpen, 2021. doi: 10.5772/intechopen.95527.
- [6] B. Mazères, « Étude expérimentale et modélisation de l'oxydation à haute température et des transformations de phases associées dans les gaines en alliage de zirconium », phdthesis, Institut National Polytechnique de Toulouse - INPT, 2013. Consulté le: 22 avril 2024. [En ligne]. Disponible sur: <https://theses.hal.science/tel-04299275>
- [7] N. Jaishree *et al.*, « The influence of different complexing agents on the properties of tin dioxide (SnO₂) deposited thin films through chemical bath approach », *Phys. B Condens. Matter*, vol. 650, p. 414520, févr. 2023, doi: 10.1016/j.physb.2022.414520.
- [8] A. Rahal, « Elaboration des verres conducteurs par déposition de ZnO sur des verres ordinaires », *Univ. D'ELOUED*, 2013, Consulté le: 22 avril 2024. [En ligne]. Disponible sur: https://www.researchgate.net/profile/Rahal-Achour/publication/312213665_Elaboration_des_verres_conducteurs_par_deposition_d_e_ZnO_sur_des_verres_ordinaires/links/5876a11208aebf17d3b9a390/Elaboration-des-verres-conducteurs-par-deposition-de-ZnO-sur-des-verres-ordinaires.pdf

CHAPITRE II : Techniques de réalisation et de caractérisation des couches minces

- [9] H. D. Pratt, P. L. Bruner, et D. G. Berrett, *A Field Guide to the Birds of Hawaii and the Tropical Pacific*. Princeton University Press, 2023.
- [10] I. Cheniti, « Synthèse et caractérisation des couches minces d'oxyde d'étain (SnO₂) dopé au Cérium », Thesis, Université de jijel, 2021. Consulté le: 22 avril 2024. [En ligne]. Disponible sur: <http://dspace.univ-jijel.dz:8080/xmlui/handle/123456789/11602>
- [11] R. Namakian, B. R. Novak, X. Zhang, W. J. Meng, et D. Moldovan, « A combined molecular dynamics/Monte Carlo simulation of Cu thin film growth on TiN substrates: Illustration of growth mechanisms and comparison with experiments », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 570, p. 151013, déc. 2021, doi: 10.1016/j.apsusc.2021.151013.
- [12] H. Katsui et T. Goto, « Chemical Vapor Deposition », in *Multi-dimensional Additive Manufacturing*, S. Kirihara et K. Nakata, Éd., Singapore: Springer, 2021, p. 75-95. doi: 10.1007/978-981-15-7910-3_6.
- [13] A. Ouali, « Modélisation 2D de l'évolution temporelle d'un streamer en interaction avec un liquide diélectrique à pression atmosphérique », févr. 2024, Consulté le: 22 avril 2024. [En ligne]. Disponible sur: <https://papyrus.bib.umontreal.ca/xmlui/handle/1866/32845>
- [14] M. O. Mavukkandy, S. A. McBride, D. M. Warsinger, N. Dizge, S. W. Hasan, et H. A. Arafat, « Thin film deposition techniques for polymeric membranes– A review », *J. Membr. Sci.*, vol. 610, p. 118258, sept. 2020, doi: 10.1016/j.memsci.2020.118258.
- [15] C. Herzlich, *Santé et maladie. Analyse d'une représentation sociale*. Walter de Gruyter GmbH & Co KG, 2019.
- [16] P. Rong, S. Ren, et Q. Yu, « Fabrications and Applications of ZnO Nanomaterials in Flexible Functional Devices-A Review », *Crit. Rev. Anal. Chem.*, vol. 49, n° 4, p. 336-349, juill. 2019, doi: 10.1080/10408347.2018.1531691.
- [17] W. Zhao, L. Kong, B. Yang, B. Xu, J. Pang, et T. Li, « Simulation and experimental study of temperature and mass distributions of indium metal in vacuum evaporation », *J. Clean. Prod.*, vol. 450, p. 141860, avr. 2024, doi: 10.1016/j.jclepro.2024.141860.
- [18] S. R. Patil, « 'Design and fabrication of a low-cost thermal evaporation system for deposition of metal thin films and coatings ».
- [19] P. Panjan, A. Drnovšek, P. Gselman, M. Čekada, et M. Panjan, « Review of Growth Defects in Thin Films Prepared by PVD Techniques », *Coatings*, vol. 10, n° 5, Art. n° 5, mai 2020, doi: 10.3390/coatings10050447.
- [20] J. A. Fedchak, P. J. Abbott, J. H. Hendricks, P. C. Arnold, et N. T. Peacock, « Review Article: Recommended practice for calibrating vacuum gauges of the ionization type », *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 36, n° 3, p. 030802, avr. 2018, doi: 10.1116/1.5025060.
- [21] K. Almaksour *et al.*, « Experimental study of the reduction of field emission by gas injection in vacuum for accelerator applications », *Phys. Rev. Spec. Top. - Accel. Beams*, vol. 17, n° 10, p. 103502, oct. 2014, doi: 10.1103/PhysRevSTAB.17.103502.
- [22] Z. D. Abd Ali, A. A. Ahamed, O. A. A. Dakhil, et A. Albeer, « Optical and Electrical Properties of Nano Magnesium Oxide Doped with Polyvinylpyrrolidone (PVP) Thin Films », *Al-Mustansiriyah J. Sci.*, vol. 34, n° 4, p. 129-137, 2023.

CHAPITRE II : Techniques de réalisation et de caractérisation des couches minces

- [23] P. Colombari, « Chemical Preparation Routes and Lowering the Sintering Temperature of Ceramics », *Ceramics*, vol. 3, n° 3, Art. n° 3, sept. 2020, doi: 10.3390/ceramics3030029.
- [24] R. M. Almeida et M. C. Gonçalves, « Sol–Gel Process and Products », in *Encyclopedia of Glass Science, Technology, History, and Culture*, John Wiley & Sons, Ltd, 2021, p. 969-979. doi: 10.1002/9781118801017.ch8.2.
- [25] R. J. D. Tilley, *Colour and the Optical Properties of Materials*. John Wiley & Sons, 2020.
- [26] K. H. Maria, R. Md. Kabir, I. N. Esha, F. T. Z. Toma, M. S. Bashar, et K. Md. A. Hussain, « Correction: Characterization of Tin Disulfide Thin Films Prepared by Spin Coating Technique: Effect of Spin Speed and Deposition Time on Film Properties », *J. Inst. Eng. India Ser. B*, vol. 105, n° 2, p. 455-455, avr. 2024, doi: 10.1007/s40031-023-00984-y.
- [27] J. Moreira, A. C. Vale, et N. M. Alves, « Spin-coated freestanding films for biomedical applications », *J. Mater. Chem. B*, vol. 9, n° 18, p. 3778-3799, mai 2021, doi: 10.1039/D1TB00233C.
- [28] A. Vardelle *et al.*, « The 2016 Thermal Spray Roadmap », *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 25, n° 8, p. 1376-1440, déc. 2016, doi: 10.1007/s11666-016-0473-x.
- [29] F.-X. Xiao, M. Pagliaro, Y.-J. Xu, et B. Liu, « Layer-by-layer assembly of versatile nanoarchitectures with diverse dimensionality: a new perspective for rational construction of multilayer assemblies », *Chem. Soc. Rev.*, vol. 45, n° 11, p. 3088-3121, mai 2016, doi: 10.1039/C5CS00781J.
- [30] J. E. Bishop, D. K. Mohamad, M. Wong-Stringer, A. Smith, et D. G. Lidzey, « Spray-cast multilayer perovskite solar cells with an active-area of 1.5 cm² », *Sci. Rep.*, vol. 7, n° 1, p. 7962, août 2017, doi: 10.1038/s41598-017-08642-2.
- [31] T. Anukiruthika, P. Sethupathy, A. Wilson, K. Kashampur, J. A. Moses, et C. Anandharamakrishnan, « Multilayer packaging: Advances in preparation techniques and emerging food applications », *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.*, vol. 19, n° 3, p. 1156-1186, 2020, doi: 10.1111/1541-4337.12556.
- [32] S. Rahemi Ardekani, A. Sabour Rouh Aghdam, M. Nazari, A. Bayat, E. Yazdani, et E. Saievar-Iranizad, « A comprehensive review on ultrasonic spray pyrolysis technique: Mechanism, main parameters and applications in condensed matter », *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 141, p. 104631, août 2019, doi: 10.1016/j.jaap.2019.104631.
- [33] A. B. Workie, H. S. Ningsih, et S.-J. Shih, « An comprehensive review on the spray pyrolysis technique: Historical context, operational factors, classifications, and product applications », *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 170, p. 105915, mars 2023, doi: 10.1016/j.jaap.2023.105915.
- [34] M. Broumand, S. Albert-Green, S. Yun, Z. Hong, et M. J. Thomson, « Spray combustion of fast pyrolysis bio-oils: Applications, challenges, and potential solutions », *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 79, p. 100834, juill. 2020, doi: 10.1016/j.pecs.2020.100834.
- [35] T. D. Dongale, S. V. Mohite, A. A. Bagade, R. K. Kamat, et K. Y. Rajpure, « Bio-mimicking the synaptic weights, analog memory, and forgetting effect using spray

CHAPITRE II : Techniques de réalisation et de caractérisation des couches minces

- deposited WO₃ memristor device », *Microelectron. Eng.*, vol. 183-184, p. 12-18, nov. 2017, doi: 10.1016/j.mee.2017.10.003.
- [36] V. Saravanan, P. Shankar, G. K. Mani, et J. B. B. Rayappan, « Growth and characterization of spray pyrolysis deposited copper oxide thin films: Influence of substrate and annealing temperatures », *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 111, p. 272-277, janv. 2015, doi: 10.1016/j.jaap.2014.08.008.
- [37] Mr. G. B. Patel et D. Chudasama, « Investigate the Origin of the Hall Effect », vol. 11, p. 8-16, juill. 2021.
- [38] T. Yokouchi, *Magneto-transport Properties of Skyrmions and Chiral Spin Structures in MnSi*. Springer, 2019.
- [39] S. Schubert, J. Meiss, L. Müller-Meskamp, et K. Leo, « Improvement of Transparent Metal Top Electrodes for Organic Solar Cells by Introducing a High Surface Energy Seed Layer », *Adv. Energy Mater.*, vol. 3, n° 4, p. 438-443, 2013, doi: 10.1002/aenm.201200903.
- [40] R. Ma *et al.*, « Direct Four-Probe Measurement of Grain-Boundary Resistivity and Mobility in Millimeter-Sized Graphene », *Nano Lett.*, vol. 17, n° 9, p. 5291-5296, sept. 2017, doi: 10.1021/acs.nanolett.7b01624.
- [41] W. Benmoussa, S. Amara, et A. Zerga, « Etude comparative des modèles de la caractéristique courant-tension d'une cellule solaire au silicium monocristallin », p. 301-306, janv. 2007.
- [42] S. Boubanga-Tombet, S. Chan, T. Watanabe, A. Satou, V. Ryzhii, et T. Otsuji, « Ultrafast Carrier Dynamics and Terahertz Emission in Optically Pumped Graphene at Room Temperature * », in *Graphene-Based Terahertz Electronics and Plasmonics*, Jenny Stanford Publishing, 2020.
- [43] N. LEHRAKI, « Dépôt et Caractérisation des couches minces de ZnO par spray ultrasonique », doctoral, Université de mohamed kheider biskra, 2021. Consulté le: 22 avril 2024. [En ligne]. Disponible sur: <http://thesis.univ-biskra.dz/5583/>
- [44] J. Feng *et al.*, « Nanoscale Plasmonic Interferometers for Multispectral, High-Throughput Biochemical Sensing », *Nano Lett.*, vol. 12, n° 2, p. 602-609, févr. 2012, doi: 10.1021/nl203325s.
- [45] H. Yu, C. Tan, et F. Dong, « Measurement of oil fraction in oil-water dispersed flow with swept-frequency ultrasound attenuation method », *Int. J. Multiph. Flow*, vol. 133, p. 103444, déc. 2020, doi: 10.1016/j.ijmultiphaseflow.2020.103444.
- [46] C. Picart *et al.*, « Determination of structural parameters characterizing thin films by optical methods: A comparison between scanning angle reflectometry and optical waveguide lightmode spectroscopy », *J. Chem. Phys.*, vol. 115, n° 2, p. 1086-1094, juill. 2001, doi: 10.1063/1.1375156.
- [47] N. Ghobadi, « Band gap determination using absorption spectrum fitting procedure », *Int. Nano Lett.*, vol. 3, n° 1, p. 2, janv. 2013, doi: 10.1186/2228-5326-3-2.
- [48] S. Benhamida, « Caractérisation Des Couches Minces D'oxyde De Nickel (NiO) Elaboré Par Spray Pyrolyse », doctoral, Université Mohamed Khider -BISKRA, 2018. Consulté le: 22 avril 2024. [En ligne]. Disponible sur: <http://thesis.univ-biskra.dz/3861/>

CHAPITRE II : Techniques de réalisation et de caractérisation des couches minces

- [49] B. Voigtländer, *Atomic Force Microscopy*. in NanoScience and Technology. Cham: Springer International Publishing, 2019. doi: 10.1007/978-3-030-13654-3.
- [50] A. Saltelli *et al.*, « Why so many published sensitivity analyses are false: A systematic review of sensitivity analysis practices », *Environ. Model. Softw.*, vol. 114, p. 29-39, avr. 2019, doi: 10.1016/j.envsoft.2019.01.012.
- [51] J. Wang et A. V. Nguyen, « A review on data and predictions of water dielectric spectra for calculations of van der Waals surface forces », *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 250, p. 54-63, déc. 2017, doi: 10.1016/j.cis.2017.10.004.
- [52] F. Agüera-Vega *et al.*, « Reconstruction of extreme topography from UAV structure from motion photogrammetry », *Measurement*, vol. 121, p. 127-138, juin 2018, doi: 10.1016/j.measurement.2018.02.062.
- [53] A. Martinez-Agirre *et al.*, « Evaluation of Terrestrial Laser Scanner and Structure from Motion photogrammetry techniques for quantifying soil surface roughness parameters over agricultural soils », *Earth Surf. Process. Landf.*, vol. 45, n° 3, p. 605-621, 2020, doi: 10.1002/esp.4758.
- [54] P. Nguyen-Tri, P. Ghassemi, P. Carriere, S. Nanda, A. A. Assadi, et D. D. Nguyen, « Recent Applications of Advanced Atomic Force Microscopy in Polymer Science: A Review », *Polymers*, vol. 12, n° 5, Art. n° 5, mai 2020, doi: 10.3390/polym12051142.
- [55] K. Illath, A. Shinde, M. Nagai, et T. S. Santra, « Atomic Force Microscopy for Single Molecule Detection and Analysis », in *Single Biomolecule Detection and Analysis*, CRC Press, 2023.
- [56] M. Setvín, M. Wagner, M. Schmid, G. S. Parkinson, et U. Diebold, « Surface point defects on bulk oxides: atomically-resolved scanning probe microscopy », *Chem. Soc. Rev.*, vol. 46, n° 7, p. 1772-1784, 2017, doi: 10.1039/C7CS00076F.
- [57] Y. MOUCHAAL, « Élaboration et étude de nouvelles électrodes transparentes substitués de l'ITO dans les dispositifs optoelectroniques », PhD Thesis, Université de Mascara. Consulté le: 22 avril 2024. [En ligne]. Disponible sur: https://www.researchgate.net/profile/Younes-Mouchaal-2/publication/331014902_Elaboration_et_etude_de_nouvelles_electrodes_transparentes_substitués_de_l'ITO_dans_les_dispositifs_optoelectroniques/links/5c616144a6fdccb608b7c34d/Elaboration-et-etude-de-nouvelles-electrodes-transparentes-substitués-de-IITO-dans-les-dispositifs-optoelectroniques.pdf
- [58] A. Suri *et al.*, « Analysis and detection of low-energy electrons in scanning electron microscopes using a Bessel box electron energy analyser », *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, vol. 241, p. 146823, mai 2020, doi: 10.1016/j.elspec.2019.02.002.
- [59] B. Elsafi, « Etude de l'effet de la température sur les courants induits des matériaux isolants soumis à l'irradiation électronique dans un microscope électronique à balayage. », These de doctorat, Reims, 2013. Consulté le: 22 avril 2024. [En ligne]. Disponible sur: <https://theses.fr/2013REIMS010>
- [60] K. Akhtar, S. A. Khan, S. B. Khan, et A. M. Asiri, « Scanning Electron Microscopy: Principle and Applications in Nanomaterials Characterization », in *Handbook of Materials Characterization*, S. K. Sharma, Éd., Cham: Springer International Publishing, 2018, p. 113-145. doi: 10.1007/978-3-319-92955-2_4.

CHAPITRE II : Techniques de réalisation et de caractérisation des couches minces

- [61] F. Poignant *et al.*, « Theoretical derivation and benchmarking of cross sections for low-energy electron transport in gold », *Eur. Phys. J. Plus*, vol. 135, n° 4, Art. n° 4, avr. 2020, doi: 10.1140/epjp/s13360-020-00354-3.
- [62] J.-P. Schermann, *Spectroscopy and Modeling of Biomolecular Building Blocks*. Elsevier, 2007.
- [63] J. Zavašnik, A. Šestan, et V. Shvalya, « Chapter Seven - Microscopic techniques for the characterisation of metal-based nanoparticles », in *Comprehensive Analytical Chemistry*, vol. 93, R. Milačič, J. Ščančar, H. Goenaga-Infante, et J. Vidmar, Éd., in Analysis and Characterisation of Metal-Based Nanomaterials, vol. 93. , Elsevier, 2021, p. 241-284. doi: 10.1016/bs.coac.2021.02.006.
- [64] K. A. Twedt, L. Chen, et J. J. McClelland, « Scanning ion microscopy with low energy lithium ions », *Ultramicroscopy*, vol. 142, p. 24-31, juill. 2014, doi: 10.1016/j.ultramic.2014.03.014.
- [65] S.-J. Seo *et al.*, « Enhanced production of reactive oxygen species by gadolinium oxide nanoparticles under core–inner-shell excitation by proton or monochromatic X-ray irradiation: implication of the contribution from the interatomic de-excitation-mediated nanoradiator effect to dose enhancement », *Radiat. Environ. Biophys.*, vol. 54, n° 4, p. 423-431, nov. 2015, doi: 10.1007/s00411-015-0612-7.
- [66] S. Ebnesajjad, « 4 - Surface and Material Characterization Techniques », in *Handbook of Adhesives and Surface Preparation*, S. Ebnesajjad, Éd., in *Plastics Design Library*. , Oxford: William Andrew Publishing, 2011, p. 31-48. doi: 10.1016/B978-1-4377-4461-3.10004-5.
- [67] A. Ali, Y. W. Chiang, et R. M. Santos, « X-ray Diffraction Techniques for Mineral Characterization: A Review for Engineers of the Fundamentals, Applications, and Research Directions », *Minerals*, vol. 12, n° 2, Art. n° 2, févr. 2022, doi: 10.3390/min12020205.
- [68] R. Guinebretière, *X-Ray Diffraction by Polycrystalline Materials*. John Wiley & Sons, 2013.
- [69] M. Aljerf, « Propriété Mécaniques des Verres Métalliques ; Mise en Forme et Applications », phdthesis, Université de Grenoble, 2011. Consulté le: 22 avril 2024. [En ligne]. Disponible sur: <https://theses.hal.science/tel-00565652>
- [70] Z. M. Nassar, M. H. Yükselici, et A. A. Bozkurt, « Structural and optical properties of CdTe thin film: A detailed investigation using optical absorption, XRD, and Raman spectroscopies », *Phys. Status Solidi B*, vol. 253, n° 6, p. 1104-1114, 2016, doi: 10.1002/pssb.201552433.
- [71] A. Bishnoi, S. Kumar, et N. Joshi, « Chapter 9 - Wide-Angle X-ray Diffraction (WXRd): Technique for Characterization of Nanomaterials and Polymer Nanocomposites », in *Microscopy Methods in Nanomaterials Characterization*, S. Thomas, R. Thomas, A. K. Zachariah, et R. K. Mishra, Éd., in *Micro and Nano Technologies*. , Elsevier, 2017, p. 313-337. doi: 10.1016/B978-0-323-46141-2.00009-2.
- [72] A. Pandey, S. Dalal, S. Dutta, et A. Dixit, « Structural characterization of polycrystalline thin films by X-ray diffraction techniques », *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 32, n° 2, p. 1341-1368, janv. 2021, doi: 10.1007/s10854-020-04998-w.

CHAPITRE II : Techniques de réalisation et de caractérisation des couches minces

- [73] L. W. Njenga, « Department/unit: Department of Chemistry », *Exchange*, vol. 70, n° 252,000.00, p. 70-000.
- [74] F. Hanini *et al.*, « Elaboration and Characterization of in Doped TiO₂ Thin Films », *Defect Diffus. Forum*, vol. 397, p. 59-68, 2019, doi: 10.4028/www.scientific.net/DDF.397.59.
- [75] عمرة ب. حبيبة, « L'effet de la température du substrat et de la molarité sur les propriétés des couches minces de sulfure de zinc déposées par spray ultrasonique », PhD Thesis, Université Mohamed Khider-Biskra, 2013. Consulté le: 22 avril 2024. [En ligne]. Disponible sur: http://thesis.univ-biskra.dz/505/1/1_effet_de_la_temperature_du_substrat_et_de_la_molarite_sur_les_propriete.pdf
- [76] I. Ahmad, K. Hayat, M. Ashraf, M. Imran, et S. K. Shah, « SCAPS-based simulation analysis of device parameters of ZnO-inverted polymer solar cells », *Opt. Quantum Electron.*, vol. 55, n° 4, p. 345, avr. 2023, doi: 10.1007/s11082-023-04579-1.
- [77] O. Ahmad, A. Rashid, M. W. Ahmed, M. F. Nasir, et I. Qasim, « Performance evaluation of Au/p-CdTe/Cs₂TiI₆/n-TiO₂/ITO solar cell using SCAPS-1D », *Opt. Mater.*, vol. 117, p. 111105, juill. 2021, doi: 10.1016/j.optmat.2021.111105.
- [78] B. Marc, D. Koen, N. Alex, V. Johan, et D. Stefaan, *SCAPS manual*. 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://users.elis.ugent.be/ELISgroups/solar/projects/scaps/SCAPS%20manual%20most%20recent.pdf>
- [79] A. Husainat, W. Ali, P. Cofie, J. Attia, et J. Fuller, « Simulation and Analysis of Methylammonium Lead Iodide (CH₃NH₃PbI₃) Perovskite Solar Cell with Au Contact Using SCAPS 1D Simulator », *Am. J. Opt. Photonics*, vol. 7, n° 2, p. 33, 2019, doi: 10.11648/j.ajop.20190702.12.
- [80] M. Minbashi, A. Ghobadi, M. H. Ehsani, H. Rezagholipour Dizaji, et N. Memarian, « Simulation of high efficiency SnS-based solar cells with SCAPS », *Sol. Energy*, vol. 176, p. 520-525, déc. 2018, doi: 10.1016/j.solener.2018.10.058.
- [81] M. Ahuja, J. Mundupuzhakal, P. N. Gajjar, et S. K. Gupta, « Thickness optimization of metal halide perovskite solar cell by numerical simulation method », *Mater. Today Proc.*, p. S2214785323002596, févr. 2023, doi: 10.1016/j.matpr.2023.01.195.
- [82] J. Adeyemi Owolabi, M. Yusuf Onimisi, J. Amuchi Ukwenya, A. Bulus Bature, et U. Raphael Ushiekpan, « Investigating the Effect of ZnSe (ETM) and Cu₂O (HTM) on Absorber Layer on the Performance of Pervoskite Solar Cell Using SCAPS-1D », *Am. J. Phys. Appl.*, vol. 8, n° 1, p. 8, 2020, doi: 10.11648/j.ajpa.20200801.12.

III 1. Introduction

L'oxyde de zinc est classé comme un semi-conducteur de type n et est couramment choisi comme couche de fenêtre pour les cellules solaires [1]. Ces propriétés uniques du ZnO en font un excellent candidat pour une utilisation en tant que TCO [2]. Plusieurs méthodes, dont le dépôt par Sol-gel [3], [4], le dépôt en phase vapeur (CVD) [5] et le dépôt par Spray pyrolyse (SPD) [6], ont été utilisées pour fabriquer du ZnO. Elle a été utilisée pour fabriquer des films minces de ZnO. Le dépôt par pyrolyse pulvérisée a d'abord été créé pour le dépôt de matériaux TCO pour SC, par opposition aux processus de dépôt conventionnels [7].

Cette étude vise à présenter la technique de synthèse SPD pour produire des films minces de ZnO transparents et conducteurs et à étudier l'impact de deux concentrations de solution différentes sur leur morphologie, leurs propriétés structurales et leurs caractéristiques photoélectriques. L'objectif principal est d'obtenir des structures hautement conductrices sans utiliser de dopage métallique, ce qui permet de faciliter les procédures de dépôt et de réduire considérablement le coût de fabrication de ces structures.

III 2. L'oxyde de Zinc (ZnO)

L'oxyde de zinc apparait ces dernières décennies comme un matériau prometteur et concurrent de l'oxyde d'étain. Composé d'atomes de zinc et d'oxygène. Le ZnO est un matériau présentant un intérêt considérable pour beaucoup d'applications dû à ses propriétés de structure, optiques et électriques [8]. C'est un matériau très stable même à haute température (il se liquéfie à 2250 K), il est facilement gravé par tous les acides et alcalis ce qui facilite la fabrication de dispositifs de très petite taille. Le ZnO n'est pas un matériau nouveau et connaît déjà des applications principalement grâce à son comportement piézoélectrique dans des dispositifs SAW (ondes acoustiques en surface) et à sa bonne transmission dans le visible pour des fenêtres optiques. Le ZnO est également utilisé dans les diodes électroluminescentes et les cellules photovoltaïques.

III 2.1. Propriétés structurales

À température et pression standards, l'oxyde de zinc prend une forme cristalline hexagonale appelée wurtzite, réputée pour sa stabilité thermodynamique. Dans cette structure, les atomes

CHAPITRE III : Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO

d'oxygène sont disposés aux sommets de tétraèdres tandis que les atomes de zinc occupent la moitié des positions interstitielles tétraédriques. L'axe de croissance cristalline de cette structure est l'axe c (002).

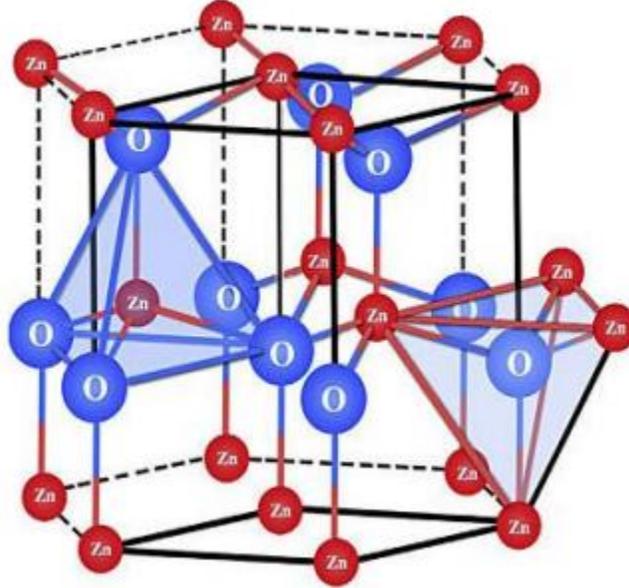


Figure III.1 : Structure hexagonale du ZnO avec pour paramètres de maille : $a = b = 3.2498 \text{ \AA}$ et $c = 5.2066 \text{ \AA}$

Le ZnO présente des autres formes structurales développées dans des conditions de croissance spécifiques comme la structure blende et rock salt. La structure wurtzite du ZnO est qualifiée de lacunaire, signifiant que seulement 40% du volume cristallin est occupé par les atomes de zinc et d'oxygène [9], laissant des vides d'un rayon de $0,95 \text{ \AA}$. Sous certaines conditions, ces vides peuvent être occupés par des atomes de zinc en surplus ou des impuretés, les plaçant dans des positions interstitielles. Cela peut altérer certaines propriétés du matériau. La répartition spatiale des charges positives des Zn^{2+} et des charges négatives des O^{2-} crée un champ polaire spontané le long de l'axe c, induisant également l'apparition d'un champ de polarisation piézoélectrique lorsqu'une contrainte mécanique est appliquée sur le ZnO [10].

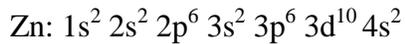
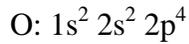
III 2.2. Propriétés électriques et électroniques

Comme le ZnO est un semi-conducteur dégénéré à conductivité de type n, due notamment à un excès de zinc en position interstitielle [11]. Ses propriétés électriques peuvent être

CHAPITRE III : Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO

largement modifiées par traitement thermique sous hydrogène, ou par dopage approprié, en particulier par substitution cationique [12]. Dans ce demie cas, des atomes de zinc sont substitués par des atomes trivalents, si l'on veut augmenter la conductivité, ou par des atomes monovalents, si l'on veut la réduire.

Les structures électroniques de bande de l'oxygène et du zinc sont :



Les états 2p de l'oxygène forment la bande de valence et les états 4s du zinc constituent la zone de conduction du semi-conducteur du ZnO. La résistivité ρ est une grandeur physique d'intérêt selon les domaines d'applications visés. La résistivité électrique du ZnO peut être modifiée en s'écartant de la structure stœchiométrique par l'introduction d'atomes de zinc en excès dans les positions interstitielles, ou par la création de lacunes d'oxygène qui se comportent comme donneurs d'électrons. Cette dernière dépend également de la température d'élaboration, du dopage, des paramètres de la méthode dépôt, de recuit, etc. Pour des dispositifs optoélectroniques comme les cellules photovoltaïques, une faible résistivité est préférable afin de faciliter le transport du courant.

Propriétés	
Nature de la band interdite	Direct
Nature de la band interdite à 300K	3.4 ± 0.2
Type de la conductivité	N ou P
Masse effective des électrons	$0.28 m_0$
Masse effective des trous	$0.6 m_0$
Densité d'états dans la BC	$3.71 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$
Densité d'états dans la BV	$1.16 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$
Résistivité maximale	$10^6 \Omega \cdot \text{cm}$
Résistivité minimale	$10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$

Tableau III.1: Propriétés principales de l'oxyde de Zinc [13]

III 2.3. Propriétés optiques

L'oxyde de zinc est un matériau transparent avec un indice de réfraction de 2 dans sa forme massive [14]. Lorsqu'il est utilisé en couches minces, son indice de réfraction et son coefficient d'absorption varient selon les conditions de fabrication. Les traitements thermiques, tels que les recuits, influent significativement sur les propriétés optiques du ZnO. L'absorption optique dans les domaines violets et UV du ZnO augmente considérablement après un recuit dans l'air ou dans une atmosphère d'azote [15], [16], [17]. De plus, l'intensité de l'émission verte est fortement dépendante des conditions de fabrication et de la température de recuit [18].

III 2.4. Films minces d'oxyde de zinc (ZnO)

Récemment, le ZnO et ses dérivés ont fait l'objet d'efforts de recherche intensifs en raison de leurs applications polyvalentes et de leurs nombreuses propriétés uniques et intéressantes [19], [20], [21]. Grâce à ses propriétés semi-conductrices, optiques, piézoélectriques et catalytiques, ZnO est devenu un matériau intéressant dans le domaine de la recherche, en raison de ses caractéristiques telles que transparent à la lumière visible, une énergie libre élevée de liaison des excitons (60meV), une énergie de cohésion élevée de 1,89 eV, un gain optique élevé (300 cm^{-1}) et une grande stabilité mécanique et thermique[22]. En outre, le ZnO est non toxique, moins cher et abondant dans la croûte terrestre. Cette section présente en détail les principales propriétés de l'oxyde de zinc.

III 3. Matériaux et méthodes

III 3.1. Préparation de la solution de précurseur

Deux solutions contenant du chlorure de zinc (ZnCl_2) avec deux concentrations molaires de 0,04 mol/l et 0,02 mol/l ont été préparées dans du méthanol (CH_3OH) comme solvant. Nous appelons (A) la solution de concentration molaire 0,04 mol/l, et (B) la solution de 0,02 mol/l.

Pour obtenir une dissolution complète des éléments et empêcher la précipitation des composés, qui pourrait avoir un impact négatif sur la morphologie des films minces à déposer, les solutions de précurseurs A et B ont été agitées à l'aide d'un agitateur magnétique à faible

CHAPITRE III : Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO

vitesse à une température de 60°C pendant 20 minutes. Aux solutions A et B, 0,7 ml de HCl est ajouté pendant que le mélange est agité.

Il est important de noter que la décomposition en phase gazeuse de $ZnCl_2$ sur la surface du substrat est une réaction endothermique, nécessitant des températures élevées pour la décomposition (pyrolyse) des solutions (gouttelettes) appliquées sur des substrats chauffés.

Cette réaction chimique peut être résumée par une équation (1) :



III 3.2. Dépôt de films minces

Les deux solutions préparées ont été pulvérisées sur des substrats en verre (MICRO SOLID, ISOLAB GERMANY®) aux propriétés mécaniques, optiques et morphologiques hautement contrôlées de la marque, avec des dimensions de 15 x 25 mm. Le traitement thermique a un effet important sur les propriétés optiques et électriques des couches de ZnO déposées, assurant une réorganisation de la structure et permettant l'élimination des impuretés résiduelles et des défauts dans le ZnO [23], [24]. Selon la littérature et la recherche, les films minces obtenus ont été recuits à 400°C [25], [26], maintenus face à face afin d'éviter la saturation en oxygène [27], [28].

Les substrats ont été nettoyés individuellement dans des bains ultrasoniques avec du savon, de l'acétone et de l'alcool pendant 20 minutes, suivis d'un rinçage et d'un séchage avec un flux d'air filtré. Le substrat a été chauffé à 400 ± 5 °C et la distance entre le substrat et l'atomiseur a été fixée à 25 cm. Deux solutions ont ensuite été pulvérisées sur le substrat à un débit constant de 28 ± 1 ml/min, en utilisant de l'air comprimé à une pression de 1,2 bar. Le processus de dépôt a été mené en utilisant différents nombres de cycles ($C = 20, 30, 40$). Au total, 10 séquences ont été réalisées, chacune comprenant 45 secondes de pulvérisation suivies d'une pause de 30 secondes. Les paramètres de dépôt sont restés constants pour tous les échantillons afin de garantir la fiabilité du processus de dépôt.

III 4. Expérimentale résulte

III 4.1. Propriétés électriques

Le tableau III.2 présente les variations de la conductivité électrique en fonction des changements de concentration et du nombre de cycles de dépôt. Il illustre une baisse notable de la conductivité électrique des films de ZnO à mesure que le nombre de cycles augmente dans les deux solutions, malgré les échantillons C3 des solutions A. Cette étude montre que les meilleures performances électriques des films minces de ZnO peuvent être obtenues en utilisant une solution de précurseur à concentration considérablement faible avec un temps de dépôt long. La baisse de la conductivité est attribuée à une augmentation de l'oxydation, car des recherches antérieures ont montré que lorsque les cycles augmentent, la quantité d'oxygène augmente également [29].

Solution	Nombre de cycles	σ ($\Omega \text{ cm}$) ⁻¹	ρ ($\Omega \text{ cm}$)	μ (cm^2/Vs)
A	C1	20.6	4.85×10^{-2}	5.87
	C2	1.04	0.96	0.266
	C3	7.98×10^2	1.25×10^{-3}	1.14×10^3
B	C1	49.8	2×10^{-2}	11
	C2	40.2	2.48×10^{-2}	6.82
	C3	1.26	0.79	0.6

Tableau III.2. Paramètres électriques des couches minces de ZnO obtenues par pyrolyse par pulvérisation et recuites pendant 1 heure à 400 °C.

III 4.2. Propriétés optiques

Les propriétés optiques des électrodes transparentes sont importantes pour la fiabilité des dispositifs optoélectroniques, où elles sont censées transmettre le maximum du spectre lumineux incident aux couches actives du dispositif dans lequel elles sont intégrées. Nous nous sommes intéressés aux mesures de la transmission optique dans les régions visible et proche de l'UV et de l'IR en fonction de l'énergie lumineuse. Le spectre de transmission optique des couches minces de ZnO dérivées de deux solutions et après différents nombres de cycles est représenté dans la figure III.2. Les spectres de transmission des couches de ZnO montrent que la transmission varie

en fonction de la concentration et du nombre de cycles. La transmission moyenne diminue linéairement avec l'augmentation de la concentration et du nombre de cycles de dépôt par pulvérisation. Selon l'équation de Beer-Lambert [30], qui montre que la relation inversement proportionnelle entre la transmission optique et l'épaisseur [31], ce résultat peut s'expliquer par le fait que l'épaisseur du film augmente avec le nombre de cycles.

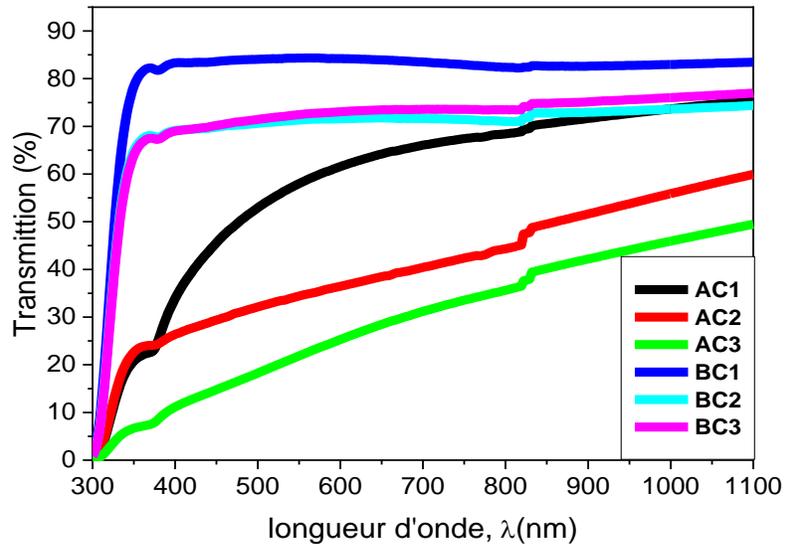


Figure. III.2 : Transmission optique des films minces de ZnO

Dans le tableau III.2, les résultats montrent que les échantillons ayant subi le moins de cycles (20 cycles), AC1 et BC1, sont les plus fins et les plus transparents, ce qui est confirmé par de nombreuses autres études [32], [33], [34]

La relation de Tauc a été utilisée pour calculer l'énergie de la bande interdite optique pour les échantillons concernés [35].

$$(\alpha h\nu)^n = B(h\nu - E_g) \quad \text{III. (2)}$$

Ou E_g : énergie de la fente optique ; α : coefficient d'absorption ; B : constante ; $h\nu$: énergie du photon incident.

CHAPITRE III : Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO

Nous avons également utilisé la formule mathématique :

$$E = \frac{h.c}{\lambda} \quad \text{III. (3)}$$

Où h est la constante de Plank, c la vitesse de la lumière et λ la longueur d'onde d'absorption.

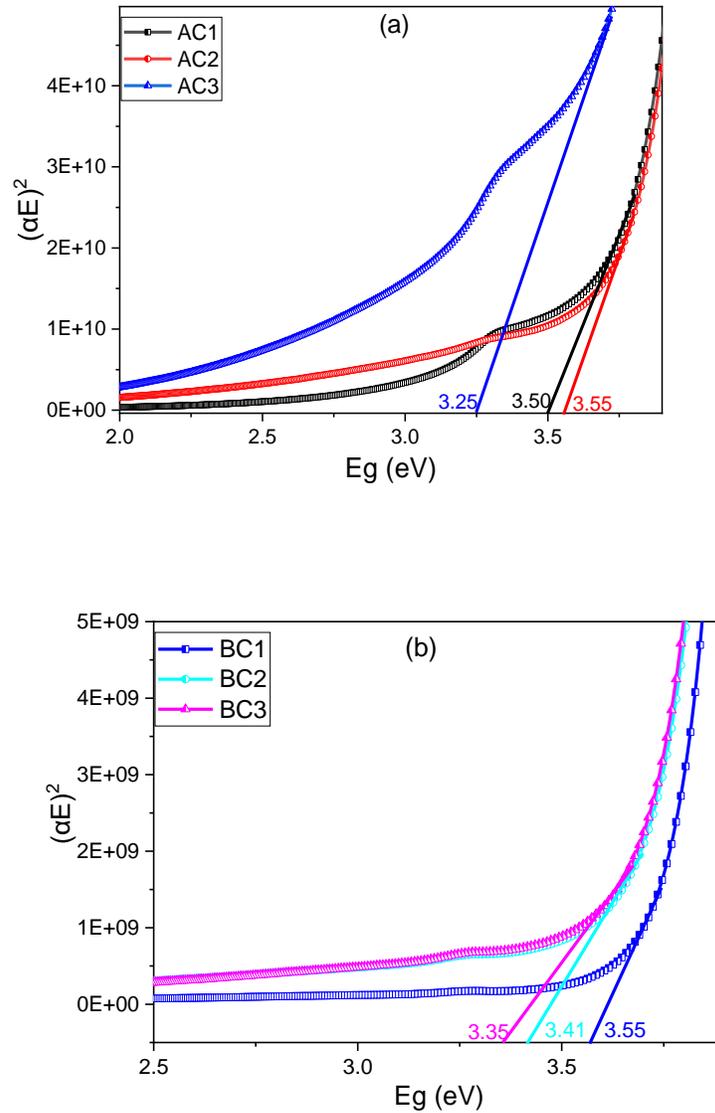


Figure. III.3 : Les courbes $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie photonique des films minces de ZnO déposés avec différents cycles de pulvérisation : (a) : la solution A et (b) : la solution B.

CHAPITRE III : Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO

Sur la figure III.3, la variation de l'entité $(\alpha hv)^2$ en fonction de l'énergie des photons (hv) et l'extrapolation de la partie linéaire de la courbe et de l'intersection avec l'axe des x (le point d'intersection entre la partie linéaire et l'axe des x), nous avons ensuite déduit les valeurs de l'énergie de la bande interdite qui sont regroupées dans le tableau III.3. L'énergie de bande interdite des films minces de ZnO était supérieure à l'énergie de bande interdite moyenne de $E_g = 3,26$ eV rapportée pour le ZnO monocristallin [36]. Ce chiffre est en accord avec la valeur précédemment publiée de $E_g = 3,33$ eV pour les films de ZnO dopés au cobalt [37]. Néanmoins, à mesure que l'épaisseur du film augmente, on observe une réduction notable de l'énergie de la bande interdite optique du film mince de ZnO (voir tableau III.3). Cette baisse a été attribuée aux changements de hauteur de barrière causés par les changements de taille des cristallites dans les films poly-cristallins.

Echantillons	AC1	AC2	AC3	BC1	BC2	BC3
Bande interdite (eV)	3.50	3.55	3.25	3.55	3.41	3.35
Epaisseur (μm)	0.44	0.82	1.0	1.30	1.79	1.81

Tableau. III.3. Valeurs de bande interdite et d'épaisseur des films minces de ZnO déposés par pyrolyse par pulvérisation.

La figure III.4 montre l'évolution de l'épaisseur des couches minces de ZnO pur déposées à l'aide d'un profilomètre mécanique. On constate une augmentation de l'épaisseur des couches minces de ZnO en fonction du nombre de cycles de pulvérisation. La croissance du film de ZnO semble être directement proportionnelle au nombre de cycles de pulvérisation. La ligne de meilleur ajustement ne coupe pas l'origine, ce qui suggère qu'il y a une période d'incubation pendant les étapes initiales de la croissance, au cours de laquelle les grains fusionnent et se transforment en un film mince de ZnO. Cette période de nucléation/coalescence est couramment observée dans les procédures de pyrolyse par pulvérisation [38], [39]. Sur la base de cet étalonnage, il a été déterminé que 20 cycles de pulvérisation (AC1) correspondent à une épaisseur de ZnO d'environ 440 nm, ce qui est une valeur typique pour une utilisation dans les cellules solaires comme TCO.

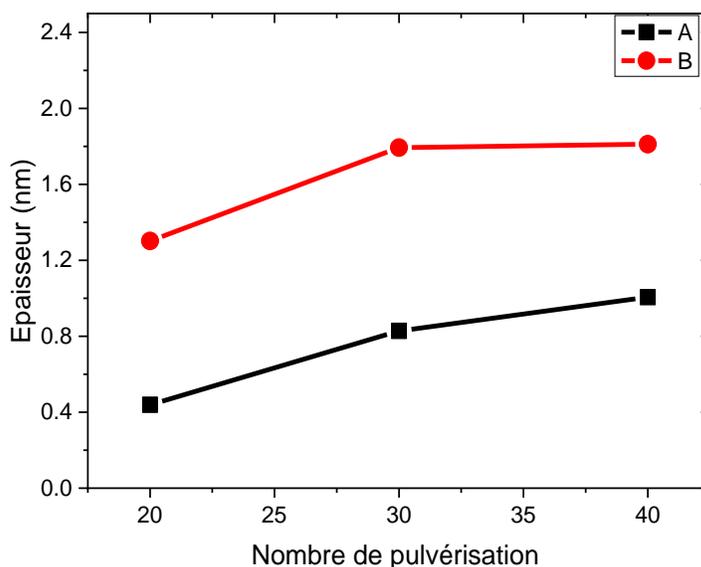


Figure III.4 : Relation entre l'épaisseur du film de ZnO, les deux concentrations et le nombre de cycles de pulvérisation.

III 4.3. Propriétés structurales

Afin d'étudier la nature cristalline des films d'oxyde générés, nous avons opté pour l'échantillon AC1 de la solution (0,04 mol) pour l'évaluation de la diffraction des rayons X (XRD).

La figure III.5 illustre le diagramme de XRD obtenu avec un temps d'acquisition de 30 minutes, en utilisant une incidence rasante. Le diagramme XRD révèle sept pics de diffraction distincts dans le film mince de ZnO (AC1) à des angles de $31,38^\circ$, $34,29^\circ$, $36,03^\circ$, $47,39^\circ$, $56,44^\circ$, $62,50^\circ$ et $67,97^\circ$, correspondant aux plans cristallographiques (100), (002), (101), (102), (110), (103) et (112), respectivement. La XRD du film de ZnO indique sa nature polycristalline, adhérent à la structure hexagonale Wurtzite (Phase Zincite JCPDS 36-1451) [40], [41]. En outre, il présente une orientation préférentielle avec le substrat aligné perpendiculairement à l'axe c.

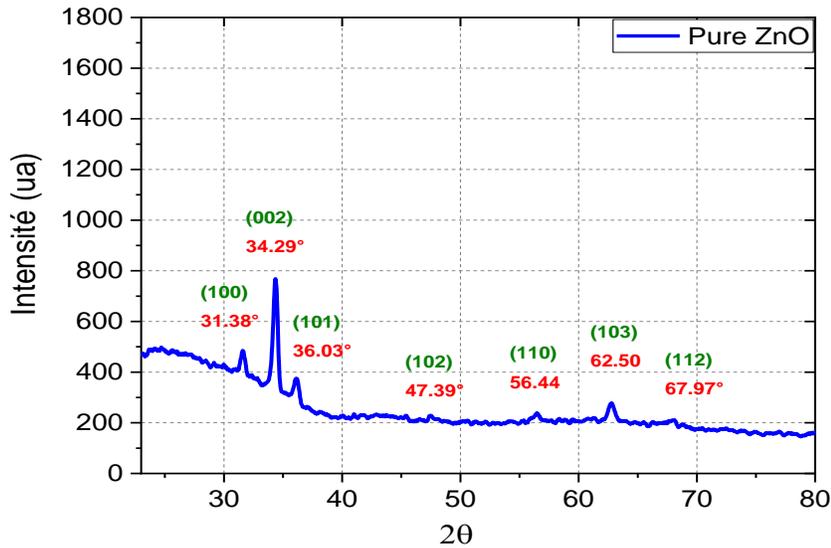


Figure III.5 : Diagramme de diffraction des rayons X en fonction de 2θ des films minces de ZnO (AC1)

Pour mieux comprendre ces modifications structurales du film mince de ZnO pur, les paramètres de maille "a" et "c", ainsi que le volume de la cellule unitaire "V", sont calculés sur la base de la relation de Bragg [42] et à l'aide de la formule suivante : [43], [44]

$$2d_{hkl} \sin\theta = \lambda n \quad \text{III. (4)}$$

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4(hk+h^2+k^2)}{3a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad \text{III. (5)}$$

$$V = a^2 c \quad \text{III. (6)}$$

Les variables d_{hkl} et n représentent la distance inter-réticulaire et l'ordre de diffraction (0,1,2...), respectivement. Les valeurs des paramètres de réseau calculés sont assez proches des valeurs $a = 0,32503$ nm et $c = 0,52074$ nm pour le ZnO pur et stœchiométrique dérivé de la base de données RRUFF, comme le montre le tableau III.4.

La formule de Deby-Scherrer [45], qui est très utilisée, a été utilisée pour déterminer la taille des grains cristallins (D) pour le film mince de ZnO pur. Pour le calcul, les nombres pour le pic

CHAPITRE III : Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO

le plus intense de (002), (100), et (101) ont dû être trouvés. Les résultats de cette analyse sont illustrés dans le tableau III.4.

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{III. (7)}$$

L'équation implique les variables D , β , θ , et λ , qui indiquent respectivement la taille moyenne de la cristallite, la largeur complète du demi-maximum (FWHM) mesurée en radians, l'angle de Bragg, et la longueur d'onde des rayons X. Les résultats obtenus suggèrent que la taille des grains cristallins du film mince de ZnO pur est estimée à 20,78 nm à (002), une valeur qui semble raisonnable lorsqu'elle est juxtaposée aux résultats d'autres études menées dans ce domaine de recherche (tableau III.4) [46].

La micro-déformation (ϵ) est un attribut crucial des films minces nanostructurés, résultant d'imperfections cristallines qui modifient les constantes de réseau. La déformation (ϵ) et la densité des dislocations (δ) dans les films minces ont été déterminées à l'aide des formules [47], [48]:

$$\epsilon = \frac{\beta \cos \theta}{4} \quad \text{III. (8)}$$

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad \text{III. (9)}$$

Les valeurs calculées de ϵ et δ sont indiquées dans le tableau 4. Le ZnO pur à (002) a donné des valeurs de ϵ et δ , qui ont été déterminées à 9,55 et 2,314, respectivement.

Pure ZnO (hkl)	2θ (°)	Intensité (a.u)	FWHM (°)	d(hkl)	Taille des cristallites D (nm)	Déform ation $\epsilon \times 10^{-3}$	Densité de dislocation $\delta \times 10^{15}$ (line/m ²)	Paramètres du réseau a (Å) c (Å)		Volume cellulaire V (Å ³)
(100)	31.59	38.99	0.36	0.2829	23.06	1.50	1.88	3.2677	5.2172	55.7085
(002)	34.35	226.57	0.40	0.2608	20.78	1.60	2.314			
(101)	36.11	30.62	0.35	0.2485	23.87	1.45	1.755			
[52]	34.57	-	0.054	-	26.59	1.30	1.413	2.23	5.19	-

Tableau III.4. Paramètres structuraux et taille des cristallites des films minces de ZnO pur.

III 4.4. Propriétés morphologiques

Nous présentons dans la figure III.6 les images obtenues par Microscope Electronique à Balayage de l'échantillon de ZnO déposé par Spray Pyrolyses. En effet, la morphologie de surface des échantillons (AC1) vue par MEB montre des rugosités formées par des grains de taille moyenne (entre 20 et 25 nm) distribués aléatoirement sur la surface du substrat.

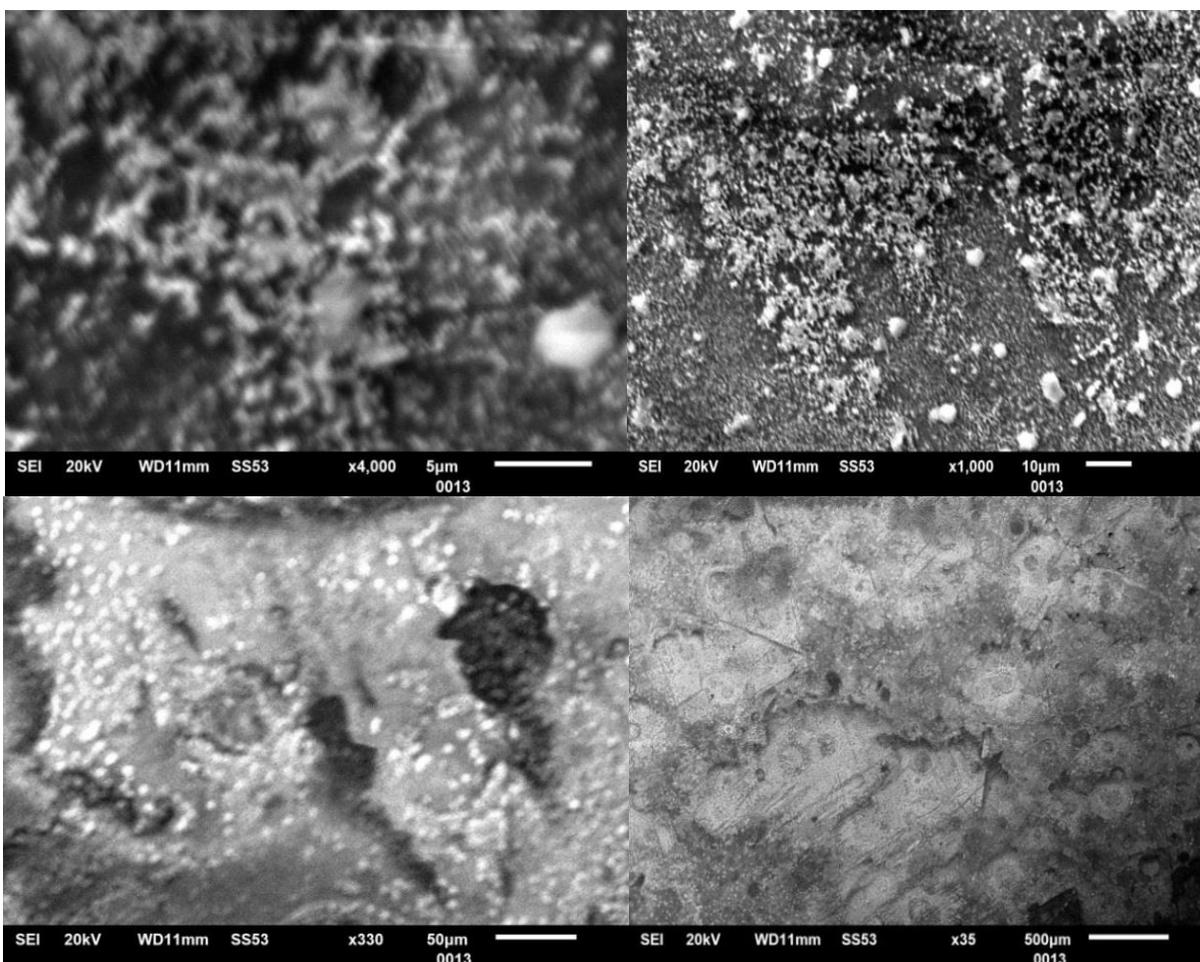


Figure III.6 : Image MEB des films minces de ZnO pur obtenus par pyrolyse par pulvérisation (AC1)

III 3.5. Analyse élémentaire

L'analyse EDX a été utilisée pour étudier la composition élémentaire des films minces de ZnO (AC1). Les résultats correspondants sont détaillés dans la figure III.7.

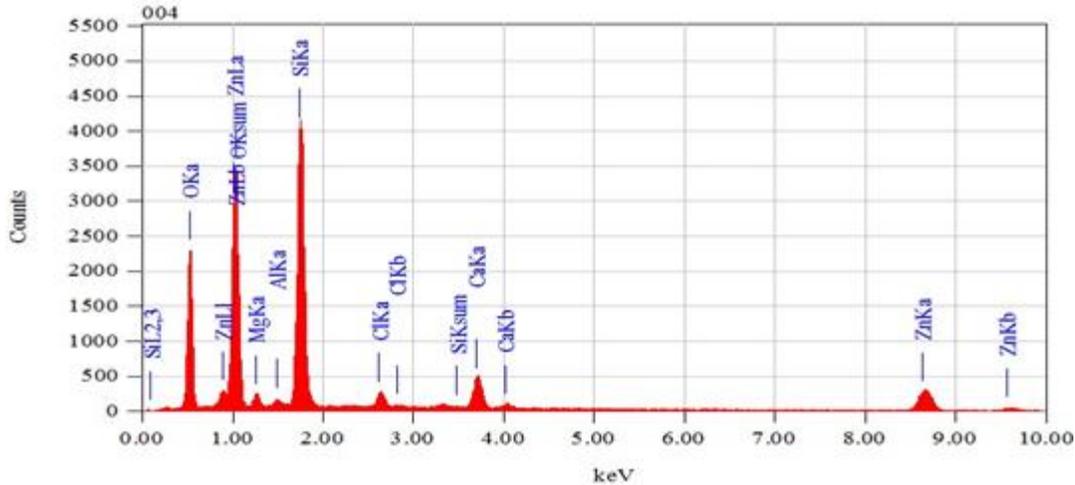


Figure III.7 : Résultat de l'analyse EDX des films de ZnO déposés

Eléments	Masse %	Atome %
Zinc	18.61	6.58
Oxygène	44.51	64.25

Tableau. III.5 : les paramètres de la composition de non échantillons

Les résultats obtenus confirment la composition de notre échantillon avec la présence inspectée des pics Zn et O, les autres éléments observés appartiennent aux éléments de la composition du substrat en verre (Si, Mg, C, Al....) car l'analyse EDX a une certaine profondeur d'analyse donnée par la profondeur d'échappement des RX émises suite à l'impact électronique.

III 5. Conclusion

Dans cette étude, nous avons fabriqué un film mince de ZnO pur en utilisant la méthode de pyrolyse par pulvérisation (SPD) pour des applications photovoltaïques potentielles. Le film obtenu (AC1) présente une structure hexagonale wurtzite avec une transmittance supérieure à 60,55% dans le spectre visible et une énergie de bande interdite de 3,50 eV. Le film présentait notamment une faible résistivité de $4,85 \cdot 10^{-2} \Omega \text{ cm}$, une mobilité des électrons de $5,87 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ et une épaisseur de 440 nm. Comparés à différents niveaux de ZnO, les films créés par la méthode de pyrolyse par pulvérisation offrent des performances fiables pour les dispositifs optoélectroniques.

Reference

- [1] J. Sultana, S. Paul, R. Saha, S. Sikdar, A. Karmakar, et S. Chattopadhyay, « Optical and electronic properties of chemical bath deposited p-CuO and n-ZnO nanowires on silicon substrates: p-CuO/n-ZnO nanowires solar cells with high open-circuit voltage and short-circuit current », *Thin Solid Films*, vol. 699, p. 137861, avr. 2020, doi: 10.1016/j.tsf.2020.137861.
- [2] C. Otalora, M. A. Botero, et G. Ordoñez, « ZnO compact layers used in third-generation photovoltaic devices: a review », *J Mater Sci*, vol. 56, n° 28, p. 15538-15571, oct. 2021, doi: 10.1007/s10853-021-06275-5.
- [3] E. F. Keskenler *et al.*, « Growth and characterization of Ag/n-ZnO/p-Si/Al heterojunction diode by sol-gel spin technique », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 550, p. 129-132, févr. 2013, doi: 10.1016/j.jallcom.2012.09.131.
- [4] F. Khan, S.-H. Baek, et J. H. Kim, « Influence of Ag doping on structural, optical, and photoluminescence properties of nanostructured AZO films by sol-gel technique », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 584, p. 190-194, janv. 2014, doi: 10.1016/j.jallcom.2013.09.055.
- [5] G. H. Lee, Y. Yamamoto, M. Kourogı, et M. Ohtsu, « Blue shift in room temperature photoluminescence from photo-chemical vapor deposited ZnO films », *Thin Solid Films*, vol. 386, n° 1, p. 117-120, mai 2001, doi: 10.1016/S0040-6090(01)00764-7.
- [6] S. Yılmaz, E. McGlynn, E. Bacaksız, J. Cullen, et R. K. Chellappan, « Structural, optical and magnetic properties of Ni-doped ZnO micro-rods grown by the spray pyrolysis method », *Chemical Physics Letters*, vol. 525-526, p. 72-76, févr. 2012, doi: 10.1016/j.cplett.2012.01.003.
- [7] N. Guermat, W. Daranfı, I. Bouchama, et N. Bouarissa, « Investigation of structural, morphological, optical and electrical properties of Co/Ni co-doped ZnO thin films », *Journal of Molecular Structure*, vol. 1225, p. 129134, févr. 2021, doi: 10.1016/j.molstruc.2020.129134.
- [8] O. U, « A comprehensive review of ZnO materials and devices », *J. Appl. Phys.*, vol. 98, n° 41301, p. 1-103, 2005.
- [9] G. Heiland, E. Mollwo, et F. Stöckmann, « Electronic Processes in Zinc Oxide », in *Solid State Physics*, vol. 8, F. Seitz et D. Turnbull, Éd., Academic Press, 1959, p. 191-323. doi: 10.1016/S0081-1947(08)60481-6.

CHAPITRE III : Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO

- [10] C. Lausecker, « Synthèse chimique et intégration de nanofils de ZnO pour le développement de nanogénérateurs piézoélectriques », phdthesis, Université Grenoble Alpes [2020-....], 2021. Consulté le: 14 avril 2024. [En ligne]. Disponible sur: <https://theses.hal.science/tel-03712017>
- [11] K. Ellmer et A. Bikowski, « Intrinsic and extrinsic doping of ZnO and ZnO alloys », *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 49, n° 41, p. 413002, sept. 2016, doi: 10.1088/0022-3727/49/41/413002.
- [12] S. G. Kumar et K. S. R. K. Rao, « Comparison of modification strategies towards enhanced charge carrier separation and photocatalytic degradation activity of metal oxide semiconductors (TiO₂, WO₃ and ZnO) », *Applied Surface Science*, vol. 391, p. 124-148, janv. 2017, doi: 10.1016/j.apsusc.2016.07.081.
- [13] S. Labeled et A. (encadreur) Bouaine, « ELABORATION DE COUCHES MINCES DE ZnO PUR ET CO- DOPÉE BISMUTH-ÉTAIN PAR VOIE SOL- GEL », Thesis, University of Jijel, 2020. Consulté le: 14 avril 2024. [En ligne]. Disponible sur: <http://dspace.univ-jijel.dz:8080/xmlui/handle/123456789/7402>
- [14] Y. Yang *et al.*, « Refractive indices of textured indium tin oxide and zinc oxide thin films », *Thin Solid Films*, vol. 510, n° 1, p. 95-101, juill. 2006, doi: 10.1016/j.tsf.2005.12.265.
- [15] J. Su, C. Wang, C. Tang, Q. Niu, Y. Zhang, et Z. Fu, « Influence of annealing on the structural and optical properties of ZnO films grown by MOCVD », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 509, n° 20, p. 6102-6105, mai 2011, doi: 10.1016/j.jallcom.2011.03.036.
- [16] L. P. Etcheverry, W. H. Flores, D. L. da Silva, et E. C. Moreira, « Annealing Effects on the Structural and Optical Properties of ZnO Nanostructures », *Mat. Res.*, vol. 21, p. e20170936, mars 2018, doi: 10.1590/1980-5373-MR-2017-0936.
- [17] G. Malik, S. Mourya, J. Jaiswal, et R. Chandra, « Effect of annealing parameters on optoelectronic properties of highly ordered ZnO thin films », *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 100, p. 200-213, sept. 2019, doi: 10.1016/j.mssp.2019.04.032.
- [18] L. E. Greene *et al.*, « Low-Temperature Wafer-Scale Production of ZnO Nanowire Arrays », *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 42, n° 26, p. 3031-3034, 2003, doi: 10.1002/anie.200351461.
- [19] P. Rong, S. Ren, et Q. Yu, « Fabrications and Applications of ZnO Nanomaterials in Flexible Functional Devices-A Review », *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, vol. 49, n° 4, p. 336-349, juill. 2019, doi: 10.1080/10408347.2018.1531691.

CHAPITRE III : Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO

- [20] D. M. Cruz *et al.*, « Green nanotechnology-based zinc oxide (ZnO) nanomaterials for biomedical applications: a review », *J. Phys. Mater.*, vol. 3, n° 3, p. 034005, mai 2020, doi: 10.1088/2515-7639/ab8186.
- [21] S. Raha et M. Ahmaruzzaman, « ZnO nanostructured materials and their potential applications: progress, challenges and perspectives », *Nanoscale Advances*, vol. 4, n° 8, p. 1868-1925, 2022, doi: 10.1039/D1NA00880C.
- [22] S. A. Ayon, « Doping ZnO Nanoparticles with Rare-earth Element and Investigating Its Photocatalytic Activity ».
- [23] W. C. Lim, J. P. Singh, Y. Kim, J. Song, K. H. Chae, et T.-Y. Seong, « Effect of thermal annealing on the properties of ZnO thin films », *Vacuum*, vol. 183, p. 109776, janv. 2021, doi: 10.1016/j.vacuum.2020.109776.
- [24] S. Kurtaran, « Al doped ZnO thin films obtained by spray pyrolysis technique: Influence of different annealing time », *Optical Materials*, vol. 114, p. 110908, avr. 2021, doi: 10.1016/j.optmat.2021.110908.
- [25] N. Guermat, W. Daranféd, et K. Mirouh, « Extended Wide Band Gap Amorphous ZnO Thin Films Deposited by Spray Pyrolysis », *Annales de Chimie Science des Matériaux*, vol. 44, p. 347-352, oct. 2020, doi: 10.18280/acsm.440507.
- [26] A. A. Aboud, M. Al-Dossari, N. S. AbdEL-Gawaad, et A. Magdi, « Effect of annealing onto physical properties of Co:ZnO thin films prepared by spray pyrolysis technique », *Phys. Scr.*, vol. 98, n° 9, p. 095958, août 2023, doi: 10.1088/1402-4896/acf167.
- [27] G. Nam *et al.*, « Facile Synthesis and Enhanced Ultraviolet Emission of ZnO Nanorods Prepared by Vapor-Confined Face-to-Face Annealing », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, n° 1, p. 873-879, janv. 2015, doi: 10.1021/am507439e.
- [28] H. Alebrahim Dehkordi, A. Mokhtari, K. Dastafkan, et V. Soleimanian, « Sol–Gel Spin-Coating Followed by Solvothermal Synthesis of Nanorods-Based ZnO Thin Films: Microstructural, Optical, and Gas Sensing Properties », *J. Electron. Mater.*, vol. 48, n° 2, p. 1258-1267, févr. 2019, doi: 10.1007/s11664-018-06858-0.
- [29] V. L. Patil, S. A. Vanalakar, P. S. Patil, et J. H. Kim, « Fabrication of nanostructured ZnO thin films based NO₂ gas sensor via SILAR technique », *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 239, p. 1185-1193, févr. 2017, doi: 10.1016/j.snb.2016.08.130.
- [30] T. G. Mayerhöfer, S. Pahlow, et J. Popp, « The Bouguer-Beer-Lambert Law: Shining Light on the Obscure », *ChemPhysChem*, vol. 21, n° 18, p. 2029-2046, 2020, doi: 10.1002/cphc.202000464.

- [31] R. A. Zargar, K. Kumar, Z. M. M. Mahmoud, M. Shkir, et S. AlFaify, « Optical characteristics of ZnO films under different thickness: A MATLAB- based computer calculation for photovoltaic applications », *Physica B: Condensed Matter*, vol. 631, p. 413614, avr. 2022, doi: 10.1016/j.physb.2021.413614.
- [32] G. Yergaliuly, B. Soltabayev, S. Kalybekkyzy, Z. Bakenov, et A. Mentbayeva, « Effect of thickness and reaction media on properties of ZnO thin films by SILAR », *Sci Rep*, vol. 12, n° 1, Art. n° 1, janv. 2022, doi: 10.1038/s41598-022-04782-2.
- [33] S. Gao *et al.*, « Highly transmitted silver nanowires-SWCNTs conductive flexible film by nested density structure and aluminum-doped zinc oxide capping layer for flexible amorphous silicon solar cells », *Journal of Materials Science & Technology*, vol. 126, p. 152-160, nov. 2022, doi: 10.1016/j.jmst.2022.03.012.
- [34] A. M. Shehabeldine, A. H. Hashem, A. R. Wassel, et M. Hasanin, « Antimicrobial and Antiviral Activities of Durable Cotton Fabrics Treated with Nanocomposite Based on Zinc Oxide Nanoparticles, Acyclovir, Nanochitosan, and Clove Oil », *Appl Biochem Biotechnol*, vol. 194, n° 2, p. 783-800, févr. 2022, doi: 10.1007/s12010-021-03649-y.
- [35] M. K. Hossain *et al.*, « Design and Simulation of Cs₂BiAgI₆ Double Perovskite Solar Cells with Different Electron Transport Layers for Efficiency Enhancement », *Energy Fuels*, vol. 37, n° 5, p. 3957-3979, mars 2023, doi: 10.1021/acs.energyfuels.3c00181.
- [36] R. Mimouni *et al.*, « Effect of Mn content on structural, optical, opto-thermal and electrical properties of ZnO:Mn sprayed thin films compounds », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 645, p. 100-111, oct. 2015, doi: 10.1016/j.jallcom.2015.05.012.
- [37] G. Marinov, B. Georgieva, M. Vasileva, et T. Babeva, « Study of Structure, Morphology and Optical Properties of Cobalt-Doped and Co/Al-co-Doped ZnO Thin Films Deposited by Electrospray Method », *Applied Sciences*, vol. 13, n° 17, Art. n° 17, janv. 2023, doi: 10.3390/app13179611.
- [38] A. Palafox, G. Romero-Paredes, A. Maldonado, R. Asomoza, D. R. Acosta, et J. Palacios-Gomez, « Physical properties of CdS and CdS:In thin films obtained by chemical spray over different substrates », *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 55, n° 1, p. 31-41, juill. 1998, doi: 10.1016/S0927-0248(98)00044-0.
- [39] K. Murakami, K. Nakajima, et S. Kaneko, « Initial growth of SnO₂ thin film on the glass substrate deposited by the spray pyrolysis technique », *Thin Solid Films*, vol. 515, n° 24, p. 8632-8636, oct. 2007, doi: 10.1016/j.tsf.2007.03.128.

CHAPITRE III : Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO

- [40] H. S. Rasheed, N. M. Ahmed, M. Z. Matjafri, F. A. Sabah, et H. N. Al-Rawi, « The Effect of the Annealing on the Properties of ZnO/Cu/ZnO Multilayer Structures », *Procedia Chemistry*, vol. 19, p. 38-44, janv. 2016, doi: 10.1016/j.proche.2016.03.011.
- [41] Q. Sun *et al.*, « Controllable microstructure tailoring for regulating conductivity in Al-doped ZnO ceramics », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 40, n° 2, p. 349-354, févr. 2020, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2019.10.011.
- [42] M. E. Fragala et G. Malandrino, « Characterization of ZnO and ZnO:Al films deposited by MOCVD on oriented and amorphous substrates », *Microelectronics Journal*, vol. 40, n° 2, p. 381-384, févr. 2009, doi: 10.1016/j.mejo.2008.09.003.
- [43] F. Hassan, M. S. Miran, H. A. Simol, M. H. Susan, et M. Y. A. Mollah, « Synthesis of ZnO nanoparticles by a hybrid electrochemical-thermal method: influence of calcination temperature », *Bangladesh journal of scientific and industrial research*, vol. 50, n° 1, p. 21-28, 2015.
- [44] Y. Zhao, Y. Li, W. Wan, X. Ren, et H. Zhao, « Surface defect and gas-sensing performance of the well-aligned Sm-doped SnO₂ nanoarrays », *Materials Letters*, vol. 218, p. 22-26, mai 2018, doi: 10.1016/j.matlet.2018.01.136.
- [45] R. Zhang, M. Hummelgård, et H. Olin, « A facile one-step method for synthesising a parallelogram-shaped single-crystalline ZnO nanosheet », *Materials Science and Engineering: B*, vol. 184, p. 1-6, mai 2014, doi: 10.1016/j.mseb.2013.12.009.
- [46] K. Salim et W. Azzaoui, « Physical properties of spray pyrolysed ZnO thin films obtained from nitrate, acetate and chloride precursors: Comparative study for Solar Cell Applications », *Revista Mexicana de Física*, vol. 69, n° 3 May-Jun, Art. n° 3 May-Jun, mai 2023, doi: 10.31349/RevMexFis.69.031002.
- [47] M. Sathya et K. Pushpanathan, « Synthesis and Optical Properties of Pb Doped ZnO Nanoparticles », *Applied Surface Science*, vol. 449, p. 346-357, août 2018, doi: 10.1016/j.apsusc.2017.11.127.
- [48] K. E. Lee, M. Wang, E. J. Kim, et S. H. Hahn, « Structural, electrical and optical properties of sol-gel AZO thin films », *Current Applied Physics*, vol. 9, n° 3, p. 683-687, mai 2009, doi: 10.1016/j.cap.2008.06.006.

CHAPITRE IV: Elaboration et caractérisation des couches minces de SnOCoOx

IV 1. Introduction

Le dioxyde d'étain ou « oxyde stannique » (SnO_2) se trouve à l'état naturel sous forme de cassitérite minérale de couleur variable entre le jaunâtre et le noir. SnO_2 aussi nommé oxyde stannique est un oxyde semi-conducteur à large bande interdite de type n qui allie une grande transparence à de bonnes propriétés électriques, ce qui en fait l'un des candidats potentiels pour les applications TCO [1], [2]. Grâce à sa faible résistivité électrique et à sa grande transparence optique dans le domaine visible [3], [4], [5]. Le SnO_2 devient un matériau intéressant à utiliser dans différents domaines de l'optoélectronique, en particulier dans les cellules solaires. Pour ces applications, ainsi que pour les capteurs de gaz, de nombreux chercheurs se sont intéressés aux couches minces d'oxyde d'étain et de cobalt [6], [7], [8], [9]. L'oxyde de cobalt (CoO) est l'un des composés les plus étudiés pour les applications optoélectroniques [1], [10].

Ce travail vise à présenter la synthèse par la technique SPD de couches minces de composites SnO_2 pur et oxyde mixte (SnCoOx), en particulier l'influence de la teneur en CoO sur leur morphologie et leurs propriétés structurales et opto-électriques. Plus concrètement, nous cherchons à déterminer la composition de la solution précurseur du dépôt, afin d'obtenir des couches présentant le meilleur compromis entre une bonne conductivité électrique et une transmission optique élevée combinées à une morphologie de surface adéquate. En effet, pour que l'étude du dopage des couches de SnO_2 soit pertinente, il est indispensable de connaître le comportement de ces couches sans dopage obtenues dans les mêmes conditions de dépôt pour mener une étude comparative.

IV 2. Le dioxyde d'étain (SnO_2)

Dioxyde d'étain aussi nommé oxyde stannique est un oxyde semi-conducteur à large bande interdite de type n qui allie une grande transparence à de bonnes propriétés électriques, ce qui en fait l'un des candidats potentiels pour les applications TCO. L'oxyde d'étain est un matériau très particulier et assez difficile à analyser en raison de la double valence du Sn. En fait, en fonction du potentiel chimique de l'oxygène du système, une surface stœchiométrique avec des cations Sn^{4+} peut être facilement réduite en une surface avec des cations Sn^{2+} [11]. Cette modification réversible de la surface induit l'apparition de niveaux dérivés du Sn 5s situés profondément dans

CHAPITRE IV: Elaboration et caractérisation des couches minces de SnOCoOx

la bande interdite de l'oxyde qui va alors abaisser sa fonction de travail (modification de la structure électronique de l'oxyde en surface) d'où l'implication du SnO₂ dans les applications de détection de gaz et de catalyseur d'oxydation. Cela ne s'arrête pas là, l'oxyde d'étain est également considéré comme un matériau prometteur pour le remplacement potentiel du graphite commercial [12].

Le SnO₂ se trouve à l'état naturel sous forme de cassitérite minérale de couleur variable entre le jaunâtre et le noir. Son nom issu du grec kassiteros, "étain" lui a été attribué par le minéralogiste français Beudant en 1832. Cependant, la cassitérite dure et lourde est connue depuis plus de 5000 ans. Le dioxyde d'étain SnO₂ est relativement réfractaire et fond à 1620 °C [13].



Figure IV.1: Espèces minérales formée dioxyde d'étain: (a) cassitérite minérale; (b), (c) étain.

Ces dernières années, pour les applications TCO, ce sont les propriétés du SnO₂ qui sont en jeu. Grâce à sa faible résistivité électrique et à sa grande transparence optique dans le domaine visible, le SnO₂ devient un matériau intéressant à utiliser dans différents domaines de l'optoélectronique, en particulier dans les cellules solaires [14], [15], [16], les LED, les écrans plats et autres transistors à effet de champ transparents [17], [18]. L'idée est de pouvoir établir un contact électrique sans empêcher les photons d'entrer ou de sortir de la fenêtre optique. En outre, les matériaux TCO, y compris le SnO₂, se caractérisent par une réflectivité élevée de la lumière infrarouge, ce qui les rend populaires pour la conservation de l'énergie. Les fenêtres architecturales basées sur des revêtements SnO₂ sont aujourd'hui capables de transmettre la lumière et de garder la chaleur à l'extérieur. Plus sophistiquées, les "fenêtres intelligentes"

CHAPITRE IV: Elaboration et caractérisation des couches minces de SnOCoOx

peuvent régler la transparence optique ainsi que leur coloration en appliquant simplement une tension sur les films électrochimiques reliés électriquement aux TCO. Grâce à sa grande stabilité dans différents environnements, le SnO₂ est également utilisé dans les revêtements de fenêtres à faible émission [19].

IV.2.1. Les Propriétés de dioxyde d'étain (SnO₂)

IV.2.1.1. Propriétés cristallographiques

Le dioxyde d'étain présente une seule phase stable à pression ambiante appelée cassitérite et adopte une maille quadratique de type rutile avec un groupe d'espace P4/mmm [20], [21]. La maille élémentaire a pour paramètres $a = b = 4.737\text{Å}$, $c = 3.186\text{Å}$ [8] et contient six atomes: deux atomes d'étain dans les positions : $(1/2, 1/2, 1/2)$ et $(0,0,0)$ et quatre atomes d'oxygène dans les positions : $(u, u, 0)$, $(1-u, 1-u, 0)$, $(1/2+u, 1/2-u, 1/2)$ et $(1/2-u, 1/2+u, 1/2)$ avec $u = 0.307\text{Å}$. Chaque ion étain, Sn⁴⁺ est au centre d'un octaèdre quasi-régulier, formé par six ions oxygène, O²⁻ tandis que chaque O²⁻ est entouré par trois Sn⁴⁺ situés aux sommets d'un triangle isocèle. Les rayons ioniques du cation Sn⁴⁺ et de l'anion O²⁻ ont pour valeurs respectivement 0,071 et 0,14 nm. Une représentation schématique d'une maille élémentaire de dioxyde d'étain est reportée en figure IV.2. L'orientation cristallographique de la maille du SnO₂ varie selon le mode d'élaboration de l'oxyde d'étain [13], [22]. La plupart des auteurs signalent les raies de diffraction les plus dominants (110), (101), (211).

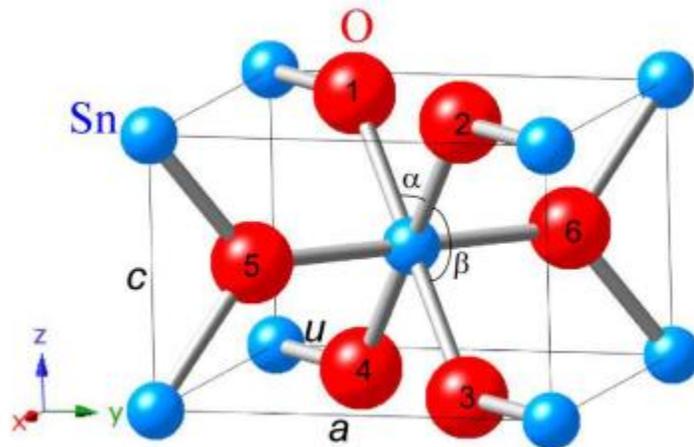


Figure. IV.2: maille élémentaire du réseau de l'oxyde d'étain [13]

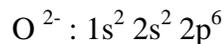
CHAPITRE IV: Elaboration et caractérisation des couches minces de SnOCoOx

IV.2.1.2. Propriétés électriques

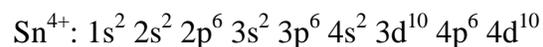
Le dioxyde d'étain, proche d'une stœchiométrie parfaite, présente une faible concentration de porteurs libres et une résistivité élevée, similaire à celle d'un isolant. Cependant, les formes non stœchiométriques de ces films d'oxyde ont une concentration élevée de porteurs libres. En d'autres termes, pendant la croissance du cristal, il y a une vacance d'oxygène dans la structure et donc la formule pour la forme de film mince de ce matériau est SnO_{2-x} , où x est l'écart par rapport à la stœchiométrie. En effet, la conduction électrique dans ce matériau résulte de l'existence de défauts dans le cristal, généralement, soit des vides d'oxygène, soit des atomes interstitiels, qui peuvent jouer le rôle de donneur [23], [24]. SnO_2 est un semi-conducteur, connaître la structure de la bande électronique du SnO_2 est nécessaire pour comprendre ses propriétés électro-optiques. Les configurations électroniques de Sn et O sachant que leurs numéros atomiques seront respectivement de 50 et 8 sont les suivantes:

La structure des bandes est caractérisée par :

- Une bande de valence constituée d'orbitales moléculaires impliquant principalement l'orbitale atomique 2p des atomes d'oxygène :



- Une bande de conduction constituée d'orbitales moléculaires dérivées de la superposition des orbitales atomiques 5s et 5p des atomes d'étain. des orbitales atomiques 5s et 5p des atomes d'étain.



- En raison de son caractère spécifique (large bande), les électrons dans cette bande peuvent acquérir une mobilité élevée.

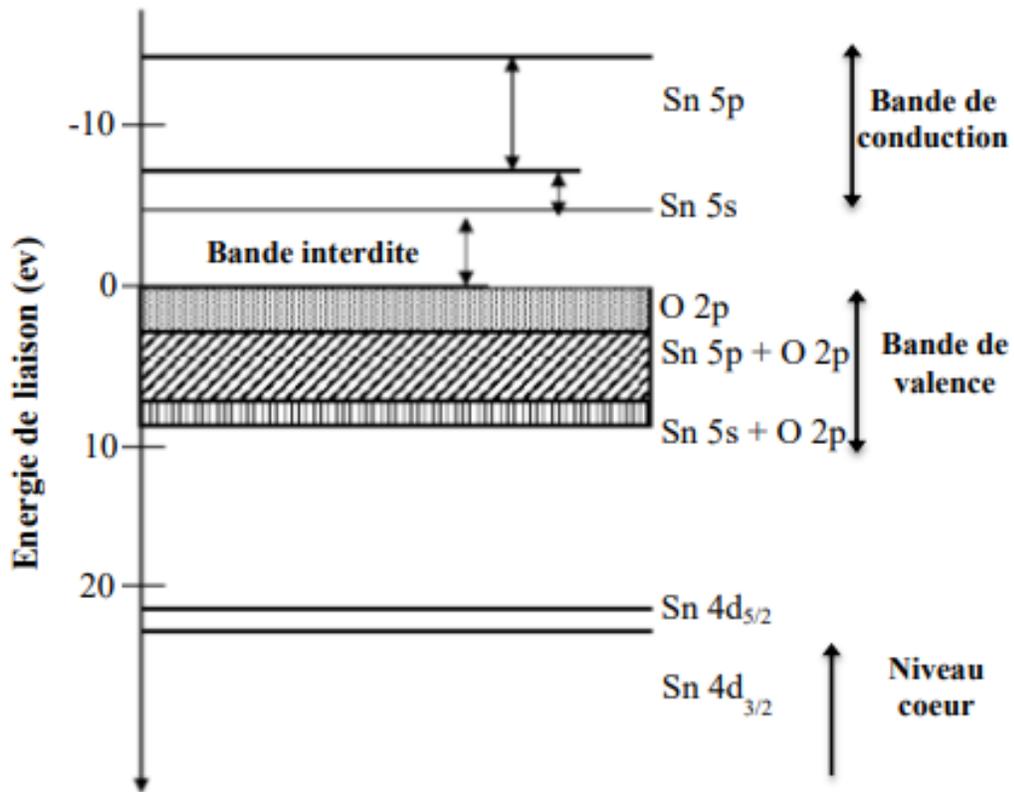


Figure. IV.3: Diagramme des niveaux d'énergie du SnO₂

IV.2.1.3. Propriétés optiques

Le dioxyde d'étain possède une large bande interdite (3,6 à 4,2 eV) [25]. L'intérêt pour les revêtements en SnO₂ est dû à la coexistence d'une bonne conductivité électrique et d'une grande transparence dans le domaine visible du spectre électromagnétique [26].

Les spectres de transmission du SnO₂ sont représentés dans la figure IV.4. Aux courtes longueurs d'onde (hautes énergies), les transitions inter bandes des électrons de la bande de valence à la bande de conduction réduisent la transmission.

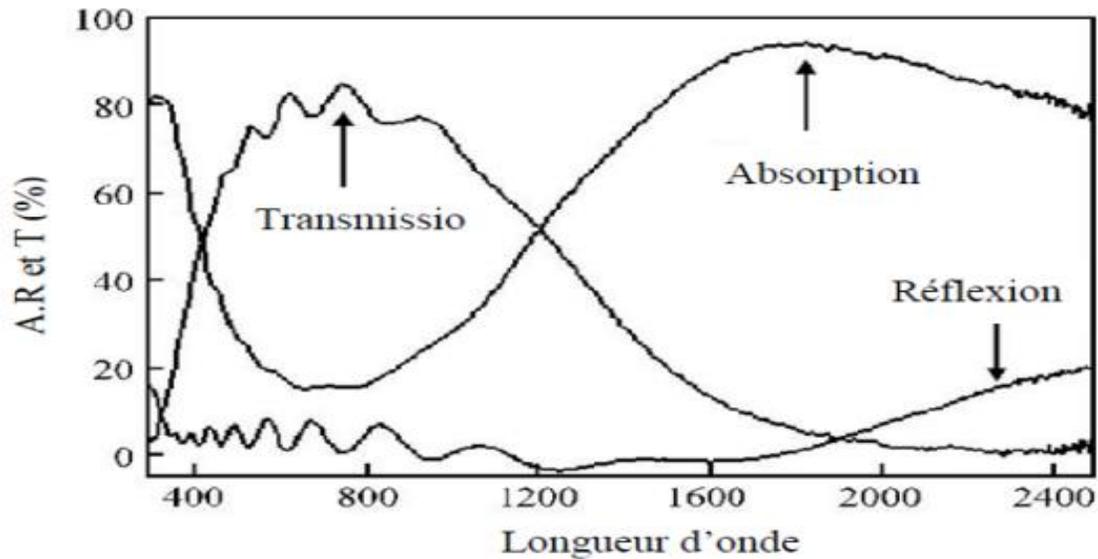


Figure. IV.4: Transmittance, réflectance et absorbance du SnO₂

Cependant, aux grandes longueurs d'onde (lumière infrarouge), la lumière est réfléchiée en raison du bord du plasma. Le spectre visible est compris entre environ 1,7 eV et 3,3 eV (longueur d'onde de 380 à 740 nm). La bande interdite du matériau est supérieure à l'énergie maximale du spectre visible, de sorte qu'aucune lumière n'est absorbée et ne fait que traverser le matériau. Il apparaît donc transparent [27], [28].

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

La figure IV.4 représente les spectres d'absorption, de réflectivité et de transmission de SnO₂ dans la gamme 300-2500 nm. Comme beaucoup d'autres TCO, le SnO₂ présente une réflexion importante du rayonnement solaire dans la gamme de l'infrarouge, une forte absorption dans le domaine ultraviolet et une transmission de l'ordre de 85% dans la gamme du visible, cette transmission diminue au-delà de 1200 nm.

IV. 2.1.4. Propriétés physico-chimiques

Dans le tableau IV.1, nous avons représenté les données physico-chimiques essentielles de l'oxyde d'étain [42].

CHAPITRE IV: Elaboration et caractérisation des couches minces de SnOCoOx

Masse moléculaire	150,70 g.mol ⁻¹
Densité spécifique	6,915
Point de Fusion	1630°C
Point d'ébullition	2330°C
Température de Debye	760°C
Masse effective	m* = 0.3m ₀
Résistivité à l'état pur	3 10 ⁸ Ω.cm
Gap direct	3,5-3,8 eV
Indice de réfraction	2,093
Masse volumique	6,915 g.cm ⁻³

Tableau IV.1: les données physico-chimique essentielles de l'oxyde d'étain

IV.2.1.5. Dopage de SnO₂

Une grande variété d'ions peut être utilisée pour dopage de l'oxyde d'étain afin de répondre aux besoins de divers domaines d'application. Selon le type d'élément inséré dans le SnO₂, ses caractéristiques peuvent être significativement modifiées. Des dopants appropriés sont introduits dans la structure cristalline du SnO₂, ce qui entraîne des changements dans sa structure, sa densité de défauts et donc ses propriétés électriques, optiques et magnétiques. Le tableau IV.1 répertorie différentes propriétés électriques et optiques obtenues en utilisant divers dopants, ainsi que différentes techniques de fabrication et conditions opérationnelles.

On peut réaliser le dopage du SnO₂ avec divers éléments tels que Sb [29], Nb, Ta [30], ainsi que des métaux de transition tels que Cu [31], Fe [32] et Ni [33], et d'autres encore, qui se substituent au cation Sn. Les dopages par substitution de l'anion oxygène sont moins courants. Cependant, parmi ces derniers, le dopage au fluor est considéré comme l'un des meilleurs.

En fonction de la valence des dopants ou des sites d'implantation, qu'ils agissent en tant qu'accepteurs ou donneurs, le dopage entraînera une conductivité de type n (électronique) ou p (lacunaire). Dans certaines conditions, la conductivité peut être modifiée de type n à type p en

CHAPITRE IV: Elaboration et caractérisation des couches minces de SnOCoOx

introduisant des éléments accepteurs tels que In, Al, Ga, Sb et Zn. Parmi ces éléments, l'incorporation d'indium dans les films de SnO₂ a suscité une attention considérable en raison de sa capacité à produire des électrodes conductrices transparentes à la fois hautement transmissibles et hautement conductrices.

Plutôt que d'utiliser un dopant unique, de nombreux chercheurs ont opté pour le co-dopage en introduisant simultanément deux ions dans le réseau de SnO₂ afin d'améliorer ses propriétés magnétiques et électriques. Parmi ces dopants, on retrouve des co-dopages tels que F-Co, Al-N, Zn-Co, Mn-Co, etc. La plupart des études se sont concentrées sur les propriétés magnétiques en dopant avec des métaux ferromagnétiques tels que Co, Mn, Fe, Ni.

La concentration des porteurs de charges (électrons) dans l'oxyde d'étain se situe généralement entre 10¹⁶ et 10²⁰ cm⁻³. Après le dopage à l'antimoine, la densité des porteurs de charges augmente, atteignant par exemple 18×10¹⁹ cm⁻³, 2.65×10²⁰ cm⁻³, ou encore 10×10²⁰ cm⁻³.

Enfin, la microstructure des films minces joue un rôle crucial dans les propriétés électriques et optiques d'un oxyde semi-conducteur poly cristallin, notamment en ce qui concerne la taille des grains, l'épaisseur, la porosité, l'état de surface, et autres.

IV.3. Matériaux et méthodes

IV.3.1. Préparation de la solution de précurseur

Les solutions ont été préparées pour le dépôt de SnO₂ pur et des structures mixtes de SnCoOx. Le sel SnCl₂·2H₂O a été utilisé pour la fabrication de couches minces de SnO₂ avec une concentration de 0,03 M dans 40 ml de l'éthanol. D'autre part, la solution pour les couches minces de cobalt a été préparée à partir de CoCl₂·6H₂O (0,03 M) dissous dans 40 ml de l'éthanol selon la même procédure. Une très petite quantité d'acide citrique (5 gouttes) a été ajoutée aux deux solutions pour éviter la précipitation des sels, puis agitée magnétiquement et chauffée à une température de 40°C pendant 30 minutes pour s'assurer que les matériaux sont complètement dissous.

Pour notre étude sur le dépôt de films minces composites SnCoOx, quatre solutions différentes ont été préparées comme suit : SnO₂ pur, 75%SnO₂ et 25%Co, 50%SnO₂ et 50% Co,

CHAPITRE IV: Elaboration et caractérisation des couches minces de SnOCoOx

25%SnO₂ et 75%Co ; tandis que l'oxyde de CoO pur n'a pas été déposé en raison de sa très faible adhérence sur les substrats en verre.

IV.3.2. Nettoyage du substrat de dépôt

Après découpe des substrats, certaines impuretés présentes sur le substrat peuvent empêcher ou freiner la croissance des cristaux pendant la phase de dépôt. Ces impuretés peuvent également être piégées dans la couche et modifient ou détériorent ses propriétés. C'est pourquoi nous réalisons.

La procédure de nettoyage ci-dessous avant chaque dépôt :

- Lavage à la main et à l'eau et savonneuse.
- Trempage pendant 20 minutes dans de l'eau distillée et ensuite dans de l'acétone dans un bain à ultrason à température ambiante pour le dégraissage.
- Trempage à nouveau dans l'éthanol pendant 15 minute dans un bain à ultrason afin d'éliminer les dernières traces d'impuretés et de graisse accrochées aux surfaces.
- Nettoyage puis rinçage à l'eau distillée
- Séchage par un flux d'air chaud.

On évite de touche la surface du substrat, pour éviter toutes contaminations.

IV.3.3. Dépôt de films minces d'oxydes composites

Des couches minces composites de SnCoOx ont été déposées à l'aide d'une méthode de Spray pyrolyse par pulvérisation peu coûteuse, sur des substrats microscopiques en verre. Après chauffage du substrat, les quatre solutions préparées ont été pulvérisées à un flux de 28 ± 1 ml/min assuré par de l'air comprimé et filtré à 1,2 bar. Le dépôt a été effectué à une température de dépôt de 400 ± 5 °C pendant 5 séquences de 45 secondes de temps de pulvérisation séparées par 30 secondes de temps de pause. Ces conditions de dépôt ont été maintenues fixes pour tous les échantillons, assurant ainsi une meilleure reproductibilité du processus de dépôt. Après la procédure de pulvérisation, les échantillons ont été recuits pendant 2 h à 500 °C pour garantir l'évaporation du solvant et du réactif et améliorer la cristallinité.

CHAPITRE IV: Elaboration et caractérisation des couches minces de SnOCoOx

IV.4. Expérimentale résulte

IV.4.1. Propriétés électriques

Les paramètres électriques des films minces SnCoOx déposés par pulvérisation ont été obtenus par la technique de l'effet Hall dans la configuration de Van der Pauw. Un contact métallique est déposé aux quatre coins de l'échantillon. Un courant est appliqué entre deux points consécutifs (I1-2), et la tension est mesurée entre les deux autres points (V4-3).

Les mesures électriques sur les films minces composites SnCoOx de la figure IV.5 ont montré que la teneur et la nature du métal influencent les paramètres électriques.

Les résultats obtenus dans la figure IV. 5(a) montrent une augmentation rapide de la conductivité électrique lorsque le cobalt est incorporé à hauteur de 25%, puis une diminution avec l'augmentation des concentrations de cobalt.

En observant attentivement ce comportement, nous constatons que l'incorporation de cobalt dans le SnO₂ permet d'augmenter significativement la mobilité électrique, figure IV. 5(b). Le dopage consiste à introduire des impuretés pour modifier leurs propriétés électriques, ce qui peut se traduire par une mobilité accrue des porteurs.

Ce phénomène est dû au fait que le dopage introduit davantage de porteurs de charge (électrons ou trous) dans le réseau cristallin, ce qui améliore leur mobilité. Cependant, un dopage accru peut également introduire des mécanismes de diffusion qui entravent le mouvement des porteurs de charge, ce qui entraîne une diminution de la conductivité globale malgré l'amélioration de la mobilité [34], [35], [36].

D'autre part, la densité de charge de surface n_s et le volume n_b ont montré des valeurs maximales pour 25 % de la teneur en Co (figure IV.5(c)).

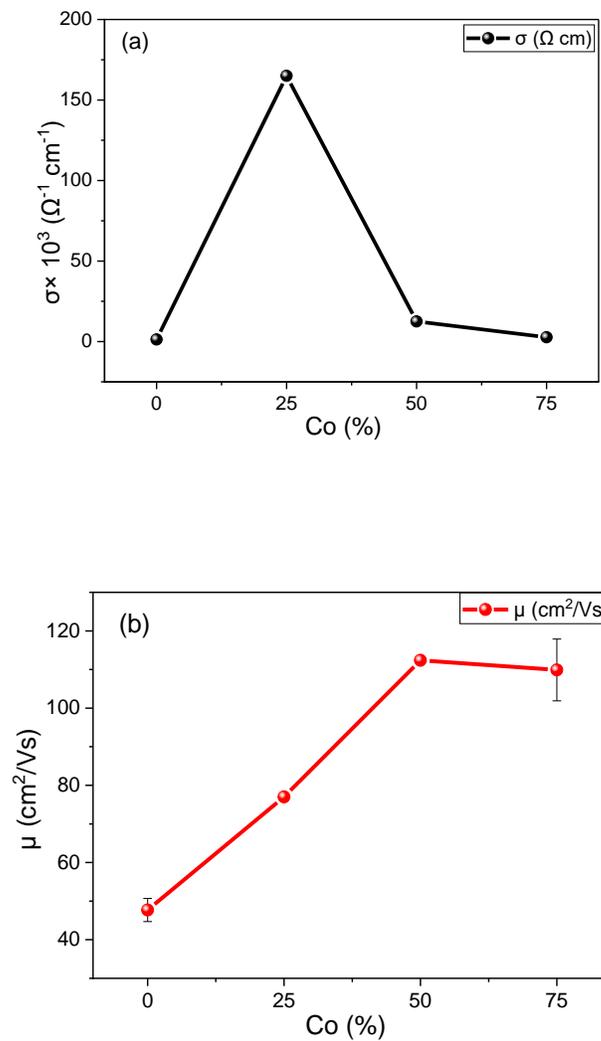
Pour confirmer la composition optimale des structures SnCoOx étudiées, nous avons calculé le facteur de mérite en considérant la conductivité électrique et la transparence optique des structures déposées. Nous utilisons le principe de classification de Haacke pour les compromis optiques et électriques [37], [38], [39].

CHAPITRE IV: Elaboration et caractérisation des couches minces de SnOCoOx

La relation suivante donne le facteur de mérite ϕ proposé par Haacke :

$$\phi = T^{10} / R_{\square} \quad \text{IV. (1)}$$

La meilleure valeur pour le facteur de mérite $1,7 \times 10^{-1} (\Omega^{-1})$ est obtenue pour une teneur en Co de 25% (voir tableau IV. 2) et suggère que le meilleur compromis entre la transparence optique et la conductivité électrique est atteint pour les structures ayant une teneur en Co de 25%.



CHAPITRE IV: Elaboration et caractérisation des couches minces de SnOCoOx

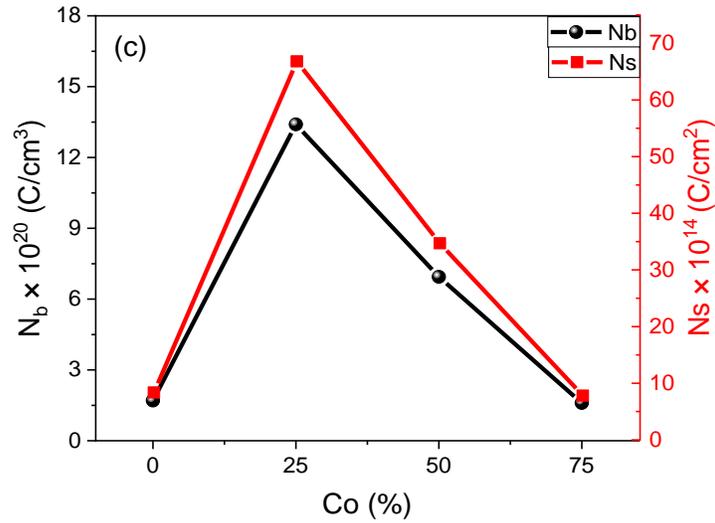


Figure. IV.5 : Paramètres électriques des films minces de SnO₂ et de SnCoOx. a) conductivité, b) mobilité et c) densité de charge de surface et de volume

Échantillons	$\sigma \times 10^3 \text{ (}\Omega\text{cm)}^{-1}$	$\mu \text{ (cm}^2\text{/Vs)}$	$n_b \times 10^{20} \text{ (C/cm}^3\text{)}$	$n_s \times 10^{14} \text{ (C/cm}^2\text{)}$	$\rho \times 10^{-5} \text{ (}\Omega\text{.cm)}$	Rsq (Ω/sq)	$\Phi_{TC} \times 10^{-2} \text{ (}\Omega^{-1}\text{)}$
SnO ₂ pure	1.3	47.7	1.70	8.37	76.9	15.40	1.11
SnO ₂ (75) :Co(25)	16.5	77.0	13.40	66.80	6.1	1.21	0.17
SnO ₂ (50) :Co(50)	12.5	112.4	6.94	34.70	8.0	1.60	1.80
SnO ₂ (25) :Co(75)	2.7	109.9	1.60	7.80	37.0	7.40	23.70

Tableau. IV.2. Paramètres électriques et facteur de mérite des films minces SnO₂ et SnCoOx.

IV.4.2. Propriétés optiques

La figure IV.6 montre les mesures de transmission optique dans l'intervalle 350-1100 nm de films minces SnO₂ et SnCoOx déposés par SPD. Les résultats montrent une transmission optique large et intense, qui est affectée par le contenu des structures d'oxyde de Sn ou de Co. La composition de 75% SnO₂ et 25% CoOx dans les structures d'oxydes mixtes a montré la transmission la plus intense, avec une moyenne de 85,41% et 84,51% dans le visible et tous les spectres optiques explorés, respectivement (tableau IV.3).

CHAPITRE IV: Elaboration et caractérisation des couches minces de SnOCoOx

	SnO ₂ pure	SnO ₂ (75%)-Co(25)	SnO ₂ (50%)-Co(50)	SnO ₂ (25%)-Co(75)
T_{moy} (400-800)	83.76	85.41	70.12	66.75
T_{moy} (350-1100)	82.71	84.51	70.79	67.64
E_{g.} (eV)	3.63	3.67	3.53	3.55

Tableau. IV.3 : Paramètres optiques et bande interdite des films minces de SnO₂ et SnCoOx

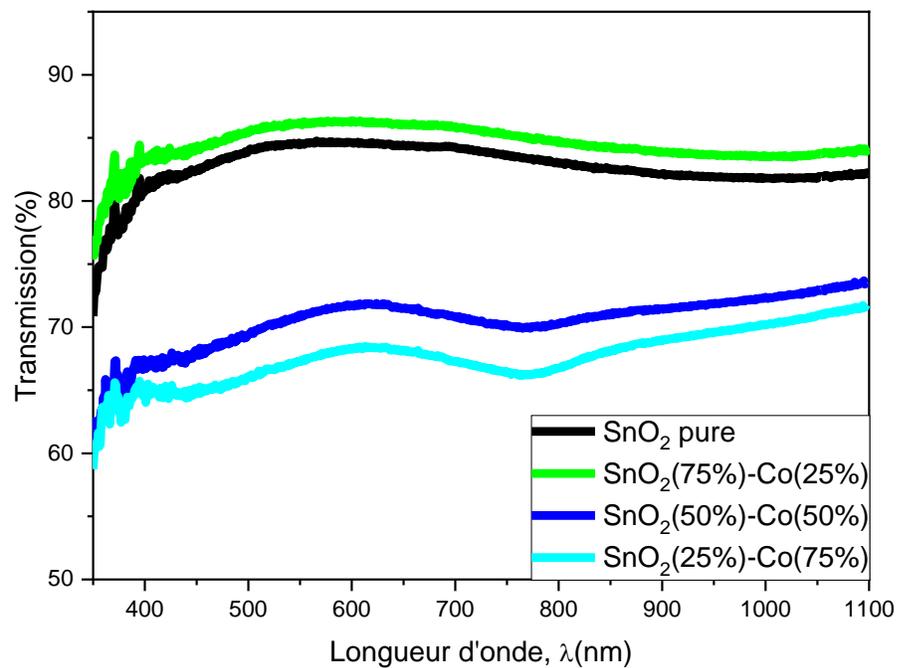


Figure. IV.6. Transmission optique des films minces SnO₂ et SnCoOx

Le coefficient d'absorption α (cm⁻¹) est défini par le modèle ci-dessous :

$$\alpha = \frac{1}{e} \ln \left(\frac{1-R}{T} \right) \quad \text{IV. (2)}$$

Avec T le coefficient de transmission et R le coefficient de réflexion (en %) [24,25].

CHAPITRE IV: Elaboration et caractérisation des couches minces de SnOCoOx

Les spectres d'absorption dans le domaine UV-Vis nous ont permis de déterminer le gap optique à l'aide de l'équation suivante, sachant que, selon la littérature, les composés étudiés ont un gap direct A :

$$A = \alpha h\nu \quad \text{IV. (3)}$$

$$(\alpha h\nu)^n = B(h\nu - E_g) \quad \text{IV. (4)}$$

Après avoir tracé la variation de l'entité $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie des photons ($h\nu$) et extrapolé la partie linéaire de la courbe et le croisement avec l'axe des abscisses (le point d'intersection entre la partie linéaire et l'axe des abscisses), ce qui est représenté sur la figure V.7, nous avons ensuite déduit les valeurs de l'énergie de gap.

L'effet de la quantité et de la nature des métaux (Sn ou Co) est visible sur l'énergie de gap où l'insertion d'oxyde de cobalt induit une légère augmentation de 3.63 à 3.67 eV, puis elle diminue avec l'augmentation de la concentration en Co.

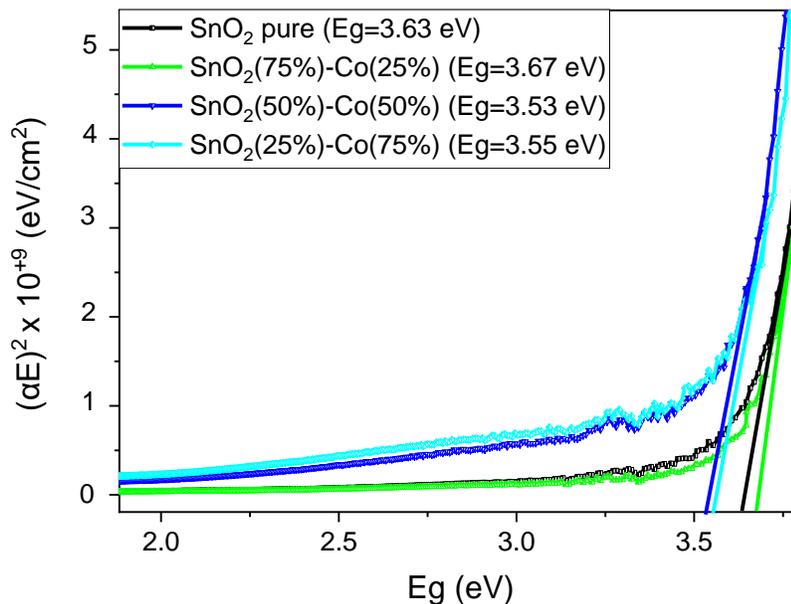


Figure IV. 7. Tracé de Tauc et bande interdite électronique des films minces de SnO₂ et SnCoOx.

CHAPITRE IV: Elaboration et caractérisation des couches minces de SnOCoOx

IV.3.3. Propriétés structurales

Les études de structure et de cristallinité des films minces de SnO₂ pur et d'oxyde mixte SnCoOx déposés directement sur un substrat en verre par SPD ont été réalisées à l'aide de diffractogrammes XRD (Figure IV. 8).

D'après les études DRX, les films analysés présentent des pics distincts positionnés à différents angles de diffraction, à savoir $2\theta = 26,80^\circ, 34,02^\circ, 38,21^\circ, 54,87^\circ$ et $62,08^\circ$, correspondant aux plans cristallographiques (110), (101), (200), (220) et (310) respectivement. Tous les films préparés présentent une nature polycristalline caractérisée par des structures tétraгонаles. Les pics détectés ont été précisément alignés avec les données standard de (JCPDS card No : 41-1445) [38]. Notamment, le pic d'orientation dominant est observé dans la direction (110), affichant une intensité plus élevée dans tous les films. Les changements d'intensité et de direction observés prouvent l'intégration d'éléments mixtes dans les réseaux de SnO₂ [39].

La dominance de la direction (110) signifie une réflexion d'intensité accrue dans tous les films, indiquant sa stabilité thermodynamique par rapport à d'autres réflexions [32,33]. En outre, l'analyse révèle des variations dans l'intensité des pics avec une augmentation de la teneur en cobalt, ce qui suggère une amélioration du processus de cristallisation lors de l'ajout de cobalt. Outre les pics dominants, des pics d'intensité plus faible sont détectés, en particulier à $2\theta = 36,80^\circ$, associés au plan (311), leur intensité augmentant proportionnellement à la teneur en cobalt. Cette observation souligne l'influence du cobalt sur la structure cristalline du film et met en évidence le potentiel de réglage des propriétés du matériau par l'incorporation contrôlée de cobalt.

La structure tétraгонаle du SnO₂ a été utilisée pour calculer les paramètres de réseau "a" et "c", ainsi que le volume de la cellule unitaire "V" à l'aide de la formule suivante [39], [40].

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2+k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad \text{IV. (5)}$$

$$V = a^2c \quad \text{IV. (6)}$$

CHAPITRE IV: Elaboration et caractérisation des couches minces de SnOCoOx

Où d représente l'espacement inter planaire et les indices de Miller sont désignés par $(h k l)$. Le tableau IV.4 présente les caractéristiques du réseau (a , c) et le volume cellulaire correspondant (V) des films minces de SnO₂ pur et d'oxydes mixtes. Une augmentation de la concentration de CoOx dans les films minces de SnO₂ entraîne une augmentation significative des valeurs des paramètres du réseau et du volume cellulaire (V). Ceci peut être attribué à la contrainte induite par la différence de rayons ioniques entre les mélanges [41]. En outre, pour tous les films, tous les pics principaux (110) et les pics mineurs de diffraction ont montré un déplacement modeste vers des angles plus élevés. Ce déplacement suggère que la distance interréticulaire du SnO₂ (110) augmente avec la teneur en cobalt. Le modèle XRD (Figure IV.8) indique que ce phénomène est causé par une distorsion du réseau dans la structure cristalline du SnO₂.

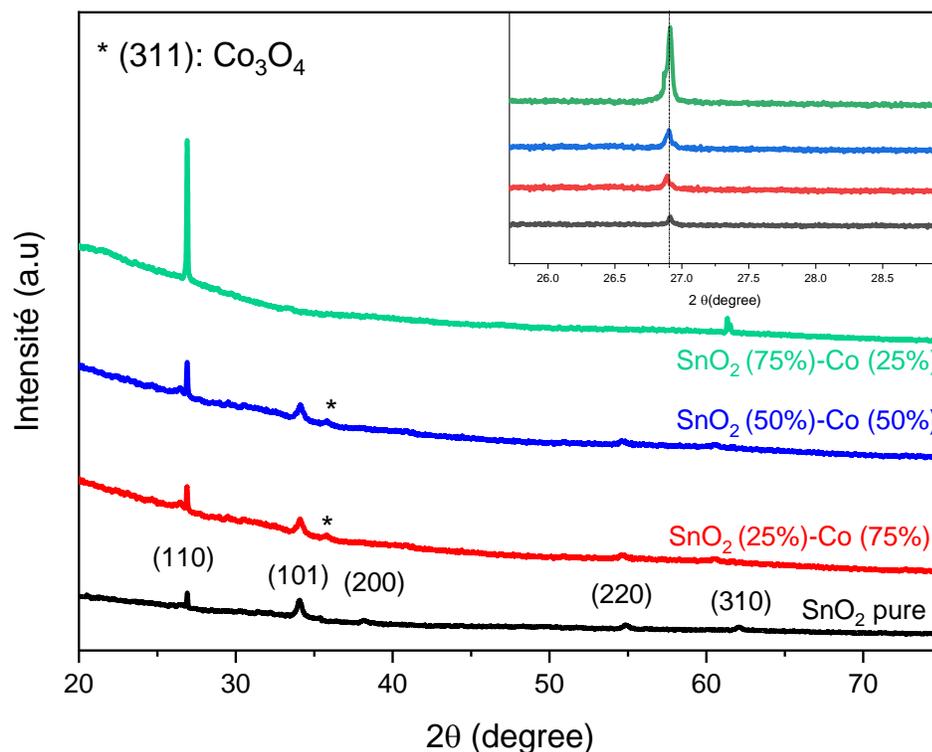


Figure. IV.8 : Diffractogrammes XRD des films minces SnO₂ et SnCoOx.

CHAPITRE IV: Elaboration et caractérisation des couches minces de SnOCoOx

La taille des cristallites (D) a été estimée pour tous les films déposés en utilisant la formule largement utilisée de Debye-Scherrer [42], [43] pour calculer les valeurs correspondant au pic d'intensité le plus élevé de (110) (Figure IV.8) :

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad \text{IV. (7)}$$

Dans cette équation, les variables D , β , θ et λ représentent la taille moyenne de la cristallite, la largeur complète du demi-maximum (FWHM) en radians, l'angle de Bragg et la longueur d'onde des rayons X, séparément.

La diminution des valeurs D est associée à l'interprétation de l'amplitude significative du pic détecté à (110) dans le diagramme XRD. Il est bien établi que l'élargissement du pic est étroitement lié à la taille du cristal. Cela implique une diminution de la structure cristalline des films à mesure que la teneur en cobalt augmente, comme l'indique la diminution de la taille des cristaux de 90,94 nm pour le SnO₂ pur à 68,05 nm dans le composite SnO₂(25%)-Co(75%) (figure IV. 8). La relation entre le niveau d'amplitude le plus élevé et la taille du cristal met en évidence l'impact de l'intégration du cobalt sur les propriétés structurales des films, indiquant un schéma notable de diminution de la cristallinité à mesure que les concentrations de cobalt augmentent.

La qualité du film et la présence de défauts sont indiquées par la densité de dislocation (δ), qui est la mesure de la longueur des lignes de dislocation par unité de volume [44]. La micro-déformation (ϵ) provoque des dislocations dans les films et des anomalies dans le cristal [45]. La déformation (ϵ) et la densité de dislocation (δ) des films minces produits ont été calculées à l'aide des équations suivantes [44], [45].

$$\epsilon = \frac{\beta \cos\theta}{4} \quad \text{IV. (8)}$$

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad \text{IV. (9)}$$

CHAPITRE IV: Elaboration et caractérisation des couches minces de SnOCoOx

L'une des caractéristiques les plus importantes des films minces nanostructurés est la micro-déformation (ϵ), qui est causée par des défauts cristallins dus à la modification des constantes de réseau.

Les valeurs calculées de ϵ et de la densité de dislocation (δ) sont présentées dans le tableau IV.4. On constate que les valeurs ϵ augmentent en raison de l'expansion du réseau.

Echantillons	2θ (°)	(hkl)	FWHM (°)	Paramètre des réseaux		Volume cellulaire, V (Å ³)	D (nm)	Déformation (ϵ) $\times 10^{-2}$	Densité de dislocation δ ($\times 10^{14}$ line/m ²)
				a (Å)	c (Å)				
SnO ₂ pure	26.80	(110)	0.09	4.7006	3.1868	70.416	90.74	2.18	1.21
	34.02	(101)	0.38	-	-	-	21.86	9.08	20.92
SnO ₂ (25%) -Co(75%)	26.82	(110)	0.12	4.6972	3.1845	70.262	68.05	2.91	2.15
	34.09	(101)	0.54	-	-	-	15.38	12.90	42.23
SnO ₂ (50%) -Co(50%)	26.84	(110)	0.10	4.6937	3.1821	70.107	81.67	2.43	1.49
	34.12	(101)	0.90	-	-	-	9.23	21.51	117.29
SnO ₂ (75%)-Co(25%)	26.90	(110)	0.097	4.6835	3.1752	69.649	84.20	2.35	1.41

Tableau. IV.4. Paramètres structuraux et taille des cristallites des films minces SnO₂ et SnCoOx

Les résultats montrent une augmentation progressive des valeurs δ avec l'augmentation de la concentration en cobalt, de $1,21 \times 10^{14}$ lignes/m² pour l'oxyde SnO₂ pur à un maximum de $2,15 \times 10^{14}$ lignes/m² pour le film SnO₂(25%)-Co(75%) (Figure IV. 8).

VI.3.4. Propriétés morphologiques

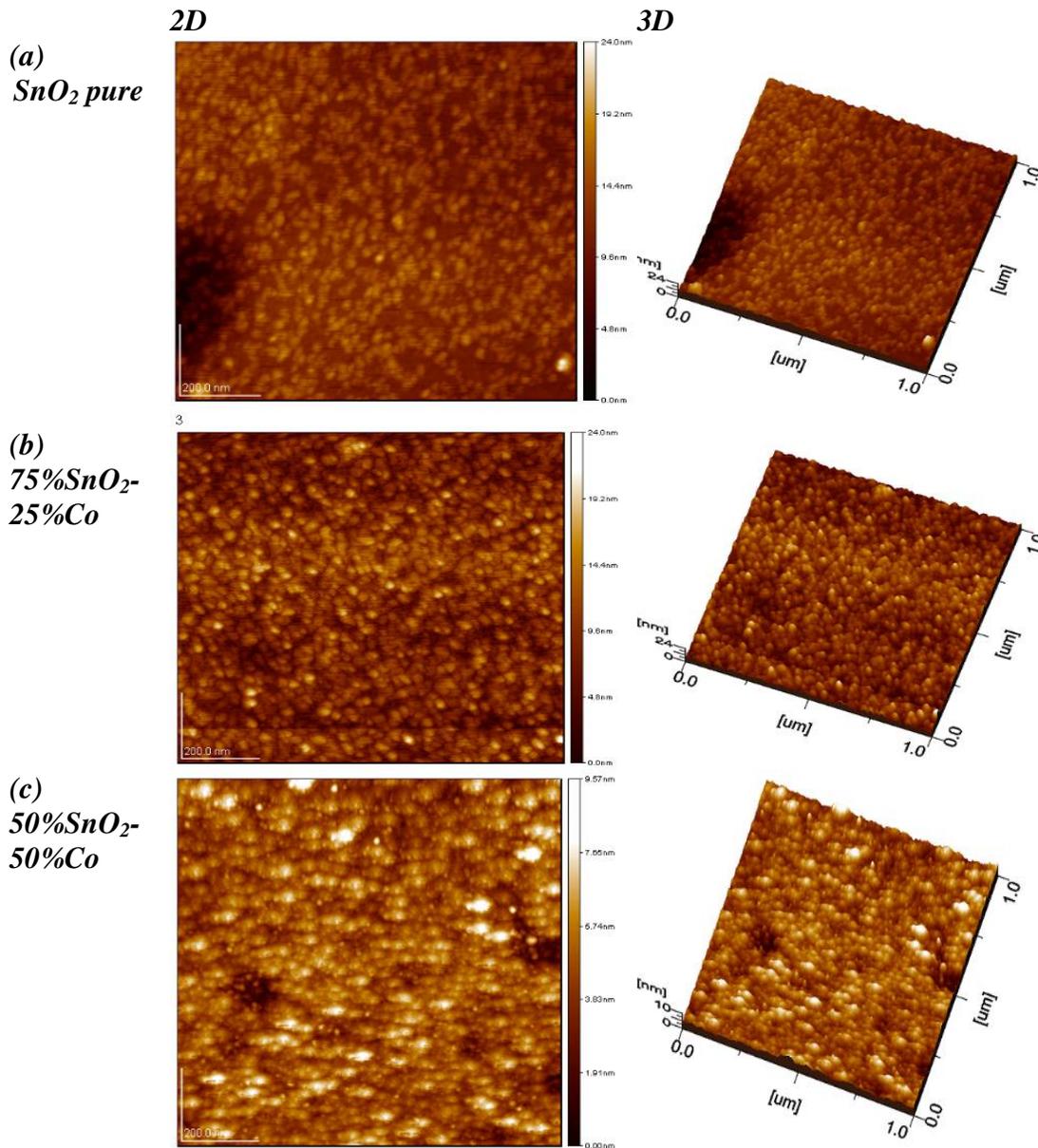
Les images AFM topographiques 2-D représentatives de différents échantillons à base de SnO₂ et SnCoOx, avec une zone scannée de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$, sont représentées sur la Figure IV. 9. Cette observation morphologique montre que les films déposés ont une rugosité homogène sans présence de cassures ou de gros agrégats en surface.

L'effet de la teneur en cobalt est évident dans la topographie de surface des films déposés, où une légère augmentation de la rugosité de surface a été observée pour les films avec 75 % de Co par rapport au SnO₂ pur (figure IV. 9 a et b, respectivement).

CHAPITRE IV: Elaboration et caractérisation des couches minces de SnOCoOx

Les films ont montré une rugosité de surface accrue pour une plus grande concentration de cobalt avec des grains observés sur la surface (Figures IV. 9 c et d).

Nous pouvons confirmer que les films contenant 25 % de cobalt sont plus favorables, en accord avec les mesures opto-électriques et structurales, car ils présentent une rugosité moyenne nécessaire à la formation d'une interface compacte dans les dispositifs optoélectroniques.



CHAPITRE IV: Elaboration et caractérisation des couches minces de SnCoOx

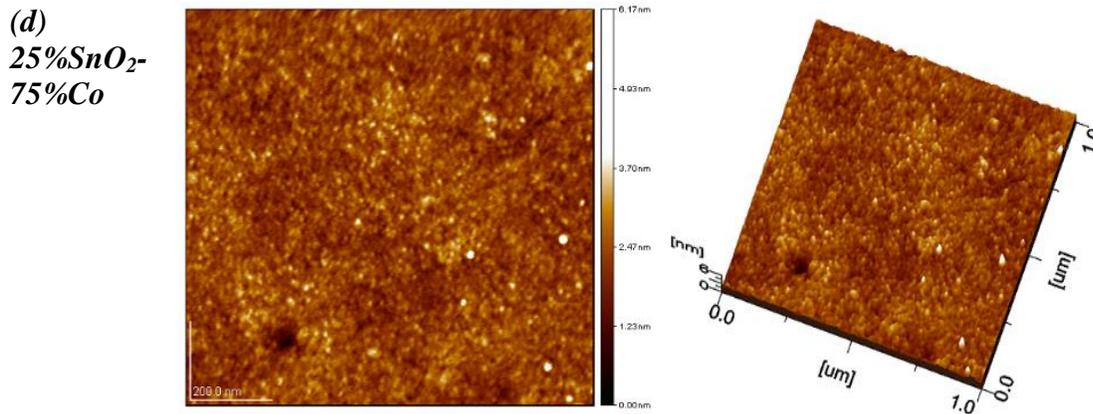


Figure. IV.9 : Images de surface 2D et 3D-AFM en mode typage des films minces SnO₂ et SnCoOx

IV.4. Conclusion

Dans ce travail, nous avons présenté le dépôt de films minces d'oxyde d'étain et de composite cobalt-étain par une méthode rentable de pyrolyse par pulvérisation. L'objectif de l'étude consistait à évaluer la composition optimale de la solution de précurseur basée sur un mélange d'oxyde SnO₂ et CoO et l'effet des deux teneurs en oxyde sur la performance des propriétés optoélectriques des électrodes obtenues.

Les films minces composites déposés présentaient des mélanges d'oxydes dépendant de la cristallinité et de la taille des grains avec du SnO₂ tétragonal et du CoO cubique, la cristallinité la plus élevée étant obtenue pour le Sn75Co25Ox. Une étude morphologique réalisée à l'aide de l'AFM a montré que les électrodes en couches minces déposées ont des structures compactes en vrac avec une surface cristalline nano-cristalline homogène affectée par la quantité de mélanges d'oxydes.

CHAPITRE IV: Elaboration et caractérisation des couches minces de SnOCoOx

Reference

- [1] S. Wang, B. Zhang, C. Zhao, S. Li, M. Zhang, et L. Yan, « Valence control of cobalt oxide thin films by annealing atmosphere », *Applied Surface Science*, vol. 257, n° 8, p. 3358-3362, févr. 2011, doi: 10.1016/j.apsusc.2010.11.024.
- [2] M. J. Benitez *et al.*, « Evidence for Core-Shell Magnetic Behavior in Antiferromagnetic Co_3O_4 Nanowires », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 101, n° 9, p. 097206, août 2008, doi: 10.1103/PhysRevLett.101.097206.
- [3] O. S. Mahdi, I. V. Malyar, A. M. Zakharevich, A. V. Smirnov, I. V. Sinev, et S. B. Venig, « Phase composition of gas sensitive thin films of tin oxide operating at near room temperature », *Tech. Phys. Lett.*, vol. 43, n° 7, p. 681-683, juill. 2017, doi: 10.1134/S1063785017070239.
- [4] H. Morikawa et M. Fujita, « Crystallization and electrical property change on the annealing of amorphous indium-oxide and indium-tin-oxide thin films », *Thin Solid Films*, vol. 359, n° 1, p. 61-67, janv. 2000, doi: 10.1016/S0040-6090(99)00749-X.
- [5] E. Comini, G. Faglia, et G. Sberveglieri, « UV light activation of tin oxide thin films for NO₂ sensing at low temperatures », *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 78, n° 1, p. 73-77, août 2001, doi: 10.1016/S0925-4005(01)00796-1.
- [6] N. Jaishree *et al.*, « The influence of different complexing agents on the properties of tin dioxide (SnO₂) deposited thin films through chemical bath approach », *Physica B: Condensed Matter*, vol. 650, p. 414520, févr. 2023, doi: 10.1016/j.physb.2022.414520.
- [7] Y. Choi *et al.*, « Deposition of the tin sulfide thin films using ALD and a vacuum annealing process for tuning the phase transition », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 896, p. 162806, mars 2022, doi: 10.1016/j.jallcom.2021.162806.
- [8] E. A. Baranov, A. O. Zamchiy, et S. Ya. Khmel, « Synthesis of aligned arrays of “Microropes” of silica nanowires by gas-jet electron beam plasma chemical vapor deposition method », *Tech. Phys. Lett.*, vol. 39, n° 11, p. 1023-1025, nov. 2013, doi: 10.1134/S1063785013110163.
- [9] Z. Chen, W. Li, R. Li, Y. Zhang, G. Xu, et H. Cheng, « Fabrication of Highly Transparent and Conductive Indium–Tin Oxide Thin Films with a High Figure of Merit via Solution Processing », *Langmuir*, vol. 29, n° 45, p. 13836-13842, nov. 2013, doi: 10.1021/la4033282.
- [10] R. Elamathi *et al.*, « Investigation of structural and electrical properties of lithium cobalt oxide nanoparticles for optoelectronic applications », *Surfaces and Interfaces*, vol. 20, p. 100582, sept. 2020, doi: 10.1016/j.surfin.2020.100582.

CHAPITRE IV: Elaboration et caractérisation des couches minces de SnOCoOx

- [11] M. Hu *et al.*, « Highly Stable n-i-p Structured Formamidinium Tin Triiodide Solar Cells through the Stabilization of Surface Sn²⁺ Cations », *Advanced Functional Materials*, vol. 33, n° 29, p. 2300693, 2023, doi: 10.1002/adfm.202300693.
- [12] M. A. Azam, N. E. Safie, A. S. Ahmad, N. A. Yuza, et N. S. A. Zulkifli, « Recent advances of silicon, carbon composites and tin oxide as new anode materials for lithium-ion battery: A comprehensive review », *Journal of Energy Storage*, vol. 33, p. 102096, janv. 2021, doi: 10.1016/j.est.2020.102096.
- [13] Z. M. Jarzebski et J. P. Marton, « Physical Properties of SnO₂ Materials: I. Preparation and Defect Structure », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 123, n° 7, p. 199C, juill. 1976, doi: 10.1149/1.2133010.
- [14] L. Xiong *et al.*, « Review on the Application of SnO₂ in Perovskite Solar Cells », *Advanced Functional Materials*, vol. 28, n° 35, p. 1802757, 2018, doi: 10.1002/adfm.201802757.
- [15] A. Bhardwaj, B. K. Gupta, A. Raza, A. K. Sharma, et O. P. Agnihotri, « Fluorine-doped SnO₂ films for solar cell application », *Solar Cells*, vol. 5, n° 1, p. 39-49, déc. 1981, doi: 10.1016/0379-6787(81)90014-4.
- [16] A. Y. El-Etre et S. M. Reda, « Characterization of nanocrystalline SnO₂ thin film fabricated by electrodeposition method for dye-sensitized solar cell application », *Applied Surface Science*, vol. 256, n° 22, p. 6601-6606, sept. 2010, doi: 10.1016/j.apsusc.2010.04.055.
- [17] V. Sharma, S. Singh, K. Asokan, et K. Sachdev, « A study on 100 MeV O⁷⁺ irradiated SnO₂/Ag/SnO₂ multilayer as transparent electrode for flat panel display application », *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 379, p. 141-145, juill. 2016, doi: 10.1016/j.nimb.2016.04.059.
- [18] H. Bendjedidi *et al.*, « Properties of n-type SnO₂ semiconductor prepared by spray ultrasonic technique for photovoltaic applications », *J. Semicond.*, vol. 36, n° 12, p. 123002, déc. 2015, doi: 10.1088/1674-4926/36/12/123002.
- [19] C. Gervillie, « Composite carbone/SnO₂ fluoré comme matériau d'électrode négative pour les accumulateurs lithium-ion », phdthesis, Université Paris sciences et lettres, 2020. Consulté le: 14 avril 2024. [En ligne]. Disponible sur: <https://pastel.hal.science/tel-03105309>
- [20] J. Haines et J. M. Léger, « X-ray diffraction study of the phase transitions and structural evolution of tin dioxide at high pressure: Relationships between structure types and implications for other rutile-type dioxides », *Phys. Rev. B*, vol. 55, n° 17, p. 11144-11154, mai 1997, doi: 10.1103/PhysRevB.55.11144.
- [21] D. T. Sneed *et al.*, « Stable and metastable structures of tin (IV) oxide at high pressure », *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and*

CHAPITRE IV: Elaboration et caractérisation des couches minces de SnOCoOx

- Engineering Sciences*, vol. 381, n° 2258, p. 20220346, août 2023, doi: 10.1098/rsta.2022.0346.
- [22] J. Wang, C. Lu, X. Liu, Y. Wang, Z. Zhu, et D. Meng, « Synthesis of tin oxide (SnO & SnO₂) micro/nanostructures with novel distribution characteristic and superior photocatalytic performance », *Materials & Design*, vol. 115, p. 103-111, févr. 2017, doi: 10.1016/j.matdes.2016.11.043.
- [23] E. Pastor, M. Sachs, S. Selim, J. R. Durrant, A. A. Bakulin, et A. Walsh, « Electronic defects in metal oxide photocatalysts », *Nat Rev Mater*, vol. 7, n° 7, p. 503-521, juill. 2022, doi: 10.1038/s41578-022-00433-0.
- [24] R. A. Afre, N. Sharma, M. Sharon, et M. Sharon, « Transparent Conducting Oxide Films for Various Applications: A Review », *REVIEWS ON ADVANCED MATERIALS SCIENCE*, vol. 53, n° 1, p. 79-89, janv. 2018, doi: 10.1515/rams-2018-0006.
- [25] V. Sharma, « 4 - Optical properties of tin oxide nanomaterials », in *Tin Oxide Materials*, M. O. Orlandi, Éd., in Metal Oxides. , Elsevier, 2020, p. 61-99. doi: 10.1016/B978-0-12-815924-8.00004-9.
- [26] P. Sivakumar *et al.*, « Effect of Ti doping on structural, optical and electrical properties of SnO₂ transparent conducting thin films deposited by sol-gel spin coating », *Optical Materials*, vol. 113, p. 110845, mars 2021, doi: 10.1016/j.optmat.2021.110845.
- [27] S.-Y. Chang, P. Cheng, G. Li, et Y. Yang, « Transparent Polymer Photovoltaics for Solar Energy Harvesting and Beyond », *Joule*, vol. 2, n° 6, p. 1039-1054, juin 2018, doi: 10.1016/j.joule.2018.04.005.
- [28] E. A. Moore et L. E. Smart, « Optical Properties of Solids », in *Solid State Chemistry*, 5^e éd., CRC Press, 2020.
- [29] M. Wang, Y. Xu, Y. Liu, W. Wu, et S. Xu, « Synthesis of Sb-doped SnO₂ (ATO) hollow microspheres and its application in photo-thermal shielding coating », *Progress in Organic Coatings*, vol. 136, p. 105229, nov. 2019, doi: 10.1016/j.porgcoat.2019.105229.
- [30] M. Weidner, J. Brötz, et A. Klein, « Sputter-deposited polycrystalline tantalum-doped SnO₂ layers », *Thin Solid Films*, vol. 555, p. 173-178, mars 2014, doi: 10.1016/j.tsf.2013.05.147.
- [31] B. Babu, A. N. Kadam, R. V. S. S. N. Ravikumar, et C. Byon, « Enhanced visible light photocatalytic activity of Cu-doped SnO₂ quantum dots by solution combustion synthesis », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 703, p. 330-336, mai 2017, doi: 10.1016/j.jallcom.2017.01.311.

CHAPITRE IV: Elaboration et caractérisation des couches minces de SnOCoOx

- [32] N. Y. Elamin, T. Indumathi, et E. Ranjith Kumar, « Evaluation of physicochemical and biological properties of SnO₂ and Fe doped SnO₂ nanoparticles », *Ceramics International*, vol. 49, n° 2, p. 2388-2393, janv. 2023, doi: 10.1016/j.ceramint.2022.09.211.
- [33] Z. Lin, N. Li, Z. Chen, et P. Fu, « The effect of Ni doping concentration on the gas sensing properties of Ni doped SnO₂ », *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 239, p. 501-510, févr. 2017, doi: 10.1016/j.snb.2016.08.053.
- [34] Y. Saito *et al.*, « Superconductivity protected by spin–valley locking in ion-gated MoS₂ », *Nature Phys*, vol. 12, n° 2, Art. n° 2, févr. 2016, doi: 10.1038/nphys3580.
- [35] J. Xu, S. Xie, Q. Xu, J. Xing, Q. Wang, et J. Zhu, « Significantly enhanced performance and conductivity mechanism in Nb/Mn co-doped CaBi₄Ti₄O₁₅ ferroelectrics », *Journal of Materiomics*, oct. 2023, doi: 10.1016/j.jmat.2023.09.003.
- [36] J. Jang *et al.*, « Reduced dopant-induced scattering in remote charge-transfer-doped MoS₂ field-effect transistors », *Sci Adv*, vol. 8, n° 38, p. eabn3181, doi: 10.1126/sciadv.abn3181.
- [37] G. Haacke, « New figure of merit for transparent conductors », *Journal of Applied Physics*, vol. 47, n° 9, p. 4086-4089, août 2008, doi: 10.1063/1.323240.
- [38] W. Q. Li *et al.*, « Preparation of Pr-doped SnO₂ hollow nanofibers by electrospinning method and their gas sensing properties », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 605, p. 80-88, août 2014, doi: 10.1016/j.jallcom.2014.03.182.
- [39] S. Maheswari *et al.*, « Noticeable enhancement in NH₃ sensing performance of nebulizer spray pyrolysis deposited SnO₂ thin films: An effect of Tb doping », *Superlattices and Microstructures*, vol. 154, p. 106868, juin 2021, doi: 10.1016/j.spmi.2021.106868.
- [40] R. Mariappan, V. Ponnuswamy, P. Suresh, R. Suresh, M. Ragavendar, et C. Sankar, « Deposition and characterization of pure and Cd doped SnO₂ thin films by the nebulizer spray pyrolysis (NSP) technique », *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 16, n° 3, p. 825-832, juin 2013, doi: 10.1016/j.mssp.2013.01.006.
- [41] Y. Zhao, Y. Li, W. Wan, X. Ren, et H. Zhao, « Surface defect and gas-sensing performance of the well-aligned Sm-doped SnO₂ nanoarrays », *Materials Letters*, vol. 218, p. 22-26, mai 2018, doi: 10.1016/j.matlet.2018.01.136.
- [42] P. Sivakumar, H. S. Akkera, T. Ranjeth Kumar Reddy, G. Srinivas Reddy, N. Kambhala, et N. Nanda Kumar Reddy, « Influence of Ga doping on structural, optical and electrical properties of transparent conducting SnO₂ thin films », *Optik*, vol. 226, p. 165859, janv. 2021, doi: 10.1016/j.ijleo.2020.165859.
- [43] G. Kaur, A. Mitra, et K. L. Yadav, « Pulsed laser deposited Al-doped ZnO thin films for optical applications », *Progress in Natural Science: Materials International*, vol. 25, n° 1, p. 12-21, févr. 2015, doi: 10.1016/j.pnsc.2015.01.012.

CHAPITRE IV: Elaboration et caractérisation des couches minces de SnOCox

- [44] S. M. Mariappan, M. Shkir, T. Alshahrani, V. Elangovan, H. Algarni, et S. AlFaify, « Insight on the optoelectronics and enhanced dielectric properties of strontium decorated PbI₂ nanosheets for hot carrier solar cell applications », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 859, p. 157762, avr. 2021, doi: 10.1016/j.jallcom.2020.157762.
- [45] M. Shkir *et al.*, « Tailoring the structure-morphology-vibrational-optical-dielectric and electrical characteristics of Ce@NiO NPs produced by facile combustion route for optoelectronics », *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 126, p. 105647, mai 2021, doi: 10.1016/j.mssp.2020.105647.

CHAPITRE. V : Optimisation des cellules solaires pérovskite à base de CsSnCl₃ et CsSnI₃

V.1. Introduction

Ces derniers temps, la consommation mondiale d'énergie n'a cessé d'augmenter, les sociétés s'efforçant de répondre à leurs besoins quotidiens. L'énergie solaire s'impose comme la ressource renouvelable la plus importante et la plus répandue, prête à assumer sans conteste le rôle de solution énergétique de demain pour répondre à l'escalade des besoins énergétiques mondiaux. En réponse à la montée en puissance des technologies de l'énergie solaire, les scientifiques se sont attachés à formuler des modèles de cellules solaires (CS) efficaces et respectueux de l'environnement. Dans ce cadre, les cellules solaires pérovskites (PSC) apparaissent indéniablement comme la sélection optimale, principalement en raison de leurs attributs exceptionnels qui englobent des capacités d'absorption élevées, une énergie d'activation minimale, une bande interdite personnalisable et une mobilité supérieure [1]. La plupart des dispositifs SC présentent généralement des conceptions mésoporeuses et planaires, qui consistent en une couche d'absorption pérovskite prise en sandwich entre la couche de transport des trous (HTL) et la couche de transport des électrons (ETL). La couche de transport des électrons permet le mouvement des électrons entre les nanoparticules typiques constituées d'oxydes métalliques mésoporeux et les matériaux pérovskites mésoscopiques tels que ZnO, SnO₂ et TiO₂ [2], [3], [4], [5], [6], [7], tandis que les trous sont efficacement transportés par un certain nombre de HTL. En général, bien que le ZnO puisse servir d'ETL dans les PSC [8], [9], [10], [11], une optimisation minutieuse de ses propriétés et de ses conditions de traitement peut être nécessaire pour obtenir des performances optimales et minimiser les effets négatifs sur les PSC. Les LHT, qu'elles soient inorganiques ou organiques, peuvent être classées en fonction de leur structure chimique et de leur composition.

Après avoir obtenu des résultats concernant l'épaisseur, énergie de gap interdite et la mobilité des films minces de ZnO (chapitre III), nous avons utilisés dans le PSC comme ETL et comme oxyde conducteur transparent (TCO). Afin d'évaluer l'efficacité de la SC proposée à l'aide du programme SCAPS-1D, nous avons effectué une analyse complète des performances des PSC avec différents films de ZnO utilisés comme ETL et TCO. Ensuite, nous avons comparé les configurations les plus prometteuses avec un ensemble d'alternatives HTL organiques et inorganiques. La simulation comprenait également un examen de l'impact de l'épaisseur de la

CHAPITRE. V : Optimisation des cellules solaires pérovskite à base de CsSnCl₃ et CsSnI₃

couche absorbante et de la densité de dopage sur l'efficacité globale des PSC. Après l'acquisition des résultats, des simulations ont été effectuées pour explorer l'épaisseur optimale de la double couche de pérovskite à l'intérieur de la cellule. Cette analyse à multiples facettes donne un aperçu de l'interaction complexe des différents composants, contribuant à l'affinement de la conception du PSC et à l'optimisation des performances.

V.2. Présentations des cellules solaires pérovskite

Il existe une formule générale pour les matériaux pérovskites ABX₃, où X est un anion halogénure, A et B sont des cations métalliques (respectivement un grand cation organique monovalent et un petit cation divalent). Le processus intrinsèque de migration des ions dans ABX₃ conduit à une stabilité exceptionnelle des dispositifs [12]. En 2009, des recherches préliminaires ont été menées sur les PSC, avec un accent particulier sur les SC à colorant. Ces recherches ont permis d'obtenir un rendement de conversion énergétique de 3,81 % [13], et de 25,5 % comme certifié par le NREL en 2021 [14], [15]. Bien que les pérovskites inorganiques à base d'halogénure de plomb affichent des performances louables, le problème de la toxicité intrinsèque du plomb n'est toujours pas résolu [16].

Le remplacement des matériaux organiques par des composants inorganiques stables et le remplacement du plomb par des éléments non toxiques, tout en conservant des capacités photoélectriques exceptionnelles, amélioreront l'adéquation à de nombreuses applications [17], [18], [19]. En raison de l'absence de toxicité des ions Sn²⁺, la pérovskite à base d'étain (Sn) CsSnX₃ est apparue comme une option très prometteuse pour une utilisation dans les circuits intégrés [20], [21]. L'oxydation de Sn²⁺ en Sn⁴⁺ dans la pérovskite CsSnX₃ a conduit à une sensibilité significative au milieu environnant [22].

Les performances optoélectroniques supérieures sont dues aux transitions permises directes, aux coefficients d'absorption optique élevés, aux faibles masses effectives des porteurs et à la grande tolérance aux défauts qui résultent de la symétrie élevée de la structure de la pérovskite et de la configuration électronique s² p⁰ du Sn [23], [24], [25], [26]. Les récents efforts de commercialisation ont été orientés vers les semi-conducteurs optoélectroniques à base d'halogénures pérovskites [27], [28] en raison de leurs caractéristiques attrayantes. Le CsSnI₃ et

CHAPITRE. V : Optimisation des cellules solaires pérovskite à base de CsSnCl₃ et CsSnI₃

le CsSnCl₃ sont des matériaux pérovskites qui ont suscité un intérêt considérable dans la recherche sur les SC en raison de leurs caractéristiques distinctives. Le CsSnI₃ présente des caractéristiques optoélectroniques exceptionnelles, ce qui en fait un candidat très prometteur pour une utilisation dans les appareils photovoltaïques [29].

Le matériau présente une bande interdite directe qui convient parfaitement à l'absorption efficace de la lumière et à sa conversion en énergie électrique [30]. En outre, le CsSnI₃ présente une mobilité élevée des porteurs, ce qui permet le déplacement efficace des porteurs de charge au sein du matériau [31], [32].

Néanmoins, le CsSnI₃ se heurte à des obstacles concernant sa stabilité dans des conditions environnementales normales, que les chercheurs s'efforcent activement de résoudre [33], [34], [35]. Inversement, le CsSnCl₃, un matériau pérovskite contenant des ions chlorure, présente une stabilité accrue par rapport au CsSnI₃ [36], [37].

La stabilité améliorée est essentielle pour la mise en œuvre efficace des PSC. Le CsSnCl₃ présente un potentiel de substitution durable avec des caractéristiques optoélectroniques plutôt favorables, tout en possédant potentiellement une bande interdite plus large par rapport au CsSnI₃ [38], [39]. Les scientifiques étudient l'équilibre entre la stabilité et la performance des matériaux pérovskites afin de créer des technologies SC à la fois plus durables et plus efficaces. Le CsSnI₃ et le CsSnCl₃ sont des matériaux qui ont le potentiel de faire progresser le domaine des énergies renouvelables. La recherche actuelle se concentre sur l'optimisation de leurs propriétés pour des applications pratiques.

De nombreux logiciels de simulation, dont ATLAS, SETFOS, SILVACO et SCAPS, sont couramment utilisés pour les études de calcul dans le domaine des SC [40]. Dans notre travail de simulation, nous avons utilisé le logiciel Solar Cell Capacitance Simulator, communément appelé SCAPS-1D. Le département des systèmes électroniques et d'information (ELIS) de l'université de Gand en Belgique a développé cet outil de modélisation unidimensionnel pour les cellules solaires [41].

SCAPS-1D excelle dans la résolution des équations des semi-conducteurs telles que l'équation de Poisson, l'équation de continuité et les équations de dérive et de diffusion des

CHAPITRE. V : Optimisation des cellules solaires pérovskite à base de CsSnCl₃ et CsSnI₃

électrons et des trous à l'intérieur du dispositif. SCAPS-1D simplifie l'évaluation des performances des cellules en utilisant des équations spécifiques pour calculer des paramètres importants tels que le rendement de conversion de puissance (PCE), le facteur de remplissage (FF), la densité de courant de court-circuit (J_{sc}), la tension de circuit ouvert (V_{oc}), le rendement quantique (QE) et les caractéristiques courant-tension (J-V) [42]. Dans ce contexte, l'équation de Poisson établit un lien entre la densité de charge et le potentiel électrostatique, tandis que l'équation de continuité suit le mouvement des électrons et des trous dans le matériau semi-conducteur [43]. La simulation du fonctionnement du dispositif repose sur l'application des statistiques de recombinaison de Shockley-Read-Hall [43]. Les équations de Poisson, l'équation de continuité et les équations de transport utilisées par SCAPS sont les suivantes [44], [45].

Cette configuration spécifique du PSC sert de point de référence initial pour mener une analyse comparative (voir figure V.1), permettant de contraster l'ETL composé de ZnO et le TCO



Figure V.1 : Représentation schématique de l'architecture du dispositif étudié

CHAPITRE. V : Optimisation des cellules solaires pérovskite à base de CsSnCl₃ et CsSnI₃

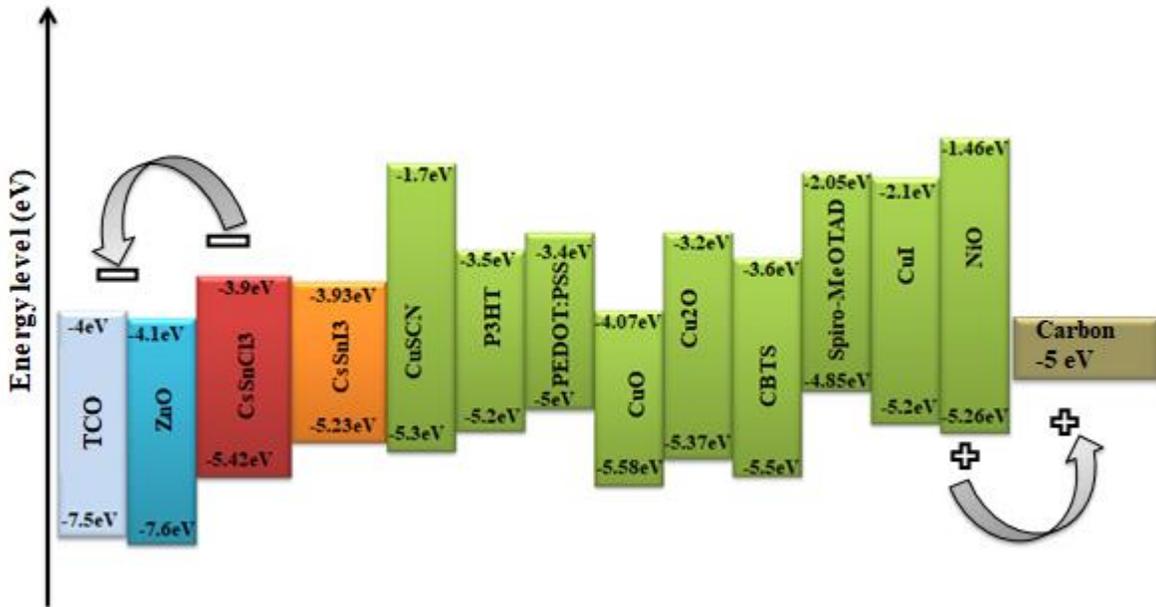


Figure V.2 : Bandes d'énergie pour différents HTM, couche absorbante et ETM du dispositif étudié.

Les tableaux V.1 et V.2 détaillent les paramètres de simulation pour le TCO, l'ETL, la couche absorbante et la HTL dans cette configuration PSC. Plus précisément, le contact avant (TCO) est constitué d'oxyde d'étain dopé à l'indium (ITO), suivi de 6 couches d'ETL. La couche absorbante est composée des matériaux pérovskites CsSnCl₃ et CsSnI₃ spécifiés. En outre, il y a 9 couches HTL, le carbone (C) servant de métal de contact arrière. La figure V.2 présente le diagramme des niveaux d'énergie de ces différentes couches HTL pour une représentation visuelle plus détaillée.

Par exemple, E_g : bande interdite, χ : affinité électronique, ϵ_r : permittivité relative. N_C : densité d'états effective de la bande de conduction, N_V : densité d'états effective de la bande de valence, μ_e : mobilité des électrons, μ_p : mobilité des trous. N_D correspond à la concentration de donneurs, N_A à la concentration d'accepteurs et N_T à la concentration de défauts.

Dans cette étude, nous avons effectué des simulations dans des conditions d'illumination constante avec une intensité lumineuse de 1 000 W/m² à AM 1,5G et une température de 300 K.

CHAPITRE. V : Optimisation des cellules solaires pérovskite à base de CsSnCl3 et CsSnI3

Paramètres	TCO	AC1	AC2	AC3	BC1	BC2	BC3	CsSnCl ₃	CsSnI ₃	CuSCN
Épaisseur (nm)	500	440	828	1000	1302	1794	1812	600	600	150
E_g (eV)	3.5	3.5	3.55	3.25	3.54	3.4	3.34	1.52	1.3	3.6
χ (eV)	4	4.1	4.1	4.1	4.1	4.1	4.1	3.9	3.93	1.7
ϵ_r	9	9	9	9	9	9	9	29.4	18	10
N_c (cm ⁻³)	2.2 10 ¹⁸	2 10 ¹⁸	2 10 ¹⁸	2 10 ¹⁸	2 10 ¹⁸	2 10 ¹⁸	2 10 ¹⁸	1 10 ¹⁹	1 10 ¹⁸	2.2 10 ¹⁹
N_v (cm ⁻³)	1.8 10 ¹⁹	1 10 ¹⁹	1 10 ¹⁹	1.8 10 ¹⁹						
μ_n (cm ² /Vs)	20	5.87	0.266	1.14 10 ³	11	6.82	0.604	2	15	100
μ_p (cm ² /Vs)	10	25	25	25	25	25	25	2	5.8	25
N_D (cm ⁻³)	1 10 ¹⁸	0	0	0						
N_A (cm ⁻³)	0	0	0	0	0	0	0	1 10 ¹⁹	1 10 ¹⁹	1 10 ¹⁸
N_T (cm ⁻³)	1 10 ¹⁵	1 10 ¹⁴	1 10 ¹⁵	1 10 ¹⁶	1 10 ¹⁴					
Références	[56]	[57,58]	[57,58]	[57,58]	[57,58]	[57,58]	[57,58]	[56]	[59,60]	[61]

Tableau V.1 : Paramètres d'entrée du FTO, de l'ETL, de la couche absorbante en pérovskite et de la HTL

Paramètres	CBTS	NiO	Cu ₂ O	CuI	Spiro- MeOTAD	CuO	P3HT	PEDOT: PSS
Épaisseur (nm)	150	150	150	150	150	150	150	150
E_g (eV)	1.9	3.8	2.17	3.1	2.8	1.51	1.7	1.6
χ (eV)	3.6	1.46	3.2	2.1	2.05	4.07	3.5	3.4
ϵ_r	5.4	10.7	7.11	6.5	3	18.1	3	3
N_c (cm ⁻³)	2.2 10 ¹⁸	2.8 10 ¹⁹	2.02 10 ¹⁷	2.8 10 ¹⁹	2.2 10 ¹⁸	2.2 10 ¹⁹	2 10 ²¹	2.2 10 ¹⁸
N_v (cm ⁻³)	1.8 10 ¹⁹	1 10 ¹⁹	1.1 10 ¹⁹	1 10 ¹⁹	2.5 10 ¹⁹	5.5 10 ¹⁹	2 10 ²¹	1.8 10 ¹⁹
μ_n (cm ² /Vs)	30	12	200	100	210 ⁻⁴	100	1.8 10 ⁻³	4.5 10 ⁻²
μ_p (cm ² /Vs)	10	2.8	80	43.9	2 10 ⁻⁴	0.1	1.86 10 ⁻²	4.5 10 ⁻²
N_D (cm ⁻³)	0	0	0	0	0	0	0	0
N_A (cm ⁻³)	1 10 ¹⁸	1 10 ¹⁸	1 10 ¹⁸	1 10 ¹⁸	1 10 ¹⁸	1 10 ¹⁸	1 10 ¹⁸	1 10 ¹⁸
N_t (cm ⁻³)	1 10 ¹⁵	1 10 ¹⁵	1 10 ¹⁵	1 10 ¹⁵	1 10 ¹⁵	1 10 ¹⁵	1 10 ¹⁵	1 10 ¹⁵
Références	[62]	[63]	[64]	[65]	[66,67]	[68]	[61]	[61,69]

Tableau V.2 : Paramètres d'optimisation des études de la couche HTL

La vitesse thermique des électrons et des trous a été fixée à 10⁷ cm/s. Pour créer un modèle PSC plus réaliste, nous avons incorporé des couches d'interface pour ZnO/CsSnX et

CHAPITRE. V : Optimisation des cellules solaires pérovskite à base de CsSnCl₃ et CsSnI₃

CsSnX/CuSCN (X=Cl₃ et I₃). Nous avons supposé des types de défauts neutres pour toutes les configurations de dispositifs, avec une distribution d'énergie unique et une densité de défauts neutres de 10¹⁰ cm⁻³, caractérisée par un niveau d'énergie de 0,1 eV, aux deux interfaces. Ces interfaces ont été conçues avec des sections transversales de capture d'électrons et de trous de 10¹⁹ cm².

La fonction de travail du contact arrière, désignée par C, a été supposée être de 5,0 eV. Pour les ETL, nous avons maintenu une N_D de 10¹⁸ cm⁻³, tandis que pour diverses HTL, la N_A a été fixée à 10¹⁸ cm⁻³. Quant à la couche absorbante CsSnX, elle a été configurée avec une concentration de dopage de 10¹⁹ cm⁻³.

V.3. Résultats et discussion

Dans cette section, nous évaluons la performance photovoltaïque de quatre structures distinctes, à savoir :

Structure 1: ZnO/CsSnCl₃/CuSCN/C

Structure 2: TCO/ZnO/CsSnCl₃/CuSCN/C

Structure 3: ZnO/CsSnI₃/CuSCN/C

Structure 4: TCO/ZnO/CsSnI₃/CuSCN/C

Notre objectif est d'identifier la configuration qui présente la performance photovoltaïque la plus optimale, guidée par les résultats expérimentaux de nos travaux antérieurs (épaisseur, bande interdite et mobilité des électrons) de ZnO en tant qu'ETL. Pour maintenir la cohérence et assurer une comparaison équitable, nous conservons des valeurs constantes pour la concentration de porteurs, l'épaisseur de la couche et la densité de défauts dans la couche d'absorption et la HTL. En outre, nous maintenons des valeurs d'épaisseur constantes de 600 nm et 500 nm et des densités de défauts de 10¹⁵ cm⁻³ et 10¹⁶ cm⁻³ pour les absorbeurs CsSnCl₃ et CsSnI₃, respectivement (comme détaillé dans le tableau V.1).

V.3.1. Effet de l'ETL et du TCO à base de ZnO

L'ETL joue un rôle essentiel dans le guidage du mouvement des électrons en empêchant efficacement les trous photo-générés et en réduisant la recombinaison indésirable des électrons et

CHAPITRE. V : Optimisation des cellules solaires pérovskite à base de CsSnCl₃ et CsSnI₃

des trous [70]. Pour remplir efficacement sa fonction, un ETL performant doit posséder plusieurs caractéristiques clés, notamment une mobilité électronique élevée, une épaisseur idéale, une concentration de dopage appropriée et une bande interdite adéquate. Pour le HTL (CuSCN 150 nm), différents ETL sont utilisés pour imiter les performances de la PSC : (AC1, AC2, AC3, BC1, BC2 et BC3) avec les configurations PSC ZnO/CsSnCl₃/CuSCN/C et ZnO/CsSnI₃/CuSCN/C.

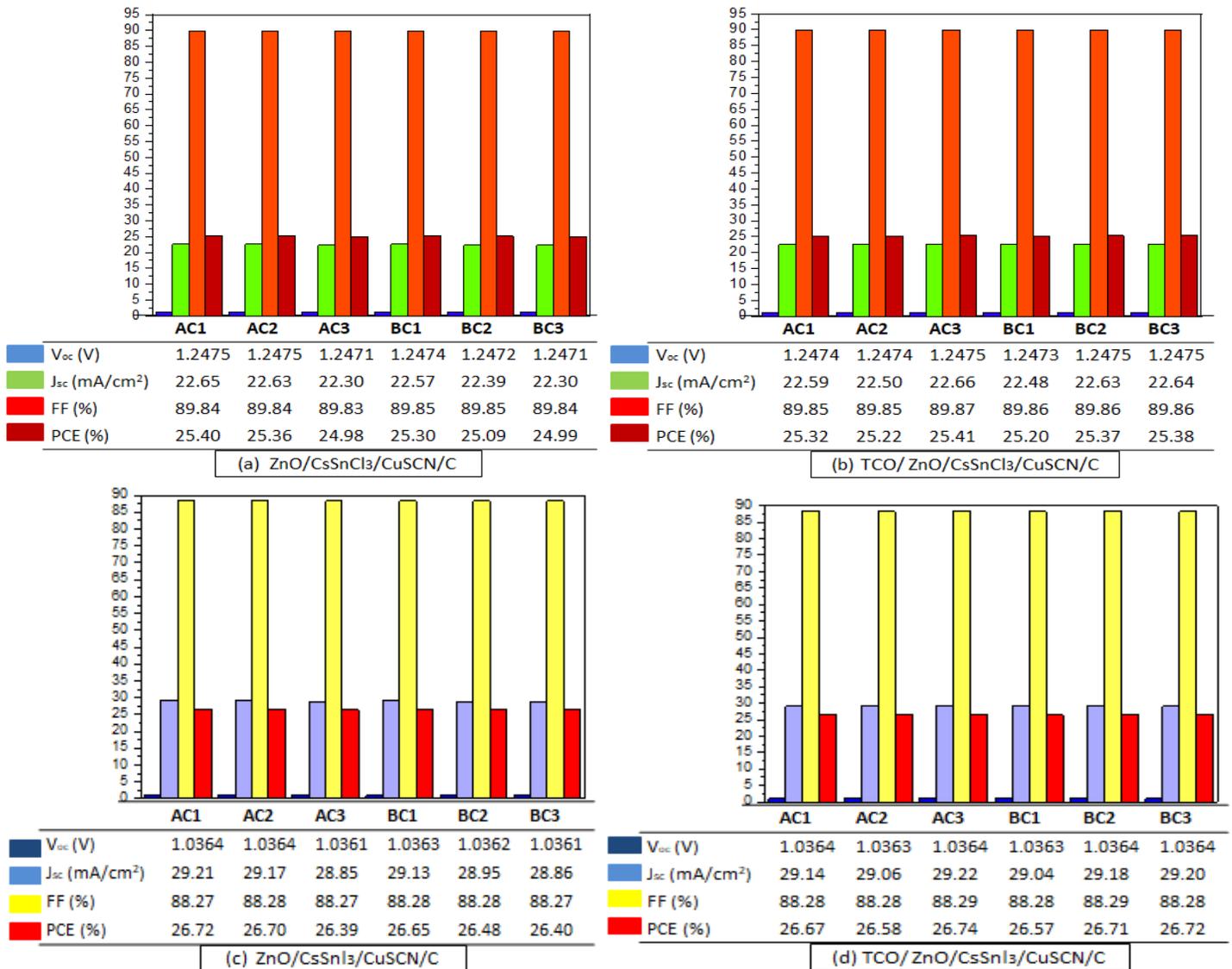


Figure V.3. Optimisation de 4 structures sur les caractéristiques de la PSC, c'est-à-dire Voc (V), Jsc (mA/cm²), FF (%) et PCE (%) pour CuSCN comme HTL avec C comme contact métallique arrière et variation de ZnO (AC1,AC2,AC3,BC1,BC2 et BC3).

CHAPITRE. V : Optimisation des cellules solaires pérovskite à base de CsSnCl₃ et CsSnI₃

La figure V.3 illustre l'incorporation de divers matériaux ZnO dans les rôles du TCO et de l'ETL pour les quatre structures. L'objectif était d'identifier une configuration qui présente les performances photovoltaïques les plus élevées. Ce choix a permis d'obtenir un PCE d'environ 25,40 %, $V_{oc} = 1,2475$ (V), $J_{sc} = 22,65$ mA/cm² et FF = 89,84 % pour la structure ZnO/CsSnCl₃/CuSCN/C et 26,72 %, $V_{oc} = 1,0364$ (V), $J_{sc} = 29,21$ mA/cm² et FF = 88,27 % pour la structure ZnO/CsSnI₃/CuSCN/C, comme l'indique le tableau V.3.

Ces résultats sont conformes à un rapport antérieur [70,71]. Inversement, d'autres ETL avec des épaisseurs plus importantes et/ou des alignements de bandes défavorables ont affiché des performances relativement médiocres, soulignant leur inadaptation à cette configuration SC spécifique. Nos résultats soulignent que le ZnO, en particulier le ZnO (AC1), utilisé comme TCO, se distingue par une épaisseur de 440 nm, une large bande interdite de 3,5 eV, une mobilité électronique notable de 5,87 cm²/Vs, des concentrations de donneurs de 10¹⁸ cm⁻³ et des densités de défauts de 10¹⁴ cm⁻³, comme le montrent la figure V.3. Ces caractéristiques contribuent à faire de ce matériau un oxyde transparent et conducteur idéal, doté d'excellentes propriétés électroniques.

Dispositifs optimisé	V_{oc} (v)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)
ZnO _(440 nm) /CsSnCl ₃ /CuSCN/C	1.2475	22.65	89.84	25.40
ZnO _(440 nm) /CsSnI ₃ /CuSCN/C	1.0364	29.21	88.27	26.72

Tableau V.3 : Caractéristiques de performance optimisées de la combinaison optimale de ZnO (440 nm) utilisée comme (TCO et ETL) et de CuSCN (150 nm) comme HTL

V3.2. Effet de la HTL basée sur différents matériaux

La performance d'un PSC est significativement affectée par la HTL en raison de sa capacité à réduire la mobilité des électrons, à éliminer la recombinaison électron-trou et à faciliter le passage efficace des trous de la couche de pérovskite vers le contact arrière. Pour mener à bien ces tâches, les matériaux supraconducteurs à haute température (HTL) doivent posséder des caractéristiques spécifiques, notamment un écart énergétique approprié, une mobilité élevée des porteurs de charge, une épaisseur idéale et une concentration de dopage précise [70].

CHAPITRE. V : Optimisation des cellules solaires pérovskite à base de CsSnCl₃ et CsSnI₃

Dans cette sous-section, nous nous penchons sur la simulation des performances du dispositif, en utilisant une gamme de HTL organiques-inorganiques qui englobent Spiro-MeOTAD, PEDOT:PSS, P3HT, CuSCN, CBTS, CuI, Cu₂O, CuO et NiO. Ces HTL sont intégrés dans les configurations de dispositifs ZnO_(440nm)/CsSnCl₃/HTL/C et ZnO_(440nm)/CsSnI₃/HTL/C.

La figure V.2 présente une vue d'ensemble des paramètres d'entrée associés à ces diverses HTL, y compris leurs diagrammes de niveaux d'énergie. Ensuite, nous analysons les performances des PSC avec ces différentes HTL, comme le montre la figure V.4.

En outre, la figure V.5 illustre les courbes J-V (courant-tension) pour les différentes HTL, fournissant des indications précieuses sur leurs caractéristiques de performance respectives. Les HTL inorganiques, comme le Cu₂O, présentent un J_{sc} plus élevé que leurs homologues organiques, comme le Spiro-OMeTAD. Cette différence de performance peut être attribuée au fait que les LHT organiques, comme le Spiro-OMeTAD, ont une mobilité des trous plus faible que celle des LHT inorganiques, comme le Cu₂O. Il est important de noter qu'une mobilité de charge plus élevée entraîne une augmentation du J_{sc}, comme l'ont souligné Gu et al. 2019 [72]. C'est la raison sous-jacente de la valeur élevée de J_{sc} observée dans les HTL inorganiques. Comme le montre la figure V.4, il est évident que la HTL (Cu₂O) présente un alignement de bandes nettement plus avantageux, comme l'illustre la figure V.5. Par conséquent, elle a obtenu le PCE le plus élevé, atteignant environ 25,52 % et 26,73 % pour les SC basés sur les absorbeurs CsSnCl₃ et CsSnI₃, respectivement (voir la figure V.4). En revanche, Spiro-MeOTAD, PEDOT:PSS, P3HT, CuSCN, CBTS, CuI, CuO et NiO ont présenté des performances médiocres par rapport à Cu₂O. Cette amélioration significative des performances lors de l'utilisation d'une HTL inorganique peut être attribuée aux avantages inhérents aux matériaux inorganiques, qui sont plus stables, plus transparents et plus propices à l'alignement des bandes que leurs homologues organiques.

CHAPITRE. V : Optimisation des cellules solaires pérovskite à base de CsSnCl₃ et CsSnI₃

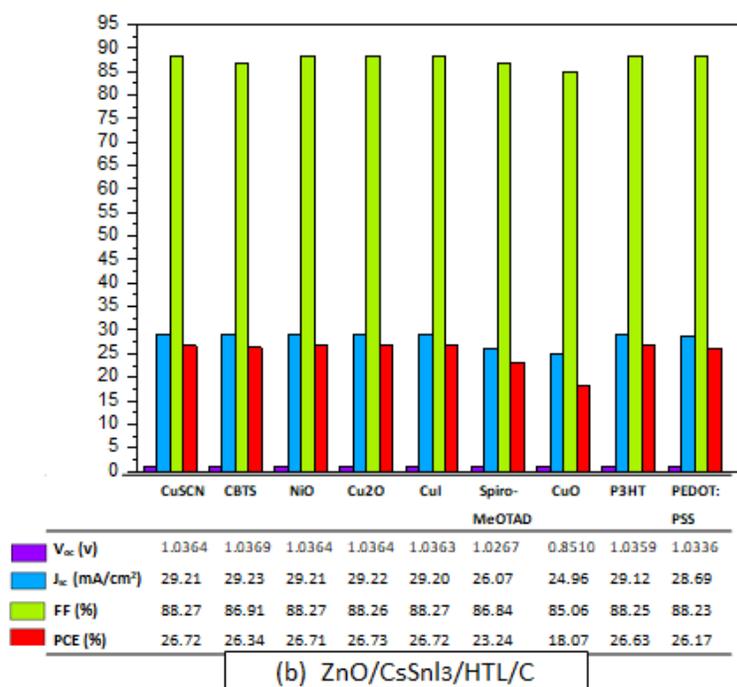
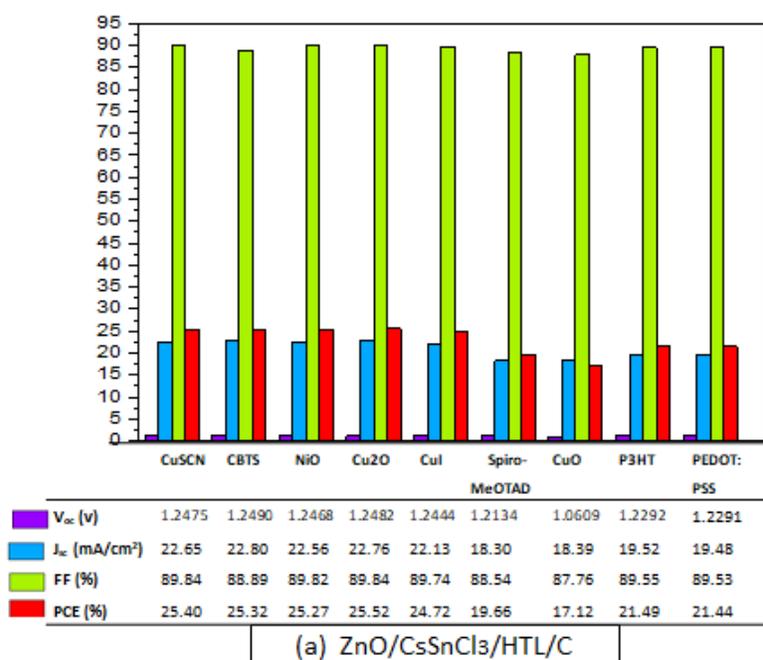


Figure V.4. Optimisation de 2 structures sur les caractéristiques de la PSC, c'est-à-dire Voc (V), Jsc (mA/cm²), FF (%) et PCE (%) pour ZnO (440 nm) comme TCO avec C comme contact métallique arrière et variation de HTL

CHAPITRE. V : Optimisation des cellules solaires pérovskite à base de CsSnCl₃ et CsSnI₃

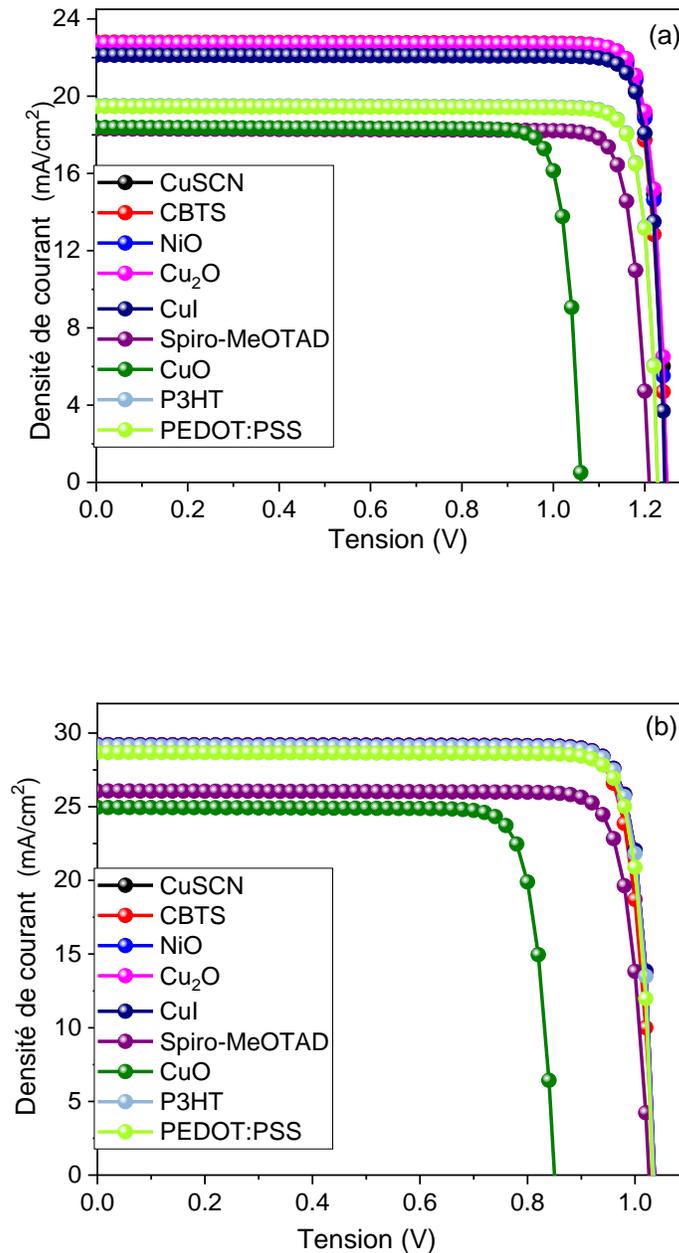


Figure V.5 .Courbe J-V (a) PSC à base de CsSnCl₃ et (b) PSC à base de CsSnI₃, avec différentes HTL.

En raison de sa structure cristalline unique, de ses propriétés d'absorption de la lumière et de sa taille atomique, Cu₂O apparaît comme le choix optimal pour la HTL dans ce contexte. Dans les deux structures (CsSnCl₃ - CsSnI₃), un V_{oc} maximal de (1,2490 V - 1,0369 V) est

CHAPITRE. V : Optimisation des cellules solaires pérovskite à base de CsSnCl₃ et CsSnI₃

atteint dans un dispositif à base de CBTS, tandis que les dispositifs à base de Cu₂O présentent un Voc de (1,2482 V - 1,0364 V), et CuSCN démontre un Voc de (1,2475 V - 1,0364 V).

Cependant, tous les autres dispositifs ne sont pas à la hauteur en termes de Voc (voir figure V.5). En termes de Jsc, le dispositif à base de CBTS affiche la valeur la plus élevée (22,80 - 29,23) mA/cm², tandis que les dispositifs à base de Cu₂O et de CuSCN produisent des valeurs Jsc de (22,76 - 29,22) mA/cm² et (22,65 - 29,21) mA/cm² respectivement. Notamment, le Cu₂O en tant que HTL présente des performances supérieures dans les deux structures de dispositifs (voir la figure V.4 pour plus de détails).

V.3.3. Effet de l'épaisseur de la couche absorbante (CsSnCl₃ et CsSnI₃)

L'épaisseur de la couche absorbante dans un PSC est un facteur critique qui affecte l'absorption de la lumière, la génération et le transport des porteurs de charge, la stabilité du dispositif et la performance globale [73,74]. Dans ce travail, nous optimiserons soigneusement ce paramètre afin d'atteindre l'équilibre souhaité entre l'efficacité, la stabilité et la fabricabilité de la PSC.

La gamme d'épaisseur sélectionnée pour les couches d'absorption (CsSnCl₃ et CsSnI₃) s'étend de 100 à 1500 nm, tandis que les paramètres initiaux pour les autres couches (ZnO à 440 nm et Cu₂O à 150 nm pour la HTL) restent constants.

La figure V.6 illustre les disparités de performance entre les deux dispositifs en fonction des différentes épaisseurs d'absorbeur. La figure V.7 présente les courbes rendements quantiques (Efficacité Quantique) (QE) en fonction de la longueur d'onde et les caractéristiques J-V pour les deux structures, chacune avec des épaisseurs d'absorbeur distinctes. La figure V.6 (a) et (b) montre que le Voc diminue au fur et à mesure que l'épaisseur augmente. Ce phénomène est attribué à l'augmentation du taux de recombinaison, qui se produit avec une couche d'absorbeur plus épaisse. Par conséquent, moins de porteurs photo-générés sont capables d'atteindre les électrodes [56].

En outre, la FF présente une baisse significative à mesure que l'épaisseur augmente. Cette réduction est principalement due à la dépendance du FF aux forces électriques et magnétiques. Ces champs entraînent une diminution de la densité des porteurs de charge, ce qui réduit le

CHAPITRE. V : Optimisation des cellules solaires pérovskite à base de CsSnCl₃ et CsSnI₃

facteur de remplissage, comme indiqué dans la référence [51]. Lorsque l'épaisseur de la couche de pérovskite augmente, nous observons une amélioration initiale de J_{sc} et de PCE jusqu'à 600 nm pour CsSnCl₃ et 500 nm pour CsSnI₃, respectivement. Cette amélioration peut être attribuée à l'absorption accrue de photons par la couche active, ce qui conduit à une concentration plus élevée de porteurs de charge, comme l'indique la courbe de longueur d'onde QE [75].

Cependant, des augmentations supplémentaires de l'épaisseur entraînent des longueurs de diffusion plus importantes et la formation de complexes de porteurs, ce qui provoque un plateau dans le PCE.

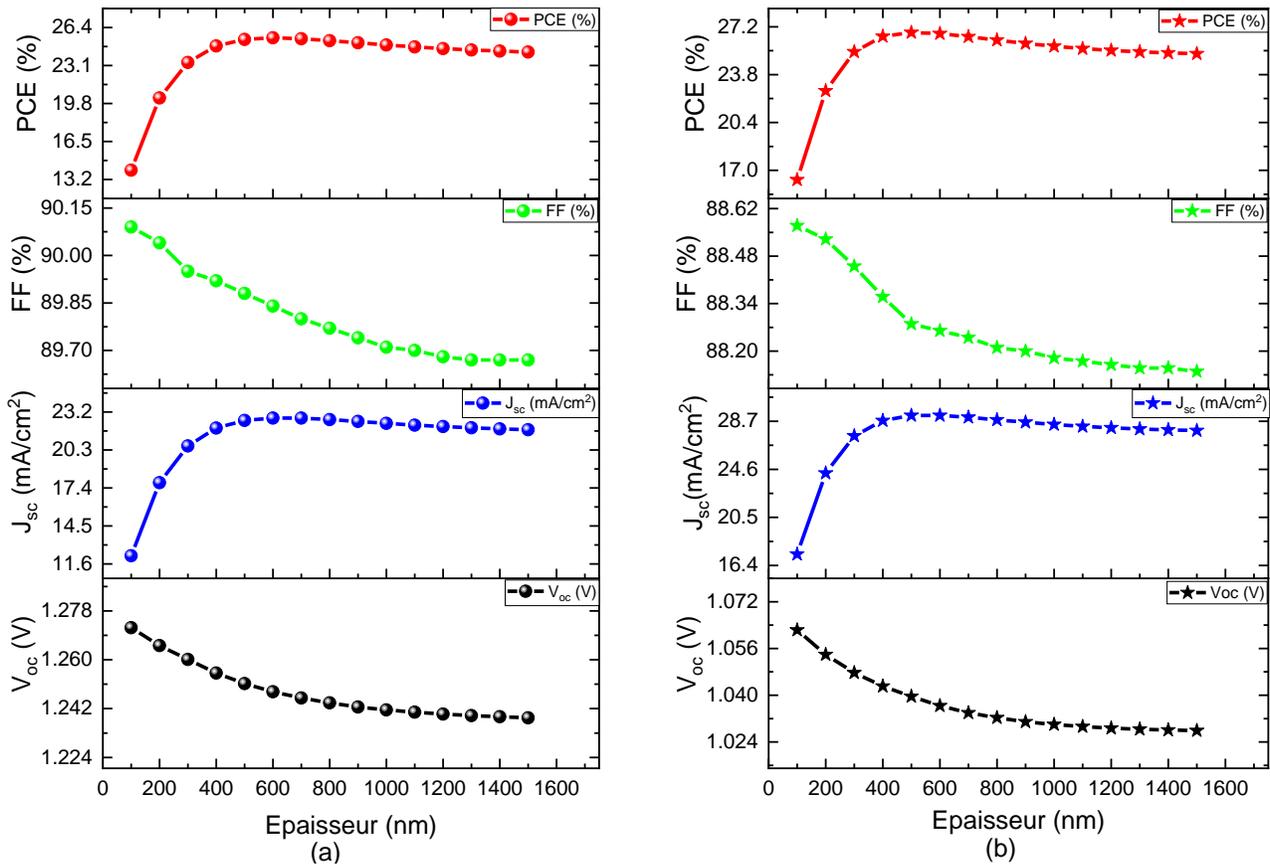


Figure V.6. Variation des performances du dispositif en fonction de l'épaisseur de l'absorbeur :(a) CsSnCl₃ et (b) CsSnI₃

Après une analyse des paramètres de performance, nous avons identifié l'épaisseur optimale pour le CsSnCl₃ à 600 nm et le CsSnI₃ à 500 nm pour les simulations ultérieures. La

CHAPITRE. V : Optimisation des cellules solaires pérovskite à base de CsSnCl₃ et CsSnI₃

performance du dispositif est caractérisée par un Voc de 1,2482 V, Jsc de 22,76 mA/cm², FF de 89,84, et PCE de 25,52% pour CsSnCl₃, tandis que CsSnI₃ présente un Voc de 1,0396 V, Jsc de 29,21 mA/cm², FF de 88,28%, et PCE de 26,81%.

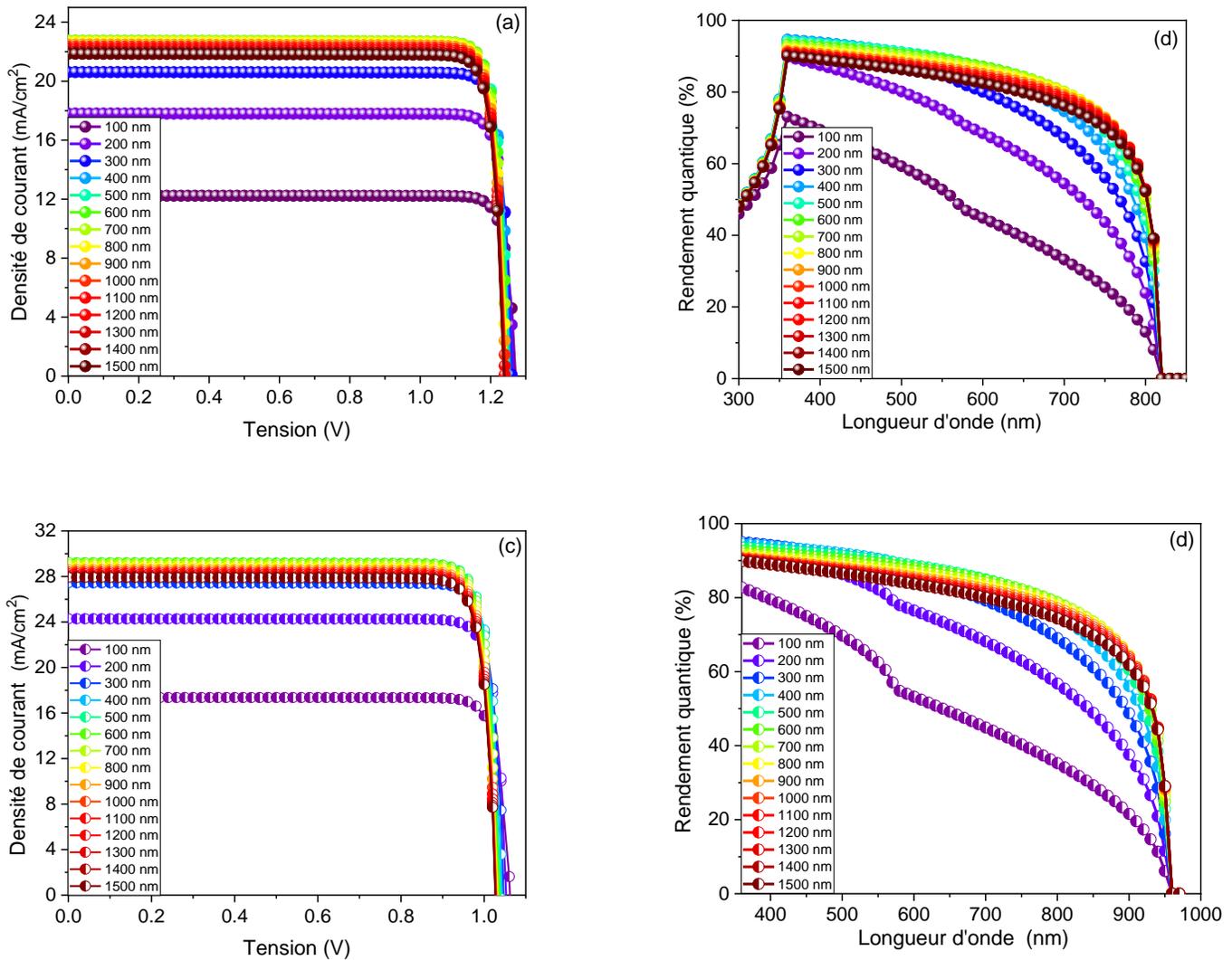


Figure V.7. Courbes J-V et courbes QE pour la PSC à base de CsSnCl₃ (a,b) et la PSC à base de CsSnI₃ (c,d), avec différentes épaisseurs de la couche absorbante.

Notamment, une augmentation de l'épaisseur de la couche absorbante correspondait à une diminution de la densité de courant, les courbes J-V se chevauchant essentiellement au-delà d'une épaisseur de 500 nm, ce qui signifie que l'influence d'une épaisseur excessive sur la densité

CHAPITRE. V : Optimisation des cellules solaires pérovskite à base de CsSnCl₃ et CsSnI₃

de courant est minime. La figure V.7 (b et d) illustre les courbes QE pour différentes conditions d'épaisseur dans les deux dispositifs. Il apparaît clairement que le QE présente une augmentation substantielle avec l'épaisseur, mais seulement jusqu'à 600 nm.

Ce phénomène est attribué à l'amélioration des capacités d'absorption des photons du dispositif à mesure que l'épaisseur de la couche absorbante augmente. Cependant, des augmentations supplémentaires de l'épaisseur de la couche absorbante ont un impact limité sur le QE en raison des effets de la longueur de diffusion des porteurs. Par conséquent, la croissance de QE devient lente au-delà de 600 nm. Comme l'indique la figure V.6, J_{sc} suit une tendance similaire à celle de QE, puisqu'il est principalement déterminé par les variations de QE.

V.3.4. Effet de la variation de la densité de dopage de l'accepteur dans la couche absorbante

Outre l'influence significative de l'épaisseur sur les performances des PSC, le rôle de la concentration de dopage est tout aussi essentiel pour déterminer les performances de la cellule. Des niveaux de dopage adaptés avec précision peuvent améliorer considérablement l'efficacité photovoltaïque du dispositif. Pour explorer l'impact de la densité de dopage sur les performances de la PSC, nous avons d'abord effectué des simulations pour les deux dispositifs en modifiant la concentration d'accepteur (N_A) dans la couche absorbante, allant de $4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ à 10^{21} cm^{-3} .

La figure V.8 (a ; b) illustre visuellement l'influence de la densité de dopage sur les paramètres clés, notamment Voc, J_{sc}, PCE et FF, des PSC proposées. Le Voc augmente au fur et à mesure que la concentration de dopage augmente, principalement en raison de l'amélioration du transport des porteurs de trous facilitée par des niveaux de dopage plus élevés. Cependant, cette augmentation de la concentration de dopage a un inconvénient, car elle entrave l'absorption des photons dans la couche absorbante, ce qui entraîne une baisse de J_{sc} lorsque l'absorption des photons est obstruée.

CHAPITRE. V : Optimisation des cellules solaires pérovskite à base de CsSnCl₃ et CsSnI₃

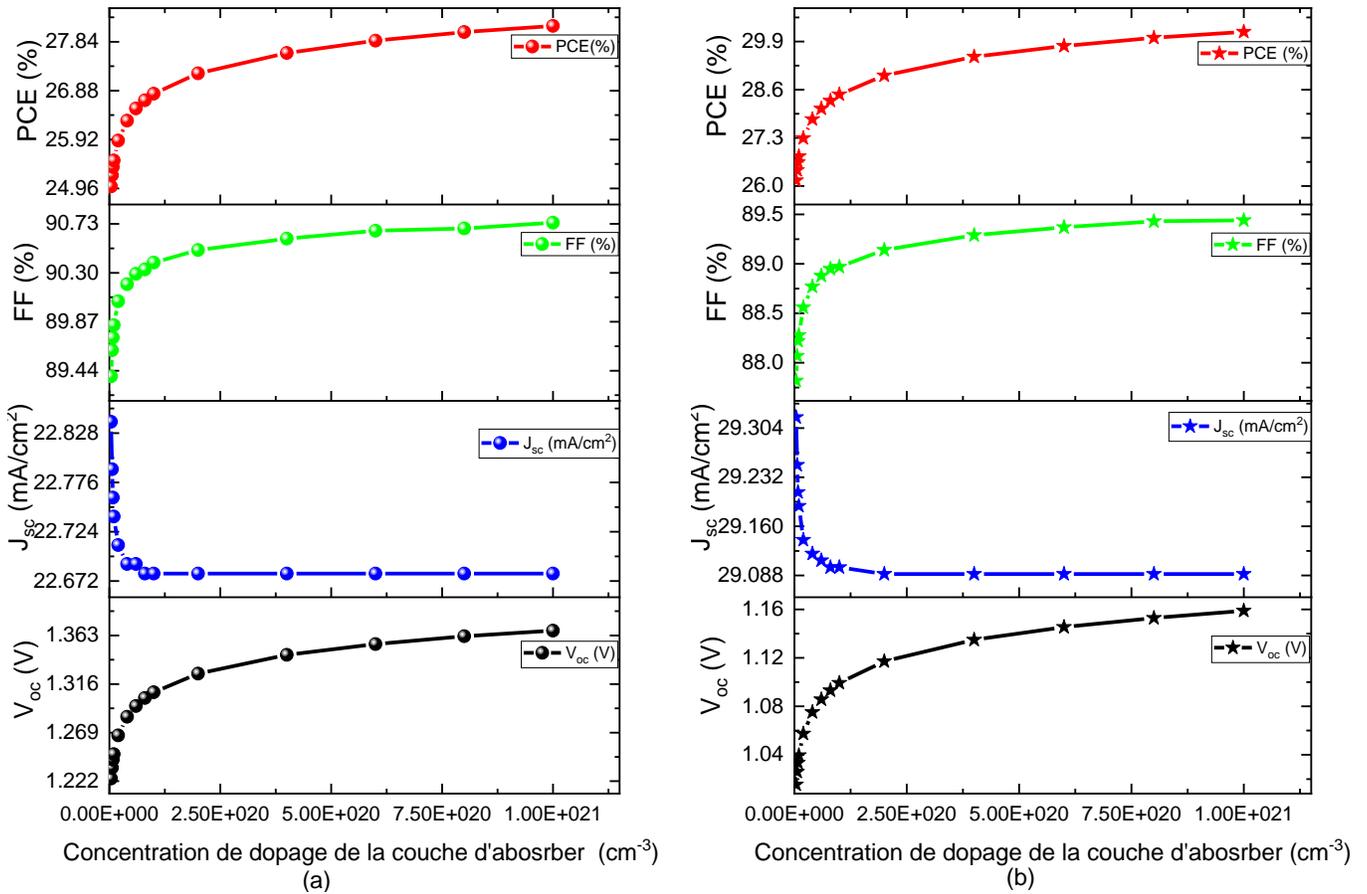


Figure V.8. Variation de la performance du dispositif en fonction de la concentration de dopage de la couche absorbante ; (a) CsSnCl₃ et (b) CsSnI₃

Plus important encore, avec une augmentation de la concentration de dopage, le FF de la cellule et le PCE présentent tous deux une tendance à la hausse. Cela suggère qu'une concentration de dopage plus faible peut empêcher une séparation efficace des porteurs, ce qui entraîne une réduction de l'efficacité. Inversement, une augmentation supplémentaire de la concentration de dopage génère un champ électrique robuste, ce qui améliore considérablement l'efficacité de la cellule [76].

V.3.5. Résultats de SCAPS-1D comparés à ceux d'études antérieures

Le tableau V.4 présente une analyse comparative de nos résultats par rapport aux résultats expérimentaux et théoriques récents pour les PSC utilisant différentes compositions de CsSnCl₃

CHAPITRE. V : Optimisation des cellules solaires pérovskite à base de CsSnCl₃ et CsSnI₃

et de CsSnI₃. En termes de résultats expérimentaux, le PCE le plus élevé enregistré était de 17,93 % pour le CsSnCl₃ et de 12,96 % pour le CsSnI₃. Inversement, des études théoriques ont été menées pour améliorer les performances des absorbeurs CsSnCl₃ et CsSnI₃, révélant des valeurs potentielles de PCE supérieures à 20 % et 30 %, respectivement.

En outre, nous avons procédé à des simulations approfondies pour identifier l'ETL, la HTL, l'épaisseur et la connectivité N_A optimales. Ces simulations ont été entreprises dans le but de déterminer les conditions expérimentales idéales pour le ZnO, qui promet des performances exceptionnelles. Néanmoins, il est impératif de souligner que la validation expérimentale est essentielle pour corroborer ces résultats théoriques. Par conséquent, les recherches à venir incluront des expériences pratiques pour valider le cadre théorique.

Structure de l'appareil	V _{oc} (v)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)	Ref
FTO/PCBM/CsSnCl ₃ /PTAA/Au	1.30	15.34	89.90	17.93	[46]
ITO/TiO ₂ /CsSnCl ₃ /CBTS/Au	1.01	26.22	82.03	21.75	[47]
ITO/ZnO/CsSnCl ₃ /CBTS/Au	1.01	26.22	81.93	21.72	[47]
ITO/TiO ₂ /CsSnCl ₃ /Cu ₂ O/Au	0.98	25.68	76.54	25.68	[48]
ITO/TiO ₂ /CsSnCl ₃ /Cu ₂ O/Au	1.37	24.62	88.62	28.57	[49]
TCO/ZnO/CsSnCl ₃ /CuSCN/C	1.24	22.64	89.86	25.38	*
ZnO/CsSnCl ₃ /Cu ₂ O/C	1.36	22.69	90.74	28.17	*
FTO/TiO ₂ /CsSnI ₃ /P3HT/ Au	0.97	34.70	78.21	26.40	[50]
FTO/c-TiO ₂ /mesoporous TiO ₂ /CsSnI ₃ /P3HT/ Au	0.45	24.85	67.00	07.50	[51]
c-TiO ₂ /CsSnI ₃ /spiro-MeOTAD/Au	0.86	23.20	65.00	12.96	[52]
TiO ₂ /CsSnI ₃ /spiro-MeOTAD/Au	0.96	29.67	70.20	20.13	[53]
SnO ₂ /ZnO/MASnI ₃ / PEDOT: PSS/Metal	0.78	41.72	73.77	24.17	[54]
FTO/TiO ₂ /CsSnI ₂ /p-NiO/Metal	0.98	35.17	88.43	30.57	[55]
FTO/n-TiO ₂ /p-CsSnI ₃ /p-P3HT/Metal	0.97	34.70	78.21	26.40	[50]
FTO/TiO ₂ /CsSnI ₃ /PTAA/Au	0.81	34.75	79.7	22.54	[56]
TCO/ZnO/CsSnI ₃ /CuSCN/C	1.03	29.20	88.28	26.72	*
ZnO/CsSnI ₃ /Cu ₂ O/C	1.15	29.11	89.44	30.17	*

Tableau V.4 : Comparaison des paramètres PV des cellules solaires à base de CsSnCl₃ et de CsSnI₃. (*) Ce travail

CHAPITRE. V : Optimisation des cellules solaires pérovskite à base de CsSnCl₃ et CsSnI₃

V.3.6. Optimisation de la cellule solaire à double pérovskite

Dans cette section, nous avons soigneusement sélectionné l'épaisseur de CsSnCl₃ (300 nm) et de CsSnI₃ (250 nm). Afin de minimiser les effets de dopage qui pourraient être préjudiciables, nous avons optimisé la concentration de dopage à $6 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ pour les deux couches d'absorbeur. Ce choix a été fait pour modéliser efficacement une cellule solaire à double pérovskite. La figure V.9 illustre le schéma de la cellule solaire à double pérovskite, tandis que la figure V.10 présente les résultats impressionnants en matière d'efficacité.

Plus précisément, les cellules solaires à double pérovskite ont atteint des rendements remarquables de 29,84 % et 16,24 % pour les deux configurations structurales : ZnO/CsSnI₃/CsSnCl₃/Cu₂O/C et ZnO/CsSnCl₃/CsSnI₃/Cu₂O/C, respectivement. Notamment, la première configuration présente un PCE remarquable de 29,84 %, ainsi qu'un Voc élevé de 1,1597 V, un Jsc de 28,76 mA/cm² et un FF de 89,44 % (figure V.10 (a)). L'efficacité accrue peut être attribuée principalement à l'absorption amplifiée dans le SC, où la couche de CsSnI₃ absorbe les photons à haute énergie, tandis que la couche de CsSnCl₃ capture les photons à faible énergie.

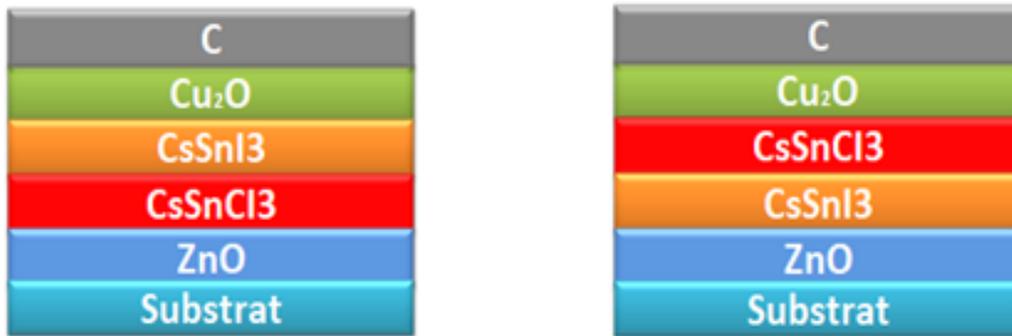


Figure V. 9. Structure bicouche de la double PSC

CHAPITRE. V : Optimisation des cellules solaires pérovskite à base de CsSnCl₃ et CsSnI₃

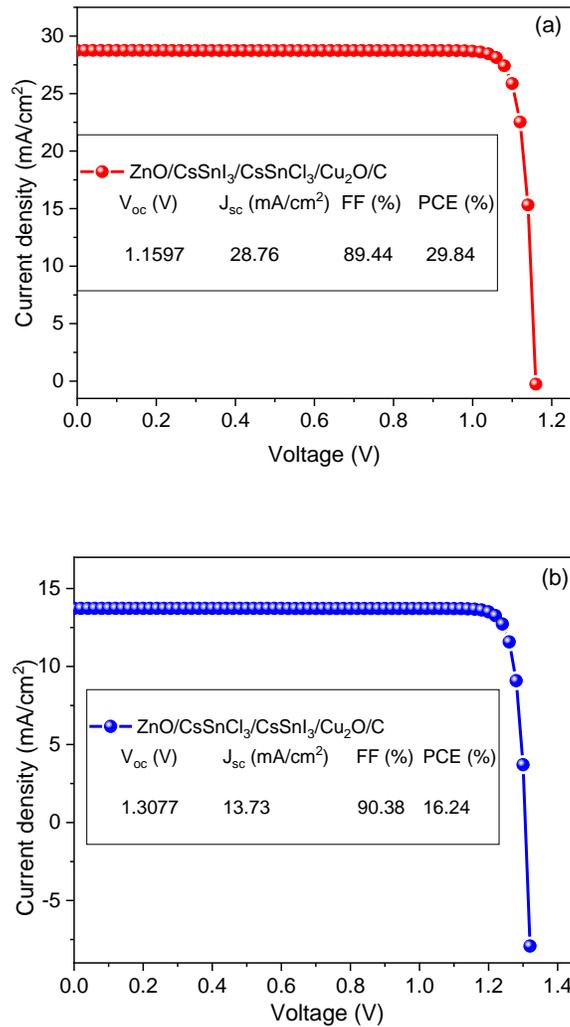


Figure V.10. J-V simulé d'une cellule solaire à double pérovskite

V.3.6.1. Effet de l'épaisseur de la couche absorbante de la cellule solaire à double pérovskite (CsSnI₃/CsSnCl₃)

Pour étudier l'impact de la variation de l'épaisseur des couches absorbantes à double pérovskite sur les performances de la cellule solaire, nous avons mené des expériences où l'épaisseur de la couche absorbante à large bande passante et de la couche absorbante à faible bande passante était comprise entre 100 nm et 600 nm, comme le montre le tableau V.5.

CHAPITRE. V : Optimisation des cellules solaires pérovskite à base de CsSnCl₃ et CsSnI₃

Dans un premier temps, nous avons ajusté l'épaisseur de la couche à base de CsSnI₃ dans cette plage, ce qui a entraîné une diminution du Voc de 1,1737 V à 1,1427 V, accompagnée d'une augmentation notable de Jsc, passant de 21,48 mA/cm² à 29,19 mA/cm². Simultanément, FF a montré une diminution marginale de 89,57% à 89,33%, tandis que l'efficacité globale a bondi de 22,60% à 29,81%, comme le montrent les figures V.11.

En outre, les figures V.11 (b, d) révèlent une augmentation substantielle de Jsc et de PCE avec une augmentation de l'épaisseur de la couche de CsSnCl₃. Il convient de noter que dans la figure V.11(d), nous pouvons observer une baisse mineure de l'efficacité après avoir atteint une épaisseur de couche de CsSnI₃ de 400 nm.

ZnO/CsSnI ₃ /CsSnCl ₃ /Cu ₂ O/C									
Thickness of CsSnI ₃ -CsSnCl ₃ (nm)	V _{oc} (v)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)	Thickness of CsSnI ₃ -CsSnCl ₃ (nm)	V _{oc} (v)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)
100-100	1.1737	21.49	89.57	22.60	100-400	1.1793	26.27	89.57	27.76
200-100	1.1623	26.16	89.47	27.21	200-400	1.1643	28.44	89.49	29.63
300-100	1.1548	28.28	89.43	29.21	300-400	1.1558	29.38	89.44	30.37
400-100	1.1494	29.12	89.41	29.92	400-400	1.1498	29.65	89.41	30.48
500-100	1.1455	29.31	89.37	30.01	500-400	1.1457	29.57	89.37	30.28
600-100	1.1427	29.20	89.33	29.81	600-400	1.1428	29.33	89.33	29.95
100-200	1.1769	24.16	89.57	25.48	100-500	1.1796	26.60	89.57	28.11
200-200	1.1634	27.40	89.48	28.53	200-500	1.1644	28.62	89.50	29.82
300-200	1.1553	28.86	89.44	29.83	300-500	1.1559	29.47	89.44	30.47
400-200	1.1496	29.39	89.41	30.21	400-500	1.1499	29.70	89.41	30.53
500-200	1.1456	29.44	89.37	30.14	500-500	1.1458	29.59	89.37	30.30
600-200	1.1428	29.27	89.33	29.88	600-500	1.1428	29.35	89.33	29.96
100-300	1.1785	25.57	89.97	26.99	100-600	1.1798	26.72	89.57	28.24
200-300	1.1640	28.08	89.49	29.25	200-600	1.1645	28.69	89.50	29.90
300-300	1.1556	29.20	89.44	30.18	300-600	1.1559	29.51	89.44	30.52
400-300	1.1497	29.55	89.41	30.38	400-600	1.1499	29.72	89.41	30.56
500-300	1.1457	29.52	89.37	30.23	500-600	1.1458	29.61	89.37	30.32
600-300	1.1428	29.31	89.33	29.92	600-600	1.1428	29.35	89.33	29.97

Tableau V.5 : Paramètres de performance de l'épaisseur de la couche absorbante CsSnI₃/CsSnCl₃

CHAPITRE. V : Optimisation des cellules solaires pérovskite à base de CsSnCl₃ et CsSnI₃

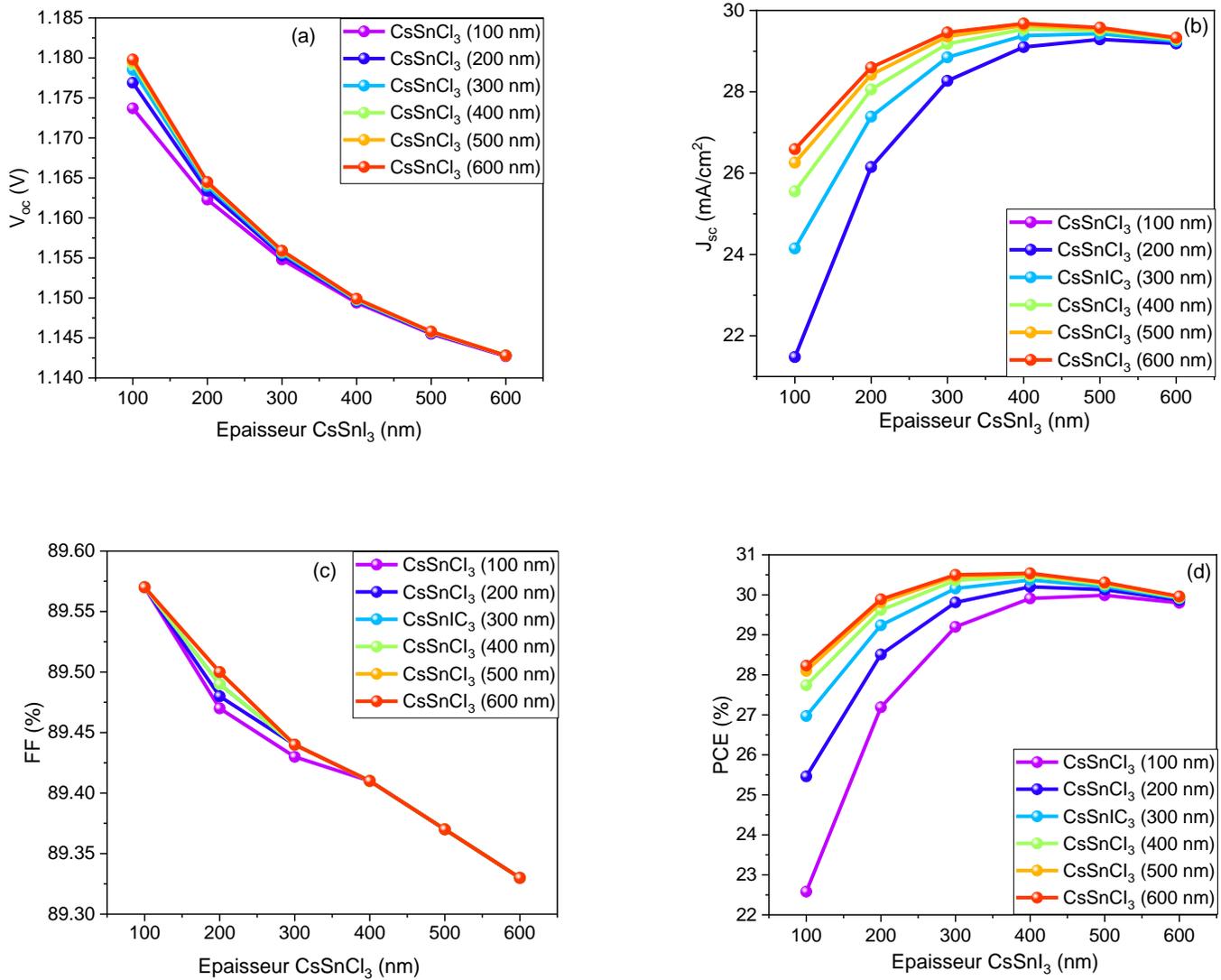


Figure V.11. Résultats simulés de l'épaisseur de la couche absorbante sur les cellules solaires à double pérovskite (a) Voc (b) Jsc (c) FF et (d) PCE

La diminution du Voc concernant l'épaisseur peut être attribuée à l'augmentation de J_0 , qui amplifie la recombinaison des porteurs de charge, comme le montre l'équation (1) [85].

$$V_{OC} = \frac{nKT}{q} \left(\frac{J_{sc}}{J_0} + 1 \right) \quad \text{V. (1)}$$

CHAPITRE. V : Optimisation des cellules solaires pérovskite à base de CsSnCl₃ et CsSnI₃

L'augmentation du J_{SC} est principalement due au fait qu'une couche absorbante de pérovskite plus épaisse permet une absorption plus efficace des photons de grande longueur d'onde, améliorant ainsi la génération de porteurs. Cependant, la FF diminue avec l'augmentation de l'épaisseur. Ce phénomène est dû au fait que l'augmentation de l'épaisseur entraîne une augmentation simultanée de la résistance série globale du dispositif.

L'efficacité maximale de 30,56 % est atteinte en utilisant une combinaison de 400 nm pour le CsSnI₃ et de 600 nm pour le CsSnCl₃ comme épaisseur de la couche absorbante. Nous pouvons donc conclure que l'épaisseur idéale pour la couche absorbante de pérovskite CsSnI₃/CsSnCl₃ est de 400/600 nm.

V.4. Conclusion

Dans cette étude, Nous avons utilisé les paramètres des couches minces de ZnO comme composants TCO et ETL pour la simulation de PSC à l'aide du logiciel de simulation numérique SCAPS-1D. Notre étude comprenait une analyse comparative de quatre structures PSC basées sur deux absorbeurs pérovskites sans plomb, à savoir CsSnCl₃ et CsSnI₃, avec et sans ETL. Tout d'abord, nous avons simulé deux structures cellulaires sans ETL, en incorporant divers matériaux HTL alternatifs. En partant de la HTL optimale, nous avons étudié l'impact de la variation des épaisseurs et de la densité d'accepteurs des deux couches d'absorbeurs sur les paramètres photovoltaïques (PV). Nos résultats ont révélé qu'une épaisseur excessive de la couche absorbante entraînait une augmentation de la longueur de diffusion et de la recombinaison des porteurs. En outre, il a été observé que les concentrations de dopage augmentent la force du champ électrique interne, un facteur crucial pour le transport des porteurs. Cette étude de simulation constitue une référence précieuse pour le développement de PSC avancées à base de ZnO, et fournit des informations qui peuvent aider les chercheurs à produire à l'échelle expérimentale des PSC sans plomb à haute efficacité à base de CsSnCl₃ et de CsSnI₃.

CHAPITRE. V : Optimisation des cellules solaires pérovskite à base de CsSnCl₃ et CsSnI₃

Reference

- [1] M. Yang, H. Wang, W. Cai, et Z. Zang, « Mixed-Halide Inorganic Perovskite Solar Cells: Opportunities and Challenges », *Advanced Optical Materials*, vol. 11, n° 20, p. 2301052, oct. 2023, doi: 10.1002/adom.202301052.
- [2] M. K. Hossain *et al.*, « Influence of natural dye adsorption on the structural, morphological and optical properties of TiO₂ based photoanode of dye-sensitized solar cell », *Materials Science-Poland*, vol. 36, n° 1, p. 93-101, déc. 2017, doi: 10.1515/msp-2017-0090.
- [3] M. K. Hossain *et al.*, « A comparative study on the influence of pure anatase and Degussa-P25 TiO₂ nanomaterials on the structural and optical properties of dye sensitized solar cell (DSSC) photoanode », *Optik*, vol. 171, p. 507-516, oct. 2018, doi: 10.1016/j.ijleo.2018.05.032.
- [4] M. K. Hossain *et al.*, « Annealing temperature effect on structural, morphological and optical parameters of mesoporous TiO₂ film photoanode for dye-sensitized solar cell application », *Materials Science-Poland*, vol. 35, n° 4, p. 868-877, déc. 2017, doi: 10.1515/msp-2017-0082.
- [5] M. N. H. Mia *et al.*, « Influence of Mg content on tailoring optical bandgap of Mg-doped ZnO thin film prepared by sol-gel method », *Results in Physics*, vol. 7, p. 2683-2691, janv. 2017, doi: 10.1016/j.rinp.2017.07.047.
- [6] M. F. Pervez *et al.*, « Influence of total absorbed dose of gamma radiation on optical bandgap and structural properties of Mg-doped zinc oxide », *Optik*, vol. 162, p. 140-150, juin 2018, doi: 10.1016/j.ijleo.2018.02.063.
- [7] X.-F. Diao, Y. Tang, Q. Xie, D.-L. Chen, S. Li, et G.-F. Liu, « Study on the Property of Electron-Transport Layer in the Doped Formamidinium Lead Iodide Perovskite Based on DFT », *ACS Omega*, vol. 4, n° 22, p. 20024-20035, nov. 2019, doi: 10.1021/acsomega.9b03015.
- [8] A. Kumar, U. Gupta, Tanya, R. Chaujar, M. M. Tripathi, et N. Gupta, « Simulation of perovskite solar cell employing ZnO as electron transport layer (ETL) for improved efficiency », *Materials Today: Proceedings*, vol. 46, p. 1684-1687, janv. 2021, doi: 10.1016/j.matpr.2020.07.267.
- [9] X. Wu *et al.*, « ZnO electron transporting layer engineering realized over 20% efficiency and over 1.28 V open-circuit voltage in all-inorganic perovskite solar cells », *EcoMat*, vol. 4, n° 4, p. e12192, 2022, doi: 10.1002/eom2.12192.

CHAPITRE. V : Optimisation des cellules solaires pérovskite à base de CsSnCl₃ et CsSnI₃

- [10] C. Qiu, Y. Wu, J. Song, W. Wang, et Z. Li, « Efficient Planar Perovskite Solar Cells with ZnO Electron Transport Layer », *Coatings*, vol. 12, n° 12, Art. n° 12, déc. 2022, doi: 10.3390/coatings12121981.
- [11] M. K. Hossain *et al.*, « Design and Simulation of Cs₂BiAgI₆ Double Perovskite Solar Cells with Different Electron Transport Layers for Efficiency Enhancement », *Energy Fuels*, vol. 37, n° 5, p. 3957-3979, mars 2023, doi: 10.1021/acs.energyfuels.3c00181.
- [12] Y. Shao *et al.*, « Grain boundary dominated ion migration in polycrystalline organic–inorganic halide perovskite films », *Energy Environ. Sci.*, vol. 9, n° 5, p. 1752-1759, mai 2016, doi: 10.1039/C6EE00413J.
- [13] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, et T. Miyasaka, « Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, n° 17, p. 6050-6051, mai 2009, doi: 10.1021/ja809598r.
- [14] NREL, « Cell-Pv-Eff-Emergingpv.202001042.Pdf », 2021.
- [15] J. Simon *et al.*, « Recent HVPE grown solar cells at NREL », in *2021 IEEE 48th Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, juin 2021, p. 1545-1547. doi: 10.1109/PVSC43889.2021.9519112.
- [16] B. Saparov *et al.*, « Thin-Film Deposition and Characterization of a Sn-Deficient Perovskite Derivative Cs₂SnI₆ », *Chem. Mater.*, vol. 28, n° 7, p. 2315-2322, avr. 2016, doi: 10.1021/acs.chemmater.6b00433.
- [17] X. Jia *et al.*, « CsPb(IxBr1-x)₃ solar cells », *Science Bulletin*, vol. 64, n° 20, p. 1532-1539, oct. 2019, doi: 10.1016/j.scib.2019.08.017.
- [18] Q. Tai, K.-C. Tang, et F. Yan, « Recent progress of inorganic perovskite solar cells », *Energy Environ. Sci.*, vol. 12, n° 8, p. 2375-2405, août 2019, doi: 10.1039/C9EE01479A.
- [19] B. Li *et al.*, « Pathways toward high-performance inorganic perovskite solar cells: challenges and strategies », *J. Mater. Chem. A*, vol. 7, n° 36, p. 20494-20518, sept. 2019, doi: 10.1039/C9TA04114A.
- [20] B. Lee *et al.*, « Air-Stable Molecular Semiconducting Iodosalts for Solar Cell Applications: Cs₂SnI₆ as a Hole Conductor », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 136, n° 43, p. 15379-15385, oct. 2014, doi: 10.1021/ja508464w.
- [21] X. Qiu *et al.*, « From unstable CsSnI₃ to air-stable Cs₂SnI₆: A lead-free perovskite solar cell light absorber with bandgap of 1.48eV and high absorption coefficient », *Solar Energy*

CHAPITRE. V : Optimisation des cellules solaires pérovskite à base de CsSnCl₃ et CsSnI₃

- Materials and Solar Cells*, vol. 159, p. 227-234, janv. 2017, doi: 10.1016/j.solmat.2016.09.022.
- [22] X. Qiu *et al.*, « Lead-free mesoscopic Cs₂SnI₆ perovskite solar cells using different nanostructured ZnO nanorods as electron transport layers », *physica status solidi (RRL) – Rapid Research Letters*, vol. 10, n° 8, p. 587-591, 2016, doi: 10.1002/pssr.201600166.
- [23] H. Bencherif et M. Khalid Hossain, « Design and numerical investigation of efficient (FAPbI₃)_{1-x}(CsSnI₃)_x perovskite solar cell with optimized performances », *Solar Energy*, vol. 248, p. 137-148, déc. 2022, doi: 10.1016/j.solener.2022.11.012.
- [24] W.-J. Yin, T. Shi, et Y. Yan, « Unique Properties of Halide Perovskites as Possible Origins of the Superior Solar Cell Performance », *Advanced Materials*, vol. 26, n° 27, p. 4653-4658, 2014, doi: 10.1002/adma.201306281.
- [25] A. Miyata *et al.*, « Direct measurement of the exciton binding energy and effective masses for charge carriers in organic–inorganic tri-halide perovskites », *Nature Phys*, vol. 11, n° 7, Art. n° 7, juill. 2015, doi: 10.1038/nphys3357.
- [26] H. Bencherif *et al.*, « Performance enhancement of (FAPbI₃)_{1-x}(MAPbBr₃)_x perovskite solar cell with an optimized design », *Micro and Nanostructures*, vol. 171, p. 207403, nov. 2022, doi: 10.1016/j.micrna.2022.207403.
- [27] N. Rolston *et al.*, « Engineering Stress in Perovskite Solar Cells to Improve Stability », *Advanced Energy Materials*, vol. 8, n° 29, p. 1802139, 2018, doi: 10.1002/aenm.201802139.
- [28] W.-Q. Wu *et al.*, « Bilateral alkylamine for suppressing charge recombination and improving stability in blade-coated perovskite solar cells », *Science Advances*, vol. 5, n° 3, p. eaav8925, mars 2019, doi: 10.1126/sciadv.aav8925.
- [29] A. Kumar, S. K. Tripathi, Mohd. Shkir, A. Alqahtani, et S. AlFaify, « Prospective and challenges for lead-free pure inorganic perovskite semiconductor materials in photovoltaic application: A comprehensive review », *Applied Surface Science Advances*, vol. 18, p. 100495, déc. 2023, doi: 10.1016/j.apsadv.2023.100495.
- [30] N. Shrivastav, J. Madan, et R. Pandey, « Predicting photovoltaic efficiency in Cs-based perovskite solar cells: A comprehensive study integrating SCAPS simulation and machine learning models », *Solid State Communications*, vol. 380, p. 115437, mars 2024, doi: 10.1016/j.ssc.2024.115437.

CHAPITRE. V : Optimisation des cellules solaires pérovskite à base de CsSnCl₃ et CsSnI₃

- [31] K. P. Marshall, M. Walker, R. I. Walton, et R. A. Hatton, « Enhanced stability and efficiency in hole-transport-layer-free CsSnI₃ perovskite photovoltaics », *Nat Energy*, vol. 1, n° 12, Art. n° 12, nov. 2016, doi: 10.1038/nenergy.2016.178.
- [32] Y. Wu, W. Chu, A. S. Vasenko, et O. V. Prezhdo, « Common Defects Accelerate Charge Carrier Recombination in CsSnI₃ without Creating Mid-Gap States », *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 12, n° 36, p. 8699-8705, sept. 2021, doi: 10.1021/acs.jpcclett.1c02443.
- [33] G. Wang, J. Chang, J. Bi, M. Lei, C. Wang, et Q. Qiao, « Inorganic CsSnI₃ Perovskite Solar Cells: The Progress and Future Prospects », *Solar RRL*, vol. 6, n° 4, p. 2100841, 2022, doi: 10.1002/solr.202100841.
- [34] Y. Liu *et al.*, « All-inorganic Sn-based Perovskite Solar Cells: Status, Challenges, and Perspectives », *ChemSusChem*, vol. 13, n° 24, p. 6477-6497, 2020, doi: 10.1002/cssc.202001680.
- [35] Z. Gao *et al.*, « Defect Passivation on Lead-Free CsSnI₃ Perovskite Nanowires Enables High-Performance Photodetectors with Ultra-High Stability », *Nano-Micro Lett.*, vol. 14, n° 1, p. 215, déc. 2022, doi: 10.1007/s40820-022-00964-9.
- [36] Z. Wu *et al.*, « Stabilizing the CsSnCl₃ Perovskite Lattice by B-Site Substitution for Enhanced Light Emission », *Chem. Mater.*, vol. 31, n° 14, p. 4999-5004, juill. 2019, doi: 10.1021/acs.chemmater.9b00433.
- [37] C. Kang, H. Rao, Y. Fang, J. Zeng, Z. Pan, et X. Zhong, « Antioxidative Stannous Oxalate Derived Lead-Free Stable CsSnX₃ (X=Cl, Br, and I) Perovskite Nanocrystals », *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 60, n° 2, p. 660-665, 2021, doi: 10.1002/anie.202011569.
- [38] H. Fu, « Review of lead-free halide perovskites as light-absorbers for photovoltaic applications: From materials to solar cells », *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 193, p. 107-132, mai 2019, doi: 10.1016/j.solmat.2018.12.038.
- [39] J. Islam, « Study of chromium and manganese doped non-toxic cesium tin chloride perovskites for potential optoelectronic applications », déc. 2020, Consulté le: 5 février 2024. [En ligne]. Disponible sur: <http://lib.buet.ac.bd:8080/xmlui/handle/123456789/5834>
- [40] A. Das, S. D. Peu, M. A. M. Akanda, M. M. Salah, M. S. Hossain, et B. K. Das, « Numerical Simulation and Optimization of Inorganic Lead-Free Cs₃Bi₂I₉-Based Perovskite Photovoltaic Cell: Impact of Various Design Parameters », *Energies*, vol. 16, n° 5, Art. n° 5, janv. 2023, doi: 10.3390/en16052328.

CHAPITRE. V : Optimisation des cellules solaires pérovskite à base de CsSnCl₃ et CsSnI₃

- [41] N. Lakhdar et A. Hima, « Electron transport material effect on performance of perovskite solar cells based on CH₃NH₃GeI₃ », *Optical Materials*, vol. 99, p. 109517, janv. 2020, doi: 10.1016/j.optmat.2019.109517.
- [42] S. Bichave, J. Mundupuzhakal, P. N. Gajjar, et S. K. Gupta, « Analysis of varying ETL/HTL material for an effective perovskite solar cell by numerical simulation », *Materials Today: Proceedings*, p. S2214785323002547, févr. 2023, doi: 10.1016/j.matpr.2023.01.190.
- [43] N. Rai, S. Rai, P. K. Singh, P. Lohia, et D. K. Dwivedi, « Analysis of various ETL materials for an efficient perovskite solar cell by numerical simulation », *J Mater Sci: Mater Electron*, vol. 31, n° 19, p. 16269-16280, oct. 2020, doi: 10.1007/s10854-020-04175-z.
- [44] A. Husainat, W. Ali, P. Cofie, J. Attia, et J. Fuller, « Simulation and Analysis of Methylammonium Lead Iodide (CH₃NH₃PbI₃) Perovskite Solar Cell with Au Contact Using SCAPS 1D Simulator », *AJOP*, vol. 7, n° 2, p. 33, 2019, doi: 10.11648/j.ajop.20190702.12.
- [45] M. Minbashi, A. Ghobadi, M. H. Ehsani, H. Rezagholipour Dizaji, et N. Memarian, « Simulation of high efficiency SnS-based solar cells with SCAPS », *Solar Energy*, vol. 176, p. 520-525, déc. 2018, doi: 10.1016/j.solener.2018.10.058.
- [46] S. Srivastava, A. K. Singh, P. Kumar, et B. Pradhan, « Comparative performance analysis of lead-free perovskites solar cells by numerical simulation », *Journal of Applied Physics*, vol. 131, n° 17, p. 175001, mai 2022, doi: 10.1063/5.0088099.
- [47] M. K. Hossain *et al.*, « An extensive study on multiple ETL and HTL layers to design and simulation of high-performance lead-free CsSnCl₃-based perovskite solar cells », *Sci Rep*, vol. 13, n° 1, p. 2521, févr. 2023, doi: 10.1038/s41598-023-28506-2.
- [48] S. Rawat, J. Madan, et R. Pandey, « Optimizing the Efficiency and Stability of CsSnCl₃-based Perovskite Solar Cells using SCAPS Simulation Tool », in *2023 4th International Conference for Emerging Technology (INCET)*, mai 2023, p. 1-4. doi: 10.1109/INCET57972.2023.10170492.
- [49] S. Rawat, J. Madan, et R. Pandey, « Exploring the Efficiency of CsSnCl₃ Perovskite Solar Cells: An Analysis of Absorber Layer Thickness and Defect Density Using 1D-SCAPS Tool », in *2023 2nd International Conference on Vision Towards Emerging Trends in*

CHAPITRE. V : Optimisation des cellules solaires pérovskite à base de CsSnCl₃ et CsSnI₃

Communication and Networking Technologies (ViTECoN), mai 2023, p. 1-4. doi: 10.1109/ViTECoN581111.2023.10157560.

- [50] B. K. Ravidas, M. K. Roy, et D. P. Samajdar, « Investigation of photovoltaic performance of lead-free CsSnI₃-based perovskite solar cell with different hole transport layers: First Principle Calculations and SCAPS-1D Analysis », *Solar Energy*, vol. 249, p. 163-173, janv. 2023, doi: 10.1016/j.solener.2022.11.025.
- [51] H. Ban *et al.*, « Over 8% efficient CsSnI₃-based mesoporous perovskite solar cells enabled by two-step thermal annealing and surface cationic coordination dual treatment », *J. Mater. Chem. A*, vol. 10, n° 7, p. 3642-3649, févr. 2022, doi: 10.1039/D1TA09811J.
- [52] L.-J. Chen, C.-R. Lee, Y.-J. Chuang, Z.-H. Wu, et C. Chen, « Synthesis and Optical Properties of Lead-Free Cesium Tin Halide Perovskite Quantum Rods with High-Performance Solar Cell Application », *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 7, n° 24, p. 5028-5035, déc. 2016, doi: 10.1021/acs.jpcclett.6b02344.
- [53] S. Lin *et al.*, « Inorganic Lead-Free B-γ-CsSnI₃ Perovskite Solar Cells Using Diverse Electron-Transporting Materials: A Simulation Study », *ACS Omega*, vol. 6, n° 40, p. 26689-26698, oct. 2021, doi: 10.1021/acsomega.1c04096.
- [54] A. Slami, « Comparative study of modeling of Perovskite solar cell with different HTM layers », vol. 7, p. 5, juill. 2020, doi: 10.46300/91018.2020.7.1.
- [55] Q. Fatima, A. A. Haidry, R. Hussain, et H. Zhang, « Device Simulation of a Thin-Layer CsSnI₃-Based Solar Cell with Enhanced 31.09% Efficiency », *Energy Fuels*, vol. 37, n° 10, p. 7411-7423, mai 2023, doi: 10.1021/acs.energyfuels.3c00645.
- [56] S. Khatoun, S. K. Yadav, J. Singh, et R. B. Singh, « Design of a CH₃NH₃PbI₃/CsPbI₃-based bilayer solar cell using device simulation », *Heliyon*, vol. 8, n° 7, p. e09941, juill. 2022, doi: 10.1016/j.heliyon.2022.e09941.

CHAPITRE VI : Optimisation de la cellule solaire pérovskite à base de CsPbI₃

VI. Introduction

Dans les années à venir, nous pouvons nous attendre à un renouveau remarquable des sources d'énergie renouvelables, qui offrent des alternatives durables pour la production d'électricité. Cette énergie peut être exploitée et utilisée instantanément, ou stockée efficacement dans des batteries en vue d'une utilisation ultérieure [1]. Cependant, il est crucial de répondre aux demandes pressantes d'énergie du 21^e siècle. À l'heure actuelle, une grande partie de nos besoins énergétiques mondiaux est satisfaite par l'utilisation de combustibles fossiles [2].

Malheureusement, ces sources d'énergie conventionnelles ont de graves conséquences sur l'environnement, en contribuant à la pollution et en exacerbant l'effet de serre [3], [4]. Par conséquent, l'utilisation de cellules solaires photovoltaïques (PV) comme système pratique de conversion photoélectrique apparaît comme la solution la plus prometteuse pour relever les défis actuels [5].

Dans ce travail, nous avons étudié en détail les PSC à base de CsPbI₃. Tout d'abord, la validité de notre simulation est vérifiée en comparant les résultats expérimentaux réels (épaisseur, bande interdite et mobilité des électrons) du dépôt de films minces composites SnCoOx en tant qu'ETL. Quatre solutions différentes ont été préparées avec les compositions suivantes : SnO₂ pur, 75% SnO₂ et 25% Co, 50% SnO₂ et 50% Co, 25% SnO₂ et 75% Co. Ces solutions comprennent sept matériaux inorganiques et organiques, à savoir C₆₀, CdS, IGZO, PCBM, ZnO, CdZnS et TiO₂. Les matériaux organiques et inorganiques, Spiro-OMeTAD, PEDOT:PSS, P3HT et CuO, CuI, Cu₂O respectivement, ont été testés en tant que HTL, avec Spiro-OMeTAD comme référence. En outre, la modélisation du dispositif permet d'ajuster l'épaisseur, la densité de dopage et la densité de défauts de la couche absorbante.

Afin d'améliorer la stabilité thermique et les performances du dispositif, des simulations ont été effectuées sur des SC avec différents métaux, tels que Fe, C, Pt, Ag, Ni et Au, comme couches de contact arrière. L'objectif était d'identifier des métaux alternatifs qui pourraient remplacer efficacement l'or comme métal de contact arrière. Les résultats de cette étude apportent des connaissances importantes qui peuvent être utilisées pour produire des PSC entièrement inorganiques présentant une stabilité exceptionnelle et une efficacité accrue.

CHAPITRE VI : Optimisation de la cellule solaire pérovskite à base de CsPbI₃

VI.2. Cellules solaires pérovskite hybrides organiques-inorganiques

Les cellules solaires pérovskites hybrides organiques-inorganiques (PSC), qui constituent une nouvelle génération de technologie solaire, ont suscité une attention considérable en tant que matériaux absorbants potentiels pour les dispositifs photovoltaïques [6]. Cela est principalement dû à leurs remarquables propriétés physiques et de fabrication, telles que des coefficients d'absorption élevés, de grandes longueurs de diffusion des porteurs de charge et l'utilisation de techniques de traitement de rouleau à rouleau [7]. Les PSC ont connu un essor important dans le domaine de la recherche photovoltaïque, principalement en raison de leur processus de fabrication simplifié et de leur coût inférieur à celui des SC traditionnels à base de silicium cristallin [8], [9]. Au cours de la dernière décennie, l'efficacité de conversion des PSC a connu une augmentation remarquable, passant de 3,8 % à 25,2 % [10], [11]. Toutefois, en raison de leur instabilité inhérente, ils ne sont pas adaptés à une utilisation prolongée en extérieur [12], [13], [14].

Des recherches récentes suggèrent que la stabilité des PSC peut être considérablement améliorée en remplaçant la couche absorbante hybride organique-inorganique par une couche de pérovskite à base d'halogénure inorganique [15], [16]. Cette substitution permet non seulement d'améliorer la stabilité du dispositif, mais aussi de maintenir ses performances photovoltaïques.

En particulier, les halogénures inorganiques de la pérovskite CsPbX₃ (X = Cl, Br, I) obtenus en remplaçant les composants organiques volatils par du césium (Cs) ont fait l'objet d'une attention particulière [17], [18], [19]. Ces pérovskites à base de Cs présentent une stabilité inorganique inhérente et des performances photovoltaïques impressionnantes [20], [21]. Les composés de CsPbX₃, en particulier CsPbI₃, sont considérés comme des absorbeurs de lumière exceptionnels [22]. Ceci est attribué à plusieurs facteurs, y compris sa remarquable longueur de diffusion des porteurs, sa capacité à régler la longueur d'onde d'émission et une bande interdite favorable de 1,73 eV [23], [24], qui est également un candidat idéal pour construire des SC en tandem avec d'autres SC à faible bande interdite [25], [26].

En outre, le CsPbI₃ possède des caractéristiques de semi-conducteur de type p, ce qui permet un contrôle souple de la concentration de porteurs par la manipulation du potentiel

CHAPITRE VI : Optimisation de la cellule solaire pérovskite à base de CsPbI₃

chimique du Pb²⁺, offrant ainsi diverses possibilités de dopage de type p [27]. Néanmoins, l'efficacité des PSC basées sur le CsPbI₃ reste relativement faible, à partir de 2,9 % [23]. Des efforts considérables sont nécessaires pour atteindre l'efficacité exceptionnelle démontrée par les PSC hybrides. Le rendement de conversion de puissance (PCE) le plus élevé enregistré pour les PSC à base de CsPbI₃ est de 11,50 % [17], [28]. Des expériences de simulation récentes utilisant le logiciel SCAPS-1D ont permis d'obtenir un PCE exceptionnel de 21,31 % [29]. Ce résultat remarquable a été obtenu en utilisant une configuration PSC entièrement organique, le CsPbI₃ servant de couche absorbante. Malgré les progrès rapides des PSC à base de CsPbI₃, leur efficacité de conversion reste inférieure à celle obtenue par les PSC hybrides organiques-inorganiques.

Les couches qui composent un dispositif PSC comprennent l'oxyde conducteur transparent (TCO), la couche de transport d'électrons (ETL), le matériau pérovskite pour la couche absorbante, la couche de transport de trous (HTL) et la couche de contact avec le métal de base. L'extraction et le transport des électrons et des trous produits par l'absorption de la lumière dans la couche absorbante sont rendus possibles en grande partie grâce aux couches ETL et HTL. Des recherches supplémentaires sont nécessaires pour identifier un ETL et un HTL mieux adaptés pour les PSC à base de CsPbI₃, comme le montre l'écart important entre les valeurs théoriques et pratiques de l'ETL et du HTL.

VI.3. Présentations des cellules solaires pérovskite à base de CsPbI₃

La configuration du dispositif PSC à base de CsPbI₃ est constituée de FTO/ETL/CsPbI₃/HTL/Au, le diagramme de bande correspondant est illustré à la figure VI.1. Le tableau VI.1 énumère les principaux paramètres optiques et électriques des films minces d'oxyde mixte SnCoOx, utilisés dans notre simulation, qui a été collectés à partir de nos études expérimentales. Les courbes densités de courant-tension (J-V) simulées avec les paramètres du tableau VI.2. La densité de défauts qui a été utilisée à chacun des contacts est résumée dans le tableau VI.3. Toutes les simulations ont été effectuées en utilisant les paramètres suivants : une fréquence de 1 MHz, une température de 300 K, une densité de puissance incidente de 100 mW/cm², et une illumination continue à AM 1,5G. On a supposé que la vitesse thermique des électrons et des trous était de 10⁷ cm/s.

CHAPITRE VI : Optimisation de la cellule solaire pérovskite à base de CsPbI₃

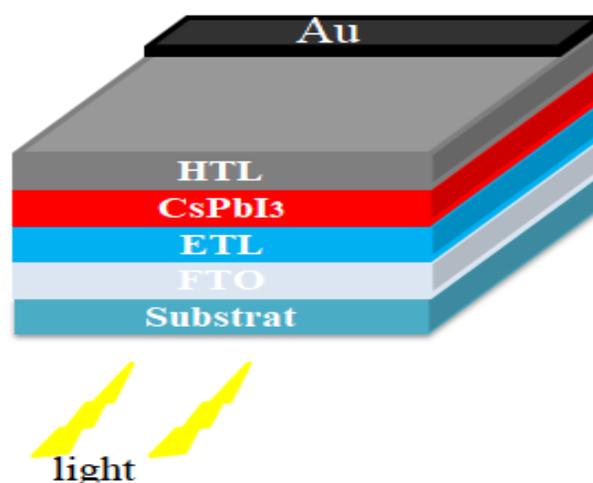


Figure VI.1. Représentation schématique de l'architecture du dispositif

FTO/ETL /CsPbI₃/HTL/Au

Echantillons	Nom	Epaisseur (nm)	E _g (eV)	μ _n (cm ² /Vs)	T _{moy} (%) (400-800)	σ × 10 ³ (Ωcm) ⁻¹
Pure SnO ₂	SnO ₂ 1	63	3.63	47.7	83.76	1.3
75%SnO ₂ and 25%Co	SnO ₂ 2	130	3.67	77	85.41	16.5
50%SnO ₂ and 50%Co	SnO ₂ 3	70.15	3.53	112.4	70.79	12.5
25%SnO ₂ and 75%Co,	SnO ₂ 4	14.96	3.55	109.9	66.75	2.7

Tableau VI.1. Paramètres optiques et électriques expérimentaux des films minces d'oxyde mixte SnCoOx déposés

Paramètres	FTO	SnO ₂ 2	CsPbI ₃	Spiro-OMeTAD
Epaisseur (nm)	500	130	400	200
E _g (eV)	3.5	3.67	1.73	2.92
χ (eV)	4	4	3.95	2.28
ε _r	9	9	6	3
N _c (cm ⁻³)	2.2 × 10 ¹⁸	4.36 × 10 ¹⁸	1.1 × 10 ²⁰	5 × 10 ¹⁹
N _v (cm ⁻³)	1.8 × 10 ¹⁹	2.52 × 10 ¹⁹	8.2 × 10 ²⁰	5 × 10 ¹⁹
μ _n (cm ² /Vs)	20	77	25	1 × 10 ⁻⁴
μ _p (cm ² /Vs)	10	10	25	1 × 10 ⁻⁴
N _D (cm ⁻³)	10 ¹⁸	10 ¹⁷	-	-
N _A (cm ⁻³)	-	-	10 ¹⁴	10 ¹⁸
N _t (cm ⁻³)	10 ¹⁴	10 ¹⁵	2.07 × 10 ¹⁴	10 ¹⁵
Références	[30], [31], [32]	[33], [34]	[35], [36]	[37], [38], [39]

Tableau VI.2 : Paramètres des matériaux utilisés dans la simulation

CHAPITRE VI : Optimisation de la cellule solaire pérovskite à base de CsPbI₃

Paramètres	Paramètres de défaut				Paramètres de l'interface	
	FTO	ETL	CsPbI ₃	HTL	CsPbI ₃ /HTM	ETL/CsPbI ₃
Type	Neutre	Neutre	Neutre	Neutre	Neutre	Neutre
Densité totale N_t (cm^{-3})	10^{14}	10^{15}	$2.07 \cdot 10^{14}$	10^{15}	10^{10}	10^9
Section transversale de capture d'électrons (cm^2)	10^{-15}	10^{-15}	10^{-15}	10^{-15}	10^{-18}	10^{-17}
Section transversale de capture des trous (cm^2)	10^{-15}	10^{-15}	10^{-15}	10^{-15}	10^{-19}	10^{-18}
Référence pour le niveau d'énergie du défaut E_t	Above	Above	Above	Above	Above	Above
Niveau d'énergie par rapport à la référence (eV)	Ev	Ev	Ev	Ev	highest Ev	highest Ev
Énergie caractéristique (eV)	0.6	0.6	0.6	0.6	0.32	0.32
Énergie caractéristique (eV)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1

Tableau VI.3 : Paramètres de défaut des différentes couches du dispositif simulé [36], [40], [41], [42]

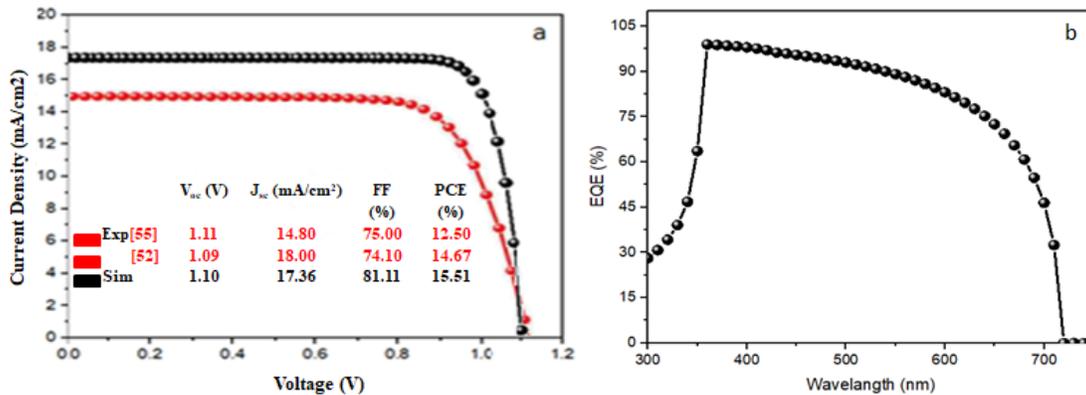


Figure VI.2. (a) Courbes J-V, et (b) QE pour les PSC à base de CsPbI₃ avec SnO₂ 2 (SnCoOx) comme couche ETL.

Pour valider les paramètres physiques utilisés dans notre étude, SnCoOx comme ETL et HTL à base de Spiro-OMeTAD sont d'abord étudiés comme référence et Au comme métal. La courbe J-V, obtenue en utilisant les paramètres listés dans le tableau VI.2, est présentée dans la figure VI.2. Le dispositif présente une efficacité de photoconversion (PCE) de 15,51 % ainsi qu'un facteur de remplissage (FF) de 81,11 %. La densité de courant de court-circuit (J_{sc}) est déterminée à $17,36 \text{ mA/cm}^2$, tandis que la tension de circuit ouvert (V_{oc}) est enregistrée à 1,10 V. Ces résultats sont très proches des valeurs rapportées dans l'étude expérimentale [40], [43].

CHAPITRE VI : Optimisation de la cellule solaire pérovskite à base de CsPbI3

Par conséquent, dans une certaine mesure, la configuration du dispositif et les valeurs actuelles des matériaux semblent raisonnables. Sur la base de ce modèle, d'autres recherches peuvent être menées. Les tableaux VI.4 et VI.5 présentent les valeurs des différents paramètres des matériaux ETL et HTL respectivement, tirées de diverses publications.

Paramètres	SnO ₂ 1	SnO ₂ 2	SnO ₂ 3	SnO ₂ 4	C ₆₀	Cds	CdZnS	IGZO	PCBM	TiO ₂	ZnOS
<i>Epaisseur (nm)</i>	63	130	70.15	14.96	130	130	130	130	130	130	130
<i>E_g (eV)</i>	3.63	3.67	3.53	3.55	1.7	2.4	3.2	3.05	2	3.2	2.83
<i>χ (eV)</i>	4	4	4	4	3.9	4.18	4.2	4.16	3.9	3.9	3.6
<i>ε_r</i>	9	9	9	9	4.2	10	10	10	3.9	9	9
<i>N_c (cm⁻³)</i>	4.36 10 ¹⁸	2.2 10 ¹⁸	2.2 10 ¹⁸	2.2 10 ¹⁸	8 10 ¹⁹	1.9 10 ¹⁹	2.5 10 ¹⁸	5 10 ¹⁸	2.5 10 ²¹	10 ²¹	2.2 10 ¹⁸
<i>N_v (cm⁻³)</i>	2.52 10 ¹⁹	2.2 10 ¹⁹	2.2 10 ¹⁹	2.2 10 ¹⁹	8 10 ¹⁹	2.2 10 ¹⁸	2.5 10 ¹⁹	5 10 ¹⁸	2.5 10 ²¹	2 10 ²⁰	1.8 10 ¹⁹
<i>μ_n (cm²/Vs)</i>	47.7	77	112.4	109.9	0.08	100	340	15	0.2	20	100
<i>μ_p (cm²/Vs)</i>	10	10	10	10	0.0035	43.9	50	0.1	0.2	10	25
<i>N_D (cm⁻³)</i>	10 ¹⁷	10 ¹⁷	10 ¹⁷	10 ¹⁷	10 ¹⁷	10 ¹⁷	10 ¹⁷	10 ¹⁷	10 ¹⁷	10 ¹⁷	10 ¹⁸
<i>N_A (cm⁻³)</i>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<i>N_t (cm⁻³)</i>	10 ¹⁵	10 ¹⁵	10 ¹⁵	10 ¹⁵	10 ¹⁵	10 ¹⁵	10 ¹⁵	10 ¹⁵	10 ¹⁵	10 ¹⁵	10 ¹⁵
References	[33], [34]	[33], [34]	[33], [34]	[33], [34]	[44], [45]	[46], [47]	[48]	[48], [49]	[30]	[34], [50]	[51]

Tableau VI.4 : Paramètres physiques des matériaux ETL utilisés dans la simulation

Paramètres	PEDOT:PSS	P3HT	Cu ₂ O	CuO	CuI
<i>Epaisseur (nm)</i>	200	200	200	200	200
<i>E_g (eV)</i>	1.6	1.7	2.17	1.51	3.1
<i>χ (eV)</i>	3.4	3.5	3.2	4.07	2.1
<i>ε_r</i>	3	3	7.11	18.1	6.5
<i>N_c (cm⁻³)</i>	2.2 10 ¹⁸	2 10 ²¹	2.5 10 ²⁰	2.2 10 ¹⁹	2.8 10 ¹⁹
<i>N_v (cm⁻³)</i>	1.8 10 ¹⁹	1 10 ²¹	2.5 10 ²⁰	5.5 10 ²⁰	1 10 ¹⁹
<i>μ_n (cm²/Vs)</i>	4.5 10 ⁻²	1.8 10 ⁻³	2 10 ²	1 10 ²	1 10 ²
<i>μ_p (cm²/Vs)</i>	4.5 10 ⁻²	1.86 10 ⁻²	8 10 ¹	1 10 ⁻¹	4.39 10 ¹
<i>N_D (cm⁻³)</i>	-	-	-	-	-
<i>N_A (cm⁻³)</i>	10 ¹⁸	10 ¹⁸	10 ¹⁸	10 ¹⁸	10 ¹⁸
<i>N_t (cm⁻³)</i>	10 ¹⁵	10 ¹⁵	10 ¹⁵	10 ¹⁵	10 ¹⁵
References	[52]	[52]	[53], [54]	[55]	[56]

Tableau VI.5 : Paramètres physiques des matériaux HTL utilisés dans la simulation

CHAPITRE VI : Optimisation de la cellule solaire pérovskite à base de CsPbI₃

VI.3. Résultats et discussion

VI.3.1. Effet de la variation de l'ETL

La performance de la PSC à base de CsPbI₃ a été optimisée en utilisant différentes configurations de 11 ETL et 6 HTL (3 organiques et 3 inorganiques) illustrées dans les figures VI.3 et VI.4 respectivement, tout en conservant Au comme contact arrière. Dans le processus d'optimisation, l'épaisseur de l'absorbeur a été maintenue à 400 nm, tandis que la densité de l'accepteur, la densité du donneur et la densité des défauts ont été maintenues constantes à 10¹⁴ cm⁻³, 0 cm⁻³ et 2,07 × 10¹⁴ cm⁻³, respectivement. Cette approche visait à identifier la configuration ETL la plus optimale. Étant donné les caractéristiques optiques et électriques favorables du SnO₂, nous avons évalué son épaisseur par rapport aux autres ETL de notre étude.

De plus, pour chaque ETL, les densités de donneurs et de défauts étaient de 10¹⁷ cm⁻³ et 10¹⁵ cm⁻³. La figure VI.3 présente les configurations optimales des PSC qui permettent d'obtenir le rendement de conversion d'énergie le plus élevé. Ces configurations ont été obtenues en utilisant différents ETL, le Spiro-OMeTAD étant utilisé comme HTL.

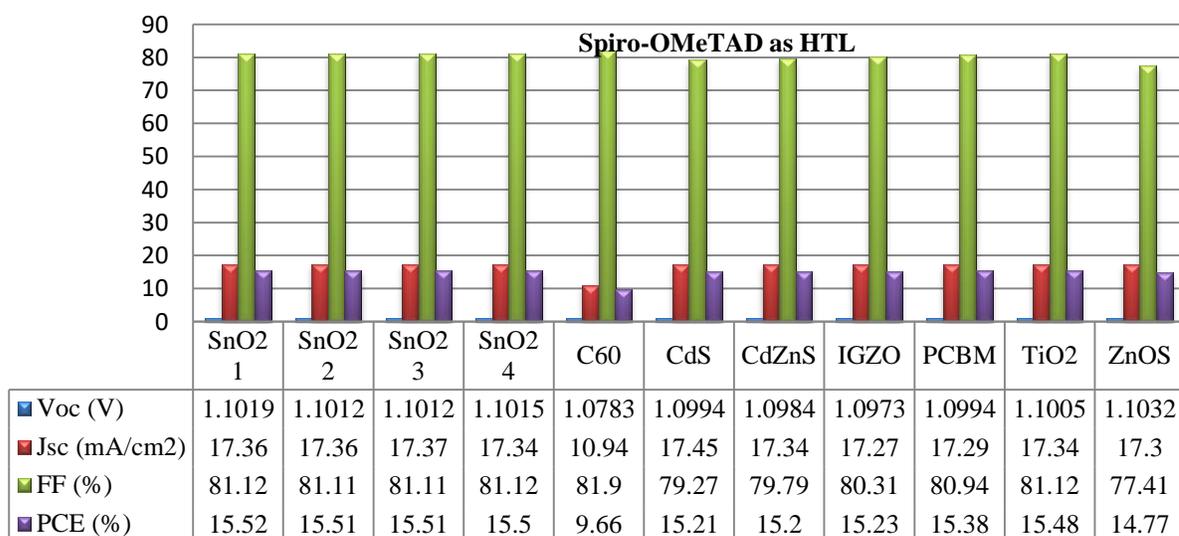


Figure VI.3. Performance V_{oc} (V), J_{sc} (mA/cm²), FF (%) et PCE (%) de la PSC à base de CsPbI₃ pour différents ETL avec Au comme contact arrière et Spiro-OMeTAD comme HTL.

Parmi les configurations testées, la configuration FTO/SnO₂/CsPbI₃/Spiro-OMeTAD/Au a présenté le rendement de conversion d'énergie (PCE) le plus élevé, soit 15,52 %. Il a atteint une

CHAPITRE VI : Optimisation de la cellule solaire pérovskite à base de CsPbI₃

densité de courant de court-circuit (J_{SC}) de 17,36 mA/cm², un facteur de remplissage (FF) de 81,12 % et une tension en circuit ouvert (V_{OC}) de 1,10¹⁹ V. L'analyse de la figure VI.3 a permis de constater que les ETL comprenant du SnO₂ (1,2,3 et 4), du TiO₂ et du CdS ont atteint un rendement de conversion de l'énergie d'environ 15,52 %. Ce PCE élevé a été attribué à leur alignement de bande favorable par rapport à d'autres ETL tels que C₆₀, CdZnS, IGZO, PCBM et ZnOS.

VI.3.2. Effet de la variation de la HTL

Sur les 11 combinaisons d'ETL qui ont été optimisées avec Spiro-OMeTAD comme HTL, SnO₂ a été sélectionné comme ETL pour l'optimisation de six assemblages HTL organiques-inorganiques distincts. Parmi les options HTL, Spiro-OMeTAD, CuI et Cu₂O ont démontré des PCE plus élevés, de l'ordre de 15 à 17%. Inversement, les HTL en PEDOT:PSS, P3HT et CuI présentent des PCE plus faibles, de l'ordre de 13 à 14 %, contrairement aux autres HTL. Étant donné que la HTL agit comme une couche de type p, elle doit être plus épaisse que la ETL de type n pour minimiser les possibilités de recombinaison. Cela facilite le transfert efficace d'un nombre égal de porteurs de charge dans le dispositif. Au cours de notre étude des HTL inorganiques, nous avons remarqué qu'elles étaient généralement plus performantes que les HTL organiques. Les LHT inorganiques offrent plusieurs avantages, tels qu'une meilleure stabilité, une grande transparence et un alignement favorable des bandes.

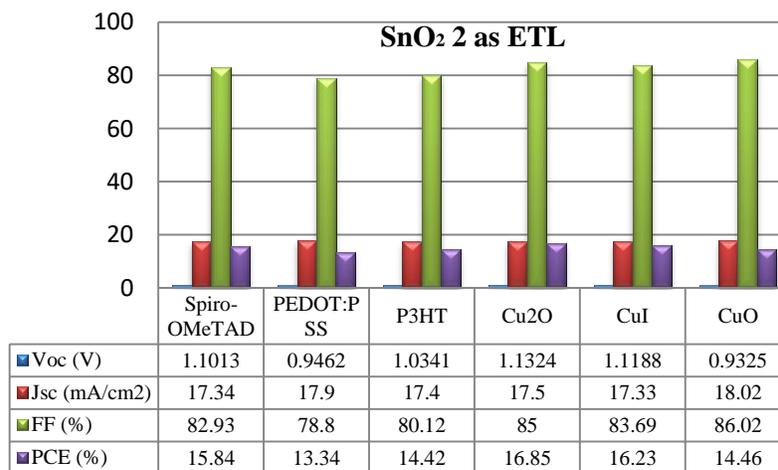


Figure VI.4. Performance V_{OC} (V), J_{SC} (mA/cm²), FF (%) et PCE (%) de la PSC à base de CsPbI₃ pour différentes HTL avec Au comme contact arrière et SnO₂ 2 comme ETL

CHAPITRE VI : Optimisation de la cellule solaire pérovskite à base de CsPbI₃

VI.3.3. Effet de l'épaisseur de la couche absorbante CsPbI₃

La production de porteurs de charge libres dans la couche absorbante pérovskite se fait par absorption des photons incidents. Les performances du dispositif sont principalement influencées par des paramètres tels que l'épaisseur de la couche absorbante, la densité des défauts et d'autres propriétés, qui affectent directement l'absorption des photons. Par conséquent, l'épaisseur de la couche absorbante affecte de manière significative la longueur de diffusion des porteurs de lumière, influençant ainsi le taux de recombinaison et d'extraction des porteurs de charge. La relation entre l'épaisseur de la couche absorbante et la longueur de diffusion influence considérablement ces processus. Dans la présente étude, nous avons étudié l'impact de la variation de l'épaisseur de la couche absorbante sur les PSC à base de CsPbI₃. L'épaisseur de la couche absorbante a été systématiquement ajustée entre 350 nm et 1100 nm, tout en maintenant l'épaisseur de la HTL et de l'ETL des électrons constante à 200 nm et 130 nm, respectivement.

Afin de fournir une explication préliminaire de l'amélioration marginale du Voc, il est possible d'utiliser une approximation de la formule analytique suivante, qui est basée sur un modèle de diode unique [57], [58].

$$V_{OC} \approx \left(\frac{nkT}{q}\right) \ln\left(\frac{J_{SC}}{J_0}\right) \quad (\text{VI. 1})$$

La relation entre les mesures de performance de la PSC (J_{SC} , V_{OC} , FF et PCE) et l'épaisseur de la couche absorbante en pérovskite est illustrée à la figure 5.

En analysant les données, nous avons observé une diminution marginale du Voc de 1,13 V à 1,08 V et une réduction du FF de 85,35 % à 81,89 % lorsque l'épaisseur de CsPbI₃ a été modifiée. Cependant, une plus grande épaisseur a un impact négatif sur le Voc et le FF en raison d'une recombinaison accrue [59], [60], d'un courant de saturation inverse plus élevé [61], [62], et comme démontré dans l'équation (VI.1).

Inversement, le Jsc a connu une amélioration significative, passant de 16,85 à 20,45 mA/cm². Cette amélioration peut être attribuée à l'augmentation de l'absorption de la lumière, qui conduit à une génération plus importante de porteurs de charge. En examinant l'efficacité de la cellule dans la figure VI.5. Nous avons observé une augmentation rapide du PCE lorsque

CHAPITRE VI : Optimisation de la cellule solaire pérovskite à base de CsPbI₃

l'épaisseur du CsPbI₃ a été augmentée de 100 nm à 700 nm. Cependant, l'amélioration de l'efficacité a commencé à plafonner lorsque l'épaisseur a dépassé 900 nm, ce qui suggère que des augmentations supplémentaires de l'épaisseur ont un impact minimal sur le PCE. L'épaisseur idéale de la couche absorbante est de 900 nm, ce qui donne un PCE impressionnant de 18,20 %.

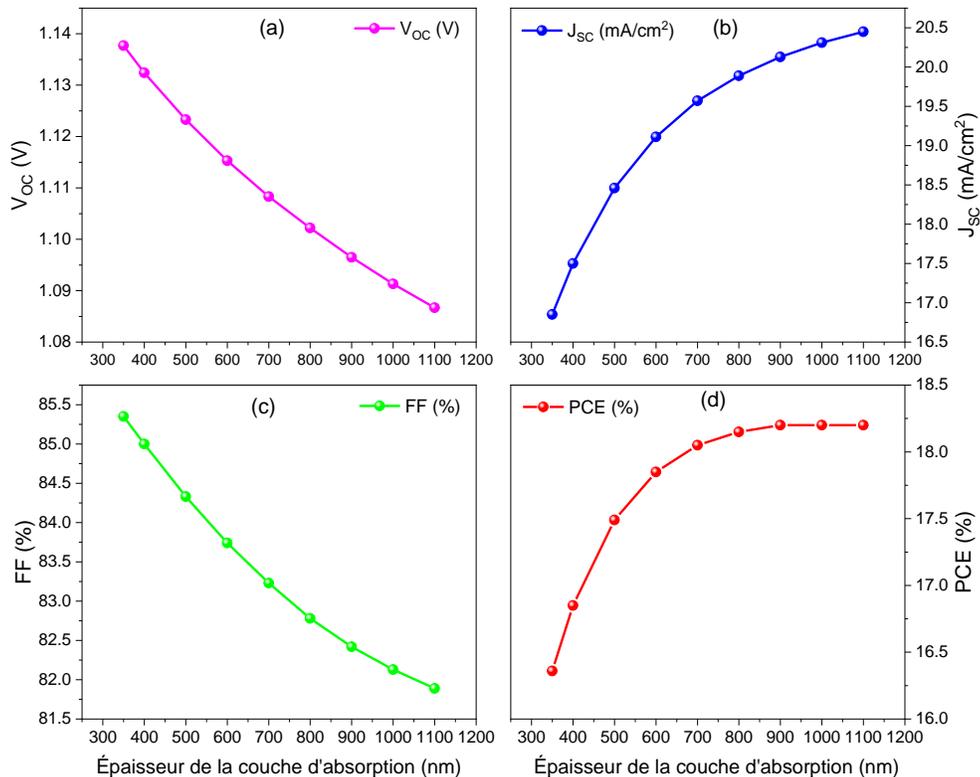


Figure VI.5. Variation de (a) V_{OC}, (b) J_{SC}, (c) FF et (d) PCE du dispositif avec l'épaisseur de la couche absorbante CsPbI₃

Une couche absorbante trop épaisse peut entraîner une recombinaison indésirable des porteurs de charge dans les couches de transport de charge avant qu'ils n'atteignent les électrodes. Cette recombinaison a un impact négatif sur les performances du dispositif. Inversement, si la couche absorbante est trop fine, elle risque de ne pas absorber suffisamment les photons incidents, ce qui entraînera une réduction du nombre de porteurs de charge photo-générés et une

CHAPITRE VI : Optimisation de la cellule solaire pérovskite à base de CsPbI₃

diminution des performances photovoltaïques globales du dispositif. Il est essentiel de trouver l'épaisseur optimale de la couche absorbante afin de trouver un équilibre entre la prévention de la recombinaison et la maximisation de l'absorption des photons pour une efficacité optimale du dispositif [63].

La figure VI.6 (a) illustre l'étude de l'impact de la couche absorbante de pérovskite sur une PSC à base de CsPbI₃ en faisant varier son épaisseur de 350 nm à 1100 nm.

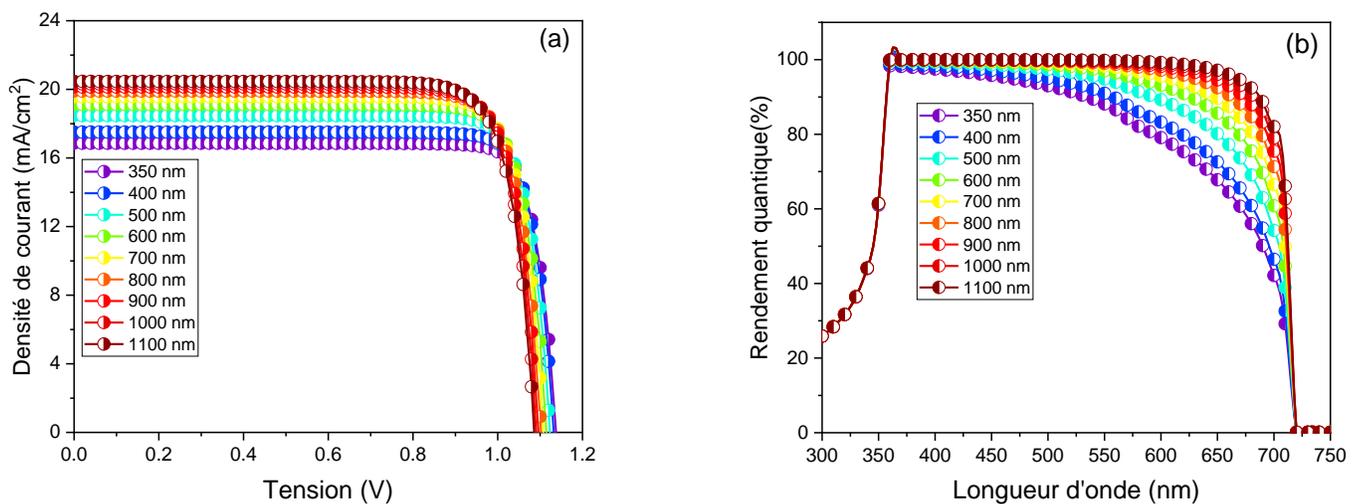


Figure VI.6. Variation des courbes (a) : Courbes J-V et (b) : QE avec l'épaisseur de la couche absorbante CsPbI₃

Les résultats indiquent qu'une couche absorbante mince nuit aux performances de la PSC en raison d'une absorption insuffisante de la lumière, ce qui entraîne une diminution des valeurs de J_{sc} et de PCE. Inversement, une couche absorbante plus épaisse ne convient pas non plus car elle crée un chemin plus long pour les porteurs de charge, ce qui entraîne une recombinaison accrue. Il est donc crucial de sélectionner soigneusement l'épaisseur optimale de l'absorbeur pérovskite pour obtenir un fonctionnement efficace de la PSC. Comme le montre la figure VI.6 (b), le QE de la PSC est remarquablement amélioré lorsque l'épaisseur du CsPbI₃ est augmentée jusqu'à 900 nm, en raison de l'augmentation de l'absorption des photons. Par la suite, le QE reste constant lorsque l'épaisseur de l'absorbeur est augmentée au-delà de 900 nm. Par conséquent,

CHAPITRE VI : Optimisation de la cellule solaire pérovskite à base de CsPbI₃

dans cette étude, nous avons défini 900 nm comme la valeur optimisée de l'épaisseur de l'absorbant CsPbI₃ pour économiser le matériau.

VI.3.4. Effet de la densité de dopage de la couche absorbante CsPbI₃

La couche absorbante en pérovskite est essentielle pour produire des paires électron-trou et absorber les photons de la lumière incidente, ce qui améliore les performances de la cellule solaire. Ceci peut être réalisé en ajoutant une petite quantité de dopant de type n ou de type p à la couche absorbante de pérovskite [64]. Contrairement au CH₃NH₃PbI₃, le CsPbI₃ présente un comportement d'auto dopage unipolaire, en particulier une conductivité de type p [65]. Dans cette étude, la densité d'accepteurs (N_A) pour le matériau absorbant CsPbI₃ variait de $8.10^{13} \text{ cm}^{-3}$ à $1.5.10^{15} \text{ cm}^{-3}$. Les paramètres de performance de la CS, à savoir J_{SC} , V_{OC} , FF et PCE, ont été examinés en fonction de la N_A de la couche absorbante en pérovskite et présentés dans la figure VI.7.

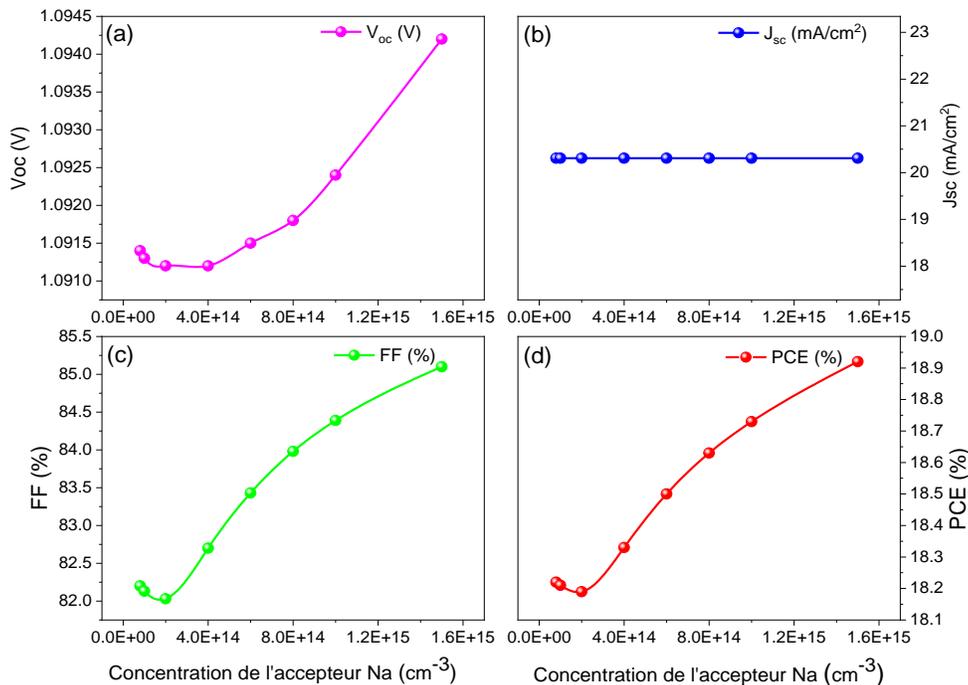


Figura VI.7. Variation de (a) : V_{OC} , (b) : J_{SC} , (c) : FF et (d) PCE du dispositif avec le N_A de la couche absorbante CsPbI₃

CHAPITRE VI : Optimisation de la cellule solaire pérovskite à base de CsPbI₃

La figure VI.7 montre que lorsque la densité de l'accepteur est faible (de $8 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ à $1.5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$), il y a une variation minimale du V_{OC} , de la FF et de la PCE, tandis que la J_{SC} reste constante. Cependant, à mesure que la NA augmente, une amélioration substantielle est observée pour FF et PCE. Le schéma observé est associé à une valeur J_0 constante et à une augmentation du V_{oc} et du FF, comme le montre l'équation (VI.1). Les valeurs optimales obtenues sont PCE = 18,92%, $V_{OC} = 1,0942 \text{ V}$, $J_{SC} = 20,31 \text{ mA/cm}^2$, et FF = 85,10%, correspondant à $N_A = 1,5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. La figure VI.8 illustre la variation de la courbe J-V en fonction de la N_A , indiquant que les courbes J-V sont presque identiques dans des conditions de faible densité d'accepteurs.

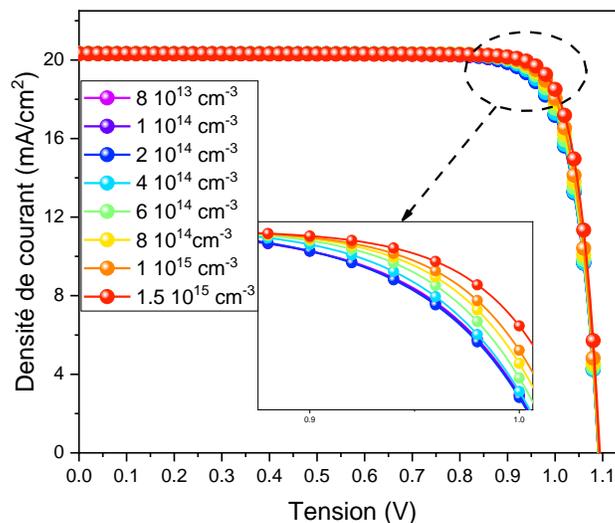


Figure VI.8 : Variation des courbes J-V avec le Na de la couche absorbante CsPbI₃

VI.3.5. Effet de la densité des défauts de la couche absorbante CsPbI₃

Les paramètres de performance des PSC sont fortement influencés par la morphologie et la qualité de la couche absorbante, ainsi que par la densité des défauts dans le matériau. La présence de divers mécanismes de recombinaison, tels que la recombinaison de Shockley-Read-Hall (SRH) assistée par piège et la recombinaison d'interface, contribue de manière significative à la variation observée de l'ECP entre différents dispositifs. La formation de défauts aux joints de grains et aux interfaces est courante dans les halogénures pérovskites en raison de leur traitement simple à basse température. Ces défauts nuisent à la qualité cristalline des films de pérovskite,

CHAPITRE VI : Optimisation de la cellule solaire pérovskite à base de CsPbI₃

les rendant plus sensibles à la dégradation et conduisant à des processus de recombinaison non radiative qui ont un impact sur la performance et la stabilité globales des dispositifs. Pour étudier l'influence de la densité des défauts (N_t) sur les PSC, les couches absorbantes ont été délibérément ajustées. Les effets de N_t sur les performances des PSC ont été analysés à l'aide du modèle SRH. Ces résultats mettent en évidence le rôle critique joué par la densité des défauts dans la détermination de la performance et de la stabilité des PSC, soulignant l'importance d'optimiser la qualité du film et de minimiser les défauts pour améliorer l'efficacité du dispositif. Les deux équations suivantes produisent la recombinaison SRH [35].

$$R_{SRH} = [np - n_i^2] / \left[\tau \left(p + n + \frac{2n_i \cosh(E_i - E_t)}{KT} \right) \right]$$

$$\tau = 1 / [\sigma \times N_t \times V_{th}]$$

Les performances de la PSC sont influencées par plusieurs facteurs clés, notamment σ (la section efficace de capture des électrons et des trous), τ (la durée de vie des électrons et des trous), n (la concentration d'électrons), V_{th} (la vitesse thermique des porteurs de charge) et N_t (la densité totale de défauts de la couche absorbante).

La couche absorbante CsPbI₃ a été soumise à des variations de N_t allant de $1,10^{12} \text{ cm}^{-3}$ à $1,10^{15} \text{ cm}^{-3}$. Dans la plage de $1,10^{12}$ à $1,10^{13} \text{ cm}^{-3}$, on observe une déviation minimale des valeurs de V_{OC} , J_{SC} , FF et PCE. Cependant, au-delà de $1,10^{13} \text{ cm}^{-3}$, une baisse significative est observée pour V_{OC} , J_{SC} et PCE. L'efficacité de la couche absorbante diminue de 21,33% à 17,67% lorsque N_t augmente. En outre, J_{SC} montre une légère diminution de $20,32 \text{ mA/cm}^2$ à $20,29 \text{ mA/cm}^2$, tandis que V_{OC} connaît une baisse plus importante de $1,27 \text{ V}$ à $1,03 \text{ V}$. Il est intéressant de noter que FF montre une légère amélioration, passant de 82,24 % à 84,78 %, comme l'illustre la figure 9. La figure VI.10 ci-dessous illustre la variation de la courbe J-V en fonction de N_t . Sur la base des résultats présentés dans les figures VI.(9.10), on peut déduire que la valeur optimale de la densité de défauts se situe à $1.10^{12} \text{ cm}^{-3}$.

CHAPITRE VI : Optimisation de la cellule solaire pérovskite à base de CsPbI₃

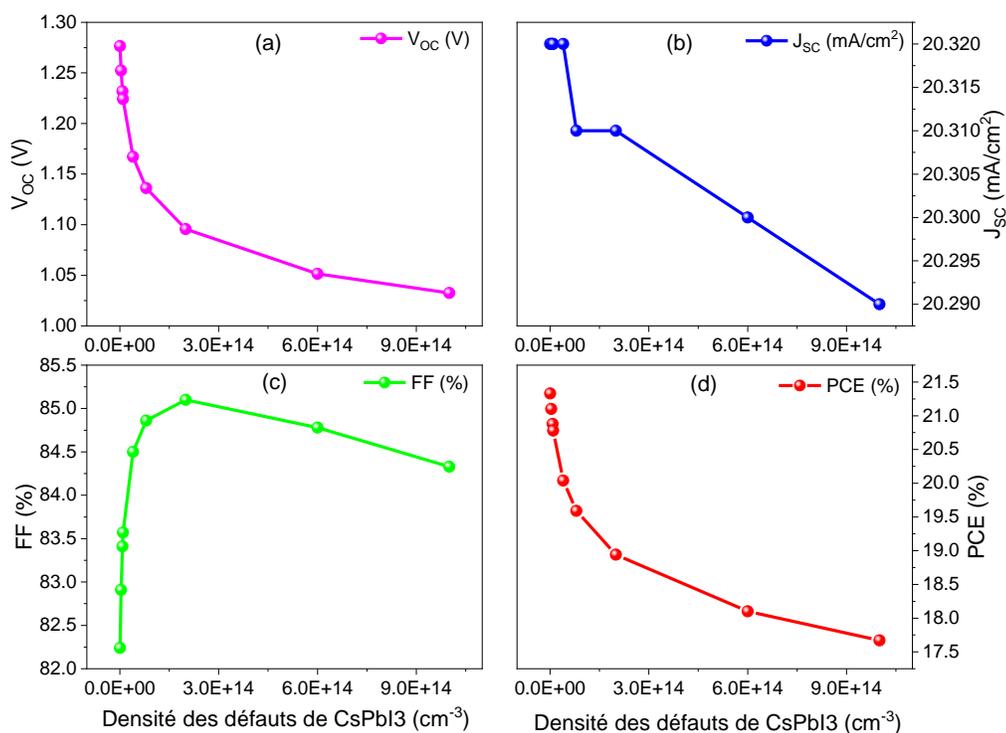


Figure VI.9. Variation de (a) V_{OC} , (b) J_{SC} , (c) FF et (d) PCE du dispositif avec la densité de défauts de la couche absorbante CsPbI₃.

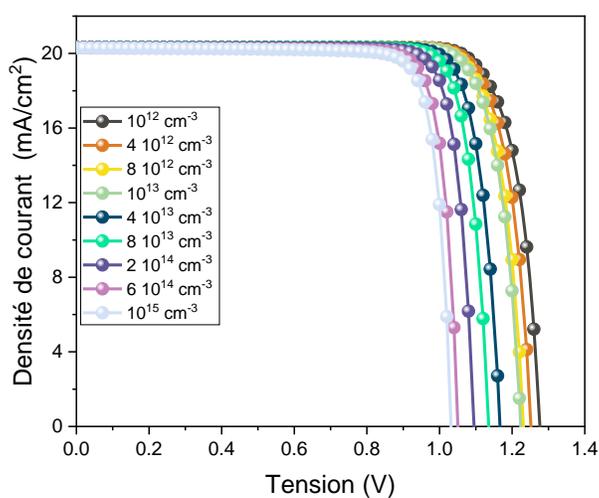


Figure VI.10. Variation des courbes J-V en fonction du N_t de la couche absorbante CsPbI₃

CHAPITRE VI : Optimisation de la cellule solaire pérovskite à base de CsPbI₃

VI.3.6. Effet de la température

L'impact de la température sur les dispositifs photovoltaïques est une considération essentielle car les cellules solaires sont exposées à des températures environnementales variables. La température du milieu environnant peut fluctuer considérablement en fonction de facteurs tels que l'emplacement, la latitude et les saisons [66]. L'efficacité de la CSP dépend fortement des caractéristiques de l'absorbeur et des couches de transport de charge, telles que la bande interdite, la mobilité des porteurs et la concentration des porteurs. Ces propriétés sont fortement influencées par la température [67], [68].

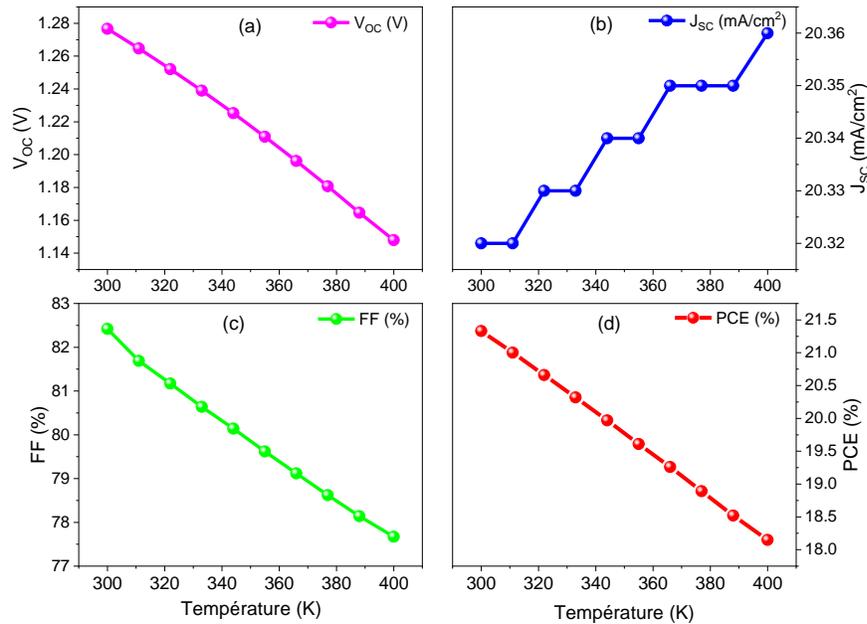


Figure VI.11. Variation de (a) : V_{OC}, (b) : J_{SC}, (c) : FF et (d) PCE du dispositif avec la température de la couche absorbante CsPbI₃

La figure VI.12 montre une comparaison des performances du module solaire à différentes températures. Les mesures ont été effectuées avec un éclairage incident standard de 1000 W/m². Les résultats obtenus dans la figure VI.11 indiquent que lorsque la température passe de 300 K à 400 K, il y a une baisse rapide des rendements de conversion de puissance. Le PCE a diminué de

CHAPITRE VI : Optimisation de la cellule solaire pérovskite à base de CsPbI₃

18.15 %. Cette diminution du rendement peut être attribuée à une diminution du V_{OC} et de la FF résultant de l'élévation de la température de fonctionnement. Inversement, des changements relativement mineurs ont été observés dans le J_{SC} .

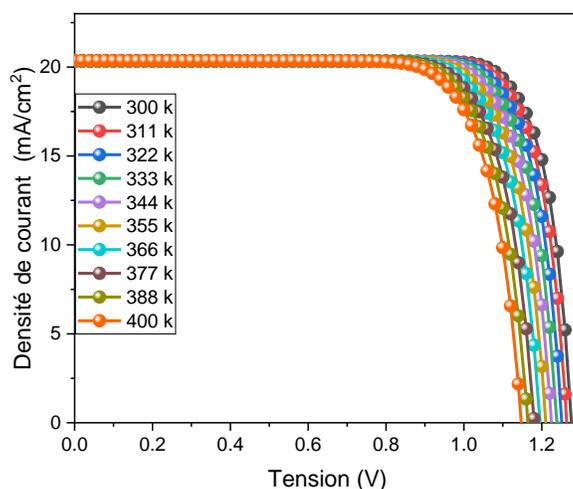


Figure VI.12. Variation des courbes J-V en fonction de la température de la couche absorbante CsPbI₃

Ces résultats mettent en évidence l'impact significatif de la température de fonctionnement sur la performance globale de la cellule solaire, ce qui correspond aux résultats obtenus par notre étude numérique, renforçant l'importance de prendre en compte les effets de la température dans la conception et le fonctionnement des dispositifs photovoltaïques.

VI.3.7. Effet de la résistance série et shunt

La figure VI.13 montre les variations simulées des paramètres de performance résultant des ajustements de la résistance série et de la résistance shunt du dispositif. La résistance série englobe différentes résistances internes, tandis que la résistance shunt est influencée par divers mécanismes de perte [69]. La résistance série varie de $0 \Omega \cdot \text{cm}^2$ à $50 \Omega \cdot \text{cm}^2$ et la résistance shunt varie de $100 \Omega \cdot \text{cm}^2$ à $10000 \Omega \cdot \text{cm}^2$. L'augmentation de la valeur de la résistance série conduit à une réduction significative de la FF de 53,4 % et de la PCE de 13,9 %.

CHAPITRE VI : Optimisation de la cellule solaire pérovskite à base de CsPbI₃

En outre, une valeur de résistance série plus élevée entraîne une diminution du J_{SC} tout en maintenant le V_{OC} relativement stable. Inversement, notre étude révèle une augmentation progressive du V_{OC} avec la valeur de la résistance de shunt, tandis que le J_{SC} reste stable même à une valeur de résistance de shunt de $1000 \Omega\text{cm}^2$. De plus, le FF et le PCE du dispositif montrent une amélioration progressive au fur et à mesure que la valeur de la résistance de dérivation augmente. Notamment, lorsque l'on utilise le CsPbI₃ comme couche absorbante, les performances du dispositif restent stables à une valeur de résistance de dérivation élevée de $1000 \Omega\text{cm}^2$.

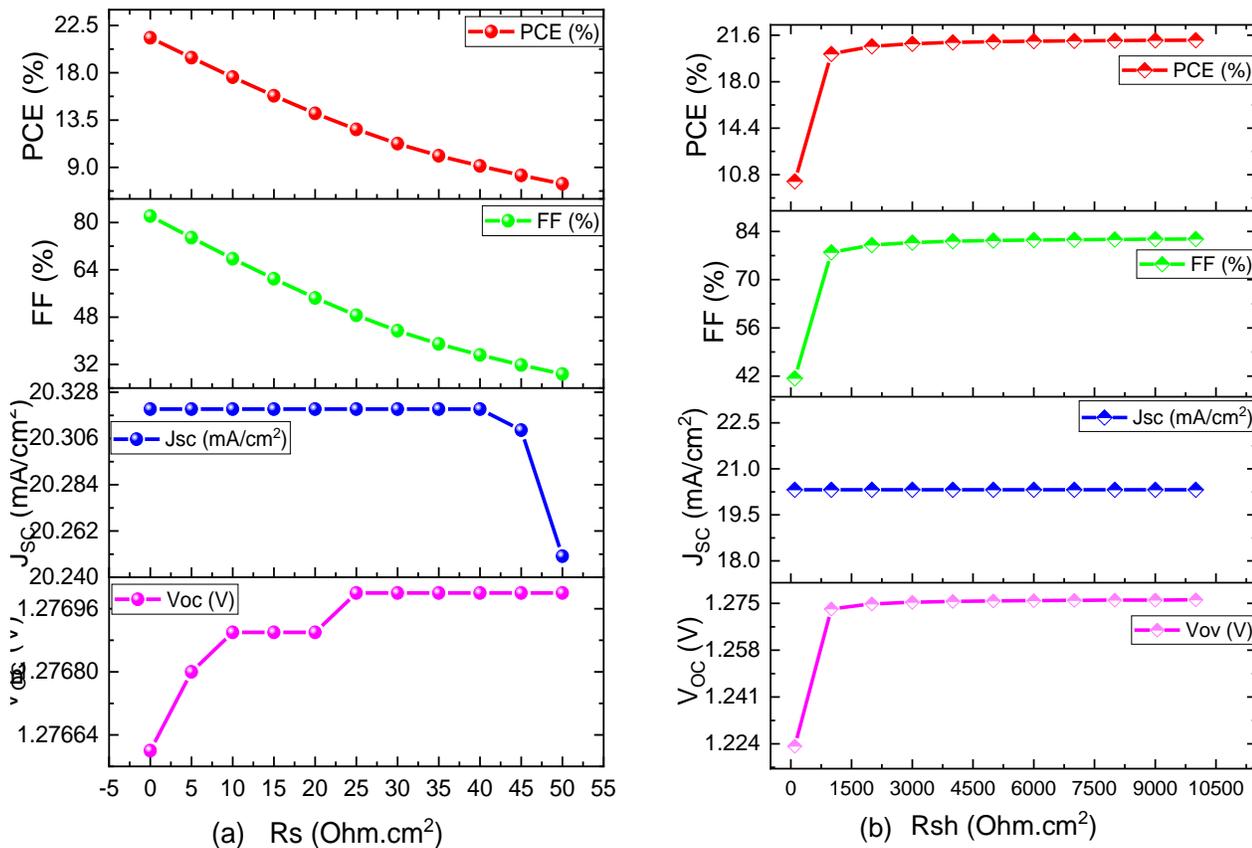


Figure VI.13. Les valeurs (a) V_{OC} , J_{SC} , FF et PCE du dispositif varient en fonction de la résistance série, tandis que les valeurs (b) V_{OC} , J_{SC} , FF et PCE du dispositif varient en fonction de la résistance shunt.

CHAPITRE VI : Optimisation de la cellule solaire pérovskite à base de CsPbI₃

VI.3.8. Effet de la fonction de travail

La fonction de travail (ϕ) du contact arrière est essentielle pour obtenir une tension intégrée optimale dans les PSC. La figure VI.14 illustre les variations simulées des paramètres photovoltaïques dans la configuration de la cellule solaire en fonction de la fonction de travail du métal de contact arrière. Il est évident que les métaux de contact arrière ayant des fonctions de travail plus faibles, tels que Ag et Fe, donnent des valeurs PCE significativement plus faibles, ce qui les rend inappropriés comme métaux de contact arrière lors de l'utilisation de CsPbI₃ comme couche absorbante. D'autre part, les métaux de contact arrière avec des valeurs de fonction de travail modérées, y compris C, Au, Ni et Pt, offrent un PCE relativement élevé et stable de 21,34 %. Il est donc recommandé d'utiliser des contacts arrière avec une fonction de travail supérieure à 4,9 eV, tels que les métaux de base comme Ni et Cu, ainsi que les métaux nobles comme Au et Pt, en tant qu'électrodes appropriées pour les PSC. L'amélioration de PCE observée avec des contacts métalliques arrière possédant des fonctions de travail plus élevées peut être attribuée à un meilleur contact ohmique entre la couche métallique de contact arrière et la couche de transport de trous adjacente. Cela facilite un meilleur transfert des porteurs de charge vers l'électrode, en s'alignant sur le taux d'extraction d'électrons de l'ETL, favorisant ainsi un meilleur flux de courant à travers le circuit externe.

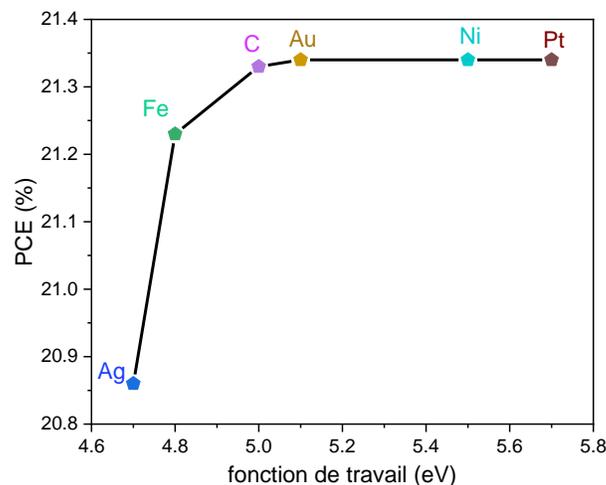


Figure VI.14. Variation de V_{OC} , J_{SC} , FF et PCE avec une fonction de travail de contact arrière variée.

CHAPITRE VI : Optimisation de la cellule solaire pérovskite à base de CsPbI₃

VI.3.9. Comparaison des résultats des expériences avec les paramètres du dispositif simulé

Une structure finale optimale FTO/SnCoOx/CsPbI₃/Cu₂O/Au peut être obtenue en considérant toutes les étapes d'optimisation. Cette structure a une épaisseur de 900 nm pour l'absorbeur, un niveau de dopage de $1,5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ et une densité de défauts de $1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$. Il est donc possible de réaliser cette structure. Voici une liste des paramètres suivants de la PSC qui ont été déterminés de cette manière : V_{OC} de 1,2766 V, J_{sc} de 20,32 mA/cm², FF de 82,42% et PCE de 21,34%.

Les recherches expérimentales et théoriques actuelles sur les PSC à base de CsPbI₃ sont comparées à nos résultats dans le tableau VI.6.

Types	Structure de l'appareil	V_{OC} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)	Year	ref
E	FTO/TiO ₂ /CsPbI ₃ /Spiro/Ag	0.660	11.92	52.47	4.13	2016	[70]
E	FTO/TiO ₂ /CsPbI ₃ /Spiro/MoOx/Al	0.990	13.47	65.00	10.77	2016	[71]
E	FTO/TiO ₂ /CsPbI ₃ /PTAA/Au	1.090	20.34	77.00	17.03	2017	[19]
E	FTO/TiO ₂ /CsPbI ₃ /PTAA/Au	1.204	15.25	78.70	14.45	2018	[72]
E	FTO/TiO ₂ /CsPbI ₃ /P3HT/Au	1.040	16.53	65.70	11.30	2018	[73]
E	FTO/TiO ₂ /CsPbI ₃ /PTAA/Au	1.059	18.95	75.10	15.07	2018	[28]
E	FTO/TiO ₂ /CsPbI ₃ /C	0.790	18.50	65.00	9.50	2018	[74]
E	FTO/TiO ₂ /CsPbI ₃ /Spiro/Au	1.110	14.88	65.00	10.74	2018	[75]
E	FTO/TiO ₂ /CsPbI ₃ /P3HT/Au	1.020	17.40	79.40	14.10	2018	[76]
E	ITO/PTAA/CsPbI ₃ /C60/BCP/Cu	0.960	17.50	73.00	12.50	2019	[77]
E	ITO/PTAA/CsPbI ₃ /BCP/Cu	1.120	17.10	70.01	13.40	2019	[78]
E	FTO/TiO ₂ /CsPbI ₃ /Spiro/Au	1.110	14.80	74.00	12.15	2019	[45]
E	FTO/TiO ₂ /CsPbI ₃ /Spiro/Ag	1.11	20.23	82.0	18.4	2019	[33]
T	FTO/ZnO/CsPbI ₃ /CuSbS ₂ /Se	1.103	22.59	62.64	15.60	2021	[37]
T	ITO/ZnO/CsPbI ₃ /CBTS/Au	0.997	21.07	85.03	17.86	2022	[79]
T	FTO/ZnO/CsPbI ₃ /CuSbS ₂ /Se	1.1028	22.59	62.64	15.60	2022	[35]
T	ITO/TiO ₂ /CsPbI ₃ /CBTS/Ni	1.00	21.08	86.6	19.1	2023	[80]
*	FTO/SnCoOx/CsPbI ₃ /Cu ₂ O/Au	1.2766	20.32	82.42	21.34	2024	-

E: experimental;

T: theoretical;

*: this work.

Tableau VI.6 : Comparaison des paramètres PV des cellules solaires à base de CsPbI₃

CHAPITRE VI : Optimisation de la cellule solaire pérovskite à base de CsPbI₃

Jusqu'à présent, les travaux expérimentaux se sont principalement concentrés sur l'ajustement de plusieurs techniques, telles que l'inclusion d'ions, la phase instable, la réduction de la taille des cristaux / la géométrie dimensionnelle, ou l'évitement de la séparation, afin d'améliorer les performances du CsPbI₃. Ces ajustements ont permis au PCE d'atteindre 18,40 % dans certains essais [33]. PCE simulé le plus élevé n'était que de 19,1 %, et aucune étude théorique n'a été menée pour examiner les améliorations possibles du CsPbI₃ [80]. Il est important de noter que, bien qu'il y ait eu des variations dans les HTL et les métaux de contact postérieur, la majorité des tests ont utilisé TiO₂ et ZnO comme ETL. Malgré ces efforts, les résultats n'ont pas toujours été à la hauteur des attentes ; c'est pourquoi nous avons effectué des simulations avec SnO₂ comme ETL afin d'étudier les paires idéales pour des performances optimales. Nous espérons que ces simulations nous permettront d'identifier des configurations prometteuses pour améliorer les performances.

VI. 4. Conclusion

Dans cette étude, nous avons effectué une analyse numérique et une optimisation d'un dispositif solaire basé sur l'absorbeur CsPbI₃, SnCoOx comme ETL, Spiro-OMeTAD comme HTL, et le métal de contact arrière Au, en utilisant le logiciel SCAPS-1D. Les performances de divers matériaux inorganiques potentiels pour l'ETL ont été comparées à celles de SnCoOx. Les résultats indiquent que SnCoOx surpasse les autres candidats, ce qui en fait le choix optimal pour l'ETL dans la PSC inversée CsPbI₃. Le Cu₂O s'est avéré être le choix le plus efficace pour le HTL parmi d'autres candidats. Des simulations ont été effectuées pour évaluer l'impact des différents paramètres sur les performances du dispositif. Pour la configuration FTO/SnCoOx/CsPbI₃/Cu₂O/Au, les valeurs optimales pour l'épaisseur de 900 nm, la densité de défauts de $1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ et la concentration de dopants de $1,5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ont été identifiées comme cruciales pour une performance optimale. Ces résultats de simulation permettent de mieux comprendre le mécanisme et d'améliorer les performances des cellules solaires inorganiques à pérovskite basées sur le CsPbI₃.

CHAPITRE VI : Optimisation de la cellule solaire pérovskite à base de CsPbI₃

Reference bibliographie

- [1] M. K. G. Deshmukh, M. Sameeroddin, D. Abdul, et M. Abdul Sattar, « Renewable energy in the 21st century: A review », *Materials Today: Proceedings*, vol. 80, p. 1756-1759, janv. 2023, doi: 10.1016/j.matpr.2021.05.501.
- [2] V. S. Arutyunov et G. V. Lisichkin, « Energy resources of the 21st century: problems and forecasts. Can renewable energy sources replace fossil fuels† », *Russ. Chem. Rev.*, vol. 86, n° 8, p. 777, août 2017, doi: 10.1070/RCR4723.
- [3] J. Jeong *et al.*, « Pseudo-halide anion engineering for α -FAPbI₃ perovskite solar cells », *Nature*, vol. 592, n° 7854, Art. n° 7854, avr. 2021, doi: 10.1038/s41586-021-03406-5.
- [4] M. K. Nematchoua, S. Asadi, et S. Reiter, « Influence of energy mix on the life cycle of an eco-neighborhood, a case study of 150 countries », *Renewable Energy*, vol. 162, p. 81-97, déc. 2020, doi: 10.1016/j.renene.2020.07.141.
- [5] P. G. V. Sampaio et M. O. A. González, « A review on organic photovoltaic cell », *International Journal of Energy Research*, vol. 46, n° 13, p. 17813-17828, 2022, doi: 10.1002/er.8456.
- [6] A. S. R. Bati, Y. L. Zhong, P. L. Burn, M. K. Nazeeruddin, P. E. Shaw, et M. Batmunkh, « Next-generation applications for integrated perovskite solar cells », *Commun Mater*, vol. 4, n° 1, Art. n° 1, janv. 2023, doi: 10.1038/s43246-022-00325-4.
- [7] P. Roy, A. Ghosh, F. Barclay, A. Khare, et E. Cüce, « Perovskite solar cells: A review of the recent advances », 2022, doi: 10.3390/coatings12081089.
- [8] G. M. Wilson *et al.*, « The 2020 photovoltaic technologies roadmap », *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 53, n° 49, p. 493001, sept. 2020, doi: 10.1088/1361-6463/ab9c6a.
- [9] B. Verbeek, « Interfacial Dynamics at Surface Modified Molecular/Perovskite Solar Cells: How measurements are made to understand solar cell stability ». 2023. Consulté le: 27 janvier 2024. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.diva-portal.org/smash/record.jsf?pid=diva2:1742895>
- [10] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, et T. Miyasaka, « Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, n° 17, p. 6050-6051, mai 2009, doi: 10.1021/ja809598r.
- [11] J. Simon *et al.*, « Recent HVPE grown solar cells at NREL », in *2021 IEEE 48th Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, juin 2021, p. 1545-1547. doi: 10.1109/PVSC43889.2021.9519112.

CHAPITRE VI : Optimisation de la cellule solaire pérovskite à base de CsPbI₃

- [12] B. Conings *et al.*, « Intrinsic Thermal Instability of Methylammonium Lead Trihalide Perovskite », *Advanced Energy Materials*, vol. 5, n° 15, p. 1500477, 2015, doi: 10.1002/aenm.201500477.
- [13] C. C. Stoumpos, C. D. Malliakas, et M. G. Kanatzidis, « Semiconducting Tin and Lead Iodide Perovskites with Organic Cations: Phase Transitions, High Mobilities, and Near-Infrared Photoluminescent Properties », *Inorg. Chem.*, vol. 52, n° 15, p. 9019-9038, août 2013, doi: 10.1021/ic401215x.
- [14] H. Bencherif *et al.*, « Performance enhancement of (FAPbI₃)_{1-x}(MAPbBr₃)_x perovskite solar cell with an optimized design », *Micro and Nanostructures*, vol. 171, p. 207403, nov. 2022, doi: 10.1016/j.micrna.2022.207403.
- [15] T. Nie, Z. Fang, X. Ren, Y. Duan, et S. (Frank) Liu, « Recent Advances in Wide-Bandgap Organic–Inorganic Halide Perovskite Solar Cells and Tandem Application », *Nano-Micro Lett.*, vol. 15, n° 1, p. 70, mars 2023, doi: 10.1007/s40820-023-01040-6.
- [16] B. Marc, D. Koen, N. Alex, V. Johan, et D. Stefaan, *SCAPS manual*. 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://users.elis.ugent.be/ELISgroups/solar/projects/scaps/SCAPS%20manual%20most%20recent.pdf>
- [17] Q. Wang, Q. Dong, T. Li, A. Gruverman, et J. Huang, « Thin Insulating Tunneling Contacts for Efficient and Water-Resistant Perovskite Solar Cells », *Advanced Materials*, vol. 28, n° 31, p. 6734-6739, août 2016, doi: 10.1002/adma.201600969.
- [18] R. J. Sutton *et al.*, « Bandgap-Tunable Cesium Lead Halide Perovskites with High Thermal Stability for Efficient Solar Cells », *Advanced Energy Materials*, vol. 6, n° 8, p. 1502458, 2016, doi: 10.1002/aenm.201502458.
- [19] L. A. Frolova *et al.*, « Highly Efficient All-Inorganic Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells Produced by Thermal Coevaporation of CsI and PbI₂ », *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 8, n° 1, p. 67-72, janv. 2017, doi: 10.1021/acs.jpcclett.6b02594.
- [20] C. Liu, W. Li, C. Zhang, Y. Ma, J. Fan, et Y. Mai, « All-Inorganic CsPbI₂Br Perovskite Solar Cells with High Efficiency Exceeding 13% », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 140, n° 11, p. 3825-3828, mars 2018, doi: 10.1021/jacs.7b13229.
- [21] M. Kulbak, D. Cahen, et G. Hodes, « How Important Is the Organic Part of Lead Halide Perovskite Photovoltaic Cells? Efficient CsPbBr₃ Cells », *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 6, n° 13, p. 2452-2456, juill. 2015, doi: 10.1021/acs.jpcclett.5b00968.

CHAPITRE VI : Optimisation de la cellule solaire pérovskite à base de CsPbI₃

- [22] J. T. Matondo *et al.*, « Recent progress in tailoring the properties of inorganic CsPbX₃ perovskites with functional organic compounds: a route to enhanced efficiency and operational stability in CsPbX₃-based photovoltaics », *J. Mater. Chem. C*, vol. 9, n° 30, p. 9377-9399, août 2021, doi: 10.1039/D1TC02270A.
- [23] G. E. Eperon *et al.*, « Inorganic caesium lead iodide perovskite solar cells », *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, n° 39, p. 19688-19695, sept. 2015, doi: 10.1039/C5TA06398A.
- [24] K. Chen *et al.*, « Short-Chain Ligand-Passivated Stable α -CsPbI₃ Quantum Dot for All-Inorganic Perovskite Solar Cells », *Advanced Functional Materials*, vol. 29, n° 24, p. 1900991, 2019, doi: 10.1002/adfm.201900991.
- [25] W. Ahmad, J. Khan, G. Niu, et J. Tang, « Inorganic CsPbI₃ Perovskite-Based Solar Cells: A Choice for a Tandem Device », *Solar RRL*, vol. 1, n° 7, p. 1700048, 2017, doi: 10.1002/solr.201700048.
- [26] R. E. Beal *et al.*, « Cesium Lead Halide Perovskites with Improved Stability for Tandem Solar Cells », *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 7, n° 5, p. 746-751, mars 2016, doi: 10.1021/acs.jpcclett.6b00002.
- [27] X. Li *et al.*, « Theoretical analysis of all-inorganic solar cells based on numerical simulation of CsGeI₃/CsPbI₃ with p-p+ built-in electric field », *Solar Energy*, vol. 247, p. 315-329, nov. 2022, doi: 10.1016/j.solener.2022.10.039.
- [28] K. Wang *et al.*, « All-inorganic cesium lead iodide perovskite solar cells with stabilized efficiency beyond 15% », *Nat Commun*, vol. 9, n° 1, Art. n° 1, oct. 2018, doi: 10.1038/s41467-018-06915-6.
- [29] L. Lin *et al.*, « Simulated development and optimized performance of CsPbI₃ based all-inorganic perovskite solar cells », *Solar Energy*, vol. 198, p. 454-460, mars 2020, doi: 10.1016/j.solener.2020.01.081.
- [30] S. Abdelaziz, A. Zekry, A. Shaker, et M. Abouelatta, « Investigating the performance of formamidinium tin-based perovskite solar cell by SCAPS device simulation », *Optical Materials*, vol. 101, p. 109738, mars 2020, doi: 10.1016/j.optmat.2020.109738.
- [31] A. Hima et N. Lakhdar, « Enhancement of efficiency and stability of CH₃NH₃GeI₃ solar cells with CuSbS₂ », *Optical Materials*, vol. 99, p. 109607, janv. 2020, doi: 10.1016/j.optmat.2019.109607.
- [32] M. M. A. Moon, M. H. Ali, M. F. Rahman, A. Kuddus, J. Hossain, et A. B. M. Ismail, « Investigation of thin-film p-BaSi₂/n-CdS heterostructure towards semiconducting silicide

CHAPITRE VI : Optimisation de la cellule solaire pérovskite à base de CsPbI₃

- based high efficiency solar cell », *Phys. Scr.*, vol. 95, n° 3, p. 035506, févr. 2020, doi: 10.1088/1402-4896/ab49e8.
- [33] Y. Wang *et al.*, « The Role of Dimethylammonium Iodide in CsPbI₃ Perovskite Fabrication: Additive or Dopant? », *Angewandte Chemie*, vol. 131, n° 46, p. 16844-16849, 2019, doi: 10.1002/ange.201910800.
- [34] F. Azri, A. Meftah, N. Sengouga, et A. Meftah, « Electron and hole transport layers optimization by numerical simulation of a perovskite solar cell », *Solar Energy*, vol. 181, p. 372-378, mars 2019, doi: 10.1016/j.solener.2019.02.017.
- [35] D. Jayan K, V. Sebastian, et J. Kurian, « Simulation and optimization studies on CsPbI₃ based inorganic perovskite solar cells », *Solar Energy*, vol. 221, p. 99-108, juin 2021, doi: 10.1016/j.solener.2021.04.030.
- [36] D. K. Sarkar *et al.*, « A comprehensive study on RbGeI₃ based inorganic perovskite solar cell using green synthesized CuCrO₂ as hole conductor », *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 439, p. 114623, mai 2023, doi: 10.1016/j.jphotochem.2023.114623.
- [37] N. E. Courtier, J. M. Cave, J. M. Foster, A. B. Walker, et G. Richardson, « How transport layer properties affect perovskite solar cell performance: insights from a coupled charge transport/ion migration model », *Energy & Environmental Science*, vol. 12, n° 1, p. 396-409, 2019, doi: 10.1039/C8EE01576G.
- [38] H. Abnavi, D. K. Maram, et A. Abnavi, « Performance analysis of several electron/hole transport layers in thin film MAPbI₃-based perovskite solar cells: A simulation study », *Optical Materials*, vol. 118, p. 111258, août 2021, doi: 10.1016/j.optmat.2021.111258.
- [39] R. Singh et M. Parashar, « Origin of Hysteresis in Perovskite Solar Cells », déc. 2020, doi: 10.1063/9780735422414_001.
- [40] T. Minemoto et M. Murata, « Device modeling of perovskite solar cells based on structural similarity with thin film inorganic semiconductor solar cells », *Journal of Applied Physics*, vol. 116, n° 5, p. 054505, août 2014, doi: 10.1063/1.4891982.
- [41] W. Isoe, M. Mageto, C. Maghanga, M. Mwamburi, V. Odari, et C. Awino, « Thickness Dependence of Window Layer on CH₃NH₃PbI_{3-x}Cl_x Perovskite Solar Cell », *International Journal of Photoenergy*, vol. 2020, p. 1-7, juill. 2020, doi: 10.1155/2020/8877744.

CHAPITRE VI : Optimisation de la cellule solaire pérovskite à base de CsPbI₃

- [42] S. Z. Haider, H. Anwar, et M. Wang, « A comprehensive device modelling of perovskite solar cell with inorganic copper iodide as hole transport material », *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 33, n° 3, p. 035001, janv. 2018, doi: 10.1088/1361-6641/aaa596.
- [43] F. Liu *et al.*, « GeI₂ Additive for High Optoelectronic Quality CsPbI₃ Quantum Dots and Their Application in Photovoltaic Devices », *Chem. Mater.*, vol. 31, n° 3, p. 798-807, févr. 2019, doi: 10.1021/acs.chemmater.8b03871.
- [44] Y. Gan *et al.*, « Numerical Investigation Energy Conversion Performance of Tin-Based Perovskite Solar Cells Using Cell Capacitance Simulator », *Energies*, vol. 13, n° 22, Art. n° 22, janv. 2020, doi: 10.3390/en13225907.
- [45] L. Hao *et al.*, « A tin-based perovskite solar cell with an inverted hole-free transport layer to achieve high energy conversion efficiency by SCAPS device simulation », *Opt Quant Electron*, vol. 53, n° 9, p. 524, août 2021, doi: 10.1007/s11082-021-03175-5.
- [46] M. M. Salah, M. Abouelatta, A. Shaker, K. M. Hassan, et A. Saeed, « A comprehensive simulation study of hybrid halide perovskite solar cell with copper oxide as HTM », *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 34, n° 11, p. 115009, oct. 2019, doi: 10.1088/1361-6641/ab22e1.
- [47] M. Samiee *et al.*, « Defect density and dielectric constant in perovskite solar cells », *Applied Physics Letters*, vol. 105, n° 15, p. 153502, oct. 2014, doi: 10.1063/1.4897329.
- [48] T. H. Chowdhury *et al.*, « Prospects of Ternary Cd_{1-x}Zn_xS as an Electron Transport Layer and Associated Interface Defects in a Planar Lead Halide Perovskite Solar Cell via Numerical Simulation », *J. Electron. Mater.*, vol. 47, n° 5, p. 3051-3058, mai 2018, doi: 10.1007/s11664-018-6154-4.
- [49] K. Deepthi Jayan et V. Sebastian, « Modelling and comparative performance analysis of tin based mixed halide perovskite solar cells with IGZO and CuO as charge transport layers », *International Journal of Energy Research*, vol. 45, n° 11, p. 16618-16632, 2021, doi: 10.1002/er.6909.
- [50] Q. Deng *et al.*, « The effects of electron and hole transport layer with the electrode work function on perovskite solar cells », *Mod. Phys. Lett. B*, vol. 30, n° 27, p. 1650341, oct. 2016, doi: 10.1142/S0217984916503413.
- [51] S. I. Rahman, S. Faisal, S. Ahmed, et T. I. Dhruvo, « A comparative study on different HTMs in perovskite solar cell with ZnOS electron transport layer », in *2017 IEEE Region 10 Humanitarian Technology Conference (R10-HTC)*, déc. 2017, p. 546-550. doi: 10.1109/R10-HTC.2017.8289019.

CHAPITRE VI : Optimisation de la cellule solaire pérovskite à base de CsPbI3

- [52] Y. Raoui, H. Ez-Zahraouy, N. Tahiri, O. El Bounagui, S. Ahmad, et S. Kazim, « Performance analysis of MAPbI3 based perovskite solar cells employing diverse charge selective contacts: Simulation study », *Solar Energy*, vol. 193, p. 948-955, nov. 2019, doi: 10.1016/j.solener.2019.10.009.
- [53] M. I. Hossain, F. H. Alharbi, et N. Tabet, « Copper oxide as inorganic hole transport material for lead halide perovskite based solar cells », *Solar Energy*, vol. 120, p. 370-380, oct. 2015, doi: 10.1016/j.solener.2015.07.040.
- [54] C. Pinzón *et al.*, « Optimization of Inverted All-Inorganic CsPbI3 and CsPbI2Br Perovskite Solar Cells by SCAPS-1D Simulation », *Solar*, vol. 2, n° 4, p. 559-571, déc. 2022, doi: 10.3390/solar2040033.
- [55] P. Sawicka-Chudy *et al.*, « Simulation of TiO2/CuO solar cells with SCAPS-1D software », *Mater. Res. Express*, vol. 6, n° 8, p. 085918, juin 2019, doi: 10.1088/2053-1591/ab22aa.
- [56] Most. M. Khatun, A. Sunny, et S. R. A. Ahmed, « Numerical investigation on performance improvement of WS2 thin-film solar cell with copper iodide as hole transport layer », *Solar Energy*, vol. 224, p. 956-965, août 2021, doi: 10.1016/j.solener.2021.06.062.
- [57] M. S. Salem, A. Shaker, M. S. Othman, A. H. Al-Bagawia, M. Fedawy, et G. M. Aleid, « Numerical analysis and design of high performance HTL-free antimony sulfide solar cells by SCAPS-1D », *Optical Materials*, vol. 123, p. 111880, janv. 2022, doi: 10.1016/j.optmat.2021.111880.
- [58] M. A. Green, « Accuracy of analytical expressions for solar cell fill factors », *Solar Cells*, vol. 7, n° 3, p. 337-340, déc. 1982, doi: 10.1016/0379-6787(82)90057-6.
- [59] N. Rai, S. Rai, P. K. Singh, P. Lohia, et D. K. Dwivedi, « Analysis of various ETL materials for an efficient perovskite solar cell by numerical simulation », *J Mater Sci: Mater Electron*, vol. 31, n° 19, p. 16269-16280, oct. 2020, doi: 10.1007/s10854-020-04175-z.
- [60] T. Ouslimane, L. Et-taya, L. Elmaimouni, et A. Benami, « Impact of absorber layer thickness, defect density, and operating temperature on the performance of MAPbI3 solar cells based on ZnO electron transporting material », *Heliyon*, vol. 7, n° 3, p. e06379, mars 2021, doi: 10.1016/j.heliyon.2021.e06379.
- [61] A. Raj *et al.*, « A computational approach to investigate the suitable ETL for lead-free CsGeI3 based perovskite solar cell », *Materials Today: Proceedings*, vol. 47, p. 1564-1569, 2021, doi: 10.1016/j.matpr.2021.03.610.

CHAPITRE VI : Optimisation de la cellule solaire pérovskite à base de CsPbI₃

- [62] M. Kumar, A. Raj, A. Kumar, et A. Anshul, « An optimized lead-free formamidinium Sn-based perovskite solar cell design for high power conversion efficiency by SCAPS simulation », *Optical Materials*, vol. 108, p. 110213, oct. 2020, doi: 10.1016/j.optmat.2020.110213.
- [63] D. Jayan K. et V. Sebastian, « Comparative Study on the Performance of Different Lead-Based and Lead-Free Perovskite Solar Cells », *Advanced Theory and Simulations*, vol. 4, n° 5, p. 2100027, 2021, doi: 10.1002/adts.202100027.
- [64] K.-G. Lim, S. Ahn, H. Kim, M.-R. Choi, D. H. Huh, et T.-W. Lee, « Self-Doped Conducting Polymer as a Hole-Extraction Layer in Organic–Inorganic Hybrid Perovskite Solar Cells », *Advanced Materials Interfaces*, vol. 3, n° 9, p. 1500678, 2016, doi: 10.1002/admi.201500678.
- [65] Y. Huang, W.-J. Yin, et Y. He, « Intrinsic Point Defects in Inorganic Cesium Lead Iodide Perovskite CsPbI₃ », *J. Phys. Chem. C*, vol. 122, n° 2, p. 1345-1350, janv. 2018, doi: 10.1021/acs.jpcc.7b10045.
- [66] Z. Usman, J. Tah, H. Abanda, et C. Nche, « A Critical Appraisal of PV-Systems' Performance », *Buildings*, vol. 10, n° 11, Art. n° 11, nov. 2020, doi: 10.3390/buildings10110192.
- [67] T. Nakada et M. Mizutani, « 18% Efficiency Cd-Free Cu(In, Ga)Se₂ Thin-Film Solar Cells Fabricated Using Chemical Bath Deposition (CBD)-ZnS Buffer Layers », *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 41, n° 2B, p. L165, févr. 2002, doi: 10.1143/JJAP.41.L165.
- [68] P. Singh, S. N. Singh, M. Lal, et M. Husain, « Temperature dependence of I–V characteristics and performance parameters of silicon solar cell », *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 92, n° 12, p. 1611-1616, déc. 2008, doi: 10.1016/j.solmat.2008.07.010.
- [69] R. Singh, S. Sandhu, et J.-J. Lee, « Elucidating the effect of shunt losses on the performance of mesoporous perovskite solar cells », *Solar Energy*, vol. 193, p. 956-961, nov. 2019, doi: 10.1016/j.solener.2019.10.018.
- [70] P. Luo *et al.*, « Solvent Engineering for Ambient-Air-Processed, Phase-Stable CsPbI₃ in Perovskite Solar Cells », *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 7, n° 18, p. 3603-3608, sept. 2016, doi: 10.1021/acs.jpcclett.6b01576.
- [71] A. Swarnkar *et al.*, « Quantum dot–induced phase stabilization of α -CsPbI₃ perovskite for high-efficiency photovoltaics », *Science*, vol. 354, n° 6308, p. 92-95, oct. 2016, doi: 10.1126/science.aag2700.

CHAPITRE VI : Optimisation de la cellule solaire pérovskite à base de CsPbI₃

- [72] H. Bian *et al.*, « Graded Bandgap CsPbI₂+Br₁- Perovskite Solar Cells with a Stabilized Efficiency of 14.4% », *Joule*, vol. 2, n° 8, p. 1500-1510, août 2018, doi: 10.1016/j.joule.2018.04.012.
- [73] B. Zhao *et al.*, « Thermodynamically Stable Orthorhombic γ -CsPbI₃ Thin Films for High-Performance Photovoltaics », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 140, n° 37, p. 11716-11725, sept. 2018, doi: 10.1021/jacs.8b06050.
- [74] S. Xiang *et al.*, « Highly Air-Stable Carbon-Based α -CsPbI₃ Perovskite Solar Cells with a Broadened Optical Spectrum », *ACS Energy Lett.*, vol. 3, n° 8, p. 1824-1831, août 2018, doi: 10.1021/acsenergylett.8b00820.
- [75] B. Li *et al.*, « Surface passivation engineering strategy to fully-inorganic cubic CsPbI₃ perovskites for high-performance solar cells », *Nat Commun*, vol. 9, n° 1, Art. n° 1, mars 2018, doi: 10.1038/s41467-018-03169-0.
- [76] W. Ke, I. Spanopoulos, C. C. Stoumpos, et M. G. Kanatzidis, « Myths and reality of HPbI₃ in halide perovskite solar cells », *Nat Commun*, vol. 9, n° 1, Art. n° 1, nov. 2018, doi: 10.1038/s41467-018-07204-y.
- [77] P. Becker *et al.*, « Low Temperature Synthesis of Stable γ -CsPbI₃ Perovskite Layers for Solar Cells Obtained by High Throughput Experimentation », *Advanced Energy Materials*, vol. 9, n° 22, p. 1900555, 2019, doi: 10.1002/aenm.201900555.
- [78] J. Xi, C. Piao, J. Byeon, J. Yoon, Z. Wu, et M. Choi, « Rational Core-Shell Design of Open Air Low Temperature In Situ Processable CsPbI₃ Quasi-Nanocrystals for Stabilized p-i-n Solar Cells », *Advanced Energy Materials*, vol. 9, n° 31, p. 1901787, 2019, doi: 10.1002/aenm.201901787.
- [79] M. K. Hossain, M. H. K. Rubel, G. F. I. Toki, I. Alam, Md. F. Rahman, et H. Bencherif, « Effect of Various Electron and Hole Transport Layers on the Performance of CsPbI₃ -Based Perovskite Solar Cells: A Numerical Investigation in DFT, SCAPS-1D, and wxAMPS Frameworks », *ACS Omega*, vol. 7, n° 47, p. 43210-43230, nov. 2022, doi: 10.1021/acsomega.2c05912.
- [80] M. Khalid Hossain *et al.*, « Numerical simulation and optimization of a CsPbI₃ -based perovskite solar cell to enhance the power conversion efficiency », *New Journal of Chemistry*, vol. 47, n° 10, p. 4801-4817, 2023, doi: 10.1039/D2NJ06206B.

Conclusion générale

L'objectif de nos travaux était d'étudier et d'optimiser des électrodes transparentes et conductrices à base de ZnO et SnOCox élaborés par la technique d'élaboration des couches minces Spray pyrolyse, afin de les intégrer les paramètres opto-électriques dans les cellules solaire pérovskite et optimisée par SCAPS-1D.

Nous avons caractérisé les couches minces de ZnO obtenues:

Le film obtenu présente une structure hexagonale wurtzite avec une transmittance supérieure à 68,5 % dans le spectre visible et une énergie de bande interdite de 3,50 eV. Le film présente notamment une faible résistivité de $4,85 \cdot 10^{-2} \Omega \text{ cm}$, une mobilité des électrons de $5,87 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ et une épaisseur de 440 nm. Cette approche expérimentale a montré la possibilité de développer des structures présentant des compromis considérables en matière de transparence et de conductivité électrique sans recourir au dopage métallique. Ces résultats ouvrent la voie au développement de structures et de dispositifs stables tout en évitant les dommages causés par la présence d'éléments dopants caractérisés par la diffusion au sein des structures. Cette approche favorise également la fabrication de dispositifs rentables en évitant la consommation d'éléments métalliques et en simplifiant les processus de fabrication.

Dans le deuxième travail, nous avons présenté le dépôt de films minces d'oxyde d'étain et de composite cobalt-étain par une méthode rentable de pyrolyse par pulvérisation. L'objectif de l'étude consistait à évaluer la composition optimale de la solution de précurseur basée sur un mélange d'oxyde SnO₂ et CoO et l'effet de la teneur en oxyde sur la performance des propriétés optoélectriques des électrodes obtenues.

D'après une étude optoélectrique, la transmittance-conductivité a été réalisée pour des structures basées sur Sn75Co25Ox présentant une transparence à la lumière de 85,41%, une conductivité de $1,65 \cdot 10^4 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ conduisant à un chiffre de mérite élevé de $1,7 \cdot 10^{-1} \Omega^{-1}$ et une bande interdite optique de 3,6 eV. Les films minces composites déposés présentaient des mélanges d'oxydes dépendant de la cristallinité et de la taille des grains avec du SnO₂ tétragonal et du CoO cubique, la cristallinité la plus élevée étant obtenue pour le Sn75Co25Ox. Une étude morphologique réalisée à l'aide de l'AFM a montré que les électrodes en couches minces déposées ont des structures compactes en vrac avec une surface cristalline nano-cristalline homogène affectée par la quantité de mélanges d'oxydes.

Conclusion générale

Les différents résultats obtenus lors de nos simulations nous ont permis de conclure que :

Nous avons utilisé les paramètres de film de ZnO comme composants du TCO et de l'ETL pour la simulation de la PSC à l'aide du logiciel de simulation numérique SCAPS-1D. Notre étude comprenait une analyse comparative de quatre structures PSC basées sur deux absorbeurs pérovskites sans plomb, à savoir CsSnCl₃ et CsSnI₃, avec et sans ETL. Tout d'abord, nous avons simulé deux structures cellulaires sans ETL, en incorporant divers matériaux HTL alternatifs. En partant de la HTL optimale, nous avons étudié l'impact de la variation des épaisseurs et de la densité d'accepteurs des deux couches d'absorbeurs sur les paramètres photovoltaïques. Nos résultats ont révélé qu'une épaisseur excessive de la couche absorbante entraînait une augmentation de la longueur de diffusion et de la recombinaison des porteurs. En outre, il a été observé que les concentrations de dopage augmentent la force du champ électrique interne, un facteur crucial pour le transport des porteurs. Nous avons obtenu un rendement impressionnant de 27,87 % avec la structure optimale ZnO_(440 nm)/CsSnCl_{3(600 nm)}/Cu₂O/C et l'avons encore amélioré à 29,79 % avec la structure entièrement inorganique et non toxique. ZnO_(440 nm)/CsSnI_{3(500 nm)}/Cu₂O/C, avec une concentration de dopage de $6 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Nous avons ensuite simulé cette structure en tant que cellule inférieure dans une cellule solaire à double pérovskite ZnO_(440 nm)/CsSnI_{3(400 nm)}/CsSnCl_{3(600 nm)}/Cu₂O/C, obtenant un rendement exceptionnel de 30,56 %. Parmi les autres paramètres notables, citons un FF de 89,41 %, un Jsc de 29,72 mA/cm² et un Voc de 1,1499 V. Cette étude de simulation constitue une référence précieuse pour le développement de PSC avancées à base de ZnO, et fournit des informations qui peuvent aider les chercheurs à produire à l'échelle expérimentale des PSC sans plomb à haut rendement à base de CsSnCl₃ et de CsSnI₃.

Les performances de divers matériaux inorganiques potentiels pour l'ETL ont été comparées à celles de SnCoOx. Les résultats indiquent que SnCoOx surpasse les autres candidats, ce qui en fait le choix optimal pour l'ETL dans la PSC inversée CsPbI₃. Cu₂O est apparu comme le choix le plus efficace pour la HTL parmi les autres candidats. Des simulations ont été effectuées pour évaluer l'impact des différents paramètres sur les performances du dispositif. Pour la configuration FTO/SnCoOx/CsPbI₃/Cu₂O/Au, des valeurs optimales pour l'épaisseur de 900 nm, la densité de défauts de $1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ et la concentration de dopants de $1,5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ont été identifiées comme cruciales pour une performance optimale. En outre, l'effet

Conclusion générale

de la fonction de travail du contact arrière a été étudié, révélant que les métaux ayant une fonction de travail supérieure à 5,0 eV sont les électrodes arrière les plus appropriées pour les PSC à base de CsPbI₃. Après une optimisation complète, une efficacité de conversion maximale de 21,34 % a été obtenue pour les PSC à base de CsPbI₃. Les performances du dispositif se sont avérées sensibles à la température, avec une température de fonctionnement optimale de 300 K. En outre, des performances réduites ont été observées lorsque la résistance en série dépassait 1 Ω cm, tandis qu'une résistance de shunt élevée de 9000 Ω cm était nécessaire pour obtenir de bonnes performances. Ces résultats de simulation permettent de mieux comprendre le mécanisme et offrent des moyens d'améliorer les performances des cellules solaires pérovskites inorganiques à base de CsPbI₃.

Résumé

Les couches minces d'oxyde transparent conducteur comme l'oxyde de Zinc (ZnO) et dioxyde d'étain (SnO₂) ont attiré un grand intérêt industriel en raison de leurs propriétés remarquables, telles que leur transmittance élevée du Vis et une bonne conductivité électrique et une large bande interdite, ce qui en fait un candidat approprié pour diverses applications dans les électrodes transparentes / couches de fenêtre dans les cellules solaires pérovskite. Cependant, cette application nécessite un ensemble spécifique de propriétés de sortie qui sont influencées par les propriétés du matériau structural, morphologique et optoélectronique.

Dans notre travail nous avons élaboré et optimisé des couches minces de divers oxyde métallique tel que le ZnO pure avec deux concentrations différentes, SnO₂ pure et leur mélange avec le cobalt (Co) par Spray pyrolyse. Nous avons également déterminé à partir des paramètres de dépôt les différents outils d'optimisation des propriétés physique à savoir la conductivité, la morphologie et la transmittance de ces couches.

Après avoir obtenu des résultats concernant l'épaisseur, l'énergie de la bande interdite et la mobilité des films minces de ZnO et SnO₂, nous les avons utilisés dans les cellules solaires pérovskites en tant que couche de transport d'électrons (ETL) et comme oxyde conducteur transparent (TCO). Ensuite, nous avons examiné en détail les cellules solaires pérovskites à base de CsSnCl₃, CsSnI₃ et CsPbI₃. En utilisant le programme SCAPS-1D, nous avons réalisé une analyse approfondie des performances des PSC. Ces optimisations, comprenant à la fois des matériaux inorganiques et organiques, ont été testées en tant que couche de transport de trous (HTL).

المخلص

لقد اجتذبت الأغشية الرقيقة من أكسيد الزنك الشفاف الموصل مثل أكسيد الزنك (ZnO) وثاني أكسيد القصدير (SnO₂) اهتمامًا صناعيًا كبيرًا بسبب خصائصها الرائعة، مثل نفاذية Vis العالية والتوصيل الكهربائي الجيد وفجوة نطاق واسعة، مما يجعلها مرشحًا مناسبًا لتطبيقات مختلفة في الأقطاب الكهربائية/طبقات النوافذ الشفافة في خلايا البيروفسكايت الشمسية. ومع ذلك، يتطلب هذا التطبيق مجموعة محددة من خصائص المخرجات التي تتأثر بخصائص المواد الهيكلية والمورفولوجية والإلكترونية الضوئية.

في عملنا قمنا بتطوير وتحسين طبقات رقيقة من أكاسيد المعادن المختلفة مثل ZnO النقي بتركيزين مختلفين، SnO₂ النقي وخليطها مع الكوبالت (Co) عن طريق الانحلال الحراري بالرش. لقد حددنا أيضًا من خلال معلمات الترسيب الأدوات المختلفة لتحسين الخواص الفيزيائية، وهي التوصيل والتشكل والنفاذية لهذه الطبقات.

بعد الحصول على نتائج فيما يتعلق بسمك وطاقة فجوة النطاق وتنقل الأغشية الرقيقة ZnO وSnO₂، استخدمناها في خلايا البيروفسكايت الشمسية كطبقة نقل إلكترون (ETL) وأكاسيد موصل شفاف (TCO). بعد ذلك، قمنا بفحص الخلايا الشمسية البيروفسكايت المعتمدة على CsSnCl₃ وCsSnI₃ وCsPbI₃ بالتفصيل. باستخدام برنامج SCAPS-1D، أجرينا تحليلًا متعمقًا لأداء الشركات الأمنية الخاصة. تم اختبار هذه التحسينات، بما في ذلك المواد العضوية وغير العضوية، كطبقة نقل ثقب (HTL).

Abstract

Transparent conductive oxide thin films such as zinc oxide (ZnO) and tin dioxide (SnO₂) have attracted great industrial interest due to their remarkable properties, such as their high Vis transmittance and good electrical conductivity and wide bandgap, making them a suitable candidate for various applications in transparent electrodes/window layers in perovskite solar cells. However, this application requires a specific set of output properties that are influenced by structural, morphological and optoelectronic material properties.

In our work we have developed and optimized thin films of various metal oxides such as pure ZnO with two different concentrations, pure SnO₂ and their mixture with cobalt (Co) by Spray pyrolysis. Based on the deposition parameters, we also determined the various tools for optimizing the physical properties of these layers, namely conductivity, morphology and transmittance.

After obtaining results concerning the thickness, bandgap energy and mobility of ZnO and SnO₂ thin films, we used them in perovskite solar cells as an electron transport layer (ETL) and as a transparent conducting oxide (TCO). Next, we looked in detail at perovskite solar cells based on CsSnCl₃, CsSnI₃ and CsPbI₃. Using the SCAPS-1D program, we carried out an in-depth analysis of PSC performance. These optimizations, comprising both inorganic and organic materials, were tested as a hole transport layer (HTL).