

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur
et de la Recherche Scientifique
Université Mohamed Chérif Messadia
-SOUK AHRAS -



وزارة التعليم العالي
والبحوث العلمي
جامعة محمد الشريف مساعديه
- سوق أهراس -

Faculté: Des sciences et de technologie
Département : Des sciences de la matière
Mémoire présenté en vue de l'obtention du diplôme de Magister
Spécialité : Chimie analytique et physique
Option: Eau - Environnement

Thème de recherche

Caractérisation des matériaux organiques pour la réalisation des cellules solaires

Présenté par
Mr. Bouras Abdellatif

Devant le jury

Rapporteur :

Berredjem Yamina MCA Université Mohammed Chérif Messaadia, Souk-Ahras

Président :

Gheid Abdel hak Professeur Université Mohamed Chérif Messaadia, Souk-Ahras

Examineurs :

Guerfi Kamel Professeur Université Badji-Mokhtar, Annaba

Drici Abdel Aziz Professeur Université Badji-Mokhtar, Annaba

Boulmogh Ahmed Professeur Université Badji-Mokhtar, Annaba

Caractérisation des matériaux organiques pour la réalisation des cellules solaires.

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur possédant de nombreuses potentialités d'applications.

De nombreuses applications en électronique et/ou en optoélectronique nécessitent l'utilisation de matériaux possédant la caractéristique d'être à la fois conducteur électrique et transparent dans le domaine du visible (écrans plats, afficheurs à cristaux liquides, cellules solaires...). Ce type d'applications implique, dans la majorité des cas, la mise en œuvre de ces matériaux sous forme de couche mince. Une possibilité est d'utiliser des matériaux dotés d'une large bande interdite (> 3 eV) et d'une conduction électronique élevée comme la famille des oxydes semi-conducteurs à large bande interdite (TCO : Transparent Conductive Oxide) tels que l'oxyde de zinc et l'oxyde de zinc dopé avec l'antimoine (ZnO: Sb). Ce travail a pour objectif d'élaborer des couches minces d'oxyde de zinc employées pour des applications en tant que TCO. Dans un premier temps nous nous proposons de déterminer les conditions optimales pour obtenir un oxyde de zinc de bonne qualité à l'aide de la technique de spray. Dans la deuxième partie du travail nous avons utilisé ces oxydes transparents de ZnO que nous avons élaboré dans les fabrications des cellules photovoltaïques organiques. Enfin, nous caractériserons ceux-ci à l'aide de diverses techniques (DRX, XPS, Transmission UV-Visible, Résistivité) afin de valider nos hypothèses de travail.

Mots clés : Oxyde de Zinc (ZnO), Oxyde de zinc dopé (ZnO :Sb), Cellules photovoltaïques organiques, Matériaux organiques.

Abstract

Characterization of organic materials for the production of solar cells.

Zinc oxide is a semiconductor with many potential applications. Many applications in electronic and / or optoelectronic require the use of materials having the characteristic of being both electrically conductive and transparent in the visible (flat screens, liquid crystal displays, solar cells ...). This type of application requires, in most cases, the implementation of these materials in thin film form. One possibility is to use materials with a wide band gap ($> 3 \text{ eV}$) and high as the family of semiconductor oxides wide band gap (TCO Transparent Conductive Oxide) electronic conduction as the zinc oxide and zinc oxide doped with antimony (ZnO: Sb). This work aims to develop thin layers of zinc oxide used for applications as TCO. As a first step we propose to determine the optimal conditions for a zinc oxide quality using the technique of spray. In the second part of the work we used these transparent oxides ZnO we have developed in the manufacturing of organic solar cells. Finally, we characterize them using various techniques (XRD, XPS, UV-Visible transmission, resistivity) to validate our assumptions.

Keywords: Zinc oxide (ZnO), doped zinc oxide (ZnO: Sb), organic solar cells, organic materials.

خصائص المواد العضوية من اجل انجاز خلايا شمسية

أكسيد الزنك ZnO من أشباه الموصلات مع العديد من التطبيقات المحتملة.

العديد من التطبيقات في الإلكترونية و/أو البصرية الإلكترونية تتطلب استخدام المواد التي لها الصفة المزدوجة لكونها موصلة كهربائياً وشفافة في المجال المرئي (الشاشات المسطحة وشاشات الكريستال السائل والخلايا الشمسية...). ويتطلب هذا النوع من التطبيق، في معظم الحالات، انجاز هذه المواد في شكل طبقات رقيقة.

أحد الامكانيات استخدام المواد مع فجوة واسعة النطاق ($< 3 \text{ eV}$) وعالية كعائلة أكاسيد أشباه الموصلات (OTC: أكاسيد موصلة شفافة) مثل أكسيد الزنك وأكسيد الزنك مطعم مع الأنثيمون (ZnO:Sb).

ويهدف هذا العمل وضع طبقات رقيقة من أكسيد الزنك تستخدم للتطبيقات كأكاسيد موصلة شفافة. ونقترح كخطوة أولى لتحديد الظروف المثلى لجودة أكسيد الزنك استخدام تقنية الرش. في الجزء الثاني من العمل قمنا باستخدام هذه الأكاسيد الشفافة الموصلة التي أنجزت لتصنيع الخلايا الشمسية العضوية. وأخيراً، تم اختبار مميزاتا باستخدام تقنيات مختلفة (DRX، XPS، انتقال الأشعة فوق البنفسجية-المرئية، والمقاومة النوعية) للتحقق من صحة توقعاتنا.

الكلمات المفتاحية: أكسيد الزنك (ZnO)، أكسيد الزنك مطعم مع الأنثيمون (ZnO:Sb)، الخلايا الشمسية العضوية، والمواد العضوية.

Remerciements

Je remercie **ALLAH** le tout puissant de m'avoir donné le courage, la volonté, la santé et la patience de mener à terme ce présent travail.

J'exprime toute ma profonde gratitude, ma profonde reconnaissance et mes sincères remerciements à Mme **Berredjem Yamina**, Maître de conférences à l'université de Souk-Ahras , pour m'avoir encadré tout le long de mon travail, qui par ses enseignements et ses conseils a été un guide précieux dans l'élaboration de ce mémoire.

Que Mr **Gheid Abdelhak**, Professeur à l'université de Souk-Ahras, trouve ici l'expression apporté à ce travail. Je le remercie vivement d'avoir accepté de présider le jury de ce mémoire.

Je tiens aussi à remercier chaleureusement Mr **Guerfi Kamel** Professeur à l'Université de Badji-Mokhtar, Annaba , Mr **Drici Abdelaziz**, Professeur à l'Université de Badji-Mokhtar, Annaba et Mr **Boulmogh Ahmed** Professeur à l'Université de Badji-Mokhtar, Annaba, pour l'honneur qui m'ont fait d'avoir accepté d'examiner ce modeste mémoire.

Je présente mes chaleureux remerciements à Mr **Drici Abdelaziz** qui m'a beaucoup aidé dans la réalisation de ce travail dans la laboratoire de physique université Annaba, et Mr **Christian** le responsable du laboratoire de Nantes en France.

En fin, je remercie tous qui m'encouragent.

DEDICACE

Je dédie ce travail :

à la mémoire de mes parents,

à mon épouse,

à mes fils et mes filles,

à mes frères et sœurs,

à mes professeurs,

à mes amis.

Abdellatif

LISTE DES TABLEAUX

Tableau	Titre	Page
1	Rayons atomique et ionique des atomes de Zn et ZnO.	12
2	représentant l'intégration du nombre de photons pour une cellule absorbant de 250 nm aux différentes longueurs d'onde mentionnées.	36
3	Propriétés physiques de Chlorure de zinc.	51
4	Propriétés des couches minces.	52
5	Paramètres de déposition des couches minces de ZnO.	53
6	Microanalyse par sonde électronique de ZnO.	58
7	Résultats des cellules a base de ITO e ZnO.	72
8	Conversions entre les différentes unités de pression..	78
9	Différents niveaux de vide.	78

LISTE DES FIGURES

Figure	Titre	Page
1	Evolution du nombre de publications traitant de ZnO, In ₂ O ₃ et SnO ₂ depuis 1970 à 2008.	4
2	Evolution du rendement de différentes cellules solaires au cours des dernières années.	6
3	Diagramme simplifié de la structure de bandes du ZnO.	10
4	Rayons atomiques et ioniques des atomes de zinc et d'oxygène dans ZnO.	11
5	Techniques de dépôt des couches minces.	15
6	Schéma de la technique de pulvérisation spray	17
7	Représentation schématique d'appareillages de dépôt par dip- et spin-coating.	192
8	Schéma de principe d'un système d'évaporation par un faisceau d'électrons.	21
9	Schéma de la méthode de dépôt par EJT.	22
10	Schéma de la méthode la pulvérisation cathodique .	23
11	Schéma conventionnel d'un système d'ablation laser.	24
12	Exemple de capteur à CO basé sur une couche mince de SnO ₂ .	25
13	Exemple d'une fenêtre électro-chromique avec les différentes couches la composant.	27
14	Schéma de conversion de l'énergie solaire en énergie électrique.	32
15	Répartition des matériaux pour la conversion photovoltaïque sur le marché mondial.	33
16	Schéma descriptif de l'incidence solaire sur la terre	35
17	(a) Représentation du spectre solaire, hors atmosphère AM 0, au niveau de la mer avec le soleil au zénith AM1, avec le soleil à 37° par rapport à l'équateur AM 1.5.	36
18	Principe de l'effet photovoltaïque dans les cellules organiques.	37
19	Processus physiques de la conversion photovoltaïque.	38
20	Schéma d création et dissociation de l'exciton.	39
21	Caractéristique courant-tension et paramètres physiques d'une cellule photovoltaïque.	40
22	Structure d'une cellule de type Schottky (a), d'une cellule à hétérojonction PN (b) et d'une cellule à hétérojonction en volume (c).	43
23	Structure d'une cellule à hétérojonction en volume.	44
24	Brouillard de gouttes « spray ».	48
25	Fragmentation d'un liquide.	48
26	Le dispositif complet de déposition de couche mince par la technique de Spray pyrolysis.	49
27	Balance électrique.	52

LISTE DES FIGURES

28	Spectre de diffraction des RX d'une couche de ZnO déposée sur un substrat de verre : $C_{ZnCl_2} = 0.3M$.	54
29	Spectre de diffraction des RX d'une couche de ZnO déposée sur un substrat.	55
30	Photo MEB de la surface des couches de ZnO déposées sur verre nu à concentration en $ZnCl_2$ de 0.3M avec un agrandissement de 75 000.	56
31	Photo MEB de la surface des couches de ZnO déposées sur verre nu à concentration en $ZnCl_2$ de 0.3M avec un agrandissement de 30 000 .	57
32	Photo MEB de la surface des couches de ZnO déposées sur verre nu à concentration en $ZnCl_2$ de 0.3M avec un agrandissement de 10 000.	57
33	Photo MEB de la surface des couches de ZnO déposées sur verre nu à concentration en $ZnCl_2$ de 0.3M avec un agrandissement de 1 000.	58
34	Structure chimique de la molécule de CuPc.	59
35	Structure de bande du CuPc.	60
36	Présentation des couches minces de CuPc par AFM.	60
37	Densité optique de CuPc.	61
38	Molécule de C_{60} .	62
39	Structure de bande du C_{60} .	62
40	Image AFM d'une couche mince de C_{60} .	63
41	Courbe de la densité optique d'une couche mince de C_{60} .	63
42	Structure « classique » d'une cellule photovoltaïque organique.	66
43	Dispositif d'évaporation thermique.	68
44	Filament en tungstène pour le dépôt d'aluminium.	69
45	Creusets utilisés pour les dépôts des couches minces.	70
46	Schéma de mesure des caractéristiques courant-tension.	71
47	Caractéristiques $J = f(V)$ de structures déposées sur substrats d'ITO et de ZnO.	72
48	Pompe à palettes.	80
49	Pompe à diffusion d'huile.	81
50	Jauge de Pirani.	82
51	Jauge de Penning.	83
52	Simulateur solaire.	84
53	Schéma d'un spectromètre d'absorption à deux faisceaux.	85
54	Schéma de la bande interdite de DAAQ.	87
55	Schéma de la bande interdite de ZnPc.	87
56	Microscopie Electronique à Balayage (MEB).	89
57	Schéma de principe de la diffraction des rayons X.	90

Abréviation

TCO: Transparent Conductive Oxide.

LED: Light Emitting Diode .

OLED: Organic Light Emitting Diode.

OTC : Oxyde Transparent conducteur.

BC : Bande de Conduction.

ITO : Oxyde d'indium dopé étain.

BV : Bande de Valence.

Eg : Energie de gap.

CLOA : méthode de combinaison Linéaire des Orbitales Atomiques.

PLD: Pulsed Laser Deposition.

CVD: Chemical Vapor Deposition.

PVD : Physical Vapor Deposition.

PECVD : Plasma Enhanced CVD.

LPVCD : LPCVD Low Pressure CVD.

HPCVD : Highest Pression CVD.

APCVD : Atmospheric pressure CVD.

MOCVD : Métalic Organo CVD.

LPCVD : Lowest Pression CVD.

PJCVD : Plasma Jet CVD.

UV :Ultra -violet.

EJT : Epitaxie par Jet moléculaire.

HOMO : Highest Occupied Molecular Orbital.

LUMO: Lowest Occupied Molecular Orbital.

Abréviation

I_{cc} : Courant de court-circuit.

V_{co} : Tension à circuit ouvert.

F_f : facteur de forme.

P_{max} : puissance maximale.

J_{SC} : la densité de courant de court circuit.

η : Rendement.

λ : Longueur d'onde.

PPV : Poly p-phenylène vinylène.

PEDOT : Poly(éthylène dioxythiophène)-Poly(styrène sulfonate).

XRD : Diffractomètre de rayon X.

MEB : Microscopie électronique à balayage.

EDX : Microanalyse par sonde électronique.

AFM : Microscope à forc atomique .

CuPc : Phthalocyanine de cuivre.

C₆₀ : Fullerène.

Alq₃: Aluminium tris(8 -hydroxyquinoline).

Résumé.....	i
Abstract.....	ii
ملخص	iii
Remerciement.....	iv
Dédicace.....	v
Liste des tableaux.....	vi
Liste des figures	vii
Abréviation.....	ix
Sommaire.....	xi
Introduction générale.....	1

CHAPITRE I: Généralités sur les oxydes transparents conducteurs (OTC).

Introduction.....	4
I.1. les oxydes transparents conducteurs (OTC).....	5
I.1.1. Enjeu économique.....	5
I.1.2. Propriétés générales des oxydes transparents conducteurs (OTC).....	7
I.1.2.1. Propriétés chimiques des OTC.....	8
I.2. L'Oxyde de zinc : propriétés et applications.....	11
I.2.1. Propriétés structurales.....	11
I.2.2. Propriétés électriques.....	12
I.2.3. Propriétés optiques et luminescence.....	13
I.2.4. Propriétés chimiques et catalytiques.....	14
I.3. Techniques de dépôt des couches minces	15
I.3.1. Méthodes chimiques.....	15
I.3.1.1. Dépôt Chimique en phase vapeur (CVD).....	15
I.3.1.2. Spray pyrolyse.....	16
I.3.1.3. Voie sol-gel.....	17
I.3.2. Méthodes physiques.....	20
I.3.2.1. Dépôts physiques en phase vapeur.....	20
I.3.2.1.1. L'évaporation.....	20
I.3.2.2. Epitaxie par jet moléculaire (EJT).....	21
I.2.2.3. La pulvérisation cathodique.....	22

I.3.2.4. L'ablation laser pulsé(PLD).....	24
I.4. Applications des (OTC).....	24
I.4.1. Capteurs à gaz.....	25
I.4.2. Revêtements – couches protectrices ou intelligentes.....	26
I.4.3. Systèmes optoélectroniques.....	27
I.4.4. Cellules solaires.....	28
I.5. Les principaux avantages de ZnO	29
CHAPITRE II : Généralités sur les cellules photovoltaïques organique.	
I. Introduction.....	31
II- Historique et motivation.....	31
II-3. Cellules photovoltaïques organiques.....	34
II.3. 1. Effet voltaïque et rayonnement solaire.....	34
II.3.1.1. L'effet photovoltaïque.....	34
II.3.2. Spectre Solaire.....	34
II.3. 3. Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque organique.....	36
II.3. 3. 1. L'effet photovoltaïque.....	36
II.3. 3. 2. Processus physiques de la conversion photovoltaïque dans les cellules solaires organiques.....	37
II.3. 3. 2. a- l'absorption de photon et la génération d'exciton	37
II.3. 3. 2. b- la diffusion de l'exciton.....	37
II.3. 3. 2. c- la dissociation de l'exciton.....	38
II.3. 3. 2. d- le transport de charges et leur collecte.....	38
II.3. 4. Caractéristique courant-tension et paramètres des cellules solaires organiques.....	40
II.3. 4.1. Caractéristique courant-tension I(V)	40
II.3. 4.1. Paramètres des cellules photovoltaïque.....	41
II.3. 4.1. a. Courant de court-circuit, I_{CC}	40
II.3. 4.1. b. Tension à circuit ouvert, V_{OC}	41
II.3. 4.1. c. Facteur de forme, ff.....	41
II.3. 4.1. d. Le rendement, η	41
II.3. 5. Les différentes structures de cellules à base de matériaux organiques	42
II.3.5.1. Structure monocouche (jonction Schottky)	42

II.3.5.2. Structure bicouche (hétérojonction PN).....	43
II.5.3 Structure réseaux interpénétrés.....	44
II.3.6 Avantages et inconvénients.....	45

CHAPITRE III : Techniques d'élaboration et de caractérisation des couches mince.

III. Introduction.....	47
III.1. Elaboration des couches minces de ZnO par la méthode spray.....	47
III.1.2. La technique de spray pyrolysis.....	47
III.1. 3. L'atomisation et sa terminologie.....	47
III.1. 4. Dépôt des couches minces.....	48
III.1. 4. a. Principe de la méthode	48
III.1. 4.b. Le choix du procédé de dépôt	48
III.1. 4. c. Le système de dépôt par spray.....	48
III.1. 4.d. Montage utilisé.....	49
III.1. 4.e. Description du rôle des éléments du montage.....	49
III.1.5. Présentation du substrat.....	50
III.1.5. 1. Nettoyage des substrats de verre.....	50
III.1.5. 2. Préparation des solutions.....	51
III.1.6. Paramètres de déposition des couches minces de ZnO.....	53
III.1.7. Technique de dépôt	53
III.1.8. Caractérisation des couches minces.....	54
III. 1.8.1. Structure et morphologie.....	54
III1.8.1.1. Diffraction des rayons X (RX).....	54
III. 1.8.1.2. Etude optique et électrique.....	55
III. 1.8.1.3. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	55
III. 1.8.1.4. Microanalyse par sonde électronique (EDX).....	58.
III. 1.9. Caractérisation des matériaux organiques utilisés dans l'élaboration des cellules photovoltaïques.....	59
III. 1.9.1. La Phthalocyanine de cuivre (CuPc).....	59
III. 1.9.1.1. Etude des couches minces de (CuPc).....	60
III. 1.9.1.1.a. Diffraction des rayons X et observation à l'AFM	60
III. 1.9.1.2.b. Densité optique UV-visible	61

III. 1.9.2. Le Fullerène (C ₆₀)	61
III. 1.9.2.1. Etude de couches minces de (C ₆₀)	62
III. 1.9.2. a. Diffraction des rayons X et observation à l'AFM.....	62
III. 1.9.2. b. Densité optique UV-visible.....	63
III. 1.10. Le Sélénium (Se).....	64

CHAPITRE IV : Application du ZnO aux cellules photovoltaïques organiques.

IV. 1. Introduction.....	66
IV.2. Elaboration des cellules photovoltaïques à base de ZnO.....	66
IV.2.1. Protocole de fabrication.....	66
IV.2. 2. Evaporation thermique.....	67
IV.2.2.1. Dépôt des électrodes d'Aluminium.....	69
IV.2. 3. Creusets utilisés pour les dépôts des couches minces.....	70
IV.2. 4. Mesure des caractéristiques courant-tension.....	70
IV.2. 4.1. Caractéristiques $J = f(V)$ de structures déposées sur substrats d'ITO et de ZnO.....	72
Conclusion générale.....	75
Annexe.....	78
Références bibliographiques.....	95

Introduction générale

Les oxydes transparents et conducteurs (OTC) sont des matériaux remarquables dans de nombreux domaines. L'existence de leur double propriété, conductivité électrique et transparence dans le visible, fait d'eux des candidats idéaux pour des applications en optoélectronique, en photovoltaïque ou encore en fenêtres électro-chromiques. Ces matériaux, ont été déposés en couches minces à l'aide d'une technique de Spray CVD, méthode simple et économique. L'originalité de notre travail est l'élaboration des couches minces d'oxyde de zinc par la technique de spray et l'utiliser comme oxyde transparent conducteur qui joue le rôle d'une anode dans la fabrication des cellules photovoltaïques organiques [1].

Il y a une quarantaine d'années, l'industrie des semi-conducteurs s'est développée autour de matériaux tels que le Si et le GaAs. Cependant, depuis quelques années, cette même industrie s'intéresse à d'autres matériaux: "les polymères" [2, 3, 4,5]. En effet, à côté des isolants et des photo- résines, il existe une catégorie de matériaux organiques moins connue: les polymères conducteurs et les matériaux organiques conducteurs. De nombreuses perspectives d'applications font de l'électronique organique un champ de recherche majeur. Bien que l'engouement du secteur microélectronique envers ces nouveaux matériaux soit principalement économique, on peut les considérer comme des alternatives aux matériaux classiques pour d'autres raisons. L'avantage majeur est la facilité de fabrication. En effet à côté de la technique classique d'évaporation sous vide, il existe aujourd'hui des polymères solubles, ce qui rend la déposition par tournette possible. Des caractéristiques telles que leurs tenues mécaniques, leur structure flexible les rend également intéressants à d'autres points de vues [6].

Au cours des deux dernières décades, des efforts de recherche importants ont été développés dans le monde pour réaliser des cellules solaires, essentiellement à base de silicium, produisant le kilowattheure à un prix concurrentiel par rapport aux autres sources d'énergie (pétrolière, nucléaire...). Aujourd'hui le prix élevé des matériaux utilisés et des technologies mises en oeuvre limite la commercialisation de ces convertisseurs à quelques domaines

Introduction générale

particuliers. L'utilisation des matériaux organiques apparaît comme une solution alternative pour produire des cellules solaires à faible coût et les rendre compétitives sur le marché de l'électricité. Ces cellules ne sont pas, jusqu'à présent, commercialement compétitives à cause de leur faible rendement de conversion en puissance. Cependant l'immense choix dans la composition chimique et la structure des couches d'une part, l'avancement des techniques de croissance d'autre part assurent une continuité du développement de ces dispositifs.

Ce manuscrit comporte **quatre chapitres distincts** :

Tout d'abord, le chapitre I nous présente un état de l'art des OTC et de la technique de spray CVD. Dans un premier temps, une explication détaillée des propriétés de ces oxydes est donnée avec une attention particulière portée sur les caractéristiques optiques et électriques.

Puis dans un deuxième temps, la réaction de spray CVD est développée afin d'exposer les différentes étapes de ce processus.

Le chapitre II, décrit un rappel générale sur les matériaux organiques semi conducteurs utilisés dans la réalisation des cellules photovoltaïques organiques ainsi que leurs propriétés. Ensuite, un descriptif des différentes techniques de dépôts utilisées pour caractériser les propriétés des couches minces de OTC est développé dans le chapitre III. Toutes les caractérisations optiques, électriques, de structure ou de surface se trouvant dans cette étude ont été réalisées avec les appareils et les techniques décrites dans ce chapitre.

Puis, les résultats concernant les dépôts d'oxyde de zinc sont présentés au chapitre IV. Il comporte quatre parties majeures qui sont : l'étude de l'élaboration de l'oxyde de zinc non dopé, le dopage avec le Sb des couches, la caractérisation des couches minces ZnO par différentes méthodes d'analyse, et enfin, une application en tant qu'électrodes transparentes conducteur dans les cellules solaires organiques.

Nous avons élaboré des cellules photovoltaïques par d'oxyde de zinc que nous avons réalisé au laboratoire. Les résultats de cette étude sont présentés tout le long du chapitre IV. Différentes études ont permis d'optimiser les paramètres de dépôts et également de comprendre l'influence des épaisseurs sur les propriétés des couches minces déposées.

Nous terminons cette étude par une conclusion générale.

CHAPITRE I

I. Introduction

Les oxydes transparents et conducteurs (Transparent Conductive Oxides : TCO) sont des matériaux prometteurs. Depuis la découverte au début du siècle de la double propriété de conductivité électrique et transparence dans le domaine du visible [7,8], la recherche s'est vraiment intensifiée à partir des années 80. L'avènement de nouvelles technologies avec la démocratisation des écrans plats ou des panneaux solaires a contribué à cette émergence. Un des facteurs illustrant l'activité liée à une recherche spécifique est le nombre de publications éditées par année portant sur ces matériaux. La figure 1 montre l'évolution des publications concernant l'oxyde de zinc, d'indium et d'étain depuis les années 70 jusqu'en 2008.

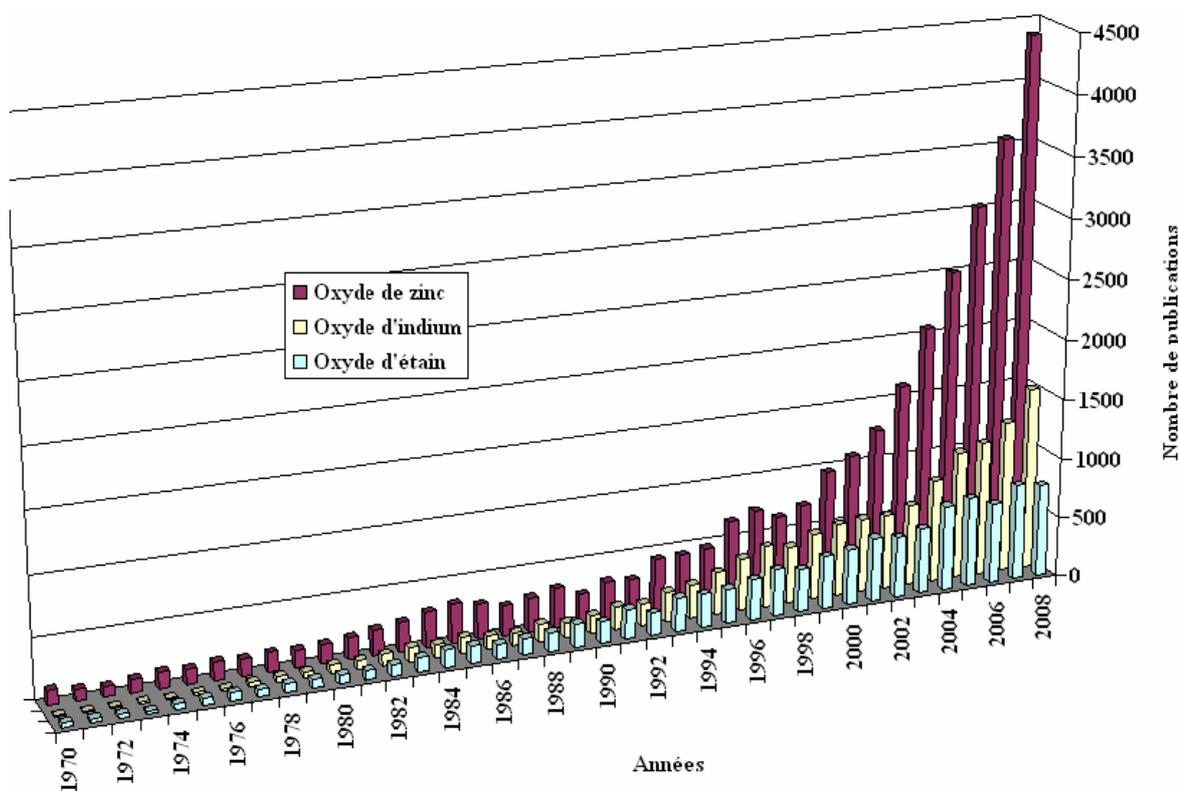


Figure 1 : Evolution du nombre de publications traitant de ZnO, In₂O₃ et SnO₂ depuis 1970 à 2008 [9].

Ces trois oxydes métalliques sont les plus étudiés car ils ont démontré les meilleures propriétés. Nous remarquons que l'oxyde de zinc est le plus étudié récemment. L'explication peut venir du fait que l'oxyde de zinc est aussi utilisé dans de nombreuses applications optoélectroniques telles que les diodes électroluminescentes (LED) émettant dans les UV. Les deux autres oxydes sont principalement étudiés comme électrodes transparentes. Néanmoins,

de nombreux autres oxydes métalliques existent avec des propriétés plus ou moins similaires. De nombreux exemples seront donnés dans cet état de l'art.

L'objectif de ce chapitre est d'exposer les qualités de ces matériaux au travers de leurs propriétés, leurs applications et de leurs techniques de dépôts. Un intérêt particulier a été porté dans cette thèse à la technique de Spray. Cette technique de dépôt a fait ses preuves depuis de nombreuses années [9– 10].

I.1. les oxydes transparents conducteurs (OTC)

I.1.1. Enjeu économique

Du point de vue industriel, l'oxyde d'indium dopé étain (ITO) est le matériau le plus utilisé. L'ITO avec ses défauts et ses insuffisances, continuera de dominer l'industrie des oxydes transparents et conducteurs dans un futur proche [13], une firme d'analyses d'industrielles. Les revenus de la part de ces industries devraient passer de 3.2 milliards de dollars en 2009 à plus de 8.3 milliards de dollars en 2014. Le revenu des entreprises du photovoltaïques est également englobé dans ces chiffres. L'utilisation de l'ITO peut être hésitante au vu de l'instabilité de son prix d'achat. En conséquence, un regain d'effort est entrepris pour obtenir un conducteur transparent compétitif pouvant égaler ou surpasser les performances de l'ITO. Cependant les analystes de NanoMarkets ne prévoient pas l'arrivée d'un challenger dominant de l'ITO sur le marché avant 2015.

En effet, l'indium est un élément rare sur terre. Il se trouve en faible quantité dans les mines de zinc et de plomb. Il est moins répandu sur la croûte terrestre que le zinc ou l'étain. Les proportions naturelles de ces éléments dans l'écorce terrestre sont [17]:

- Indium : 250 µg/kg
- Etain : 2 300 µg/kg.
- Zinc : 70 000 µg/kg.

De part sa rareté, son prix d'achat n'était pas très élevé car la demande du marché était très faible. Le prix de l'indium était de 70\$/kg en 2001. Désormais, la grande demande de l'industrie des écrans plats a fait envoler son prix en quatre ans jusqu'à 1000\$/kg en 2005.

Cette flambée a créé un regain d'intérêt pour trouver des remplaçants à l'ITO. Mais depuis cette hausse, son prix ne fait que diminuer au point d'atteindre une baisse récente de plus de 70 % par rapport à son ancien maximum de 1000\$. En effet, en novembre 2008, le kilogramme d'indium s'achetait à 540 \$ et atteint aujourd'hui en août 2009, le prix de 362 \$/kg. Les fabricants de système à écran plat ne montrent aucun signe de changement dans l'utilisation de l'ITO. Sachant que ce secteur d'activité est le plus grand consommateur

Grâce à des technologies telles que la triple jonction absorbant tout le spectre solaire, des rendements de plus de 35 % peuvent être atteints. Des chercheurs à l'institut Fraunhofer des systèmes à énergie solaire ont obtenu l'un des plus hauts records : un rendement de 41.1 %. Leur système associe un concentrateur solaire d'un facteur de 454 qui concentre la lumière sur une cellule multi-jonction de 5 mm² de surface. Les couches actives sont composées de la superposition de GaInP/GaInAs sur substrat de germanium. Depuis quelques décennies, l'industrie solaire est très active. Par exemple en 2006, l'industrie photovoltaïque en Allemagne a réalisé un chiffre d'affaires de l'ordre de 4 milliards d'euros et emploie près de 40 000 personnes.

Pour des cellules solaires compétitives, trois paramètres sont importants du point de vue de l'industriel, des phénomènes physiques et du consommateur :

- Le coût de fabrication
- Le rendement
- La longévité

Selon ces trois paramètres, les modules à base de silicium sont, de nos jours, les plus rentables et les plus commercialisés. En effet, avec un rendement de 15 % à 18 % et un coût abordable pour le grand public, ils possèdent une longévité de 15 à 20 ans.

De nombreuses recherches se tournent vers la courbe en rond plein orange, en bas à droite de la figure 2 : les cellules solaires organiques. L'utilisation de molécules ou polymères comme couches actives pouvant être déposées par spin-coating ou sous vide en font la technologie la moins coûteuse. Cependant, des efforts doivent être fournis en ce qui concerne le rendement qui est de 5 % pour les meilleures cellules avec une longévité faible due à l'oxydation des couches par l'oxygène de l'air.

L'amélioration de conducteurs transparents est une des nombreuses voies pour améliorer les cellules solaires organiques. Cette contribution permettra éventuellement l'accès à une énergie propre pour un coût compétitif.

I.1.2. Propriétés générales des oxydes transparents conducteurs (OTC)

Il existe une famille d'oxydes, qui en plus d'être transparents, peuvent devenir conducteurs (de type n) s'ils possèdent un excès d'électrons dans leur réseau. Cet excès d'électrons peut être créé soit par des défauts de structure induisant un déséquilibre dans la stœchiométrie de l'oxyde, soit par un dopage approprié [18]. On appelle ces oxydes des oxydes transparents conducteurs (OTC). Ces OTC possèdent un gap élevé et sont en fait des semi-conducteurs dégénérés, c'est-à-dire que leur niveau de Fermi se situe tout proche de la bande de

conduction (BC), voir même a l'intérieure de cette bande, pour les OTC fortement dopes. Cela signifie que la BC est déjà bien remplie d'électrons à température ambiante, rendant ainsi les OTC conducteurs. De plus, le gap élevé des OTC (~ 3-4 eV) les empêche d'absorber les photons ayant une énergie inférieure a ce gap, et donc les rend transparents a la lumière visible. Ces OTC sont des matériaux très utilisés, car beaucoup d'applications recherchent cette combinaison de la transparence optique avec la conductivité électrique, et avons citées quelques applications tels que : Ecrans plats, Fenêtres antigel, Fenêtres réfléchissants la chaleur (bâtiments, fours, ...), Miroirs et fenêtres électrothermiques, Ecrans de contrôle tactile, Protection électromagnétique, Dissipation des charges électrostatiques et Cellules solaires.

I.1.2.1. Propriétés chimiques des OTC

Selon la théorie des bandes d'énergie, trois états électriques sont possibles : métal, isolant et semi-conducteur. Dans le métal, la bande de conduction (BC) et la bande de valence (BV) se recouvrent, permettant la libre circulation des électrons. Le semi-conducteur, quant à lui, a une bande interdite qui sépare BV et BC communément appelée gap et notée *E_g*. Les électrons ne peuvent pas prendre les énergies situées dans cette bande. Il faut qu'ils acquièrent de l'énergie pour passer dans BC. Pour un gap supérieur, on parle d'isolant car même à température ambiante, BC est vide. Leur gap est supérieur à 4 eV.

Un matériau, avec une transparence dans le visible et des propriétés de conduction, a température ambiante, BC est vide. Leur gap est supérieur à 4 eV.

Un matériau, avec une transparence dans le visible et des propriétés de conduction, a des propriétés antinomiques d'un point de vue physique. En fait, les matériaux conducteurs tels que les métaux réfléchissent une grande partie du spectre électromagnétique dont la partie du visible grâce à leurs électrons libres. Les verres sont des matériaux communs transparents dans le visible. Un verre est un matériau amorphe. Sa structure n'est pas cristallisée. Ce matériau a une valeur de gap très élevée et ne peut conduire un courant électrique. Il est alors dit isolant. A première vue, l'association des deux propriétés est incompatible.

Cependant, les semi-conducteurs possédant un large gap (au minimum supérieur à 3.1eV correspondant à une longueur d'onde de 400 nm) sont théoriquement transparents dans le domaine du visible. Le dépôt en couche mince de ce type de matériau assure une faible absorption. Grâce au dopage du matériau, soit un apport d'impuretés qui augmente le nombre d'électrons libres, la conduction est accrue pour en faire un « mauvais métal » [19,20].

Les oxydes métalliques sont en général des semi-conducteurs à grand gap. Ils peuvent être symbolisés par MO avec M un atome de métal et O un atome d'oxygène.

La méthode CLOA (méthode de Combinaison Linéaire des Orbitales Atomiques) permet de donner une vision simple de la structure de bandes d'un tel matériau. La combinaison des orbitales 2p de O et nd de M (n étant le nombre quantique principal, $n > 2$ pour avoir des couches d dans notre exemple) forment les liaisons πp liantes et πp^* antiliantes. L'orbitale 2p de O est prédominante et contribue principalement à πp formant le haut de la bande de valence (BC).

De même la combinaison des orbitales s, l'orbitale 2s pour l'oxygène et ns pour M, forment les orbitales σs liantes et σs^* antiliantes. L'orbitale ns de M sera prédominante et contribuera principalement à la formation de σs^* créant le bas de la bande de conduction (BC). Un exemple de cette application est donné dans la figure 3 pour la formation de ZnO où l'écart entre σs^* et πp forme le gap E_g .

Selon le niveau des orbitales et les différentes interactions possibles, certains oxydes métalliques ne sont pas des semi-conducteurs à grand gap. Par exemple, pour les oxydes composés des éléments de la colonne IV, l'oxyde de silicium SiO_2 est isolant comme l'oxyde de germanium GeO_2 , l'oxyde d'étain SnO_2 est un semi-conducteur et l'oxyde de plomb PbO_2 a un comportement métallique.

Il existe un grand nombre d'oxydes métalliques possédant tous leurs propres propriétés. Ainsi, l'oxyde de vanadium possède une transition métal – semi-conducteur dépendant de la température. A une température de 68°C , le matériau change de structure et son comportement passe de semi-conducteur à métallique [21].

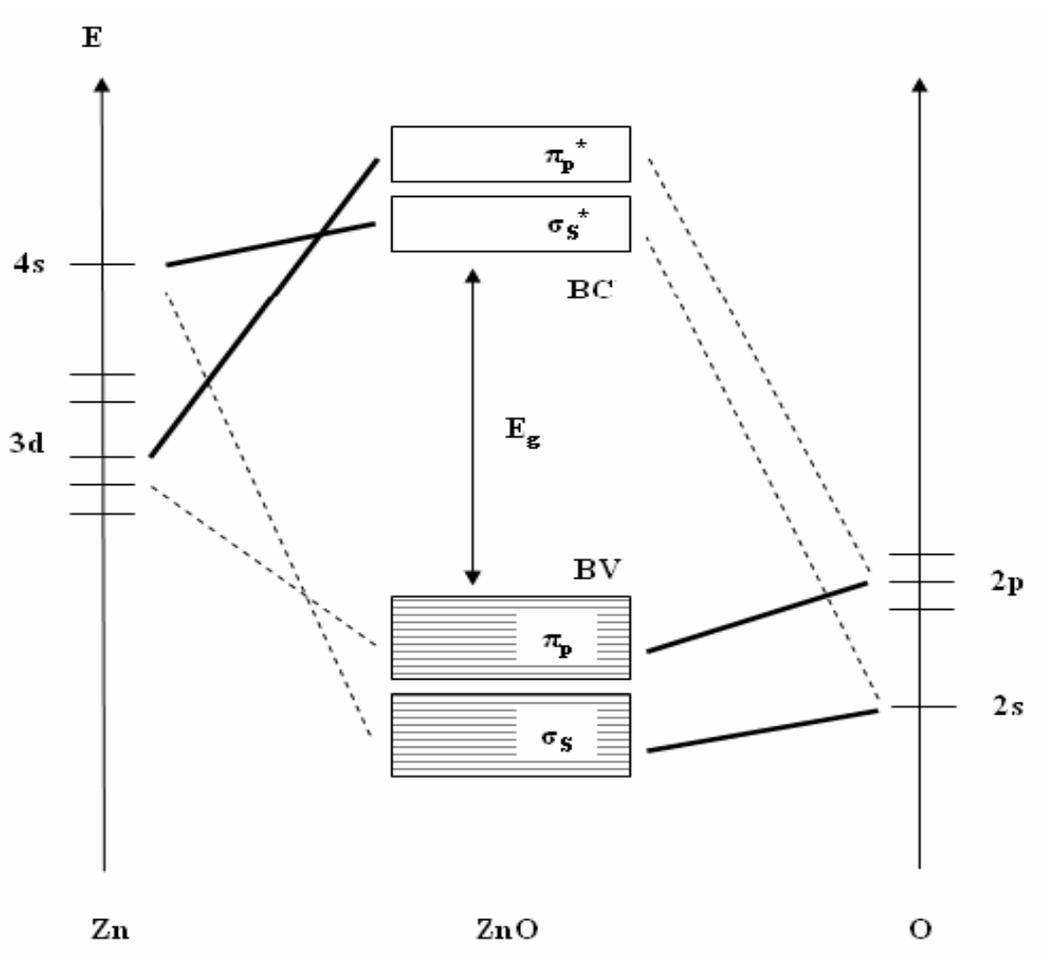


Figure 3 : Diagramme simplifié de la structure de bandes du ZnO.

L'oxyde de titane, quant à lui, a une surface photocatalytique réagissant aux UV [16]. Une application possible est la création d'une surface propre qui tue toutes bactéries à son contact sous illumination UV. De nombreuses recherches actuelles tentent, grâce à des dopants tels que le bore ou le vanadium,

de ramener son activité photocatalytique dans le domaine du visible [22, 23].

De nombreux autres matériaux sont étudiés tels que des oxydes binaires Cd_2SnO_4 , Zn_2SnO_4 , MgIn_2O_4 , GaInO_3 , ternaires [24] ou présentant des structures particulières telles que la structure delafossite [25].

Avant de décrire en détail les propriétés optiques et électriques des OTC, des solutions alternatives à l'utilisation de ces matériaux sont possibles. Des films de métaux extrêmement fins inférieurs à 10 nm, peuvent jouer le rôle de matériaux transparents et conducteurs. En effet, des couches d'or, d'argent ou de cuivre peuvent être utilisées à cet effet. De même, des fines couches de chrome et de nickel égalisent les performances de l'ITO comme le montrent Ghosh *et al.* dans leurs travaux [26]. Dans le cas de cellules solaires organiques,

des recherches sont également poursuivies pour trouver un remplaçant organique, conducteur et transparent [27].

Pendant de nombreuses années, les principales applications de l'oxyde de zinc se sont situées dans les domaines de l'industrie chimique et pharmaceutique. Actuellement de nouvelles

I.2. L'Oxyde de zinc : propriétés et applications

voies de recherches en optoélectronique suscitent un très vif intérêt pour ce matériau car ses propriétés sont multiples : grande conductivité thermique, grande capacité calorifique, constante diélectrique moyenne, haute résistivité, faible absorption d'eau. Il est important de noter que sous sa forme pigmentaire, il diffuse et absorbe fortement les rayonnements ultraviolets.

I.2.1. Propriétés structurales

L'oxyde de zinc, connu sous le nom de zincite à l'état naturel, cristallise selon la structure hexagonale compacte du type würtzite [28-29], représentée dans la figure 4, avec les paramètres de maille suivants :

$$a = 3,25 \text{ \AA}, c = 5,12 \text{ \AA}.$$

Les atomes de zinc et d'oxygène sont situés dans les positions de Wyckoff spéciales 2b du groupe d'espace [30].

Chaque atome de zinc est entouré de quatre atomes d'oxygène situés aux sommets d'un tétraèdre. En fait, l'atome de zinc n'est pas exactement au centre du tétraèdre mais déplacé de 0,11 Å dans une direction parallèle à l'axe c. Les molécules d'oxyde maintiennent donc, dans une certaine mesure, leur individualité, contrairement à ce que l'on attendrait d'un cristal purement ionique. Ce phénomène est dû à l'homopolaire des liaisons Zn –O [31].

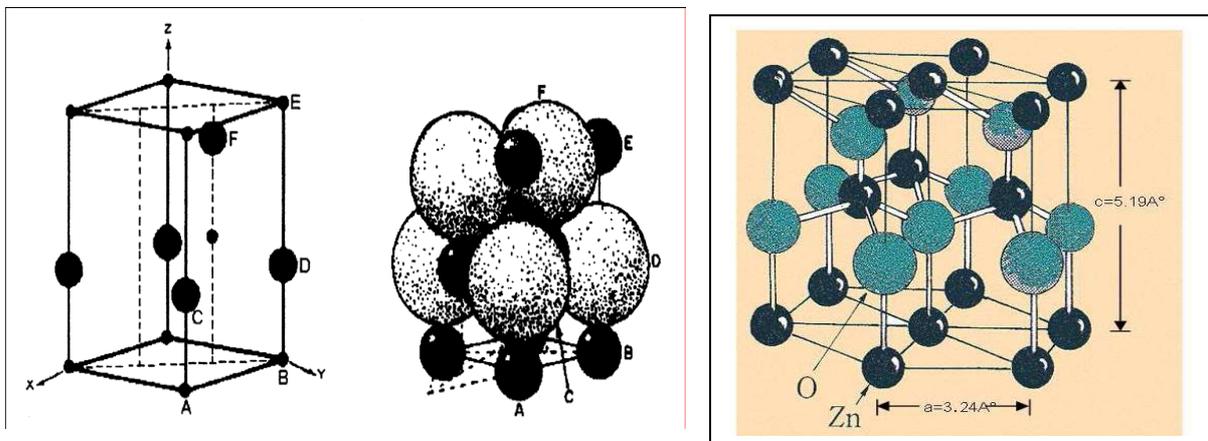


Figure 4 : Structure cristalline de l'oxyde de zinc.

D'après les valeurs des rayons ioniques du cation et de l'anion, indiquées dans le tableau 1, on peut se rendre compte que la structure est relativement ouverte. En effet, les atomes de zinc et d'oxygène n'occupent que 40 % du volume du cristal [27], laissant des espaces vides de rayon 0,95 Å. Il est possible que, dans certaines conditions, des atomes de zinc en excès puissent se loger dans ces espaces c'est-à-dire en position interstitielle. Cette caractéristique permet d'expliquer certaines propriétés particulières de l'oxyde, liées aux phénomènes de semi-conductivité, de photoconductivité, de luminescence, ainsi que les propriétés catalytiques et chimiques du solide [27].

Les cristaux d'oxyde de zinc se présentent sous de nombreuses formes, en particulier en aiguilles longues ou courtes de section hexagonale, et en paillettes.

Liaison covalente	Zn neutre : 1,31 Å	O neutre : 0,66 Å
Liaison ionique	Zn ²⁺ : 0,70 Å Zn ²⁺ : 0,78 Å Zn ²⁺ : 0,60 Å	O ²⁻ : 1,32 Å (Pauling) [22] O ²⁻ : 1,24 Å (Goldsmith) [23] O ²⁻ : 1,38 Å (Shannon) [24]

Tableau 1 : Rayons atomiques et ioniques des atomes de zinc et d'oxygène dans ZnO.

I.2.2. Propriétés électriques

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur du groupe AIIIBIV qui présente une bande interdite d'environ 3,3 eV, ce qui permet de le classer parmi les semi-conducteurs à large bande interdite [31]. Cette valeur de bande interdite peut varier suivant le mode de préparation et le taux de dopage, entre 3,30 eV et 3,39 eV [32,33]. Il est possible de modifier largement les propriétés d'oxyde de zinc par dopage :

- soit en s'écartant de la stoechiométrie ZnO, principalement par l'introduction d'atomes de zinc en excès en position interstitielle, ou par la création de lacunes d'oxygène (les centres créés se comportent alors comme des donneurs d'électrons) [17].
- soit en substituant des atomes de zinc ou d'oxygène du réseau par des atomes étrangers de valence différente (élément du groupe III, F, Cl).

Il est intéressant de noter ici que le dopage de ZnO avec l'aluminium fait diminuer la concentration de Zn en position interstitielle, réduisant de ce fait la rapidité d'oxydation du Zn[34].

Ce phénomène peut revêtir une grande importance puisque cela réduirait considérablement l'adsorption d'oxygène qui a été une des causes principales de limitation de l'utilisation de ZnO comme conducteur transparent.

En pratique, on obtient uniquement par dopage une semi conductivité de type n. Les taux de dopage obtenus peuvent être très élevés (de l'ordre de 10^{20} atomes/cm³), permettant d'atteindre des résistivités très faibles (de l'ordre de 10^{-4} Ω.cm) [35].

I.2.3. Propriétés optiques et luminescence

L'oxyde de zinc est un matériau transparent dont l'indice de réfraction sous la forme massive est égal à 2 [36]. Sous forme de couche mince, son indice de réfraction et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration. L'indice de réfraction a une valeur qui varie entre 1,90 et 2,20 suivant les auteurs [37-38]. L'amélioration de la stoechiométrie de ZnO conduit à une diminution du coefficient d'absorption et à une augmentation de l'énergie de la bande interdite [17,23]. L'oxyde de zinc dopé entre dans la classe des oxydes transparents conducteurs dits TCO (transparent conductive oxide). Très peu dopé, il peut être utilisé en luminescence.

Sous l'action d'un faisceau lumineux de haute énergie ($E > 3,4$ eV) ou d'un bombardement d'électrons, l'oxyde de zinc émet des photons ; ce phénomène correspond à de la luminescence. En fonction des conditions d'élaboration et des traitements ultérieurs, différentes bandes de photoluminescence ont été observées : elles vont du proche UV (350 nm), au visible (rayonnement de couleur verte de longueur d'onde proche de 550 nm). Dans les couches minces stoechiométriques de ZnO, la luminescence visible est due aux défauts qui sont liés aux émissions des niveaux profonds, tels que les interstitiels de zinc et les lacunes d'oxygène [39]. Fons et al. [40] ont rapporté que l'étude des propriétés de photoluminescence des couches dans la région du visible peut fournir des informations sur la qualité et la pureté du matériau.

Comme la luminescence dépend du dopage du matériau, on utilise cette propriété dans les dispositifs optoélectroniques comme les écrans à tubes cathodiques, les diodes électroluminescentes pour l'affichage couleur, la signalisation ou l'éclairage. Récemment, l'émission des films de ZnO a été étudiée intensivement en raison de son efficacité lumineuse élevée, de sa propriété non ohmique et de sa grande énergie de liaison

d'excitation (60 meV). Celle-ci est plus grande que celle de ZnS (20 meV) et de GaN (21 meV) [41] et de plus, ZnO peut être préparé à une plus basse température que ces deux autres matériaux.

Les films de ZnO peuvent être déposés par plusieurs techniques : épitaxie par jet moléculaire [42], pulvérisation magnétron [43], dépôt par ablation laser (PLD) [44]... Le but des recherches en photoluminescence est d'obtenir un matériau pouvant émettre dans l'ultraviolet par suite de transitions entre la bande de conduction et la bande de valence. La plupart des auteurs ont indiqué que le centre d'émission UV pourrait être une transition d'excitation [45- 46-47]. D'autres auteurs ont supposé que l'émission verte est provoquée par différents défauts intrinsèques dans le film de ZnO tels que les lacunes d'oxygène ou le zinc interstitiel [48,49].

Pour des films polycristallins de ZnO élaborés par pulvérisation magnétron sur des substrats de silicium, Wang et al. [60] ont mis en évidence l'apparition de deux bandes situées à 402 et 384 nm. Après recuit à haute température, l'émission violette diminue, alors que celle de bande ultraviolette augmente. Les auteurs expliquent ces résultats par des transitions d'électrons des états de queue de la bande de conduction aux états de queue de la bande de valence pour le violet, et de la transition d'électrons de la bande de conduction à la bande de valence pour l'ultraviolet.

B. J. Jin et al. [61] ont déposé, quant à eux, des couches minces de ZnO sur silicium par ablation laser. Ils ont observé que les propriétés de photoluminescences sont liées aux propriétés électriques et à la stoechiométrie des films.

L'intensité d'émission croit lorsque la concentration des défauts électroniques augmente et lorsque le nombre de défauts cristallins diminue. Lorsqu'on chauffe ZnO entre 900 °C et 1000 °C, il émet un rayonnement bleu-vert. Ce rayonnement est rouge, si le chauffage a lieu dans une flamme d'hydrogène à 750 °C [62].

I.2.4. Propriétés chimiques et catalytiques

La capacité d'une substance d'être un catalyseur dans un système spécifique dépend de sa nature chimique et de ses propriétés de surface. L'efficacité de l'oxyde de zinc dépend de son mode de préparation. Elle est essentiellement due au degré de perfection du réseau cristallin, et aux propriétés semi-conductrices (lacunes, atomes en positions interstitiels,...) [63].

L'oxyde de zinc est utilisé en tant que piège et capteur chimique de gaz (H_2S , CO_2 , H_2 , CH_4) [43,44]. En suspension dans l'eau, il peut jouer le rôle de catalyseur photochimique pour un certain nombre de réactions comme l'oxydation de l'oxygène en ozone, l'oxydation de

l'ammoniaque en nitrate, la réduction du bleu de méthylène, la synthèse du peroxyde d'hydrogène [55], ou encore l'oxydation des phénols [56]. Les couches minces de ZnO ont été aussi utilisées pour catalyser la réaction de dépôt de cuivre [57].

Des travaux plus récents étudient de nouvelles mises en forme de ZnO pour les applications comme catalyseurs ou capteurs avec des bonnes propriétés chimiques. Ce nouveau matériau poreux a été obtenu à basse température dans un réacteur à cavitation acoustique à partir de $Zn(OH)_2$. Le processus est basé sur le déclenchement de la réaction entre NH_3 et $Zn(OH)_2$ par activation ultrasonique en milieu aqueux [58].

I.3. Techniques de dépôt des couches minces [59].

Les principales méthodes utilisées pour fabriquer des couches minces font appel à la technique de dépôt en phase vapeur chimique (CVD : Chemical Vapor Deposition) [60] et de dépôt en phase vapeur physique (PVD : Physical Vapor Deposition) [61]. La classification des méthodes est présentée sur le schéma de la figure 5.

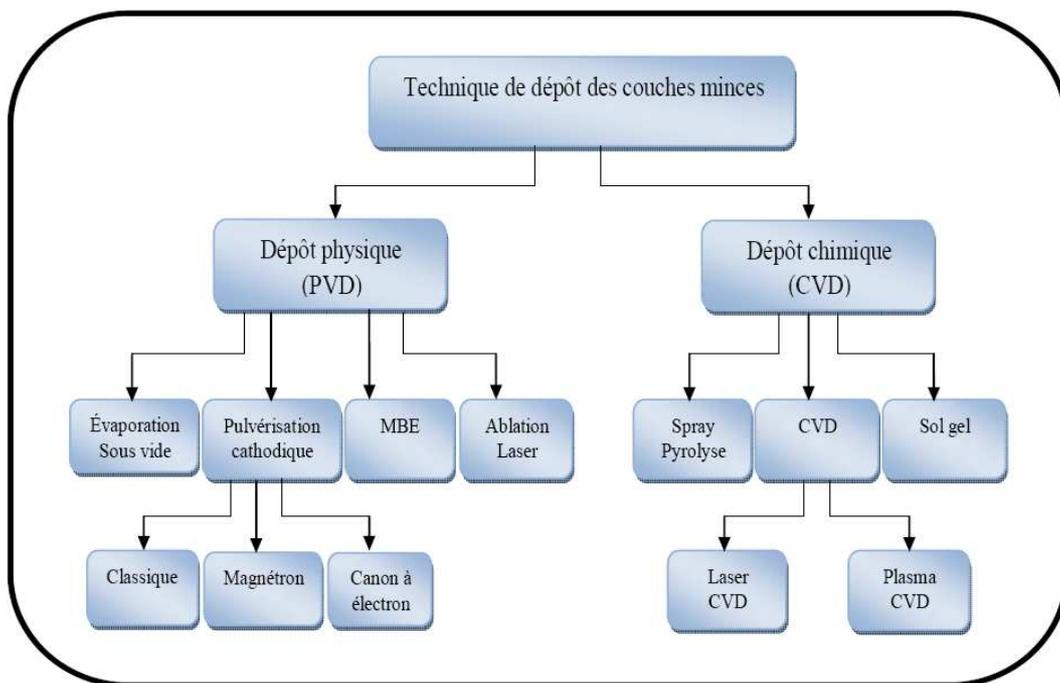


Figure 5 : Techniques de dépôt des couches minces [59].

I.3.1. Méthodes chimiques.

I.3.1.1. Dépôt Chimique en phase vapeur (CVD).

Le dépôt chimique en phase vapeur consiste à mettre un composé volatil du matériau à déposer, en contact soit avec un autre gaz au voisinage de la surface à recouvrir, soit avec la surface en question, de façon à provoquer une réaction chimique donnant un composé solide[62]. La température du substrat fournit l'énergie d'activation nécessaire pour

déclencher la réaction chimique. Les principaux paramètres à contrôler lors des dépôts CVD sont : la nature et la température du substrat, la composition chimique des produits de départ, le ou les flux de gaz, la pression totale et la géométrie de la chambre de réaction. Ceci a conduit à des variantes du CVD classique [63]. Par exemple, l'influence de la pression a donné naissance aux processus LPCVD qui permet des dépôts à basse pression. Ces derniers sont uniformes sur des objets de formes diverses. HPCVD, contrairement à LPCVD, est réalisé à haute pression, alors qu'APCVD est réalisé à pression atmosphérique. Aussi la présence d'un plasma a introduit les procédés PECVD par l'assistance d'un plasma pour obtenir des dépôts à des températures plus basses, ce qui augmente la qualité et la vitesse de dépôt [64], et PJCVD correspondant à un jet de plasma. En plus, la nature des produits volatilisés a donné lieu au procédé MOCVD qui utilise des précurseurs organométalliques permettant d'abaisser considérablement les températures de dépôts [65].

Les principaux avantages de ces techniques sont de permettre la cristallisation de films sans avoir recours à un recuit, de pouvoir contrôler la composition durant le dépôt, de réaliser un dépôt d'épaisseur et de composition uniformes possédant en plus une excellente adhérence.

Cependant, ces techniques ont l'inconvénient de donner des films contaminés par les résidus des précurseurs et celui d'avoir une température de réaction souvent élevée.

I.3.1.2. Spray pyrolyse.

La technique de pulvérisation chimique réactive spray est un processus technique de traitement et est utilisée dans la recherche pour préparer des couches minces et épaisses. A la différence de beaucoup d'autres techniques de dépôt de couches, la technique de spray représente une méthode de transformation très simple et relativement rentable (particulièrement en ce qui concerne les coûts d'équipement). C'est une technique extrêmement facile pour préparer des films de n'importe quelle composition. La technique de spray n'exige pas des substrats ou des produits chimiques de haute qualité. La méthode a été utilisée pour le dépôt de films denses, films poreux et pour la production de poudre. Même des multicouches peuvent être facilement préparées en utilisant cette technique souple. La méthode spray a été employée pendant plusieurs décennies dans l'industrie du verre [14] et dans la production de pile solaire [66].

La déposition des films d'oxydes en utilisant la méthode spray consiste dans l'hydrolyse des chlorures qui s'effectue en phase vapeur selon la réaction suivante :



L'équipement typique de la méthode du spray pyrolysis se compose d'un atomiseur, d'une résistance de chauffage du substrat, d'un contrôleur de température et d'un générateur à ultrason (figure 6).

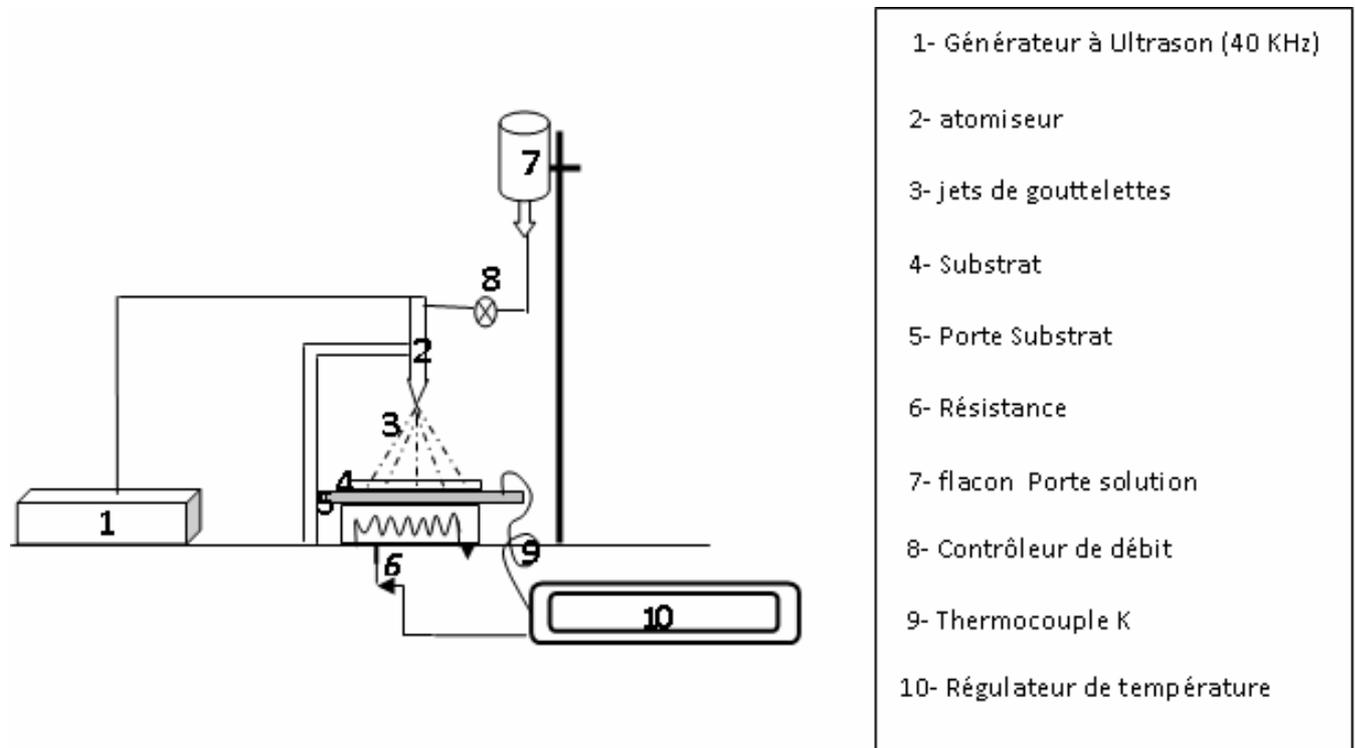


Figure 6. Schéma de la technique de pulvérisation spray.

Les films obtenus par cette méthode peuvent être amorphes, polycristallins ou monocristallins. Leurs propriétés dépendent :

- Des paramètres opératoires du dépôt : pression, composition et flux du mélange utilisé,
- Du substrat : sa structure, sa nature chimique, et les traitements subits en amont du dépôt peuvent fortement influencer la croissance du dépôt,
- De la température opératoire.

I.3.1.3. Voie sol-gel.

De nos jours, les procédés de synthèse par la voie sol-gel désignent un nouveau type d'élaboration de matériaux en solution à partir de précurseurs moléculaires. Plus précisément, on appelle procédé sol-gel tout procédé qui permet d'élaborer un solide à partir d'une solution en utilisant un sol ou bien un gel dans l'étape intermédiaire. Cette méthode permet l'élaboration par exemple d'une grande variété d'oxydes sous différentes configurations (monolithes, films minces, fibres, poudres). Cette grande diversité, tant de matériaux que de mise en forme, a rendu ce procédé très attractif dans des domaines technologiques.

Le principe de base du procédé sol-gel (correspondant à l'abréviation de «solution-gélification») est le suivant : une solution à base de précurseurs en phase liquide, se transforme en un solide par un ensemble de réactions chimiques de type polymérisation à température ambiante.

La solution de départ est constituée en général par un précurseur, un solvant (en général un alcool), parfois un catalyseur (acide ou basique) et de l'eau. Chaque composé est dosé de façon très précise, car les propriétés du gel en dépendent. La nature du matériau souhaité impose le précurseur. Le choix du solvant et du catalyseur est alors dicté par les propriétés chimiques du précurseur. Ce dernier représente le composé central de la solution.

Parmi les principaux facteurs qui contrôlent ce processus, on peut citer le taux d'humidité et la température de la salle de préparation, le pH de la solution, la nature du catalyseur, la concentration de la solution de dépôt. De manière synoptique, on peut décrire le processus sol-gel en quatre grandes étapes :

- l'étape physico-chimique où prédominent les paramètres chimiques, c'est en fait l'étape de préparation de la solution de dépôt,
- l'étape de dépôt des couches minces où les paramètres physico-chimiques jouent un rôle important. C'est à cette étape que se forme la couche mince de gel,
- l'étape de séchage où la température joue un rôle fondamental. A ce stade se forme la couche mince de xérogel amorphe,
- l'étape de densification par traitements thermiques où les paramètres physiques et mécaniques influent grandement sur les performances de la couche finale. Dans cette étape, se forme le matériau cristallin et acquiert ses propriétés finales.

Le dépôt par voie sol-gel proprement dit peut être réalisé de deux manières différentes:

- « dip-coating », appelée aussi « méthode de trempage-retrait ». Elle consiste à immerger le substrat dans une solution et à le retirer dans des conditions très contrôlées et stables pour obtenir un film d'épaisseur régulière. Lors de la remontée, le liquide s'étale sur le substrat. A la fin du procédé, le substrat est recouvert d'un film uniforme et très poreux (figure. 7),

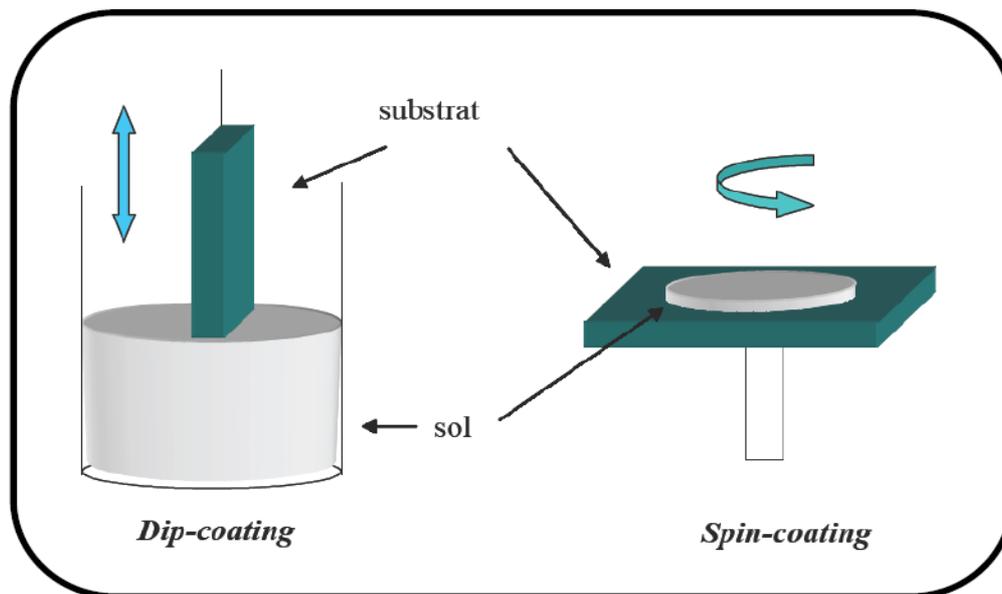


Figure 7 : Représentation schématique d'appareillages de dépôt par dip- et spin-coating [61].

- Le spin-coating ou centrifugation consiste à verser le sol ou le gel sur un substrat mis en rotation par une tournette. Le liquide en excès est éjecté sous l'action de la force centrifuge, et l'épaisseur du dépôt est alors fonction de la vitesse de rotation du substrat et du temps de dépôt (figure. 7).

En termes d'applications, les produits obtenus par sol-gel sont nombreux. Les applications les plus développées sont les revêtements et les films utilisés dans les domaines de l'électronique [68], l'optique [69,70], les biomatériaux et la cosmétique ou le médical [65]. On peut citer, à titre d'exemple, des composés pouvant être des capacités, des détecteurs Infra Rouge dans l'électronique, des guides d'ondes ou des pièces incorporées dans des systèmes lasers pour l'optique. Des revêtements anti-reflet sont utilisés dans l'automobile ou le bâtiment.

L'utilisation de revêtements décoratifs et protecteurs ont ainsi été développés, entre autre, pour le verre et le métal. Des poudres composites ont été brevetées pour des applications dans l'agrochimie (herbicides) ou des applications biomédicales (dentaires). Les applications en cosmétique sont focalisées sur les crèmes solaires et lotions qui incorporent des absorbants UV.

I.3.2. Méthodes physiques.

I.3.2.1. Dépôts physiques en phase vapeur.

Le dépôt en phase vapeur physique (PVD) présente beaucoup d'avantages par rapport au dépôt en phase vapeur chimique. Par exemple, les films sont denses, le processus est facile à contrôler et il n'y a pas de pollution.

Les procédés par PVD regroupent principalement l'évaporation, la pulvérisation sous toutes ses formes et l'ablation laser.

I.3.2.1.1. L'évaporation.

Cette méthode consiste simplement à évaporer ou à sublimer le matériau à déposer dans un creuset sous vide en le chauffant à haute température. Le matériau évaporé est déposé par condensation sur le substrat à recouvrir et une couche est formée sur le substrat. Il existe plusieurs méthodes pour chauffer le matériau : à l'aide d'un filament réfractaire par effet Joule, à l'aide d'un faisceau d'électrons intense et énergétique, typiquement 5 à 10 KeV [66] ou à l'aide d'un laser.

Le premier procédé sert à l'évaporation de matériau facile à fondre et le deuxième sert à l'évaporation de matériaux réfractaires. La vitesse de dépôt dépend de la température de la source, de la distance entre le creuset et le substrat mais aussi du coefficient de collage des espèces évaporées sur le substrat. Elle varie classiquement de 1 nanomètre par minute à 10 micromètres par minute. Le schéma de principe est présenté sur la figure 8.

L'évaporation est la méthode la plus simple car elle ne nécessite pas d'injecter un gaz pour créer un plasma, alors que les autres méthodes PVD ont besoin du plasma comme intermédiaire. Cependant, certains problèmes spécifiques à l'évaporation existent: il est difficile de déposer des matériaux très réfractaires ou à faible tension de vapeur. Cette méthode ne permet pas de maîtriser facilement la composition chimique dans le cas d'un alliage par suite d'un effet de distillation du composant le plus volatil.

Les couches peuvent être aussi contaminées par réaction avec le creuset, avec le filament et surtout par le dégazage

des parois induit par l'échauffement ou le bombardement des électrons. Dans le cas de l'évaporation par faisceau d'électrons, les rayons X mous émis peuvent être à l'origine de défauts cristallins [73].

L'évaporation reste toutefois une méthode particulièrement appréciée car elle conduit à l'élaboration de matériaux très purs et d'autant plus purs que la pression pendant le dépôt est faible.

La pression dans les systèmes d'évaporation classiques demeure le plus souvent inférieure à 10^{-6} torrs pendant le dépôt et elle est particulièrement basse dans les systèmes d'épitaxie par jets moléculaires (EJT, ou "MBE"). Cependant, elle ne convient pas à la fabrication de films hors d'équilibre thermodynamique pour lesquels on doit faire appel à une méthode utilisant un bombardement ionique.

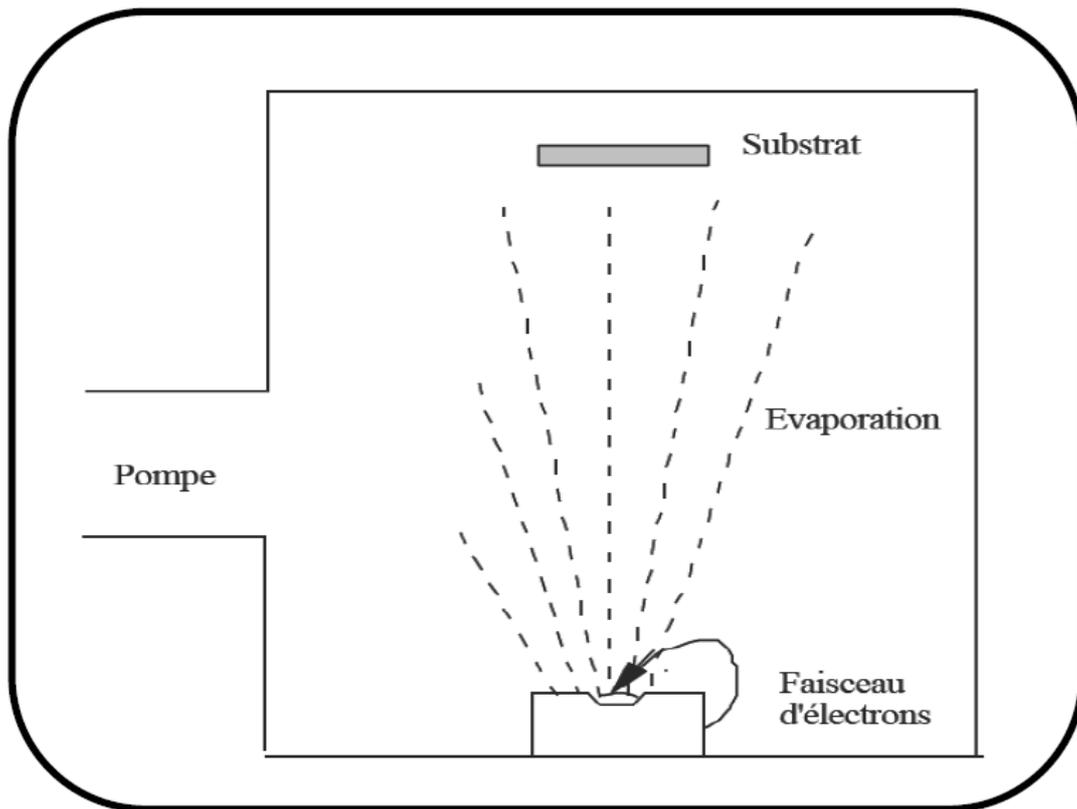


Figure 8 : Schéma de principe d'un système d'évaporation par un faisceau d'électrons.

I.3.2.2. Epitaxie par jet moléculaire (EJT).

La technique d'épitaxie par jet moléculaire a pris naissance en 1960 aux Etats-Unis. La méthode consiste à faire interagir des flux atomiques ou moléculaires dirigés vers un substrat généralement monocristallin porté à température adéquate (figure 9). L'EJT est une méthode dite des trois températures particulièrement adaptée au dépôt des composés III-V du fait de leur évaporation non congruente. Elle permet de contrôler la vitesse de croissance et de faire des profils graduels de dopage. La rugosité obtenue peut être inférieure à 1 nm.

A l'origine, le vide relativement poussé de la technique (10^{-10} Torr) entraînait souvent une déficience en oxygène dans les oxydes déposés. Depuis, cette technique est assistée par oxygène et aboutit à des résultats très intéressants. On lui confère de nombreuses sources (à effusion thermique, à gaz, à bombardement électronique, à filament, électrochimique et ions).

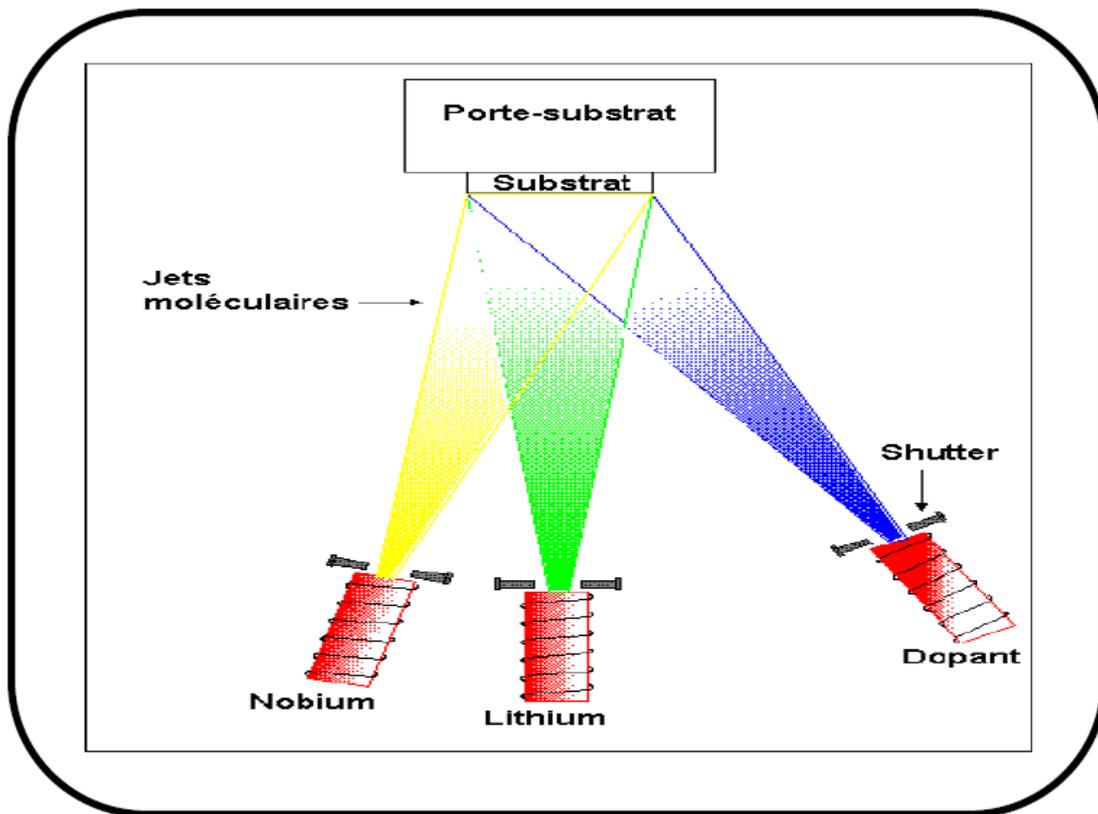


Figure 9 : Schéma de la méthode de dépôt par EJT.

I.2.2.3. La pulvérisation cathodique.

La pulvérisation cathodique est l'une des techniques les plus anciennes. Des ions lourds d'un gaz rare, généralement Ar^+ , sont accélérés sous une forte tension jusqu'à la cathode qui est constituée du matériau cible à déposer. Les atomes de surface vont alors être arrachés et projetés vers le substrat refroidi afin de s'y déposer. L'ionisation des atomes d'argon est réalisée dans une enceinte à vide atteignant 10^{-6} Torr. Une décharge électrique se produit dans l'enceinte après application d'une tension entre deux électrodes planes : une cathode où est installée la cible du matériau à déposer et une anode qui est généralement reliée à la masse qui porte le substrat à recouvrir. Les ions d'argon (Ar^+) créés dans la décharge sont accélérés vers

la cathode et acquièrent ainsi l'énergie qu'ils libèrent lors de leur impact à la surface de la cible. Cela peut entraîner l'éjection d'atomes qui viennent se déposer sur le substrat.

Un schéma de principe de fonctionnement de la pulvérisation cathodique est présenté sur la **figure 10**. Les mécanismes physiques de la pulvérisation sont traités dans de nombreux ouvrages [74, 75].

Les techniques de pulvérisation sont généralement utilisées pour déposer toutes sortes de matériaux : métaux, matériaux réfractaires, diélectriques, céramiques.

La principale difficulté de la pulvérisation est de maîtriser la composition finale de la couche. En effet, l'énergie des ions d'argon incident est supérieure à l'énergie de liaison des atomes de la cible ce qui fait que les particules expulsées sont sous forme atomique et les taux de pulvérisation varient d'un composé à un autre. La stoechiométrie de la cible n'est donc pas respectée. Bien que ce problème de différence entre les compositions du matériau primaire et de la couche finale existe aussi en sol gel et en MOCVD, il est plus difficile en pulvérisation de refaire une nouvelle cible pour chaque nouvel essai.

Malgré ces difficultés, la pulvérisation reste la technique la plus propre et assurant une bonne homogénéité de la couche et une forte adhérence au substrat.

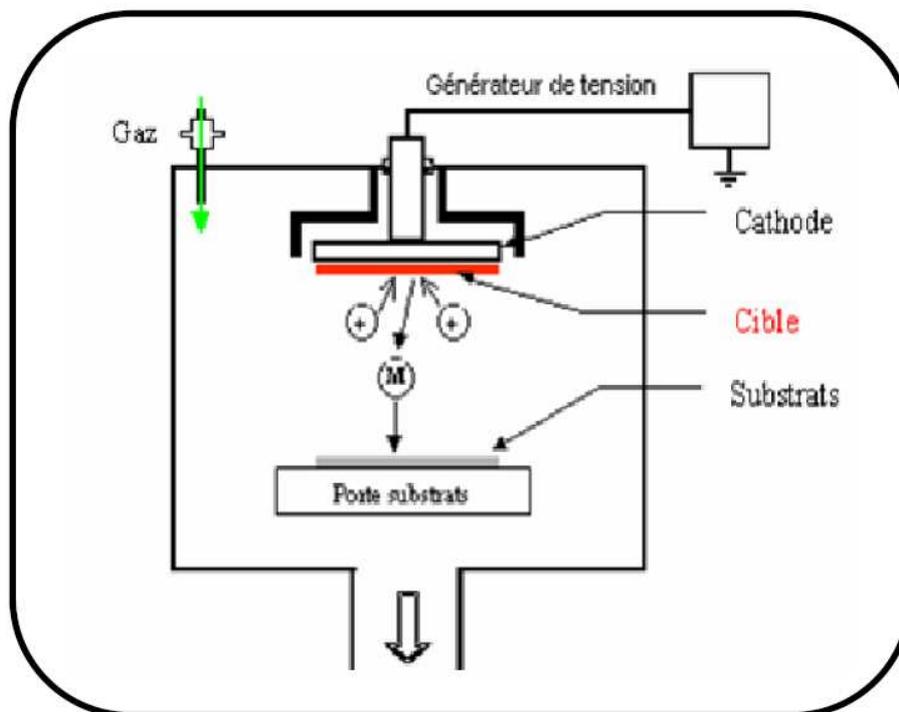


Figure 10 : Schéma de la méthode la pulvérisation cathodique.

I.3.2.4. L'ablation laser pulsé(PLD).

La méthode d'ablation laser pulsé dite PLD (Pulsed Laser Deposition) consiste à focaliser un faisceau laser sur une cible placée dans une enceinte d'ablation (sous vide ou sous atmosphère gazeuse) dans le but de vaporiser ou "d'ablater" (suivant les conditions expérimentales dont sont principalement la focalisation et l'énergie de sortie du laser) une partie de cette cible puis de condenser les espèces éjectées sur un substrat (chauffé ou non). Ainsi, on dépose des couches minces de différents matériaux à l'aide de lasers dont les longueurs d'onde vont de l'ultra violet ($\lambda = 193 \text{ nm}$) à l'infrarouge ($\lambda = 10.6 \text{ }\mu\text{m}$).

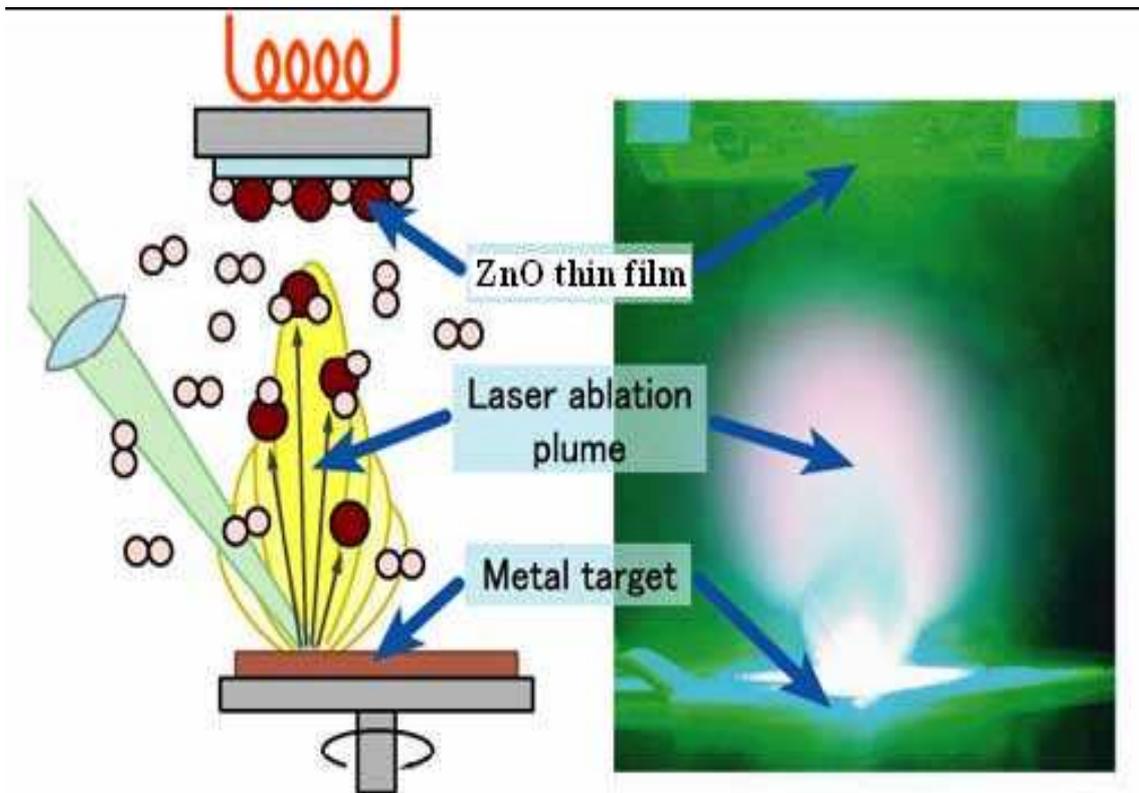


Figure 11 : Schéma conventionnel d'un système d'ablation laser [70]

I.4. Applications des OTC [7]

Les propriétés des OTC démontrées précédemment permettent d'envisager leur emploi dans de nombreuses applications. Dans cette partie, nous allons présenter les principales utilisations de ces matériaux.

I.4.1. Capteurs à gaz

En présence de certains gaz, les propriétés électriques des OTC peuvent changer. Le gaz considéré s'adsorbe à la surface de la couche mince ou des joints de grains de celui-ci.

La molécule adsorbée peut capturer un électron libre.

Il en résulte donc une réduction de la conductivité électrique. Le rapport entre les résistivités avant et après la mise en présence du gaz est appelé sensibilité du capteur.

Le gaz à détecter ne doit pas nécessairement être adsorbé à la surface du capteur, il peut venir perturber les espèces oxygénées déjà présentes à la surface et perturber indirectement la résistivité.

Un exemple de capteur à gaz à base de SnO_2 est présenté à la figure 12 pour la détection du monoxyde de carbone CO.

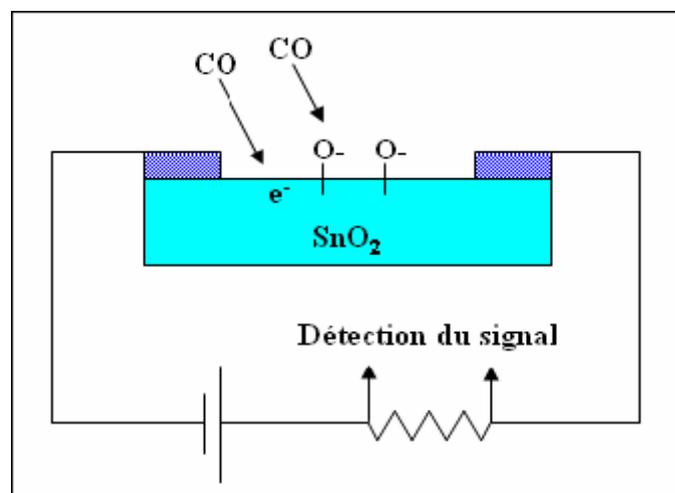


Figure 12 : Exemple de capteur à CO basé sur une couche mince de SnO_2 .

Parmi les différentes performances exigées des capteurs de gaz (coûts, facilité d'emploi, reproductibilité, ...), on insiste généralement sur la nécessité d'obtenir le meilleur compromis entre sensibilité, sélectivité et stabilité dans le temps. La recherche actuelle focalise ses efforts sur l'obtention du meilleur compromis.

Les OTC ont démontré une grande réactivité en présence de nombreux gaz. Des capteurs à éthanol et à humidité peuvent être ainsi réalisés grâce à des couches minces de SnO_2 et ZnO [77,78]. Leur sensibilité est accrue grâce au dopage au lanthane. Des capteurs à NO_2 sont aussi réalisés avec du ZnO dopé à l'étain. Le dopage joue également un rôle important et hishiyanu *et al.* montrent que le dopage étain détient la plus grande sensibilité comparé aux dopages Al, Cu ou Pd [79,80]. D'autres études optimisent la concentration du dopant pour

augmenter la sensibilité comme, par exemple, le dopage à l'indium de couche de SnO₂ pour détecter du CO [78,81]. En associant des OTC à multiéléments tels que Zn₂In₂O₅-MgIn₂O₄, l'équipe de chercheurs ont obtenu un capteur à Cl₂ d'une très grande sensibilité : 7 ppm [80,82].

Les capteurs à gaz sont plus sensibles en augmentant leur surface active. Plusieurs solutions existent comme, par exemple, l'augmentation de la porosité du SnO₂ [81,83] ou l'utilisation de nanostructures telles que des nano fils de ZnO [82,84].

I.4.2. Revêtements – couches protectrices ou intelligentes

Les OTC sont aussi utilisés en tant que revêtements de surface. La plus simple des applications est l'application directe d'une de leurs caractéristiques. En effet, les OTC réfléchissent les proches et lointains infrarouges à cause des charges libres.

Cette réflexion peut être mise à profit pour réaliser des couches laissant passer la lumière visible mais réfléchissant les infrarouges. Ces matériaux sont utilisables pour réaliser des dispositifs tels que des miroirs chauffants (Heat mirror films (HMF)). Chen Jie et Ge Xin-shi présentent leurs travaux sur une application de HMF avec des couches minces d'ITO [85].

Des multicouches à base de TiO₂ sont aussi étudiées pour réaliser la même fonction [86]. Le dioxyde de vanadium, quant à lui, est un matériau présentant une transition métal – semiconducteur à 68°C. Cette propriété est utilisée afin de créer des couches thermiquement actives. A basse température, la couche est un semi-conducteur avec une fenêtre optique s'étalant du visible aux infrarouges. Lorsque la température du film dépasse la température de transition, la couche a un comportement métallique et réfléchit les infrarouges.

Des études sur le dopage comme pour le dopage au tungstène de cet oxyde permettraient de diminuer la température de transition pour atteindre la température ambiante [87]. Des couches de revêtements à faible émissivité peuvent également être réalisées. Différentes associations de couches permettent de réaliser des couches anti-réflexion qui augmentent le nombre de photons atteignant la couche active d'une cellule solaire.

Les applications décrites ci-dessus sont des couches dites passives car elles utilisent les propriétés intrinsèques des couches minces de OTC. Les applications dites actives sont enclenchées principalement par un courant électrique. Par exemple, l'ITO est aussi utilisé dans le monde de l'automobile comme revêtement chauffant de rétroviseurs extérieurs par l'effet Joule.

Les oxydes métalliques sont utilisés dans le domaine des fenêtres électrochromiques. Ces films peuvent être de plusieurs types. Une fenêtre électrochromique est constituée de la superposition de plusieurs couches comprises entre deux plaques de verre. Deux couches de TCO y assurent les contacts électriques. Au centre, une solution d'électrolyte permet le passage des ions d'une électrode électrochromique à l'autre. Avec le passage d'un courant, la première couche électrochromique libère un ion qui se dirige vers l'autre couche par l'intermédiaire de l'électrolyte. Cet ion réagit avec la seconde couche électrochromique et le produit devient alors absorbant dans le domaine du visible. L'équipe de Granqvist a étudié l'ensemble oxyde de nickel NiO et trioxyde de tungstène WO₃ [88]. Un exemple de cellule est donné à la figure 13. D'autres chercheurs étudient ce domaine d'application [89, 90].

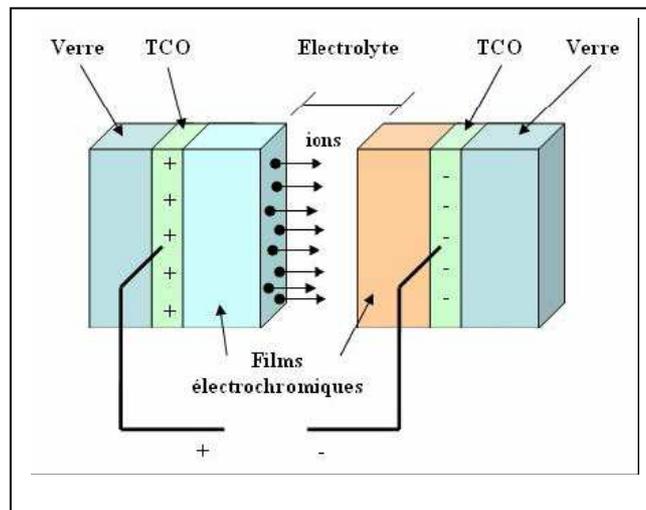


Figure 13 : Exemple d'une fenêtre électro-chromique avec les différentes couches la composant.

I.4.3. Systèmes optoélectroniques

Des diodes électroluminescentes sont réalisées avec, entre autres, des couches de TCO. Par exemple, des LED sont fabriquées avec la jonction n-ZnO/p-GaN [91].

Grâce à l'émergence de OTC de type p, des systèmes basés sur des jonctions PN réalisées tout en OTC ont vu le jour. Ils ne sont qu'au stade expérimental mais la porte est ouverte pour l'électronique transparente.

Des jonctions PN ont été réalisées avec les OTC de type n communs tels que la jonction p-SrCu₂O₂/n-ZnO pour construire une LED [92]. L'oxyde de zinc, comme montré ci-dessus, peut être un semi-conducteur de type p, par conséquent, des jonctions PN transparentes

réalisées tout en ZnO sont envisageables. Avec un dopage à l'antimoine, le ZnO déposé par l'équipe de J.M. Bian montre un caractère de type p qui a permis de réaliser une jonction PN et d'avoir une émission du proche UV et du visible [93]. De nombreuses recherches sont menées sur p-ZnO pour des applications en tant que LED [94].

I.4.4. Cellules solaires

Les OTC dans les cellules solaires sont employés comme électrodes transparentes. Ils doivent nécessairement avoir une haute transmission optique afin de permettre un transport efficace des photons jusqu'à la couche active et également une bonne conductivité électrique qui est requise pour obtenir le moins de pertes de transport des charges photo générées. Ces deux propriétés sont liées à la concentration nV : la transmission est inversement proportionnelle et la conductivité est proportionnelle. Une concentration élevée, par exemple, augmente la conductivité électrique mais diminue aussi la transmission dans le domaine du visible et du proche infrarouge. Ceci est dû à une absorption et une réflexion des charges libres. La valeur optimale de nV dépend du rendement quantique de la couche active. La tenue du matériau est aussi un élément clé pour une cellule performante. Concernant les cellules en silicium amorphe, par exemple, l'OTC doit être inerte au flux d'hydrogène présent dans la phase de dépôt du silicium. En sa présence, l'ITO peut se brunir et perdre de sa transparence sous de telle condition, contrairement à une couche mince de ZnO qui reste stable [95]. De plus, la couche doit être stable dans le but de maintenir ces propriétés optico-électriques pendant au moins quinze ans.

Les OTC se trouvent dans différents types de cellules solaires. Ils peuvent être utilisés dans tous les types de cellules tels que a-Si:H, poly-Si:H, CIGS, polymères, etc. Avec leurs propriétés qui diffèrent d'un OTC à l'autre, chacun sera plus ou moins efficace dans un type de cellule précis. Fortunado *et al.* Dressent un panorama des différentes utilisations des OTC pour les cellules solaires transparentes [96]. Principalement deux types de structures sont déposés :

- L'homojonction : deux couches distinctes en contact.
- L'hétérojonction : un réseau interpénétré de donneurs et d'accepteurs.

I.5. Les principaux avantages de ZnO [76].:

Les avantages principaux de ZnO sont les suivants :

1. Effet piézoélectrique élevé ($e_{33} = 1.2 \text{ C/m}^2$. parmi le plus haut de tous les semiconducteurs).
2. Conductivité thermique élevée de $0.54 \text{ Wcm}^{-1}\text{K}^{-1}$ (comparés a 0.5 pour la GaAs).
3. La plus grande énergie de liaison d'excitons des semiconducteurs 60 meV (émission légère stimulée excitonique jusqu'à 550K).
4. La mobilité de dérive sature à des champs plus élevés que ceux de GaN (attrayant pour les dispositifs à haute fréquence).
5. Détecteurs UV avec une réponse spectrale maximale à 350nm.
6. Module de cisaillement très grand $\sim 45.5 \text{ Gpa}$ (indique la stabilité de cristal),
Par exemples : 18.35 pour ZnSe, 32.60 pour la GaAs, 51.37 pour le silicium.

CHAPITRE II

I. Introduction

Les cellules solaires photovoltaïques organiques ont un potentiel de développement important dans la réalisation de modules bas coût pour la production d'électricité domestique. Ces cellules présentent beaucoup d'avantages : faible coût prévisible en cas de fabrication à grande échelle, matière première illimitée, facilité de mise en œuvre, technologies basse température, grandes surfaces, dispositifs souples. Dans ce chapitre nous présentons des généralités sur la conversion photovoltaïque de l'énergie solaire en électricité, puis le principe de fonctionnement de cellules photovoltaïques organiques. Nous exposerons les données nécessaires à l'étude des cellules solaires : les paramètres photovoltaïques, le circuit équivalent d'une cellule solaire, les branchements en série et en parallèle des cellules pour leur mise en module. Ensuite, nous décrirons l'état de l'art pour les différents types des cellules photovoltaïques organiques.

II- Historique et motivation [97]

Depuis la révolution industrielle du 18^{ème} siècle, la consommation mondiale d'énergie n'a cessé de croître exponentiellement en parallèle avec le développement des technologies.

Actuellement, sa production provient majoritairement des ressources fossiles (charbon et pétrole). Depuis le début des années 1970, et surtout après les crises successives du pétrole avec un prix du baril qui a été multiplié par trois, les efforts ont été décuplés pour développer de nouvelles sources d'approvisionnement. La fission nucléaire a d'abord été identifiée puis fortement sponsorisée comme une source d'énergie alternative. Cependant, l'accident de Three Mile Island en 1979 aux Etats-Unis puis la catastrophe de Tchernobyl en Ukraine, ont montré les risques à grande échelle et à long terme courus par l'humanité. Il s'en est suivi un intérêt majeur pour le développement de sources d'énergies renouvelables non polluantes et sans risques majeurs. Le terme «Ressource d'énergie renouvelable» peut être utilisé lorsqu'une ressource énergétique se régénère naturellement à une vitesse comparable avec celle de son utilisation.

Le soleil, le vent, la chaleur de la terre, les chutes d'eau, les marées ou encore la croissance des végétaux sont ainsi des sources d'énergie renouvelables. Les énergies pétrolière et nucléaire n'appartiennent pas à cette classe puisque la réserve mondiale en pétrole et en uranium est limitée. En 1975, K. W. Ford avait reporté que l'énergie du rayonnement solaire à la surface de la terre était 104 fois plus grande que la demande d'énergie mondiale [98, 99]. La conversion de cette énergie en électricité peut être effectuée de manière directe ou

indirecte (figure 14). L'utilisation des cellules photovoltaïques pour obtenir cette conversion est une voie prometteuse pour exploiter cette source d'énergie durable.

Le développement des cellules photovoltaïques a commencé en 1839 lorsque Henri Becquerel a mis en évidence l'apparition d'une tension aux bornes de deux électrodes immergées dans une solution électrolytique, lorsque celles-ci étaient exposées à la lumière naturelle. Trente-huit ans plus tard, W. G. Adams et R. E. Day ont observé un effet similaire en éclairant un échantillon solide en sélénium.

En 1954, des chercheurs des laboratoires ont fabriqué la première cellule solaire à base de silicium monocristallin, ayant un rendement de conversion en puissance de 6%. Le développement des programmes spatiaux a ensuite entraîné une demande de cellules solaires à base de semi-conducteurs tels que le silicium, qui sont rapidement devenues une source incontournable pour l'alimentation des satellites. Les systèmes actuels sont d'une grande fiabilité et le coût de fabrication est secondaire dans ce domaine.

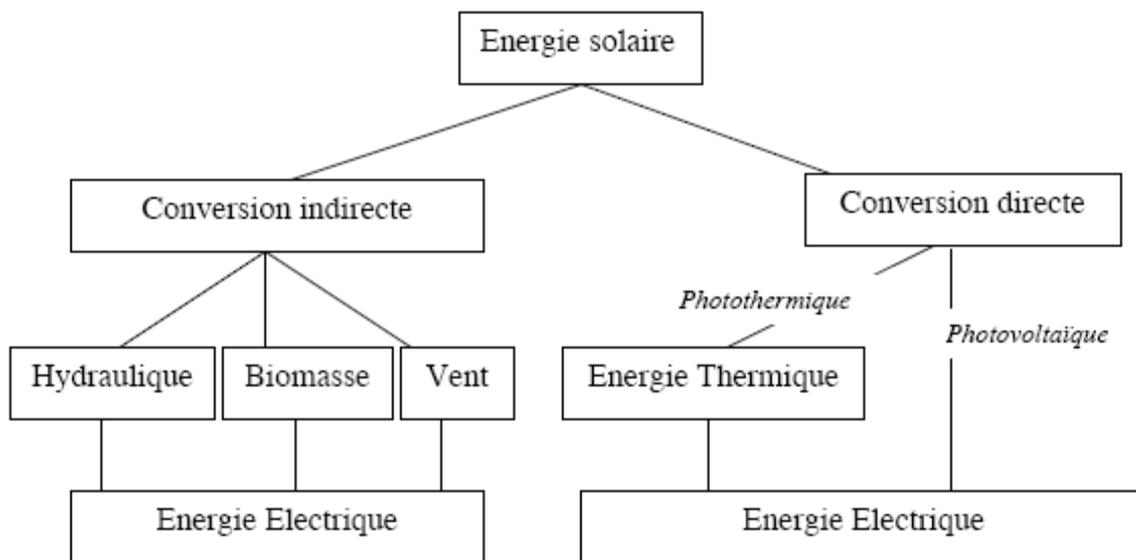


Figure 14 : Schéma de conversion de l'énergie solaire en énergie électrique [97]

Ce n'est qu'au début des années 1970, et surtout après les crises pétrolières successives, que les pays industrialisés ont porté leur intérêt sur les systèmes photovoltaïques pour des applications terrestres. Actuellement, et grâce aux remarquables avancées technologiques, les rendements ont atteint plus de 32 % en laboratoire et entre 8 et 16 % pour les cellules du commerce [98, 100]. Différents matériaux ont été utilisés pour fabriquer ces cellules mais le

silicium cristallin occupe la plus grande part avec 87,6 % du marché mondial suivi par le silicium amorphe avec 8,3% (Figure 15) [98].

Pour une utilisation intensive des modules solaires dans tous les domaines, le coût du KWh doit être compétitif avec celui produit par les méthodes plus conventionnelles. Par conséquent, le prix des cellules solaires doit être réduit d'un facteur 4 pour être compétitif sur le marché de l'énergie.

Le prix des semiconducteurs utilisés et le coût élevé des étapes d'élaboration demeurent un handicap pour une utilisation intensive de ce type de dispositifs. De nouveaux développements sont alors indispensables pour produire des cellules solaires à faible coût.

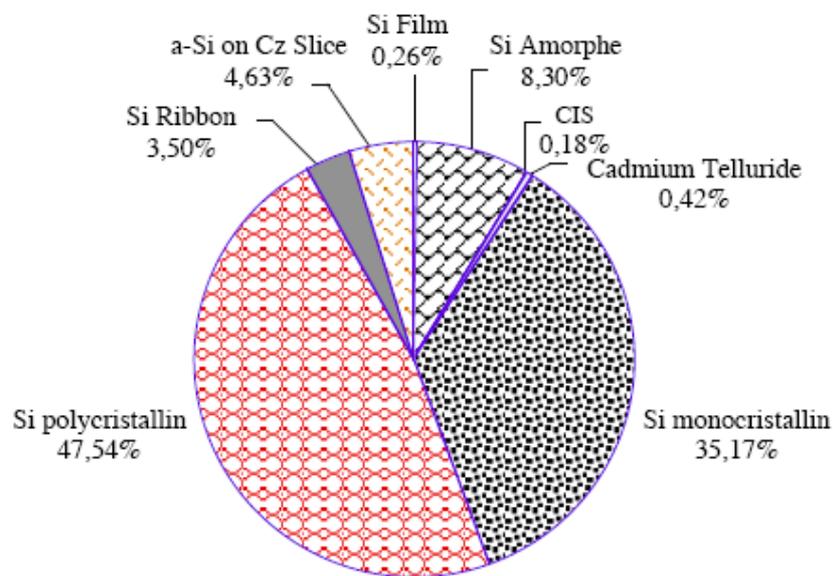


Figure 15: Répartition des matériaux pour la conversion photovoltaïque sur le marché mondial [99]

À l'initiative des chercheurs, de nombreuses innovations ont été préconisées pour modifier la structure de collecte des charges et employer des matériaux autres que le silicium. Les cellules à bases de matériaux organiques apparaissent comme une technologie alternative aux cellules inorganiques: les matériaux organiques sont moins chers et offrent l'avantage d'une élaboration facile (moins coûteuse) à des températures proches de la température ambiante (Exemple : dépôt à la tournette).

Cela autorise la réalisation de grandes surfaces pouvant être flexibles et la fabrication de films minces (<1µm). Ainsi les quantités des matériaux utilisés sont faibles.

II. 3. Cellules photovoltaïques organiques

II.3. 1. Effet voltaïque et rayonnement solaire

II.3.1.1. L'effet photovoltaïque

La conversion photovoltaïque se définit par la transformation directe d'une énergie électromagnétique (rayonnement) en énergie électrique de type continu directement utilisable. Lors de l'absorption de la lumière, la génération des paires électron-trou ainsi que la séparation de ces porteurs de charges constituent un processus important non seulement pour les mesures et la détection de lumière (photo détecteurs) mais aussi pour la conversion de la lumière en énergie chimique (photosynthèse) et en énergie électrique (cellules solaires).

II.3.2. Spectre Solaire

Le soleil libère continuellement une énorme quantité d'énergie rayonnante dans le système solaire, en moyenne, 1367 watts atteignent chaque mètre carré de la couche atmosphérique externe. Il faut noter que la terre reçoit une fraction minuscule de cette énergie. En effet, en traversant les différentes couches de l'atmosphère, une partie de l'énergie solaire s'atténue : certaines longueurs d'onde du spectre solaire sont absorbées par des composants comme la couche d'ozone (absorption des rayons de l'UV jusqu'au visible) ou comme la vapeur d'eau qui possède plusieurs raies dans le visible et dans l'infrarouge. Pourtant, la quantité d'énergie solaire qui atteint la surface de la terre en une heure est plus importante que la quantité totale d'énergie consommée par la population mondiale en une année. Pour tenir compte de la longueur effective parcourue à travers l'atmosphère terrestre traversée par le rayonnement solaire direct, on introduit la notion de masse d'air (AM_x), Elle correspond à la perte de l'énergie solaire par l'absorption atmosphérique (**Figure 16**).

La masse d'air est exprimée comme un multiple du parcours traversé en un point au niveau de la mer, le soleil étant directement à l'aplomb [101].

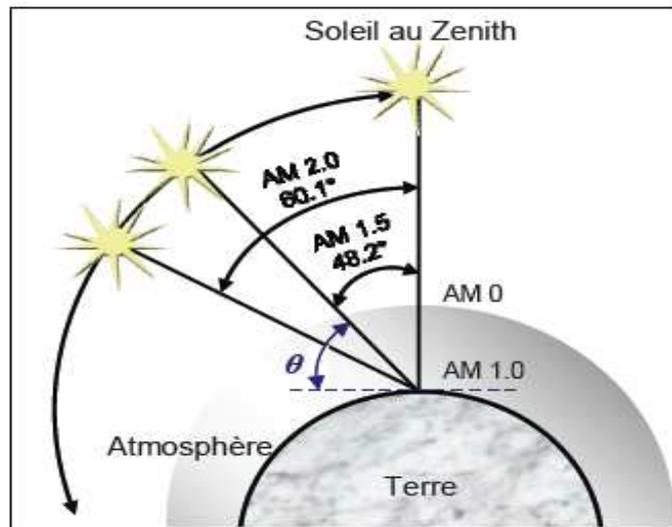


Figure 16. Schéma descriptif de l'incidence solaire sur la terre[101].

En chaque point, la valeur de la masse d'air est donnée par l'équation 1 :

$$AM \cong \frac{1}{\sin \theta} \dots \dots \dots 1$$

où l'angle θ est l'élévation solaire, c'est-à-dire l'angle en radian entre le rayonnement solaire et le plan horizontal. Le spectre solaire AM 0, correspond à une masse d'air nulle pour un éclairement solaire au delà de l'atmosphère à incidence normale. Pour un ciel clair avec le soleil à l'aplomb, on a le rayonnement de la masse d'air "1" (ou AM 1). L'éclairement solaire arrivant sur la terre avec un angle de 48° est de 1000 W/m^2 (soit 100 mW/cm^2) avec une masse d'air AM 1.5 [103].

Le spectre solaire AM 1.5 est composé de 3~4 % de lumière ultraviolette (< 390 nm), de 45 % de lumière visible (390-750 nm) et de 52 % de lumière infrarouge [Proche IR (750- 1400 nm) = 38 % et IR Lointain (> 1400 nm) = 14%] [104].

La figure 17 montre que l'éclairement est maximal entre 450 et 700 nm. Parmi les facteurs majeurs qui sont impliqués dans une conversion photovoltaïque efficace, il y a l'absorption de la lumière blanche reçue sur terre. En effet, pour optimiser les performances des dispositifs photovoltaïques, le choix s'impose d'un matériau possédant un spectre d'absorption qui correspond au mieux au spectre d'émission du soleil.

Il faut également considérer sa capacité à absorber une grande quantité de lumière sur une faible épaisseur afin d'éviter la recombinaison des charges libres. Les caractéristiques

photovoltaïques (PV) délivrées pour les cellules sont obtenues à partir de leur illumination sous AM 1.5.

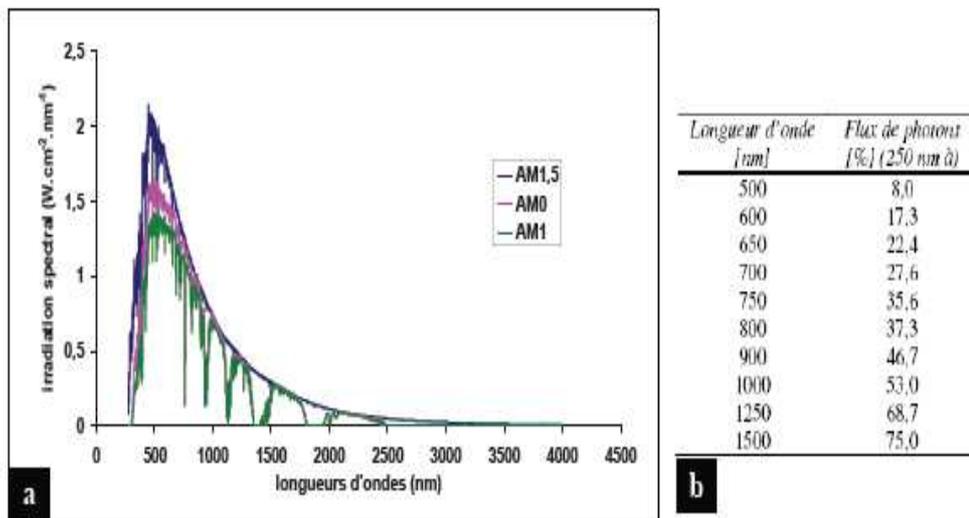


Figure 17 : (a) Représentation du spectre solaire, hors atmosphère AM 0, au niveau de la mer avec le soleil au zénith AM 1, avec le soleil à 37° par rapport à l'équateur AM 1.5,

(b) Tableau représentant l'intégration du nombre de photons pour une cellule absorbant de 250 nm aux différentes longueurs d'onde mentionnées [105].

II.3. 3. Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque organique

II.3. 3. 1. L'effet photovoltaïque

La conversion de la lumière en électricité par une cellule photovoltaïque organique peut être schématiquement résumée en 4 étapes (figure 18):

- L'absorption d'un photon conduisant à la formation d'un état excité du matériau organique avec la création de paire électron-trou localisée en forte interaction (exciton).
- La diffusion de l'exciton jusqu'à un site de dissociation.
- la dissociation de l'exciton et la création de porteurs de charges libres.
- le transport des charges (trous et électrons) dans chacun des matériaux organiques et la collection des charges aux électrodes.

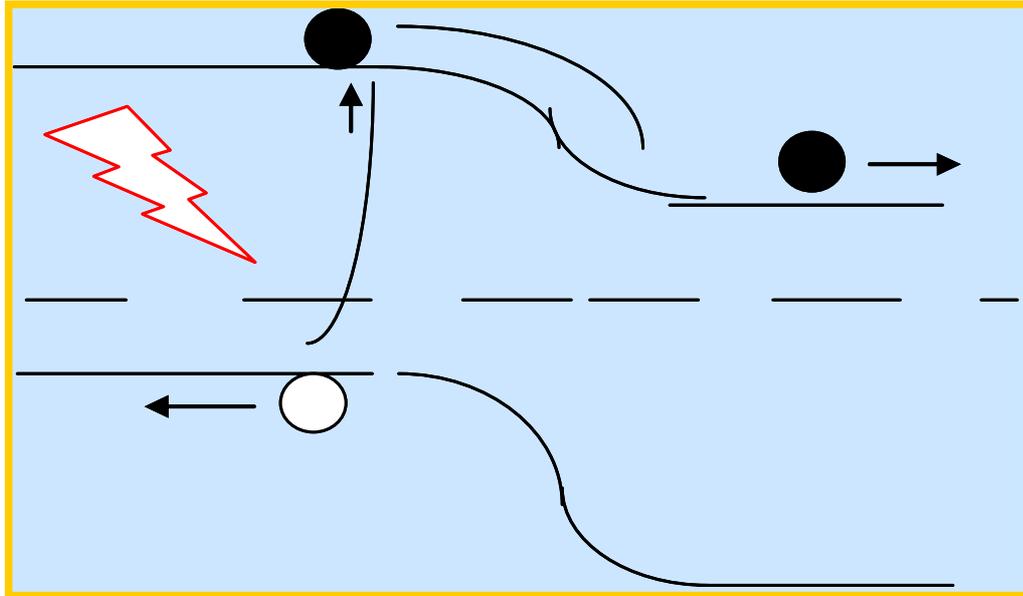


Figure 18 : Principe de l'effet photovoltaïque dans les cellules organiques

II.3. 3. 2. Processus physiques de la conversion photovoltaïque dans les cellules solaires organiques

Nous détaillerons ici le processus de la conversion d'énergie lumineuse en énergie électrique dans le cas des cellules organiques de type hétérojonction. Elle fait intervenir plusieurs étapes (Figure. 19) :

II.3. 3. 2. a- l'absorption de photon et la génération d'exciton

Les photons incidents sont absorbés par les matériaux de la couche active. Pour avoir une efficacité maximum, il faut que le matériau actif ait un spectre d'absorption qui couvre au mieux le spectre d'irradiation solaire. L'absorption de photons par le matériau provoque l'excitation des molécules (avec le passage d'un électron de l'état fondamental à l'état excité). Dans cet état excité, la molécule peut se désexciter de manière radiative (fluorescence ou phosphorescence) ou non radiative. Si tel n'est pas le cas, le photon absorbé donne lieu à un exciton, qui peut conduire à une paire électrontrou.

II.3. 3. 2. b- la diffusion de l'exciton

L'exciton créé diffuse dans le matériau. Pour pouvoir conduire ensuite à la génération d'électricité, cet exciton va devoir se dissocier à une interface entre le matériau donneur et le matériau accepteur. Sinon, il va se désexciter de manière radiative ou non radiative. La durée de vie d'un exciton est limitée et varie d'un matériau à l'autre. Sa longueur de diffusion varie de 5 à 20 nm en fonction de la nature du matériau et de la présence ou non de pièges dans le matériau.

II.3. 3. 2. c- la dissociation de l'exciton

La dissociation des excitons en charges libres nécessite un champ électrique fort. Un tel champ peut être obtenu en appliquant une tension externe ou grâce à la différence de potentiel rencontrée à l'interface entre le matériau donneur et le matériau accepteur. En effet, ces deux matériaux possèdent des niveaux énergétiques différents, induisant un champ électrique local. Si l'exciton atteint cette interface, sa dissociation peut alors être observée.

II.3. 3. 2. d- le transport de charges et leur collecte

Les charges libres créées migrent à travers les matériaux actifs. Lors du transport, les charges peuvent se recombiner. Les charges ayant atteint les électrodes y sont collectées, générant ainsi un courant électrique. La mobilité des porteurs de charge doit être importante pour avoir une bonne efficacité de cellule. Dans le cas des polymères conjugués, la mobilité des porteurs de charge est assez faible ce qui nécessite d'utiliser des dispositifs de faible épaisseur. L'efficacité de la collecte de charges dépend, entre autres, de la nature de l'électrode utilisée (adéquation entre les niveaux d'énergie du métal et du semi-conducteur)

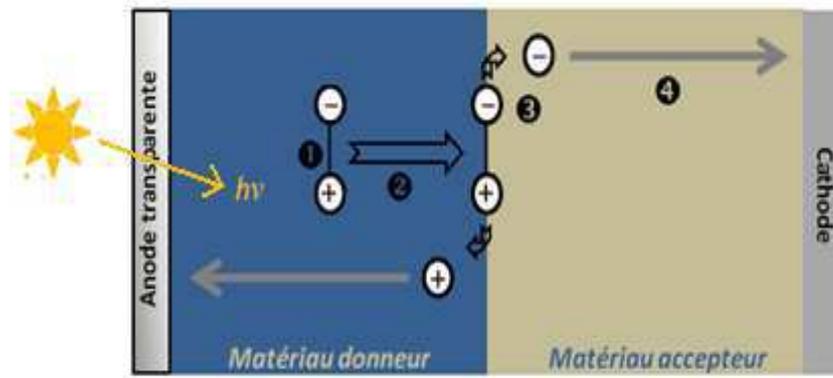


Figure 19 : Processus physiques de la conversion photovoltaïque

L'absorption de photons par un matériau organique, chromophore, conduit ce matériau à l'état excité mais ne conduit pas directement à la création de charges électriques libres. Il se crée des paires électron-trou localisées en forte interaction, de nature coulombienne, couramment Appelées excitons.

Ces excitons diffusent ensuite vers un site de dissociation, c'est-à-dire à l'interface entre le matériau transporteur de trous et le matériau transporteur d'électrons. La figure 20 illustre le processus de dissociation.

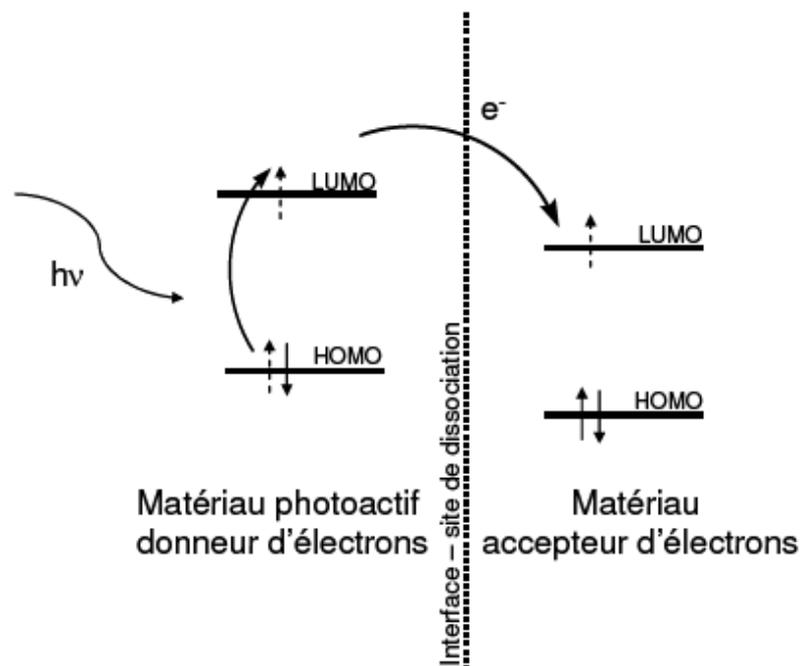


Figure 20 : Schéma de création et dissociation de l'exciton.

Chacun des deux matériaux présents dans la couche active possède des niveaux d'énergie différents (HOMO et LUMO). A leur interface, une dissociation de l'exciton peut alors être obtenue par un transfert d'électron présent sur un niveau d'énergie plus haut vers un niveau d'énergie plus bas, stabilisant ainsi le système. On parle alors de matériaux donneurs d'électrons et de matériaux accepteurs d'électrons. Pour les excitons, cette dissociation ne peut avoir lieu que s'il a atteint ce type d'interface (site de dissociation) pendant son temps de vie. Dans ce cas, la distance de diffusion d'un exciton limite la taille des zones d'un même matériau. La longueur de diffusion de l'exciton doit être du même ordre de grandeur que la dimension des domaines du matériau photoactif dans la couche active. Si l'exciton n'a pas atteint un site de dissociation, celui-ci meurt via une émission radiative ou non radiative et son énergie est perdue. La longueur de diffusion d'un exciton pour un matériau organique est de l'ordre de 10-20 nm [106,107].

Une fois les charges séparées celles-ci doivent être acheminées à chacune des électrodes. Un champ électrique interne est créé en utilisant des électrodes asymétriques et permettant ainsi de collecter les trous à une électrode à bas travail de sortie et les électrons à une autre électrode à haut travail de sortie. La recombinaison des charges durant ce transport jusqu'aux électrodes doit être limitée pour éviter les pertes d'énergie trop importantes.

Les interactions des charges avec d'autres atomes (impuretés par exemple) peuvent limiter également la vitesse de transport des charges et limiter le courant¹⁻⁴. Une dernière étape consiste à collecter les charges aux électrodes.

II.3. 4. Caractéristique courant-tension et paramètres des cellules solaires organiques

II.3. 4.1. Caractéristique courant-tension I(V)

La figure 21 représente une caractéristique courant-tension I(V) dans le noir et sous illumination typique d'une cellule photovoltaïque à jonction PN. Le tracé de cette courbe permet d'accéder à bon nombre de paramètres physiques caractéristiques du composant. Les premiers paramètres qui apparaissent sur la caractéristique courant-tension d'une cellule photovoltaïque sont le courant de court-circuit (I_{cc}), la tension à circuit ouvert (V_{co}) et le facteur de forme (FF) du composant

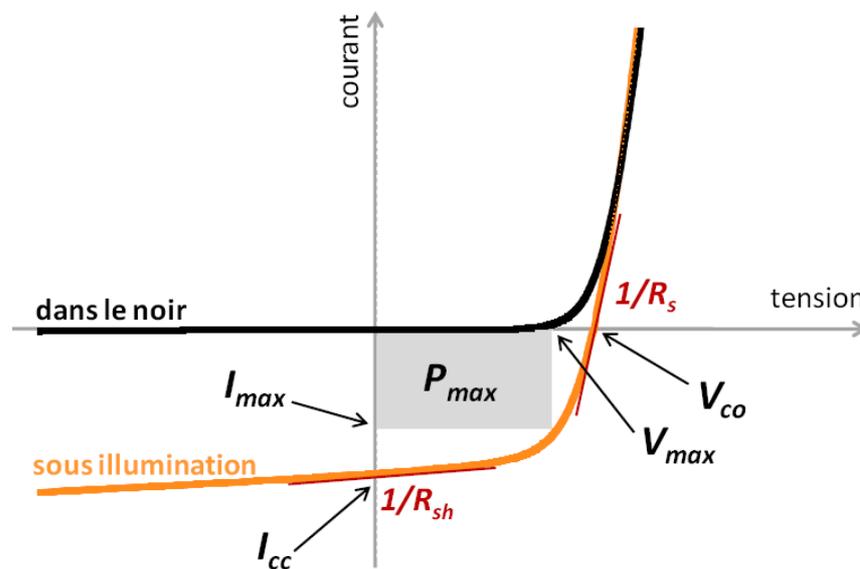


Figure 21 : Caractéristique courant-tension et paramètres physiques d'une cellule photovoltaïque

II.3. 4.1. Paramètres des cellules photovoltaïques

Les paramètres des cellules photovoltaïques (I_{cc} , V_{co} , ff et η), extraits des caractéristiques courant-tension, permettent de comparer différentes cellules éclairées dans des conditions identiques.

II.3. 4.1. a. Courant de court-circuit, I_{CC}

Il s'agit du courant obtenu en court-circuitant les bornes de la cellule (en prenant $V=0$ dans le schéma équivalent). Il croît linéairement avec l'intensité d'illumination de la cellule et dépend de la surface éclairée, de la longueur d'onde du rayonnement, de la mobilité des porteurs et de la température.

II.3. 4.1. b. Tension à circuit ouvert, V_{OC}

La tension à circuit ouvert est obtenue quand le courant qui traverse la cellule est nul.

Elle dépend de la barrière d'énergie et de la résistance shunt. Elle décroît avec la température et varie peu avec l'intensité lumineuse.

II.3. 4.1. c. Facteur de forme, ff

La puissance fournie au circuit extérieur par une cellule photovoltaïque sous éclairage dépend de la résistance de charge (résistance externe placée aux bornes de la cellule). Cette puissance est maximale (notée P_{max}) pour un point de fonctionnement $P_m (I_m, V_m)$ de la courbe courant-tension (courants compris entre 0 et I_{cc} et tension comprise entre 0 et V_{OC}) (Figure 21). Ce point P_m est obtenu en modifiant la valeur de la résistance externe, quand l'aire du rectangle défini par les axes Ox , Oy et les droites $x = I_m$ et $y = V_m$ passe par un maximum.

Le nom "facteur de forme" (fill factor) dérive de la représentation graphique. Il est défini par la relation suivante:

$$ff = \frac{P_{max}}{V_{oc} \times I_{cc}} = \frac{V_m \times I_m}{V_{oc} \times I_{cc}}$$

Il est égal au rapport de la surface du rectangle P_{max} défini (figure 22) sur celle du rectangle dont les cotés mesurent V_{OC} et I_{CC} . Plus ce paramètre est élevé, meilleure est l'efficacité de conversion. En dehors de ce point de fonctionnement P_M particulier, la diminution du courant par recombinaison intervient à des points de fonctionnement ayant V_x supérieur à V_m et des pertes par chauffage (effet joule) des résistances séries apparaissent dans le cas $I > I_m$.

II.3. 4.1. d. Le rendement, η

Le rendement, η (efficiency) des cellules PV désigne le rendement de conversion en puissance. Il est défini comme étant le rapport entre la puissance maximale délivrée par la cellule et la puissance lumineuse incidente, P_{in} .

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{ff \times I_{cc} \times V_{oc}}{P_{in}}$$

Ce rendement peut être amélioré en augmentant le facteur de forme, le courant de court-circuit et la tension à circuit ouvert.

II.3. 5. Les différentes structures de cellules à base de matériaux organiques

Ce paragraphe présente les différentes architectures de cellules développées, qui dépendent essentiellement de la composition de la couche active. Concernant les électrodes, le même système est souvent utilisé à savoir l'utilisation d'oxyde d'étain et d'indium (ITO) et de Poly(éthylène dioxythiophène)-Poly(styrène sulfonate) (PEDOT-PSS), l'oxyde de zinc (ZnO) comme anode et d'aluminium comme cathode.

II.3.5.1. Structure monocouche (jonction Schottky)

Ces structures sont formées d'un polymère conjugué unique déposé entre deux électrodes (métal ou ITO) (Figure 22(a)). Un des contacts métal/organique présente un comportement ohmique, l'autre présente un comportement rectifiant. Le champ électrique généré à l'interface bloquante, forme une barrière de potentiel qui est responsable de la dissociation des excitons. Des travaux ont d'abord été menés sur le polythiophène et ses dérivés sans grand succès (rendements inférieurs à 0,001 %). L'intérêt s'est ensuite orienté vers le poly(p-phenylène vinylène), avec des structures ITO/PPV/Al présentant une tension de circuit ouvert de 1,3 V. Cependant, les performances de ce type de cellules restent très faibles. En effet, l'hétérogénéité de la distribution des dopants et leur accumulation à l'interface métal/polymère contribue à la décroissance du rendement. De plus, le problème d'augmentation des résistances séries, causé par les faibles mobilités des porteurs, limite le courant de court-circuit et par la suite le rendement. Enfin, si l'exciton est créé près de l'interface ohmique, il doit traverser toute l'épaisseur du matériau pour atteindre le site de dissociation, or la longueur de diffusion excitonique est faible, de l'ordre de 5 à 20 nm.

II.3.5.2. Structure bicouche (hétérojonction PN)

Cette structure est composée de deux matériaux de natures différentes (donneur et accepteur d'électrons) mis en contact entre deux électrodes (Figure 22 (b)). Dans ce cas, les interfaces donneur/anode et accepteur/cathode sont ohmiques, donc la génération du photocourant peut être attribuée à l'interface donneur/accepteur. Ces structures ont été développées au début des années 1990 par plusieurs équipes, dont celle de A.J. Heeger à Santa Barbara [108] et les études menées ont démontré l'existence d'un processus de transfert d'électrons photoinduits ultra-rapide entre un polymère conjugué et le C₆₀. Ces travaux portaient sur la structure MEH-PPV/C₆₀ avec des rendements très faibles de l'ordre de 0,05%.

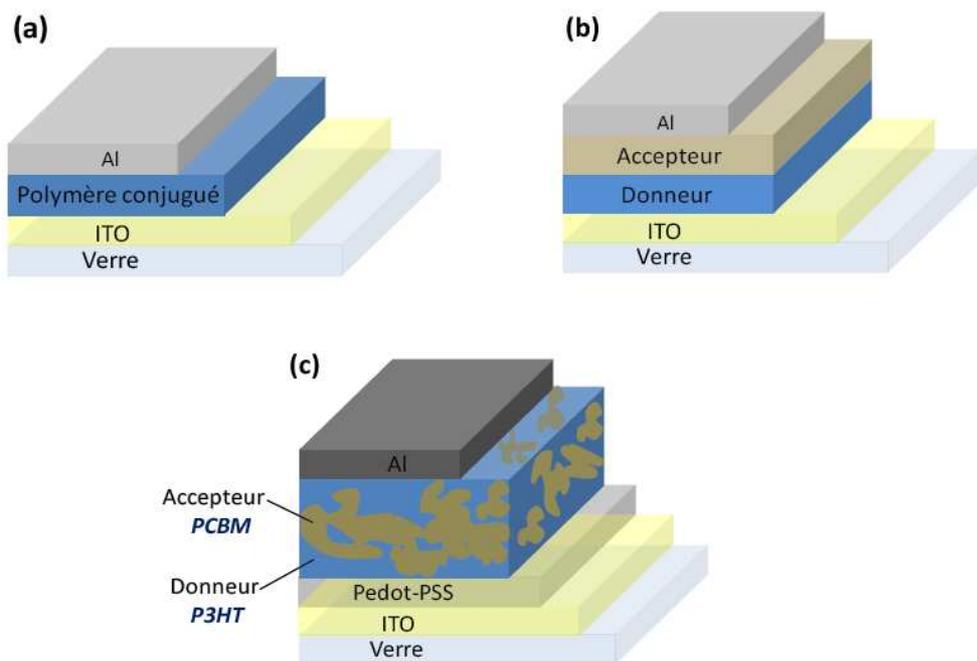


Figure 22 : Structure d'une cellule de type Schottky (a), d'une cellule à hétérojonction PN (b) et d'une cellule à hétérojonction en volume (c)

Ces structures ont ensuite été étudiées en modifiant la nature du donneur et de l'accepteur, et récemment, des rendements de l'ordre de 1,5 % ont été obtenus. Un des inconvénients de cette structure bicouche est que seuls les 10^{-20} nm de l'interface participent à la conversion photovoltaïque. Une grande partie des photons absorbés ne conduit pas à la création de porteurs libres à cause d'une distance de diffusion des excitons limitée. Les améliorations de la diffusion des excitons et leur efficacité de dissociation sont des enjeux majeurs pour augmenter les performances des cellules polymères. Le mélange physique du donneur et de l'accepteur a donc ensuite été envisagé pour essayer d'optimiser ces paramètres. Il est à noter que les performances obtenues pour des structures bicouches à base de petites molécules sont bien supérieures à celles obtenues pour des cellules à base de polymères. L'équipe de Forrest a notamment développée des cellules à base de CuPc et de C_{60} atteignant un rendement record de 5,7 % pour ce type de cellules.

II.3.5.3 Structure réseaux interpénétrés [13-14,15]

La structure réseaux interpénétrés, appelée aussi structure hétérojonction en volume, consiste en une couche composite de donneur (D) et d'accepteur (A) déposée entre deux électrodes (Figure 23).

Le principale avantage de cette structure est que le mélange des matériaux (donneur - accepteur) permet de multiplier les zones interfaciales entre donneur et accepteur ce qui réduit ainsi les problèmes de pertes par recombinaison des excitons photogénérés loin de l'interface (recombinaison biomoléculaire).

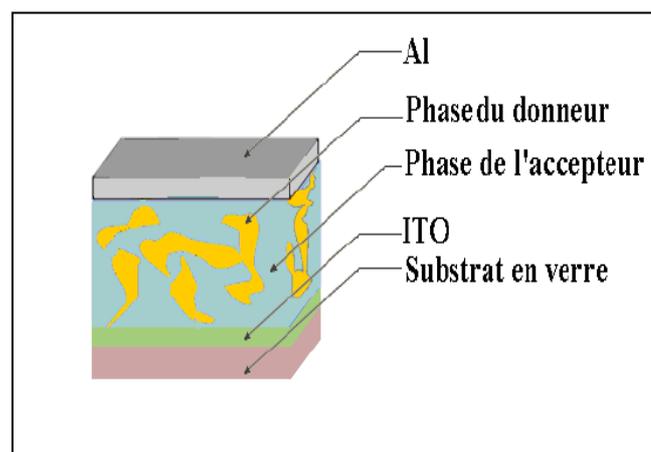


Figure 23 : Structure d'une cellule à hétérojonction en volume [112,113]

II.3.6 Avantages et inconvénients

Les matériaux utilisés appartiennent à la famille des molécules de faible masse et des polymères conjugués. Le large éventail de matériaux organiques envisageables est un atout important de ce domaine. Ces matériaux peuvent être modifiés synthétiquement afin de obtenir de meilleures propriétés physiques ainsi que chimiques. La mise en forme à l'aide de procédés en solution, particulièrement pour les polymères, permet de couvrir de grandes surfaces et des substrats flexibles/souples. De nos jours, plusieurs procédures de fabrication de couches minces à base de polymères: spin-coating, drop-coating, injek-printing, roll-to-roll process, screen printing, pad-printing, doctor blading , spray-coating sont à l'étude pour les futures développements industriels. De plus, ces procédés de fabrication ne nécessitent pas les très hautes températures qu'exige la production du silicium cristallin, et n'implique qu'un faible coût.

Cependant, ces matériaux organiques ont deux points faibles : la durée de vie et le rendement. Les modules photovoltaïques organiques ne devraient pas durer aussi longtemps que les modules photovoltaïques traditionnels qui possèdent une longévité souvent supérieure à 20 ans. aussi l'électrolyte actuellement utilisé majoritairement est instable. Les solvants le composant sont volatils et présentent un risque d'évaporation et même d'explosion de la cellule. Les sels d'iodure offrent un risque de corrosion de la cellule, entraînant ainsi des fuites de produits dangereux. L'amélioration de la durabilité des cellules organiques est donc un axe de recherche important. Ce sujet a été abordé par plusieurs chercheurs abordé.

CHAPITRE III

III. Introduction

Dans ce chapitre nous portons un intérêt particulier à la technique de déposition des couches minces par spray ultrasonique « pulvérisation ultrasonique ». Celle-ci est une alternative relativement simple qui utilise des moyens traditionnels et non coûteux [114,115]. Sa mise en œuvre est localement réalisable. Elle présente, également, l'avantage d'élaborer des couches minces sur des surfaces importantes comme celles des cellules solaires ou d'écrans plats [116,1]. A partir des avantages cités précédemment nous avons sélectionné ce procédé d'élaboration et nous avons opté pour son utilisation dans notre travail.

Pour cette raison nous avons réalisé, un banc de dépôt de couches minces par spray pyrolysis. Celui-ci sera détaillé par la suite.

III.1. Elaboration des couches minces de ZnO par la méthode spray

III.1.2. La technique de spray pyrolysis

On réalise des couches minces de ZnO par pulvérisation chimique classique (spray pyrolysis.). On étudiera les propriétés structurales, optiques, et électriques des couches obtenues en rapport avec les différentes concentrations de la solution de départ ($ZnCl_2$) et celui de dopage par (Sb).

Le spray : c'est la désintégration d'un jet liquide est le passage d'une masse importante et compacte de liquide à un ensemble de gouttes de tailles diverses.

Lorsqu'elles sont suffisamment petites et donc très nombreuses, on obtient un brouillard de gouttes appelé spray (Figure.24), on parle alors d'atomisation.

Améliorer la compréhension de la formation d'un spray présente de nombreux intérêts dans des disciplines diverses telles que la combustion dans les turboréacteurs et les moteurs-fusées, l'industrie pharmaceutique ou encore l'agriculture [117]

III.1. 3. L'atomisation et sa terminologie

De manière générale, l'atomisation désigne l'action de séparer un corps en gouttelettes ou en particules. Ce phénomène intervient dans de nombreux domaines et procédés industriels tels que l'injection de carburant dans les chaudières industrielles, les fours, les moteurs à combustion interne ou les peintures, et présente une importance capitale. La structure des jets est essentielle pour permettre à ces systèmes d'atteindre des performances maximales.

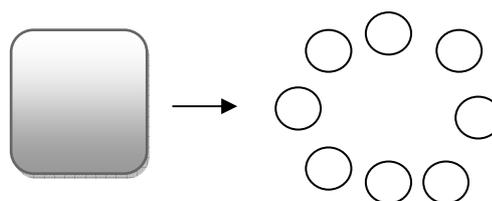


Figure 24 : Brouillard de gouttes « spray ». **Figure25** : Fragmentation d'un liquide.

L'atomisation d'un liquide, plus précisément, est l'opération qui correspond au passage d'un volume continu de liquide à un ensemble de gouttes caractérisé par une distribution de tailles et de vitesses.

Dans le cadre de la pulvérisation général, il s'agit de fragmenter les solutions en fines gouttelettes de manière à obtenir un nuage de gouttes qui permette une répartition et une efficacité optimales des traitements appliqués (Figure.25).

III.1. 4. Dépôt des couches minces

III.1. 4. a. Principe de la méthode :

Le procédé de dépôt chimique (spray) consiste à provoquer des réactions chimiques de solution contenant deux composés pour former un dépôt solide sur un substrat chauffée. La température de substrat qui permet de l'activation de réaction chimique entre les deux composées variant entre 200°C et 500°C

L'expérience peut être réalisée à l'aire. C'est cette technique que nous avons utilisé pour déposer nos échantillons.

III.1. 4.b. Le choix du procédé de dépôt :

La méthode spray est une des techniques les plus utilisés pour sa rapidité, sa simplicité, et peut couteuse. Elle est développée pour les dépôts des oxydes transparents conducteurs. Cette méthode peut facilement être adaptée pour déposer sur de grandes surfaces.

III.1. 4. c. Le système de dépôt par spray

Plaque chauffante (porte substrat)

Flacon porte la solution à déposer (atomiseur)

Trois substrats de verre.

Thermocouple de type (Cr-Al) pour contrôler la température.

III.1. 4.d. Montage utilisé

Le montage utilisé (Figure 26) consiste en un ajustage formé d'un tube en verre dont la partie inférieure est étroite pour réduire la section de passage du fluide. Cette dernière est terminée un orifice de 1mm pour permettre l'écoulement de la solution. Celle-ci est pulvérisée grâce à un soufflerie reliée à cet ajustement. Les substrats sur lesquels se fera le dépôt sont déposés, juste en dessous de l'ajustage, sur une plaque chauffante réglable à une hauteur bien déterminée. La température est contrôlée par le biais d'un thermocouple dont le bout sensible est déposé sur la surface du substrat pour mesurer la température exacte, sachant que toujours une différence entre la surface et la plaque chauffante et celle du substrat.

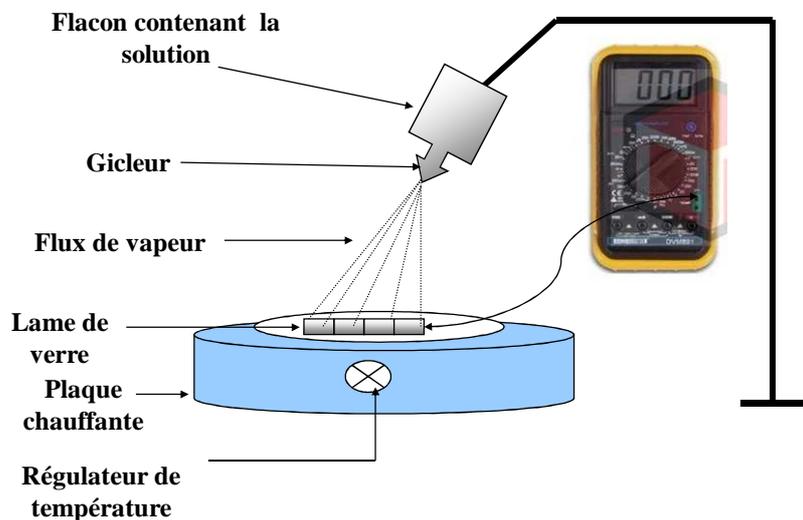


Figure 26 : Le dispositif complet de déposition de couche mince par la technique de Spray pyrolysis.

III.1. 4.e. Description du rôle des éléments du montage :

L'objectif de notre travail est tout d'abord la réalisation d'un système de dépôt de couches minces par la technique de spray et son optimisation par l'étude des effets, des paramètres de dépôt sur la qualité des films.

Les principaux éléments du montage sont :

- 1- Un porte substrat : c'est un plateau de diamètre 25cm, chauffé par effet joule, dont la température peut être réglée à l'aide d'un régulateur de température qui est relié à un thermocouple de type K (chromel-alumel). Cette température consigne peut être fixée de la température ambiante jusqu'à 500°C.
- 2- Un flacon porte solution : alimente par gravité un nozzle à faible débit.
- 3- Dans notre travail, nous avons utilisé un seul type de solution source : chlorure de Zinc ($ZnCl_2$), la solution utilisée ont une grande pureté chimique.

III.1.5. Présentation du substrat.

Les substrats utilisés sont des lamelles de verre sodocalcique nue (soda glass), elle-ci sont découpé en des dimensions réduites (environ 0.5cm×2.5cm). Nous avons utilisés des substrats en verre sodé (soda glass) pour les raisons suivantes :

Les substrats en verre son bien adapter pour la caractérisation optique de nos films
Coefficient de dilatation thermique proche de ZnO ($\alpha_{\text{verre}}=8.5 \times 10^{-6} K^{-1}$)
($\alpha_{ZnO}=7.2 \times 10^{-6} k^{-1}$)

III.1.5. 1. Nettoyage des substrats de verre

Il est bien connu que lors de la réalisation des couches minces, la présence de polluants (contaminants organiques, métaux lourds, vapeur d'eau, poussière) à la surface du substrat empêche les réactions chimiques et/ou la diffusion des atomes et peut entraîner la formation de trous et de porosité dans les couches déposées, ainsi qu'une mauvaise adhérence de la couche sur le substrat. La bonne préparation des substrats est une condition essentielle pour l'obtention de couches reproductibles et de résultats cohérents.

Le procédé du nettoyage de la surface des substrats est comme suit :

- 1- Les substrats sont coupés à l'aide d'un stylo à pointe en diamant.
- 2- Dégraissage pendant 5min avec la Bétadine pendant trois minutes
- 3- Rinçage à l'eau distillée
- 4- Lavage avec une solution d'acétone (C_3H_6O) à température ambiante pour éliminer les traces de graisses et d'impuretés collées à la surface du substrat
- 5- Nettoyage dans un bain d'eau distillée.

Et ensuite

- 6- Séchage à l'aide d'un séchoir.

III.1.5. 2. Préparation des solutions

Les différentes concentrations des solutions ont été préparées avec l'eau distillée comme dissolvant (on peut utiliser le méthanol)

Le précurseur est le sel Chlorure de zinc ($ZnCl_2$)

Chlorure de zinc	Apparence	formule chimique	Point de fusion	Densité	Point d'ébullition	Masse moléculaire
	solide blanc	$ZnCl_2$	290 °C	2.9 g/cm ³	732°C	136,301 g/mol

Tableau 3 : Propriétés physiques de Chlorure de zinc

La réaction chimique est :



Après la pesée du sel par une balance électrique $\Delta m = 0,0001g$ (figure 27), la quantité mesurée est mélangé à un volume de 25ml d'eau distillé pour obtenir la molarité que l'on désire avoir, on a chauffé la solution pour éviter le brisement du substrat.

Quand les gouttelettes d'aérosol s'approchent de la surface du substrat chauffé (200-600°C), dans les conditions expérimentales appropriées, la vapeur formée autour de la gouttelette empêche le contact direct entre la phase liquide et la surface du substrat. Cette évaporation des gouttelettes permet un renouvellement continu de la vapeur, donc les gouttelettes subissent la décomposition thermique et donnent la formation de films fortement adhérents.

Pour calculer la masse de sel nous avons utilisé l'expression suivante:

$$m = \frac{C \times V \times M}{1000}$$

m = la masse de $ZnCl_2$

M = Masse molaire de la précurseur

V = Volume d'eau distillée. (V = 25ml), C = Concentration de la solution

Concentration (mol/l)	Masse pesé(g) $m = \frac{C \times V \times M}{1000}$	Résistance de couche mince à 25°C (M.Ω)
0.1	0.3406	25
0.2	0.6811	30
0.3	1.0216	65
0.4	1.3622	82

Tableau 4 : Propriétés des couches minces

Nous avons utilisé multi ohm-mètre pour mesurer la résistance par la méthode de quatre points.



Figure 27 : Balance électrique.

III.1.6. Paramètres de déposition des couches minces de ZnO

Les paramètres ayant servi au dépôt des couches sont résumé dans le tableau suivant :

Température de substrat	250°C
Concentration des solutions	Entre 0.1M et 0.4M
Débit de la solution	7 à 10ml/min
Hauteur de gicleur	30cm
Nombre de cycle	Entre 15-20, 2s suivis d'une pause de 10s
Solution de départ	ZnCl ₂ aqueuse
Dopage	SbCl ₃
Concentration du dopant	2%, 3%

Tableau 5 : Paramètres de déposition des couches minces de ZnO

Le temps de dépôt est réduit à 15s pour minimiser l'incertitude sur les fluctuations de la température autour de 250°C. Aussi le temps d'arrêt est nécessaire pour permettre le retour à la même température.

III.1.7. Technique de dépôt

La technique consiste à la pulvérisation d'une solution de départ (ZnCl₂) sur du verre nu à travers un atomiseur en verre dont l'ajutage est de 1mm de diamètre. La distance atomiseur-plaque chauffante est 25cm/30cm Le volume de la solution est de 25ml. Les différentes concentrations des solutions ont été préparées avec l'eau distillée comme dissolvant (on peut utiliser le méthanol), le précurseur est le sel Chlorure de zinc (Zn Cl₂). La solution se fait selon des cycles de 2s suivis d'une pause de 10s pour éviter une trop grande diminution de la température du substrat. Les substrats sont montés sur une plaque chauffante. Leurs températures sont contrôlés par le biais d'un thermocouple et varient légèrement autour de 250°C à 300°C Le temps de pulvérisation est de 15mn. La concentration de la solution de départ varie entre 0.1 et 0.4M. Le dopage de Sb par l'addition à la solution SbCl₃.

III.1.8. Caractérisation des couches minces

III. 1.8.1. Structure et morphologie

III1.8.1.1. Diffraction des rayons X (RX)

La caractérisation structurale des couches minces a été effectuée en utilisant un diffractomètre de rayon X (XRD). Les couches de ZnO présentent un état cristallin avec une orientation préférentiel des cristallites selon la direction (002) (Figure 27), Attestant une structure de wertzite de l'oxyde de Zinc selon les données JCPDS (n°89-1397)

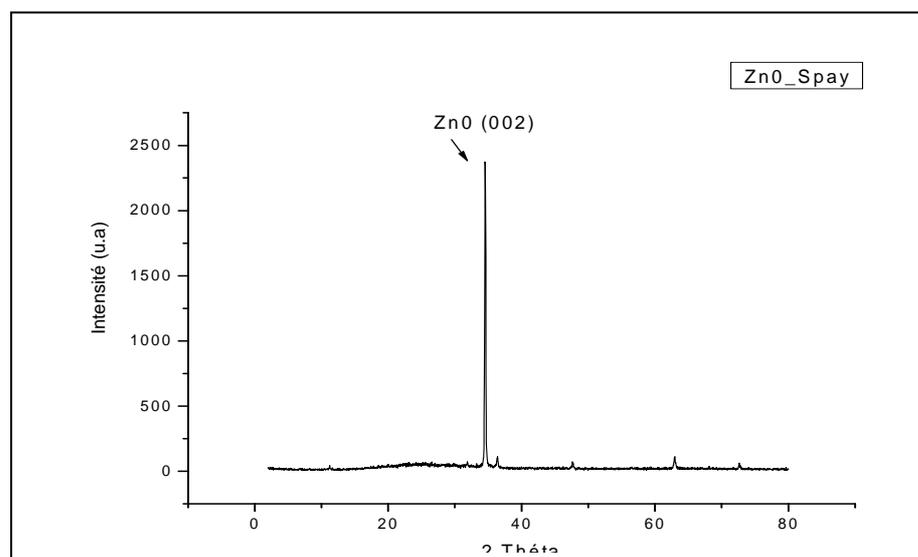


Figure 28 : Spectre de diffraction des RX d'une couche de ZnO déposée sur un substrat de verre : $C_{ZnCl_2} = 0.3M$

Nous remarquons que les couches déposées sur le verre sont cristalline et présente un pic d'intensité à (002) qui est caractéristique à l'oxyde de zinc (ZnO).

Parmi les matériaux semi-conducteurs l'oxyde de zinc (ZnO) est l'un le plus utilisés dans l'application industrielle, il présente l'avantage d'une bande interdite directe. Le ZnO est un oxyde transparent conducteur. En effet ces excellentes propriétés optiques et électriques en font un matériau de choix pour la réalisation de la couche transparente conductrice pour les cellules solaires en couches minces.

III. 1.8.1.2..Etude optique et électrique

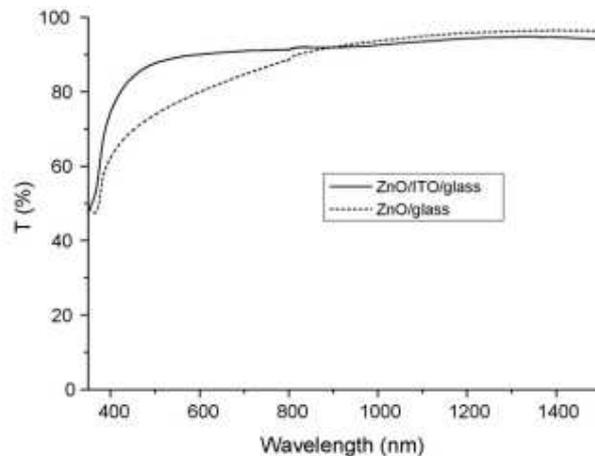


Fig. 5. Optical transmittance spectra for ZnO thin films deposited onto bare glass substrates (---) and ITO coated glass substrate (—) ($ZnCl_2$ 0.2 M, $AlCl_3$ 3%).

Figure 29 : Spectre de diffraction des RX d'une couche de ZnO déposée sur un substrat [118]

Quand le film est déposé sur le verre nu, la transmission dans la zone de visible dépend de la longueur d'onde. Dans les environs de 1400nm, la moyenne de transmission est environ 90 et 95%. Cependant, dans les environs de 600nm, la transmission est de l'ordre de 75–90%. Quand on fait le dépôt sur l'ITO, la moyenne de transmission dans le visible n'est entre 90 et 95%, et qui ne dépend pas forcément de la longueur d'onde. Les mêmes résultats sont obtenus quelque soit le précurseur et les solutions utilisées.

III. 1.8.1.3.Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les photos par microscopie électronique à balayage ont été obtenues par un microscope électronique à effet de champ de type JEOL 6400F. Les échantillons ont été recouverts par une très petite couche de platine (Pt) pour le besoin de l'étude microscopique. Les photos (MEB) à différent agrandissement (75 000 ,30 000, 10000, 1000) montrent que les échantillons prend une forme hexagonal ce qui caractérise le ZnO .

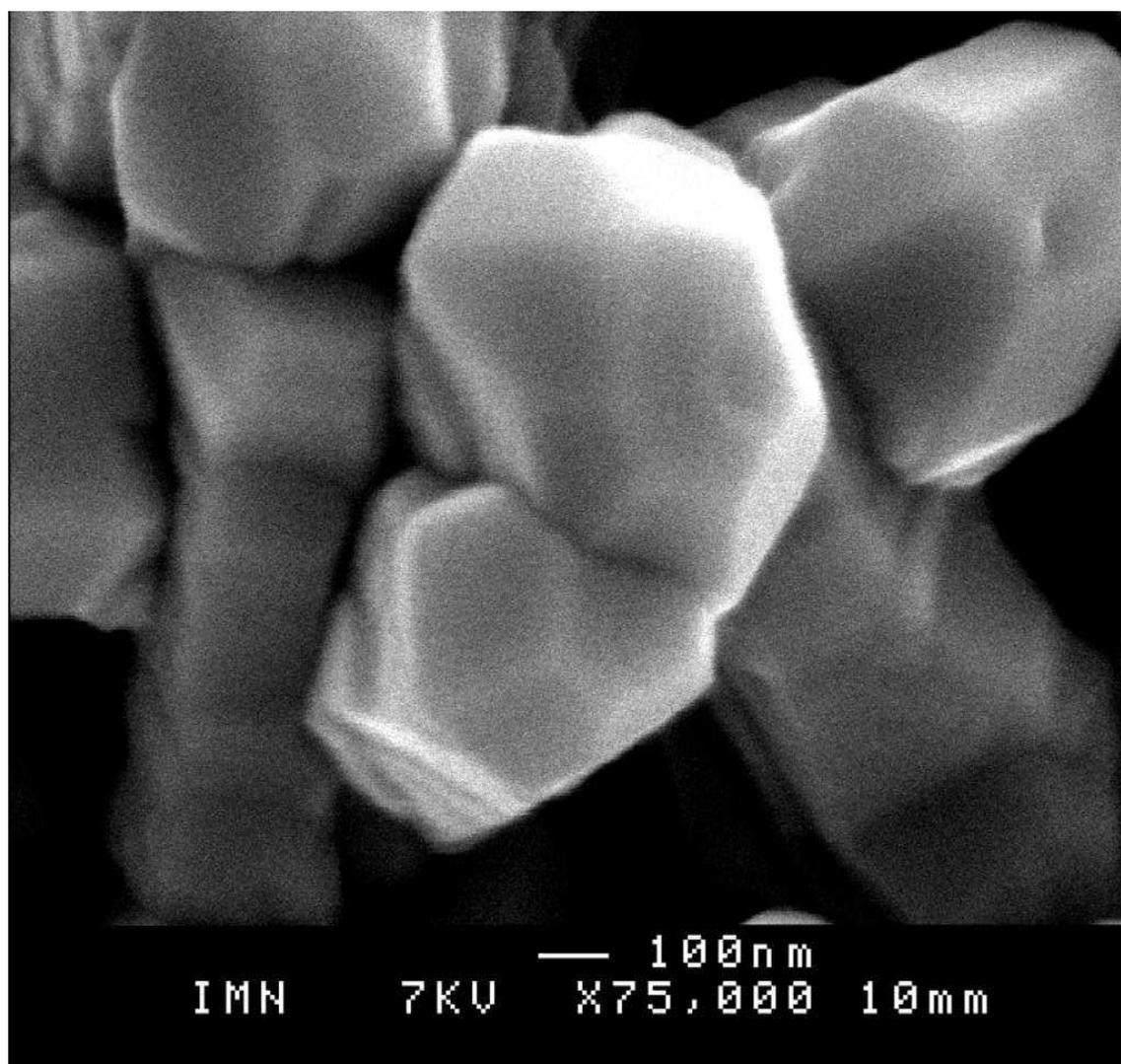


Figure 30 : Photo MEB de la surface des couches de ZnO déposées sur verre nu à concentration en ZnCl_2 de 0.3M avec un agrandissement de 75 000

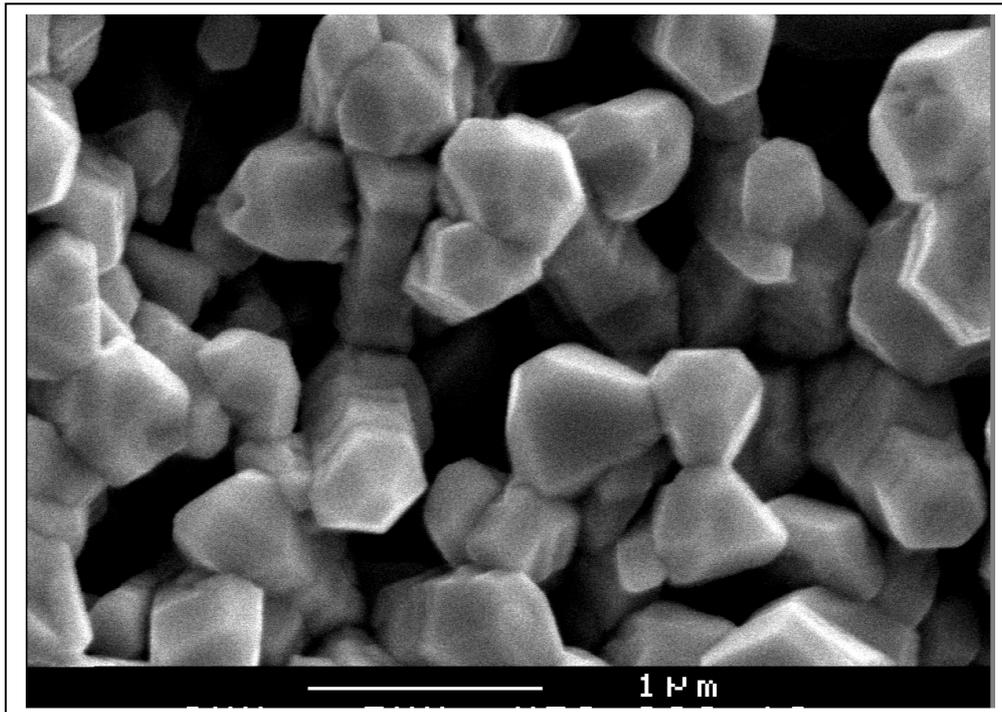


Figure 31 : Photo MEB de la surface des couches de ZnO déposées sur verre nu à concentration en $ZnCl_2$ de 0.3M avec un agrandissement de 30 000

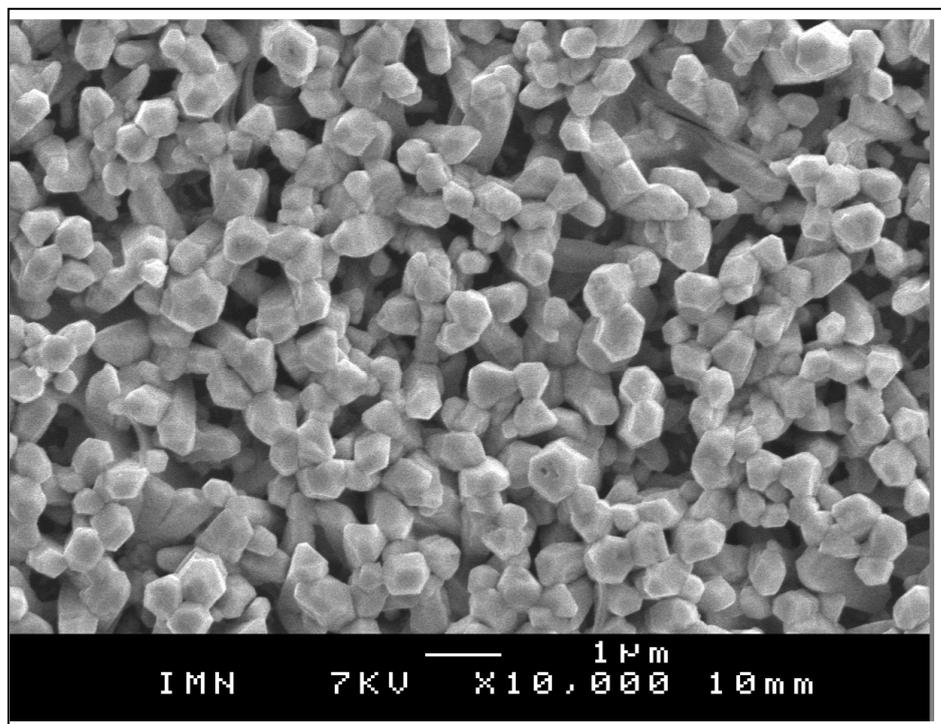


Figure 32 : Photo MEB de la surface des couches de ZnO déposées sur verre nu à concentration en $ZnCl_2$ de 0.3M avec un agrandissement de 10 000

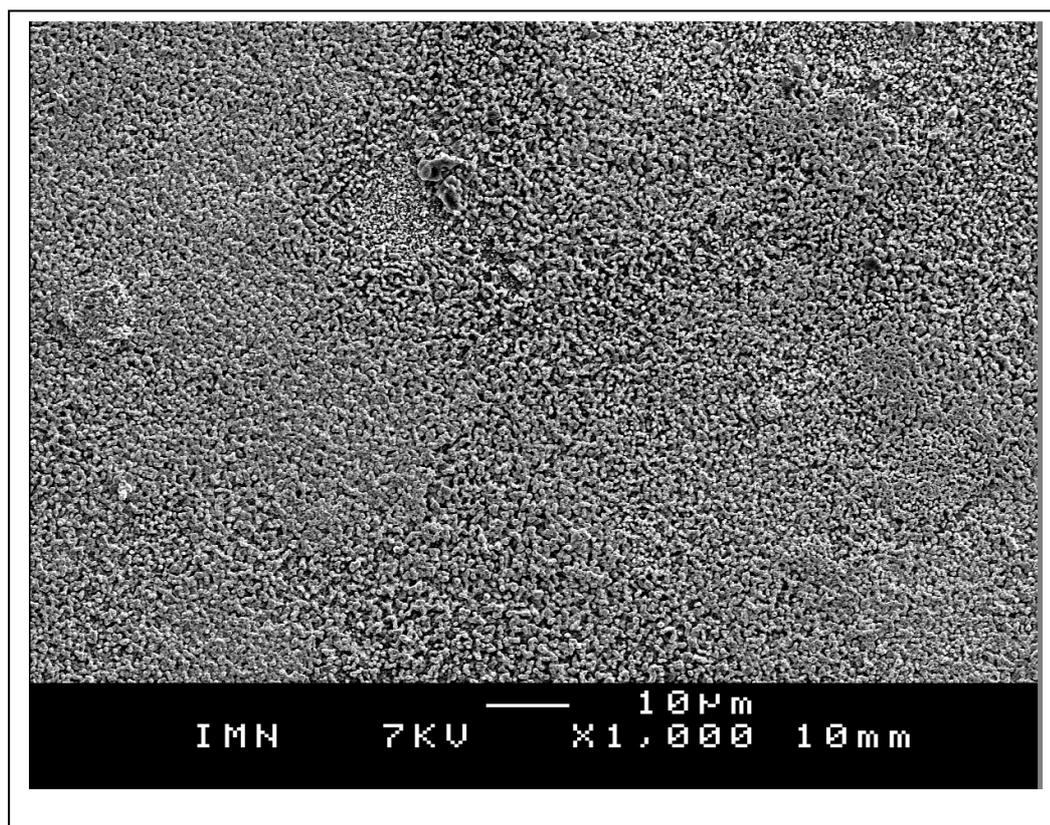


Figure 33 : Photo MEB de la surface des couches de ZnO déposées sur verre nu à concentration en ZnCl₂ de 0.3M avec un agrandissement de 1 000

III. 1.8.1.4. Microanalyse par sonde électronique (EDX)

L'étude par microanalyse nous a permis de quantifier les éléments constituant les couches.

Les résultats quantitatifs obtenus pour une tension d'accélération du faisceau d'électrons de 10 keV sont résumés dans le tableau ci-dessous.

Eléments	Zn	O	Cl	Si	Ca
% Atomique	43.54	51.20	1.42	3.08	0.79

Tableau 6 : Microanalyse par sonde électronique de ZnO

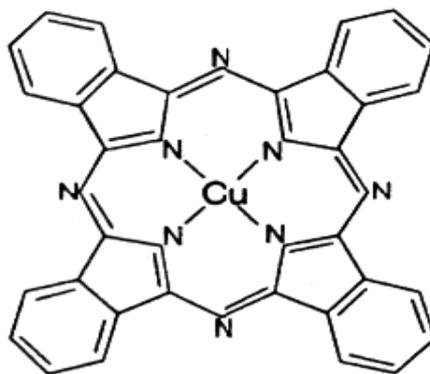
Le rapport Zn/O est proche de 1 ce qui est témoin de leur bonne stœchiométrie. Nous remarquons la présence de trace d'éléments polluants tel que Si, Ca, qui sont liés à la nature de substrat et Cl qui est lié à la nature de solution.

III. 1.9. Caractérisation des matériaux organiques utilisés dans l'élaboration des cellules photovoltaïques

Les matériaux organiques sont généralement classés en deux catégories selon la valeur de leur masse moléculaire. Les polymères sont formés de chaînes macromoléculaires entremêlées dans la phase amorphe, ou régulièrement pliées, sur elles-mêmes dans la phase cristalline. Chaque chaîne est formée par la répétition de n unités monomériques, la valeur de n pouvant varier de quelques unités pour les oligomères jusqu'à plusieurs milliers. La structure des petites molécules ne présente pas cette répétition régulière du même motif. Leur masse moléculaire est généralement inférieure à environ 1000 g. Dans les dépôts de nos cellules solaires nous avons travaillé avec la deuxième catégorie des matériaux à faible poids moléculaire.

III. 1.9.1. La Phthalocyanine de cuivre (CuPc)

Les phthalocyanines sont des composés organiques aromatiques et semi-conducteurs. Elles sont stables chimiquement et physiquement. Elles sont utilisées comme pigments et colorants dans l'industrie du textile. La phthalocyanine de cuivre est un matériau organométallique, il s'agit d'une molécule de phthalocyanine possédant un atome de cuivre en position centrale comme présenté sur la figure ci-dessous [119]:



Composition de la molécule : C 66,4% H 2,3% N 19,7% Cu 11,3%

Formule de la molécule : $C_{32}H_{16}CuN_8$ [120,121]

Figure 34 : Structure chimique de la molécule de CuPc

La structure de bande du CuPc est illustrée sur la figure suivante :

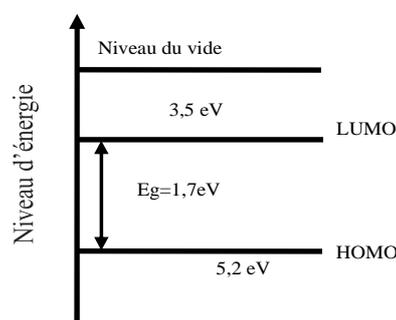


Figure 35 : Structure de bande du CuPc

III. 1.9.1.1. Etude des couches minces de CuPc :

Après avoir soigneusement nettoyé le substrat, on dépose une couche mince de CuPc par sublimation thermique sous un vide de 2×10^{-6} mbar (annexe 1) à une vitesse de dépôt de l'ordre de 0,1 nm/s.

III. 1.9.1.1.a. Diffraction des rayons X et observation à l'AFM :

A l'aide de la diffraction des rayons X, on constate que les couches minces de CuPc sont complètement amorphes c'est-à-dire qu'aucun pic de diffraction n'est visible sur le diagramme (annexe 1.).

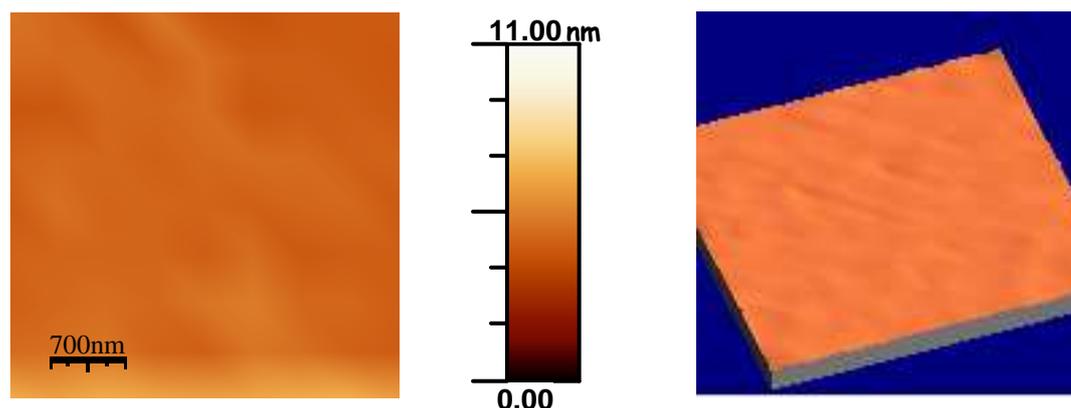


Figure 36 : Présentation des couches minces de CuPc par AFM [123, 119]

La morphologie des couches minces a été étudiée à l'aide d'un microscope à force atomique (annexe 1). On peut constater d'après les images AFM du CuPc, que les

couches obtenues dans les conditions citées ci-dessus sont compactes et très homogènes :

III. 1.9.1.2.b. Densité optique UV-visible

Des mesures de densité optique en fonction de la longueur d'onde ($300 \text{ nm} \leq \lambda \leq 800 \text{ nm}$) ont été effectuées sur les couches minces de CuPc :

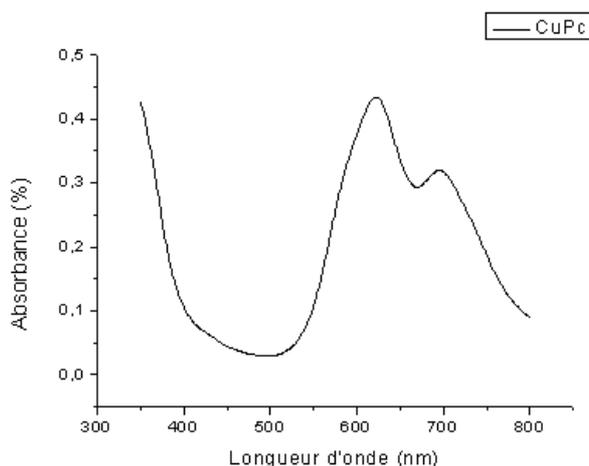


Figure 37 : Densité optique de CuPc

Comme on peut le voir sur la figure ci- dessus, les couches minces de CuPc absorbent dans le visible et le maximum de l'absorbance se situe à une longueur d'onde d'environ 650 nm

III. 1.9.2. Le Fullerène (C_{60}) :

Découvert en 1985 par Smalley, Curl et Kroto (Prix Nobel de chimie 1996), la famille des fullerènes représente la troisième forme allotropique du carbone, après le graphite et le diamant.

La molécule de C_{60} comprend 60 atomes de carbone disposés aux sommets d'un polyèdre régulier de 0,7 nm de diamètre et dont les facettes sont des hexagones et des pentagones.



Figure 38 : Molécule de C₆₀ [123]

La structure de bande du C₆₀ est illustrée sur la figure suivante :

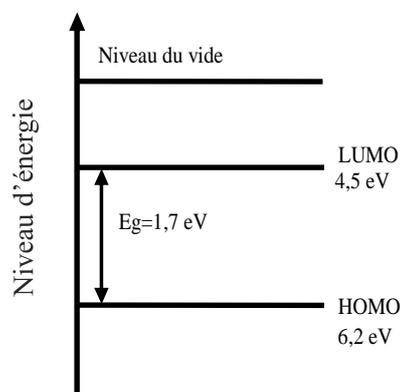


Figure 39 : Structure de bande du C₆₀

III. 1.9.2.1. Etude des couches minces de C₆₀.

Après avoir soigneusement nettoyé le substrat, on dépose une couche mince de C₆₀ par sublimation thermique sous un vide de 2×10^{-6} mbar (annexe 1) à une vitesse de dépôt de l'ordre de 0,1 nm/s.

III. 1.9.2. a. Diffraction des rayons X et observation à l'AFM

On constate que les couches minces de C₆₀ sont complètement amorphes (annexe 1)

Les couches minces ont été observées à l'aide d'un microscope à force atomique. L'image suivante nous montre une couche mince de C₆₀ obtenue par

évaporation thermique. On constate que la surface de la couche présente une certaine rugosité.

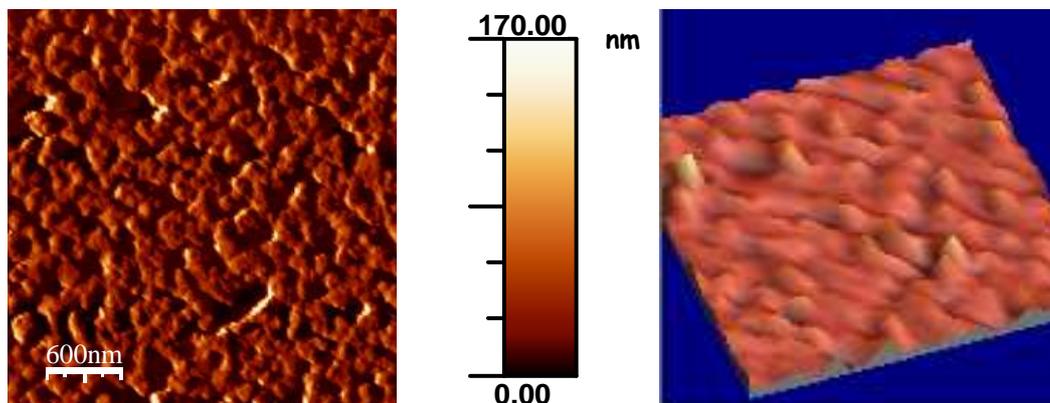


Figure 40 : Image AFM d'une couche mince de C₆₀ [122,118]

III. 1.9.2. b. Densité optique UV-visible (. annexe 1)

Des mesures de densité optique en fonction de la longueur d'onde ($0.3\text{nm} \leq \lambda \leq 0.8\text{nm}$) ont été effectuées sur les couches minces de C₆₀.

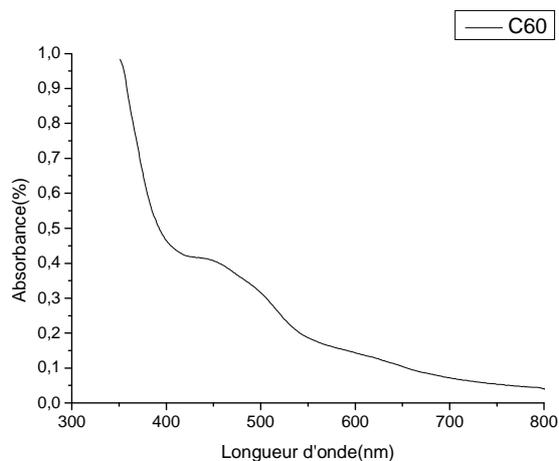


Figure 41 : Courbe de la densité optique d'une couche mince de C₆₀ [122, 118]

Les couches minces de C₆₀ absorbent peu dans le visible et le maximum de l'absorbance se situe à une longueur d'onde d'environ 450 nm

III. 1.10. Le Sélénium (Se):

Le sélénium est un semi-conducteur du sixième groupe (classification périodique des éléments) de numéro atomique 34 et de masse atomique $78,96 \text{ g.mol}^{-1}$ [124].

Nous avons déposé en couche mince du sélénium contenant de l'arsenic (4%) sur la zone active de la cellule solaire de manière à l'encapsuler et ainsi la protéger contre la contamination de l'oxygène. La couche mince de sélénium est amorphe lorsqu'on la dépose par évaporation thermique sur un substrat. Il est à noter que sans arsenic le sélénium cristallise progressivement à température ambiante et l'oxygène peut diffuser aux joints de grains ce qui entraînerait une oxydation rapide des couches minces organiques [125].

CHAPITRE IV

IV. 1. Introduction

Le travail réalisé durant cette étude consiste à étudier l'association de la phthalocyanine de cuivre (CuPc) et du la fulrène (C₆₀) en couches minces en utilisant l'oxyde de zinc qu'ont a préparé et caractérisé dans le laboratoire par la technique de spray (chapitre 3) qui joue le rôle d'une anode dans le but de faire des cellules photovoltaïques organiques ayant le meilleur rendement possible.

IV.2. Elaboration des la cellules photovoltaïques à base de ZnO

Les cellules photovoltaïques à base de jonction « PN » restent encore assez utilisées même si de nouvelles structures à base de mélange donneur-accepteur (bulk) [126,127] sont en pleine expansion. Le protocole de fabrication des cellules photovoltaïques à jonction « PN » réalisées est décrit de façon à permettre la reproduction des résultats, leurs résultats sont présentés et discutés.

IV.2.1. Protocole de fabrication

La structure de la cellules photovoltaïques à jonction « PN » est présentée Fig.40 .

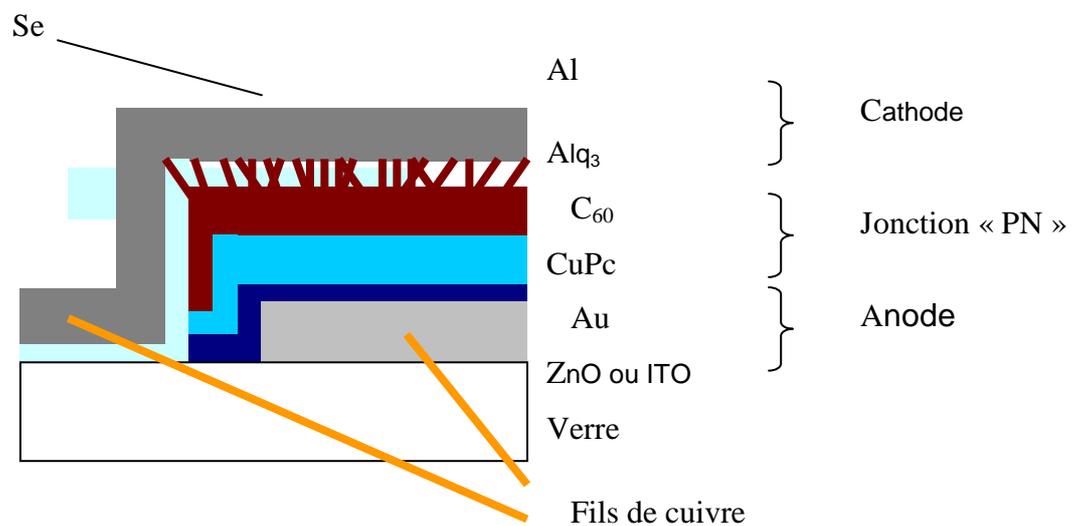


Figure 42: Structure « classique » d'une cellule photovoltaïque organique [127].

Le protocole de fabrication de cette structure se déroule en plusieurs étapes.

La première étape consiste à préparer le substrat (ITO acheté chez SOLEMS ou ZnO réalisé au laboratoire).

Si le substrat utilisé est de l'ITO, il faut graver la partie qui sera destinée à recevoir les contacts électriques. Pour ce faire, de la poudre de zinc est utilisée en association avec quelques gouttes d'acide chlorhydrique pour détruire cette partie (une bande de scotch protégeant la partie que l'on souhaite garder).

Ensuite le scotch est retiré et le substrat est nettoyé de la manière suivante :

- Nettoyage à l'acétone pour retirer les traces de scotch.
- Nettoyage aux ultrasons dans de l'alcool pendant 15 min pour décoller d'éventuelles particules qui auraient pu se déposer à la surface de l'électrode.
- Nettoyage par oxydation dit « RC1 » [118] : mélange d'eau distillée, d'ammoniaque (30%) et d'eau oxygénée (30%) en proportion 5:1:1 à 80 °C pendant 10 min ; l'eau oxygénée n'étant incorporée qu'à 80 °C.
- Rinçage à l'eau distillée pour enlever toute trace de substances organiques et/ou inorganiques.
- Nettoyage à l'eau distillée portée à ébullition pendant 10 min.
- Séchage à l'étuve (~60 °C) pour retirer toute trace d'humidité.

Par contre, si le substrat utilisé est du ZnO, la gravure est évitée grâce à l'utilisation de masques durant la pulvérisation du ZnO permettant de protéger la partie recevant les contacts. De plus, si les substrats ZnO sont utilisés directement après sa fabrication, le nettoyage n'est pas nécessaire.

Puis les substrats sont chargés dans l'enceinte à vide (10^{-4} Pa).

IV.2. 2. Evaporation thermique

Le dispositif d'évaporation thermique utilisé pour le dépôt de métaux et de matériaux organiques est présenté figure 41.

Nous utilisons une enceinte en acier inoxydable équipée d'une pompe primaire à palettes et d'une pompe secondaire à diffusion d'huile.

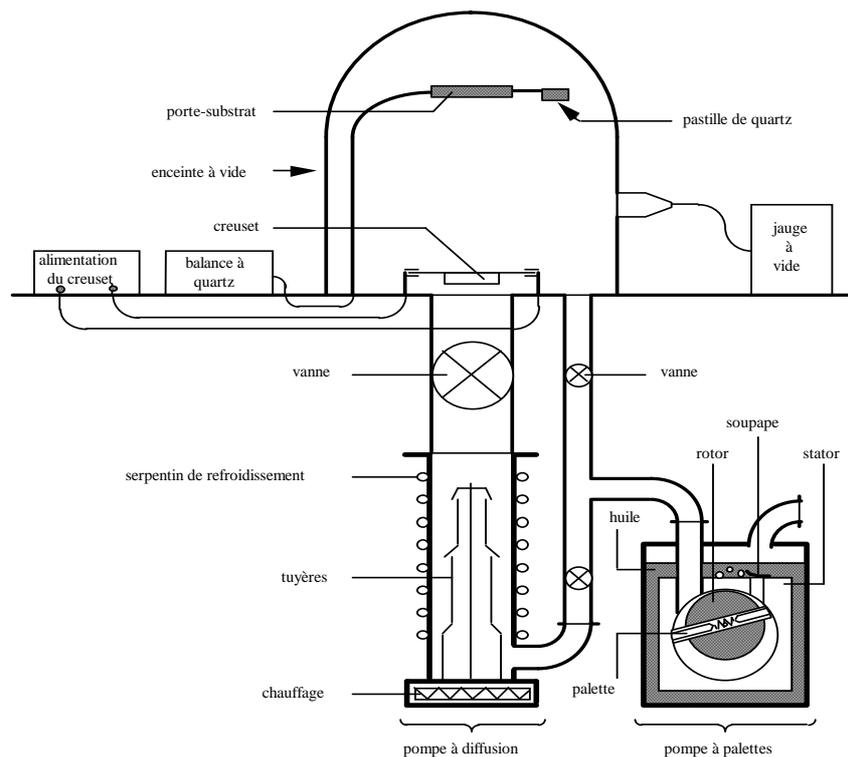


Figure 43 : Dispositif d'évaporation thermique [128].

Une fois qu'un vide poussé (5×10^{-5} - 3×10^{-4} mbar) est obtenu, une tension est appliquée aux bornes d'un creuset contenant le matériau à évaporer. Ce creuset chauffe, libère de l'énergie par effet Joule et permet ainsi l'évaporation du matériau. Le vide étant poussé, les molécules sont très écartées donc elles ne subissent pratiquement aucune collision [118]. Par conséquent, les molécules se déplacent quasiment en ligne droite du creuset vers les échantillons fixés sur le porte substrat. L'épaisseur et la vitesse de dépôt sont contrôlées in situ grâce à une balance à quartz, tandis que la température d'évaporation est mesurée grâce à un thermocouple (ex. : cuivre-constantan, chromel-alumel), installé dans le creuset.

L'évaporation thermique comporte l'avantage de «purifier» le matériau car les impuretés n'ont pas la même température d'évaporation que les molécules à évaporer. De ce fait, des matériaux organiques n'ayant pas une très grande pureté (90 à 97%) peuvent être utilisés. Par contre, le fait de chauffer les molécules organiques peut parfois rompre certaines liaisons covalentes et changer totalement les propriétés électriques des matériaux.

Ensuite, on dépose deux couches de matériaux organiques par évaporation thermique sous un vide de 2×10^{-4} mbar à une vitesse de dépôt de l'ordre de 0.5 \AA/s . La première couche est à base de CuPc et la seconde couche est à base de fullerène C_{60} . Ces dépôts sont effectués successivement au sein de la même enceinte sans rupture du vide.

Pour terminer la structure, on dépose plusieurs anodes d'aluminium (ayant chacune une surface d'environ 7 mm²) par évaporation thermique flash sous un vide de l'ordre de 9×10^{-5} mbar. Le terme flash signifie que le dépôt est effectué à une vitesse de plusieurs centaines d'Angstrom par seconde afin d'éviter l'oxydation de l'aluminium par l'oxygène, c'est à dire la formation d'alumine (Al₂O₃). Afin d'améliorer l'injection des électrons dans cette électrode, une couche de 10 Å de sélénium) peut être déposée par évaporation thermique avant le dépôt des électrodes d'aluminium [128].

IV.2.2.1. Dépôt des électrodes d'Aluminium

Le dépôt des électrodes d'aluminium (figure 42), sur les substrats recouverts des couches de matériaux organiques, permet d'effectuer des caractérisations électriques appropriées telles que la conductivité, les mesures courant-tension (I-V)...

L'aluminium est déposé par évaporation thermique sous vide à l'aide d'un filament en métal réfractaire.

La source utilisée pour l'évaporation de l'aluminium est un filament de tungstène. Ce dernier est chargé de 3 à 4 cavaliers d'aluminium de 1 cm de longueur et 1 mm de diamètre. Pour déposer l'aluminium, on chauffe doucement le filament au rouge. L'aluminium fond et mouille le filament, alors on chauffe le filament à blanc, en augmentant rapidement la tension appliquée au creuset, pendant 2 à 3 secondes, puis on coupe l'alimentation du creuset.

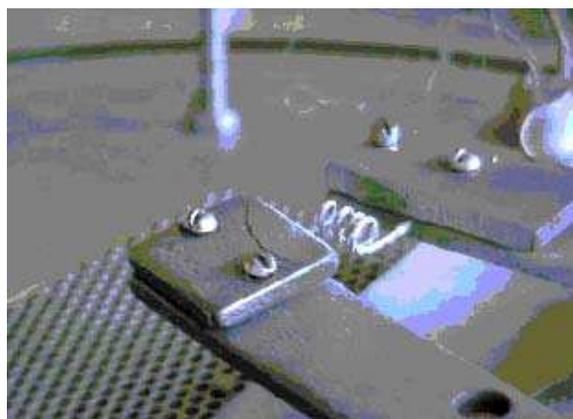


Figure 44 : Filament en tungstène pour le dépôt d'aluminium

Ensuite, on fait sortir les couches de l'enceinte et des fils de cuivre d'environ 10 cm sont collés sur les électrodes avec de la laque d'argent.

IV.2. 3. Creusets utilisés pour les dépôts des couches minces

Les creusets de dépôts sont différents selon la nature du matériau à évaporer (Figure. 43).

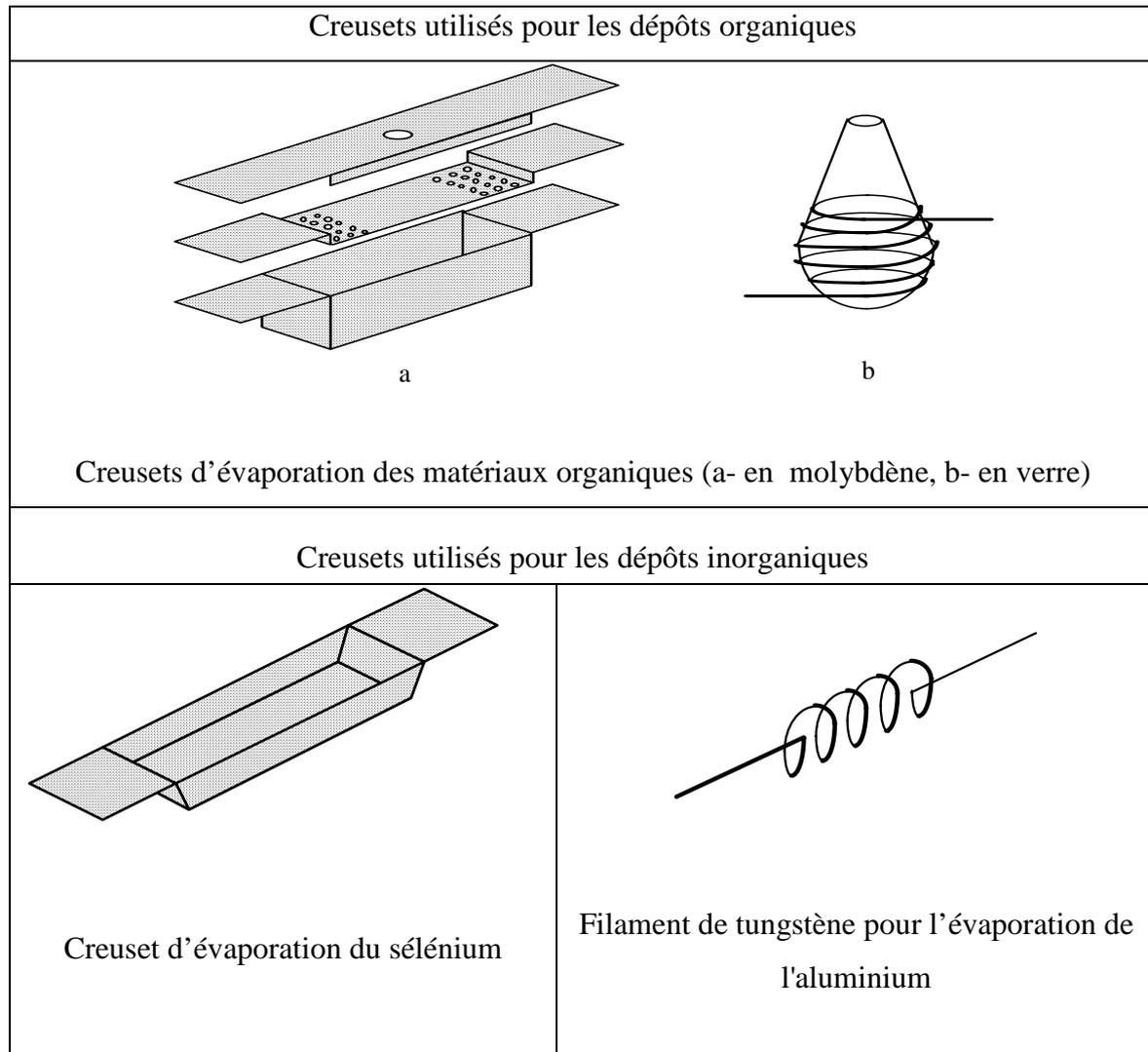


Figure 45 : Creusets utilisés pour les dépôts des couches minces [118]

IV.2. 4. Mesure des caractéristiques courant-tension

Le principe de la mesure consiste à appliquer une tension continue et croissante à l'échantillon et à mesurer l'évolution de l'intensité du courant traversant la structure et la tension aux bornes de cette dernière. Cette intensité est mesurée à l'aide d'un électromètre

KEITHLEY 2000 équipé d'une sortie IEEE qui permet de le piloter par ordinateur. La tension aux bornes de l'échantillon est également mesurée par le même type électromètre représenté par voltmètre sur la figure 44. La tension continue appliquée à l'échantillon est délivrée par un générateur haute tension de type LAMBDA IEEE 488 programmable permettant d'obtenir une tension maximale de 60 volts.

On réalise deux types de mesures, une mesure où l'échantillon est placé à l'obscurité et une autre où l'échantillon est placé sous éclairage. Les mesures I-V sous éclairage ont été effectuées à l'aide d'un simulateur solaire Oriel 81150. L'intensité d'éclairage est fixée à 100 mW/cm^2 .

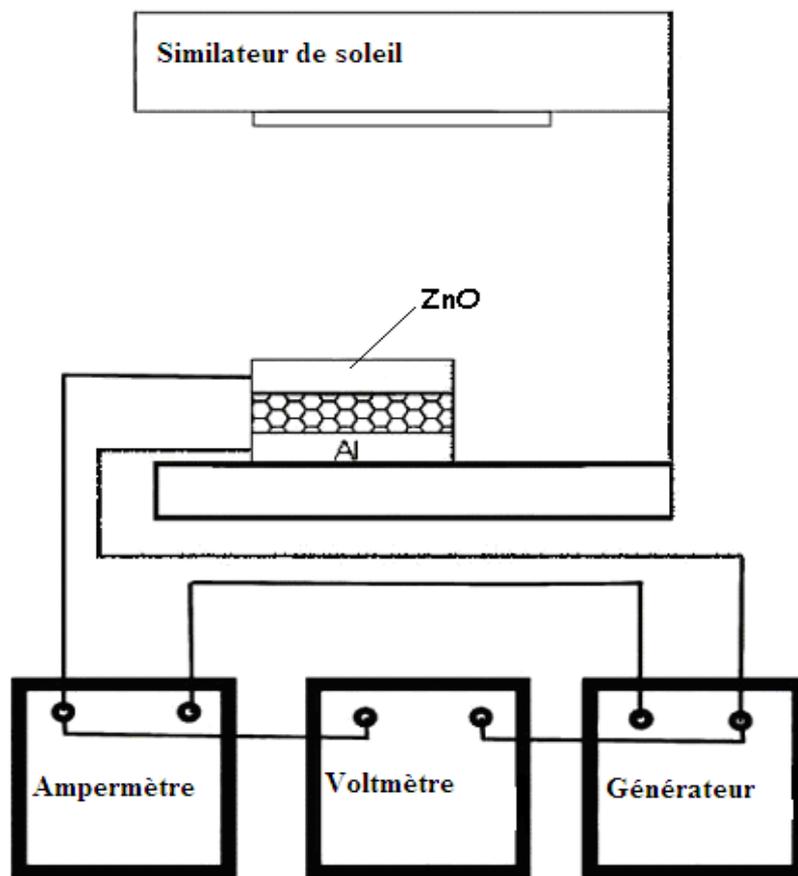


Figure 46 : Schéma de mesure des caractéristiques courant-tension.

IV.2. 4.1. Caractéristiques $J = f(V)$ de structures déposées sur substrats d'ITO et de ZnO.

La figure.45 présente les caractéristiques $J = f(V)$ obtenues avec les structures verre/ZnO/CuPc/C₆₀/Se/Al

et

Verre/ITO/ CuPc/C₆₀/Se/Al

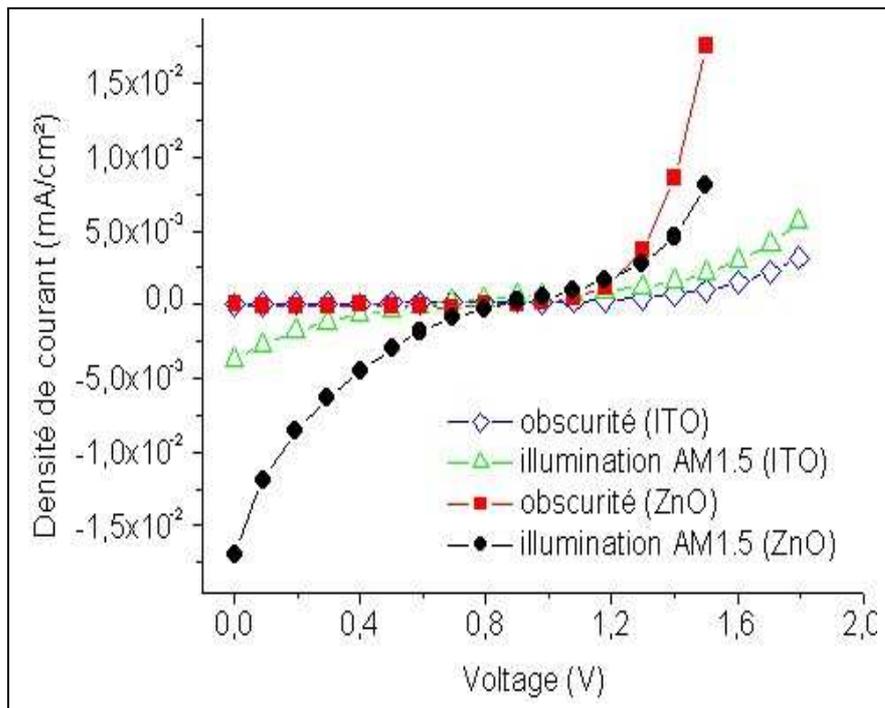


Figure 47 :Caractéristiques $J = f(V)$ de structures déposées sur substrats d'ITO et de ZnO.

Les résultats de ces courbes sont résumés dans ce tableau

Type d'échantillon	ITO	ZnO
V_{oc} (V)	0.6	0.8
J_{sc} (mA/cm ²)	4×10^{-3}	1.7×10^{-2}
FF (%)	17	14
η (%)	4×10^{-4}	2×10^{-3}

Tableau 7 : Résultats des cellules a base de ITO et ZnO .

Nous remarquons que le redressement de la structure déposée sur ZnO est nettement meilleur que celui de la structure déposée sur ITO. De plus, on constate un net avantage du ZnO au niveau de la densité de courant de court circuit (J_{SC}). En effet, la structure ZnO montre un J_{SC} de 1.7×10^{-2} mA/cm² alors que la structure ITO à un J_{SC} de 4×10^{-3} mA/cm². La tension de circuit ouvert (V_{OC}) est de 0.8 V pour la structure ZnO alors qu'elle n'est que de 0.6 V pour l'ITO. Ceci donne des rendements de 2×10^{-3} % pour le ZnO et de 4×10^{-4} % pour l'ITO.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Le travail présenté dans cette mémoire de magister a porté sur l'élaboration et l'étude des propriétés d'oxyde de zinc afin l'utiliser dans la fabrication des cellules photovoltaïques organiques.

Nous portons un intérêt particulier à la technique de déposition des couches minces par spray. Celle-ci est une alternative relativement simple qui utilise des moyens traditionnels et non coûteux. Sa mise en œuvre est localement réalisable. Elle présente, également, l'avantage d'élaborer des couches minces sur des surfaces importantes comme celles des cellules solaires ou d'écrans plats. A partir des avantages cités précédemment nous avons sélectionné ce procédé d'élaboration et nous avons opté pour son utilisation dans notre travail.

L'ensemble des analyses effectuées (diffraction de rayons X, microscopie électronique à balayage, microanalyse, microscopie à force atomique, mesures électriques) a permis de caractériser de façon assez précise les couches minces.

Au préalable, à toute réalisation de cellules photovoltaïques organiques, des mesures physico-chimiques sont nécessaires pour évaluer le degré d'altérabilité des matériaux pendant le dépôt. Nous avons montré que les couches minces organiques obtenues sont souvent amorphes et de bonne qualité. Tenant compte des performances de ces couches minces, nous avons montré que les résultats obtenus en utilisant l'oxyde de zinc (ZnO) préparé au laboratoire comme anode pour fabriquer des cellules photovoltaïques organiques à jonction (pn) sont meilleurs que l'oxyde d'indium acheté.

De plus, nous constatons un net avantage du ZnO au niveau de la densité de courant de court-circuit (J_{SC}). En effet, la structure ZnO montre un J_{SC} de 1.7×10^{-2} mA/cm² alors que la structure ITO a un J_{SC} de 4×10^{-3} mA/cm². La tension de circuit ouvert (V_{OC}) est de 0.8 V pour la structure ZnO alors qu'elle n'est que de 0.6 V pour l'ITO. Ceci donne des rendements de 2×10^{-3} % pour le ZnO et de 4×10^{-4} % pour l'ITO.

Conclusion générale

La faisabilité de la technique de dépôt des OTC jusqu'à l'application en électrodes transparentes de cellules solaires organiques a été démontrée. La prochaine étape sera d'étudier en profondeur les différents aspects de cette technique pour comprendre plus en détail ses mécanismes et faire des dopages afin d'améliorer l'efficacité de ces oxydes.

Annexe

Nous présentons, dans cet annexe, les procédés expérimentaux que nous avons utilisé afin d'élaborer et de caractériser les couches minces des nos cellules photovoltaïques organiques.

La technique utilisée pour la réalisation de nos échantillons est la co-évaporation simultanée. Cette méthode d'élaboration de nos couches minces est décrite dans les chapitres correspondants. Systémiquement les couches élaborées sont caractérisées par diverses analyses pour l'étude de leurs différentes propriétés.

I. Dispositifs expérimentaux de dépôts des couches minces

I. 1. Généralités sur le vide

L'unité de mesure de la pression du système SI est le pascal, correspondant à une action d'une force de 1 N sur une surface de 1 m². Le tableau suivant présente les conversions entre les différentes unités de pression.

	mbar	bar	torr	Pa	atm	mmHg
1mbar	1	10 ²	0,75	10 ²	9,869.10 ⁻⁴	0,75
Bar	10 ³	1	7,5.10 ²	10 ⁵	0,987	7,5.10 ²
Torr	1,333	1,333.10 ⁻³	1	1,333.10 ²	1,336.10 ⁻³	1
Pa	10 ⁻²	10 ⁻⁵	7,5.10 ⁻³	1	9,87.10 ⁻⁶	7,5.10 ⁻³
atm	1,013.10 ³	1,013	7,6.10 ²	1,013.10 ⁵	1	7,6.10 ²
mm Hg	1,333	1,333.10 ⁻³	1	1,333.10 ²	1,316.10 ⁻³	1

Tableau.8 : Conversions entre les différentes unités de pression.

La pression atmosphérique moyenne est d'environ 1013 mbar, ce qui correspond à une densité de 27x10⁻¹⁸ molécules par cm² d'air. L'air est un fluide élastique qui, lorsqu'il est maintenu dans une enceinte fermée, exerce une pression due aux collisions de ses molécules sur les parois de l'enceinte. Ainsi, un espace vide d'air à une densité inférieure à celle de l'atmosphère. Par conséquent, les collisions sur les parois de l'enceinte sont moins nombreuses et la pression est inférieure à celle de l'atmosphère. Le tableau suivant présente les différents niveaux de vide.

Vide grossier	1000-50 mbar
Vide moyen ou vide primaire	50-10 ⁻³ mbar
Vide poussé ou vide secondaire	10 ⁻³ -10 ⁻⁷ mbar
Ultravide ou vide secondaire	< 10 ⁻⁷ mbar

Tableau 9 : Différents niveaux de vide.

I.2. Techniques expérimentales

Différentes techniques expérimentales ont été utilisées au cours de ce mémoire, tant au niveau de la fabrication des photopiles qu'au niveau de la caractérisation des couches minces obtenues. Cette partie traite successivement des techniques du vide, de dépôts et de caractérisations.

I.2.1. Dispositifs pour l'obtention du vide

Les enceintes à vide, que nous utilisons, sont des chambres cylindriques en acier inoxydable. Elles peuvent être manipulées grâce à un système à palan, permettant leur maintien en position haute ou en position de travail.

Le groupe de pompage ainsi que l'enceinte et son équipement sont représentés sur la figure 41. Le groupe de pompage est constitué d'une pompe à palette (couplée à un piège à zéolithe), assurant le vide primaire (pression supérieure à 10^{-2} mbar). La pompe primaire est elle-même reliée à une pompe à diffusion d'huile, surmontée d'un piège à azote liquide ; ceci permet d'obtenir un vide secondaire (pression inférieure à 10^{-3} mbar) exempt de toutes contaminations dues aux remontés des vapeurs d'huiles des pompes primaire et secondaire. Un ensemble de trois vannes permet l'isolement ou la connexion des pompes ou de l'enceinte à vide. La mesure du vide se fait via deux têtes de jauge, une Pirani pour le vide primaire et une jauge à cathode froide pour le vide secondaire.

I.2.2. Techniques du vide

Cette partie présente le fonctionnement des principaux équipements utilisés au laboratoire pour l'obtention et la mesure du vide.

I.2.2.a. Pompes à vide volumétriques

Les pompes à vide volumétriques peuvent être classées en deux groupes. Les pompes dites primaires, refoulant directement le gaz pompé à la pression atmosphérique, et les pompes secondaires, refoulant le gaz dans la canalisation d'aspiration d'une autre pompe. Pour obtenir un vide, différents systèmes de pompe peuvent être utilisés. Cette partie décrit le principe de fonctionnement des pompes à palettes ainsi que celui des pompes à diffusion d'huile.

I.2.2.b. Pompes à palettes

Une pompe à palettes est une pompe primaire qui permet de créer un vide moyen en partant de la pression atmosphérique. Le schéma de fonctionnement de cette pompe est présenté sur la figure suivante

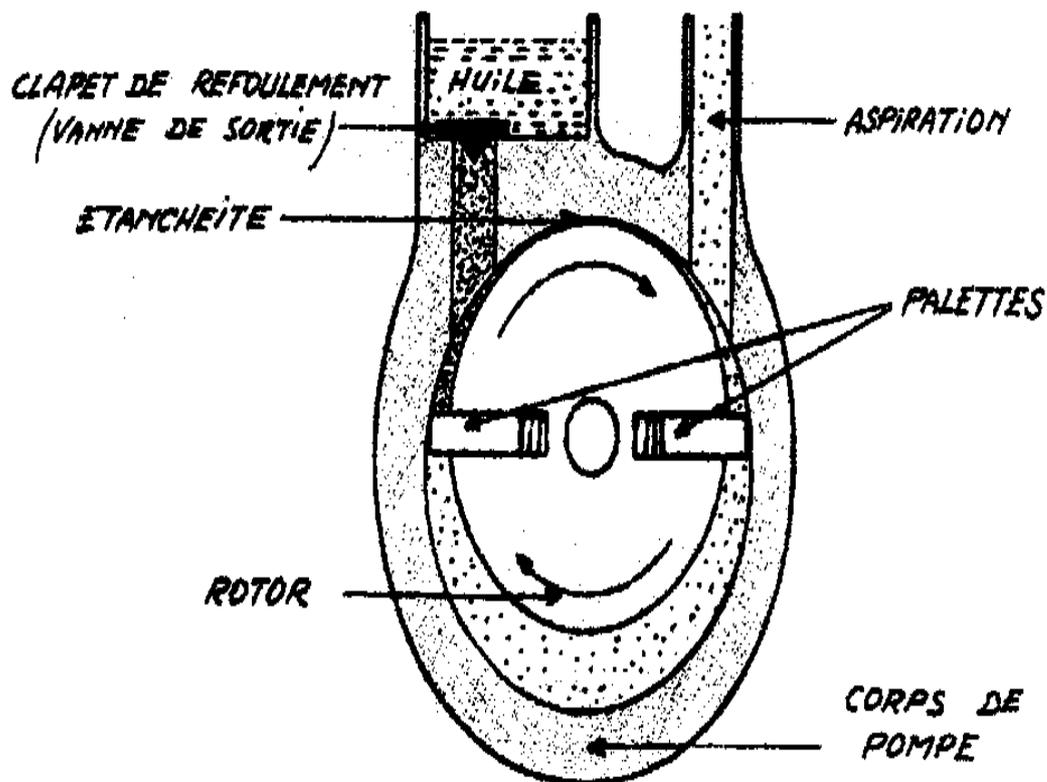


Figure 48 : Pompe à palettes.

Ce type de pompe est constitué d'un stator dans lequel tourne un rotor excentré possédant deux palettes coulissantes pressés contre la surface interne du stator. Le rotor tourne et aspire de l'air en provenance de l'enceinte à vider. Ce volume d'air est ensuite comprimé pour forcer l'ouverture de la vanne de sortie et être évacué vers l'atmosphère à travers l'huile du réservoir.

Pour atteindre un niveau de vide plus poussé, ce type de pompe peut être couplé avec une pompe à diffusion d'huile.

I.2.2.c. Pompe à diffusion d'huile

Une pompe à diffusion d'huile est une machine robuste et simple, qui constitue un moyen de pompage économique dans le domaine de pression compris entre 10^{-4} et 10^{-8} mbar. Le schéma de fonctionnement de ce type de pompe est présenté sur la figure suivante.

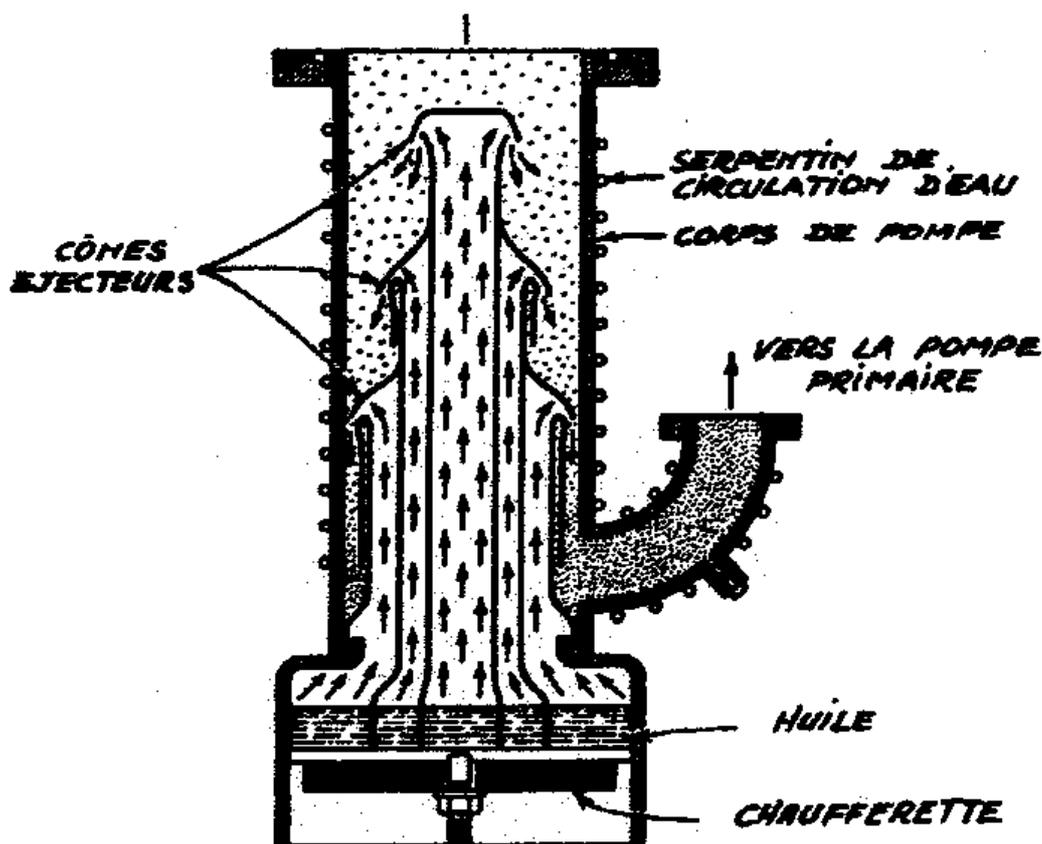


Figure 49 : Pompe à diffusion d'huile .

Une chauffeurette extérieure permet de porter de l'huile à ébullition. De la vapeur d'huile s'élève dans une cheminée terminée par des cônes éjecteurs, puis est éjectée vers le bas au travers des tuyères. Les molécules d'huile (lourdes) entrent en collision avec les molécules d'air (légères) venant d'être aspirées de l'enceinte. Les molécules d'air sont alors dirigées vers la pompe primaire afin d'y être aspirées. Lorsque la vapeur d'huile entre en contact avec la paroi refroidit par le serpentin de circulation d'eau, elle se condense et s'écoule vers la réserve d'huile de la pompe pour y être réutilisée.

I.2.2.d. Jauges

Cette partie présente le fonctionnement d'une jauge de Pirani utilisée pour mesurer des vides primaires ($1000 \cdot 10^{-3}$ mbar) ainsi que celui d'une jauge de Penning utilisée pour des vides secondaires $10^{-3} \cdot 10^{-6}$ mbar).

- Jauge de Pirani

Le schéma de fonctionnement d'une jauge de Pirani est présenté sur la figure 4 suivante :

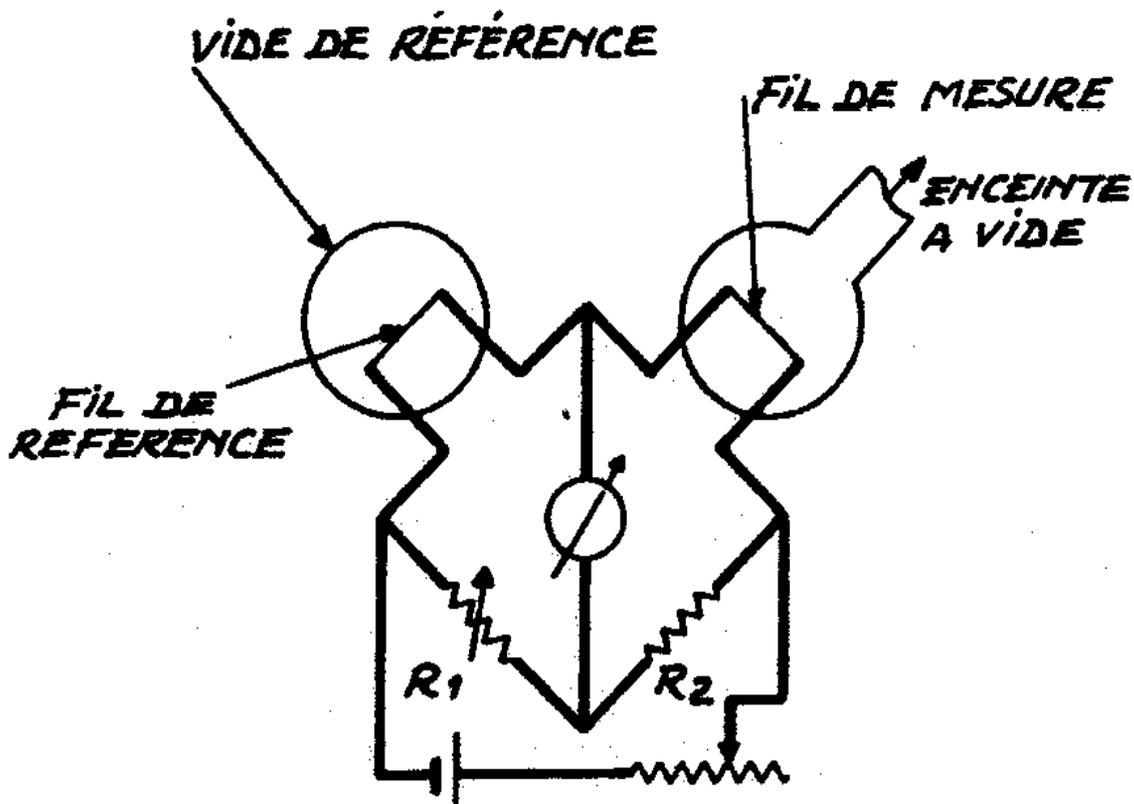


Figure 50: Jauge de Pirani.

Un fil résistant est exposé au vide que l'on veut mesurer. Un fil identique, servant de référence, est placé dans une petite chambre à vide scellée hermétiquement. Ces filaments sont tous deux branchés sur un pont de Wheatstone et chauffés à partir d'une source électrique régulée en tension. La résistance des filaments est inversement proportionnelle à la pression. Par conséquent, une variation de pression entraîne un déséquilibre du pont. Un voltmètre mesure ce déséquilibre, proportionnel à la variation de pression. Ce type de jauge est utilisé pour mesurer des vides primaires allant jusqu'à 10^{-3} mbar à partir de la pression atmosphérique.

Pour mesurer des vides secondaires, un type de jauge plus perfectionné est utilisé, par exemple : la jauge de Penning.

- Jauge de Penning

Le schéma de fonctionnement d'une jauge de Penning est présenté sur la figure suivante :

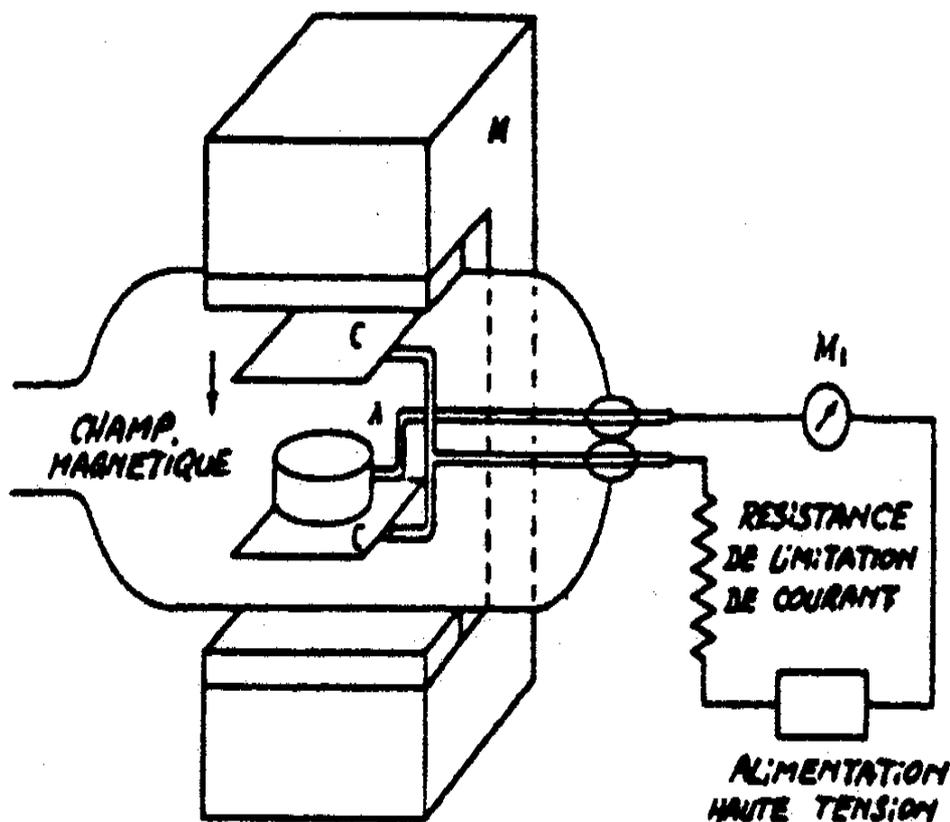


Figure 51 : Jauge de Penning

Une anode A est placée entre deux électrodes C, un champ magnétique perpendiculaire au plan des électrodes est produit par un aimant, et un champ électrique est appliqué entre les électrodes. L'association du champ magnétique et du champ électrique oblige les électrons à se déplacer de l'anode A à la cathode C en suivant une trajectoire hélicoïdale. Cette trajectoire se trouve considérablement allongée par rapport à une trajectoire rectiligne. Par conséquent, le nombre de chocs ionisants se trouve nettement augmenté et implique que la décharge peut être maintenue pour des pressions allant jusqu'à 10^{-6} mbar. Un microampèremètre branché entre l'anode et la cathode mesure le courant de décharge, proportionnel à la pression dans l'enceinte.

I.2.3. Technique de caractérisation

Les mesures de caractérisation permettent d'une part de tester le fonctionnement des photopiles et d'autre part d'analyser et de comprendre les différents processus intervenant à l'échelle moléculaire lors de la fabrication et du fonctionnement des photopiles.

Les mesures $I = f(V)$ sont faites au laboratoire, et les analyses telles que l'absorption optique, la microscopie électronique à balayage sont effectuées à l'Institut des Matériaux de Nantes (IMN).

I.2.3.1. Mesure $I = f(V)$

Le dispositif de mesure $I = f(V)$ est présenté sur la figure suivante :

Un générateur de tension piloté par un PC via un port IEEE balaye la plage de tension demandée. La tension aux bornes de la photopile ainsi que le courant qui la traverse sont mesurés par deux multimètres KEITHLEY en mode nanovoltmètre (nV) et nano ampèremètre (nA) respectivement. Ces deux appareils sont reliés au PC via un port IEEE afin de pouvoir visualiser en temps réel l'évolution de la caractéristique $I = f(V)$ et enregistrer les données. Un simulateur solaire de chez ORIEL est utilisé pour éclairer la photopile. L'intensité d'éclairement est fixée à 100 mW/cm^2 (AM 1.5 : éclairement solaire sous certaines conditions).

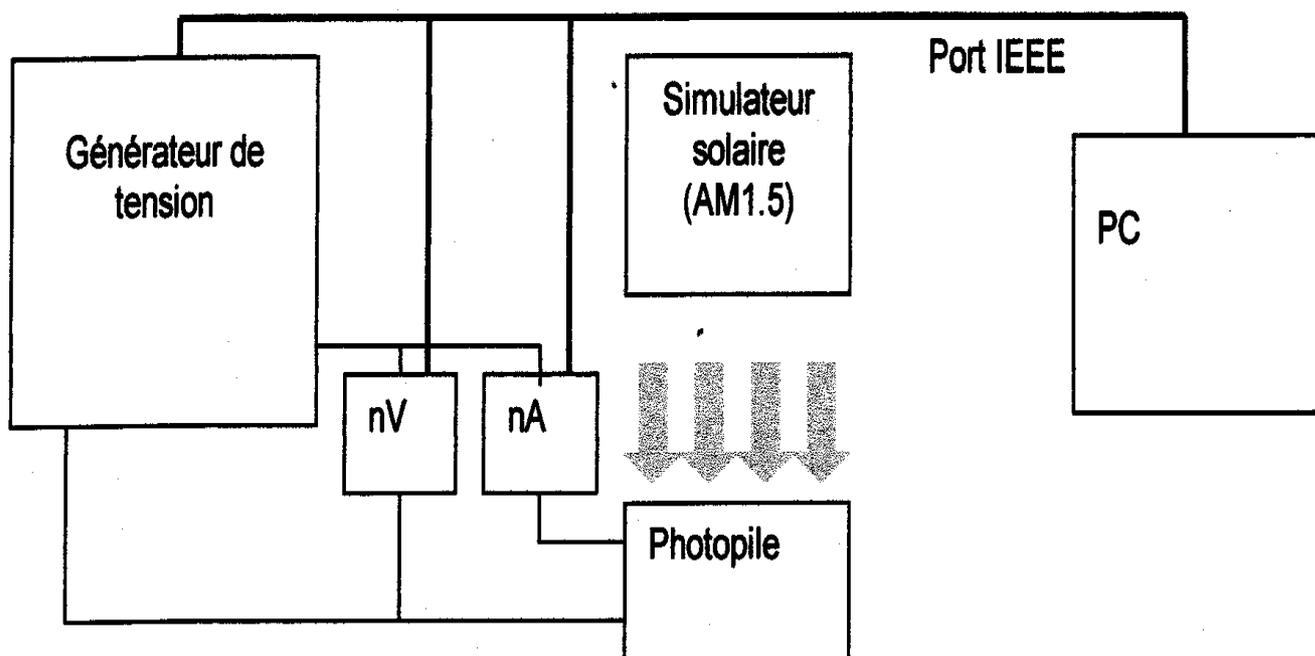


Figure 52 : Simulateur solaire.

I.2.3.2. Mesure de densité optique

Les mesures de transmission optique sont effectuées à l'aide d'un spectromètre double faisceau CARY 2300. Cet appareil couvre une gamme de longueur d'onde comprise entre 185 et 3152 nm. En effet, une lampe au deutérium est utilisée de 185 à 340 nm (UV) et une lampe au tungstène est utilisée de 340 à 3152 nm (visible-proche IR).

Le fonctionnement de cet appareil est présenté sur la figure 52 :

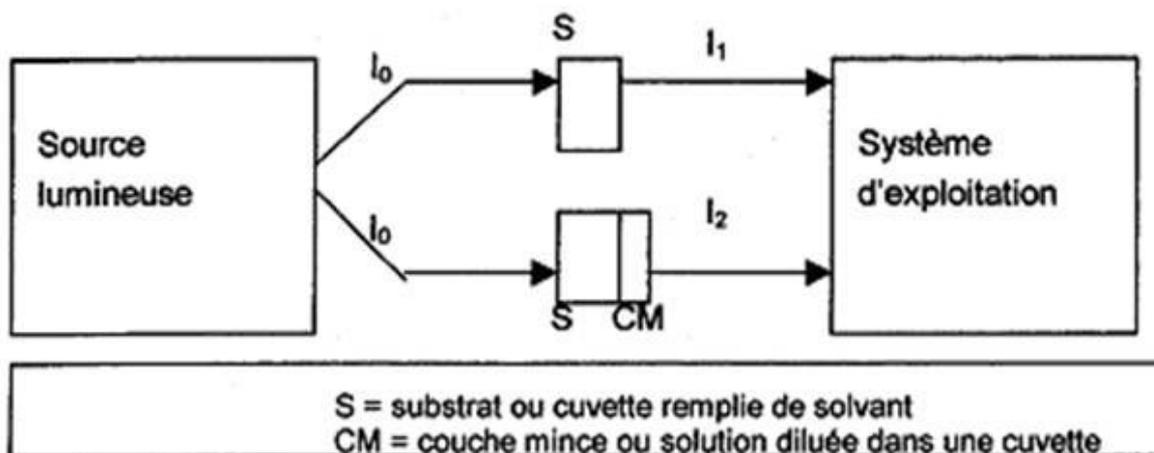


Figure 53 : Schéma d'un spectromètre d'absorption à deux faisceaux

Les mesures de densité optique d'un matériau s'effectuent sous forme de couche mince déposée sur un substrat (ou en solution diluée dans une cuvette). L'avantage du spectromètre à double faisceau est de pouvoir "soustraire" directement la densité optique du substrat (ou de la cuvette remplie de solvant) afin d'obtenir la densité optique du matériau seul.

Ce faisceau est séparé en deux faisceaux d'intensité identique I_0 . Le premier faisceau excite l'échantillon à analyser, tandis que le deuxième excite un substrat (ou une cuvette remplie de solvant) identique à celui (ou celle) de l'échantillon. Une partie de l'intensité I_0 de chaque faisceau est absorbée durant l'excitation de l'échantillon et du substrat (ou de la cuvette remplie de solvant). Les intensités I_1 et I_2 sont alors mesurées puis traitées par le système d'exploitation afin d'obtenir le spectre de densité optique.

I.2.3.3. Détermination de la valeur de la bande interdite :

Il nous faut déterminer préalablement le coefficient d'absorption α que l'on détermine en fonction de la longueur d'onde à partir des mesures de transmission et de réflexion grâce à l'équation suivante :

$$(\alpha h\nu)^{1/2} = f(h\nu)$$
$$\alpha(h\nu) = -1/t \ln(T/(1-R))$$

avec

T : transmission en fonction de la longueur d'onde.

R : réflexion en fonction de la longueur d'onde.

t : épaisseur de la couche.

De façon générale, le coefficient d'absorption optique s'exprime en fonction de l'énergie des photons incidents selon la formule suivante :

$$\alpha(h\nu) = (h\nu - E_g)^2$$

avec

A est une constante .

m = 2 car les couches minces sont amorphes.

E_g est la largeur de la bande interdite.

hν est l'énergie des photons incidents.

Nous pouvons maintenant déterminer de façon précise la largeur de la bande interdite :

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

A l'aide de la représentation de la fonction $(\alpha h\nu)^{1/2} = f(h\nu)$ on obtient la largeur de la bande interdite :

Représentation de la fonction $(\alpha h\nu)^{1/2} = f(h\nu)$ pour le 1,4-DAAQ :

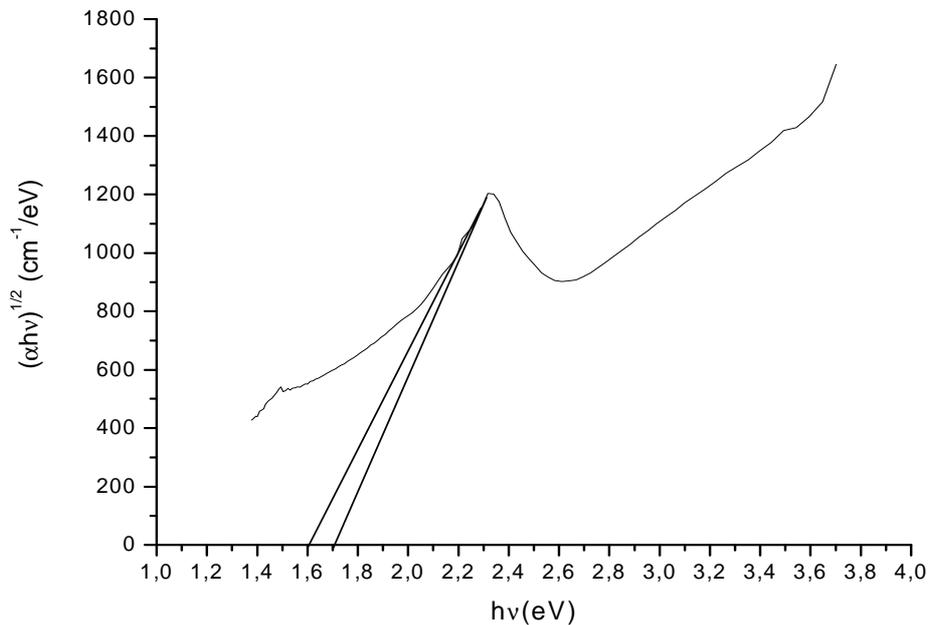


Figure 54 : Schéma de la bande interdite de DAAQ.

Soit une largeur de la bande interdite égale à 1,7eV.

Représentation de la fonction $(\alpha h\nu)^{1/2} = f(h\nu)$ pour le ZnPc :

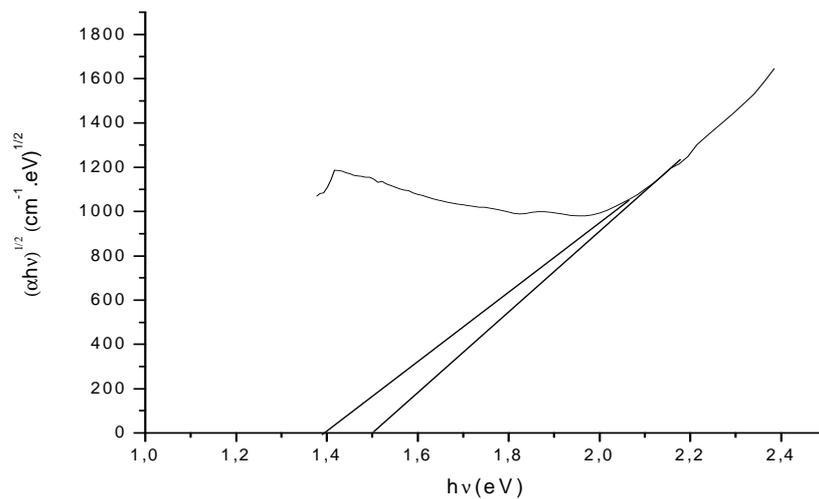


Figure 55. Schéma de la bande interdite de ZnPc

I.2.3.4. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage est un instrument de base pour l'étude des surfaces car il offre des performances nettement supérieures à celles des microscopes optiques. L'appareil utilisé est un microscope JEOL 6400 F à effet de champ. La spécificité de ce type de MEB réside dans la production de son faisceau d'électrons primaires. En effet, ce faisceau est produit par une pointe fine métallique soumise à un champ électrique et non pas un filament chauffé au rouge comme dans un MEB "classique". Ce faisceau se propage en direction de l'échantillon qu'on veut observer et sa trajectoire est contrôlée via un circuit de balayage permettant de balayer la surface de l'échantillon ligne par ligne. En réponse à cette irradiation, l'échantillon émet des électrons qui sont détectés puis convertis et traités sous forme d'image visible sur un écran.

lorsqu'ils sont générés en surface. Alors que les électrons primaires rétrodiffusés, fortement énergétiques ($E=E_0$), parviennent tous à sortir de l'échantillon. Ceci permet deux modes de fonctionnement : le mode "secondaire", où l'appareil détecte les électrons secondaires et une partie des électrons primaires rétrodiffusés, offrant une excellente résolution mais peu d'informations sur la composition chimique ; et le mode "rétrodiffusé", où l'appareil ne détecte que les électrons primaires rétrodiffusés, donnant une information sur le Z_{moy} du matériau observé mais une mauvaise résolution.

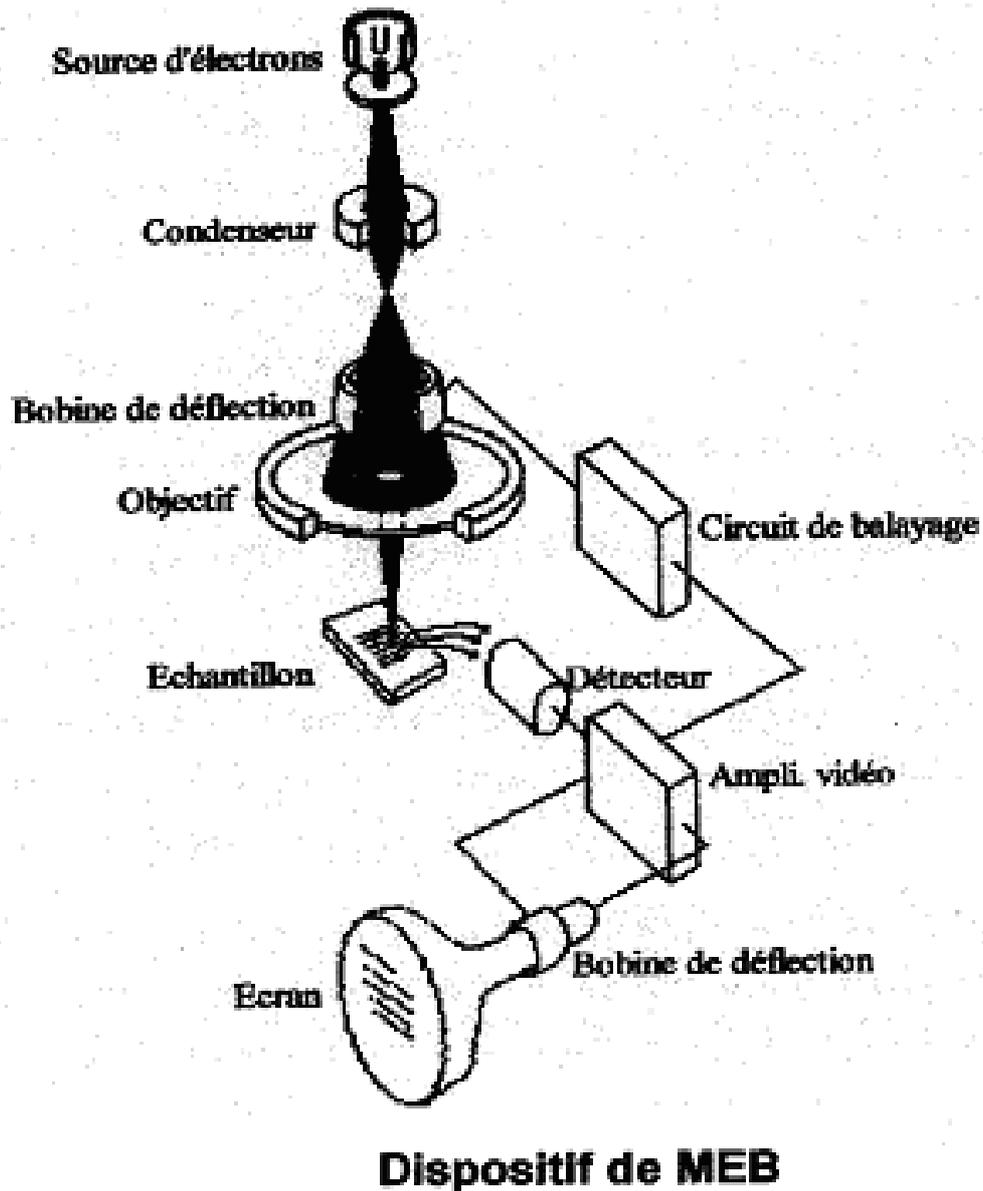


Figure 56 : Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

I.2.3.5. Analyse par diffraction de Rayons X

I.2.3.5.a. Dispositif expérimental

La technique de diffraction de rayons X identifie la structure cristalline ainsi que l'orientation des cristallites des couches minces étudiées. Elle met également en évidence des constatations qualitatives faites à partir de la microscopie électronique au niveau de la texture des couches et de la taille des cristallites.

Les diagrammes de diffraction de rayons X sont réalisés à l'aide d'un diffractomètre Siemens de type D5000 (mesures effectuées au Laboratoire de Chimie des Solides, IMN). Les mesures sont faites à température ambiante, sur un intervalle allant de 5° à 80°, avec un temps d'acquisition de 5s tous les 0,03°.

La figure 11 représente le schéma du principe de fonctionnement de cette technique. Le faisceau de rayons X de longueur d'onde λ tombe sur l'échantillon et sera diffracté par des plans (hkl) de distance réticulaire d_{hkl} suivant la loi de Bragg :

$$2 d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = n \lambda$$

λ : La longueur d'onde du rayonnement (raie K_{α} du cuivre 0,15406 nm)

θ : L'angle du rayonnement incident et réfléchi.

d_{hkl} : Distance inter-réticulaire des plan hkl.

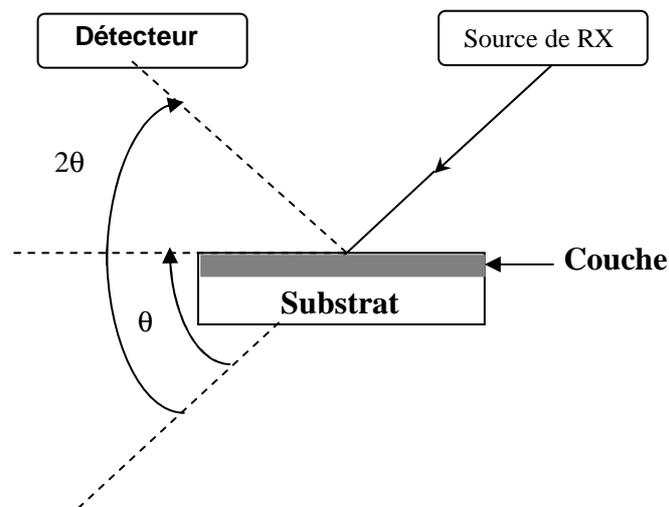


Figure 57 : Schéma de principe de la diffraction des rayons X

Ce faisceau diffracté sera détecté par un compteur à scintillation et enregistré en fonction de sa position angulaire. Ainsi, on obtient un diagramme $I(2\theta)$ constitué de pics correspondants aux diffractions de Bragg par les plans d'indice (hkl).

L'analyse consiste à comparer les valeurs obtenues de d_{hkl} à celles classées sur le fichier (ASTM) pour indexer le spectre obtenu.

I.2.3.5.b. Détermination des paramètres de maille

Les structures cristallines que nous avons observées sur nos couches minces, étaient cubique, hexagonale et tétragonale. Le calcul des paramètres de maille se fait à partir des valeurs des distances inter réticulaires d_{hkl} et des indices de Miller h, k et l . Les relations que nous avons utilisées sont:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \text{ pour un système cubique}$$

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \text{ pour le système tétragonale.}$$

$$\text{et } \frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4(h^2 + k^2 + hk)}{3a^2} + \frac{l^2}{c^2} \text{ pour le système hexagonale.}$$

I.2.3.5.c. Détermination de la taille moyenne des grains

Le réseau tridimensionnel d'un cristal diffracte les rayons X suivant les lois ordinaires de la réflexion de la lumière. La résolution des spectres optiques diminue quand la longueur d'onde des radiations incidentes devient de plus en plus diffuse lorsque la taille du cristal décroît. En effet, lorsque la taille des grains est nettement inférieure au micron, le nombre de plans (hkl) cohérents qui participent à une réflexion (hkl) est suffisamment petit pour qu'on observe un élargissement des raies du diffractogramme. C'est ce phénomène de divergence des rayons X qui est à la base de la mesure de la taille des petits cristaux. Il est possible, en utilisant les diagrammes de diffraction de rayons X, de relier l'élargissement à mi-hauteur (FWHM) des pics les plus intenses à la taille moyenne D des cristallites par la formule de Scherrer :

$$D = K \cdot \lambda / \cos \theta \cdot (\beta^2 - \beta_0^2)^{1/2}$$
 où K est une constante égale à 0,9 lorsque β est pris à mi-hauteur de la raie de diffraction, β est le FWHM mesuré et β_0 la largeur du pic due à l'élargissement instrumental qui dépend de l'appareil de mesure.

Le logiciel de traitement du D5000 nous permet d'accéder directement à (FWHM). Cependant, le calcul ne donne une valeur précise que pour des microcristaux de taille comprise entre 25 et 150 nm. Au delà, nous n'obtenons qu'un ordre de grandeur; il s'agit alors de mesures relatives.

I.2.3.6. Spectroscopie par dispersion d'énergie de RX émis (microanalyse)

C'est une technique spectroscopique qui permet d'analyser aussi bien qualitativement que quantitativement les éléments chimiques qui constituent la couche mince en volume. Elle s'intéresse à l'énergie des photons X émis par l'échantillon lors de l'interaction de ce dernier avec le faisceau du microscope. Ces photons sont issus de la désexcitation des niveaux électroniques $X_{L\alpha}$ des atomes excités, où X est l'élément chimique, L le niveau électronique excité et α le type de transition entre niveaux. Cette énergie varie avec le numéro atomique Z de l'élément.

Le volume analysé, en forme de poire, s'étend sur une profondeur D de pénétration des électrons, donnée par :

$$D = A V_0^2 / Z \rho$$

où A est la masse atomique du matériau,

ρ sa densité,

Z le numéro atomique

et V_0 l'énergie d'accélération du faisceau d'électrons incidents.

On utilise des énergies d'accélération allant de 5 à 20 KeV (intensité du faisceau incident allant de 1nA à 0,05 nA) en fonction de l'épaisseur de l'échantillon et surtout des éléments à analyser. Plus la tension d'accélération est importante et plus la profondeur sondée est grande. Ainsi à une tension de 7kV, la microanalyse présente la composition de la partie supérieure de l'échantillon alors qu'à 20kV, on obtient la composition sur la quasi-totalité du volume (en épaisseur) de l'échantillon.

Le traitement quantitatif du volume analysé est assuré par un programme informatique utilisant la méthode de correction ZAF des intensités :

Z : correction atomique (due à la rétro-diffusion et aux chocs élastiques),

A : absorption en fonction de la répartition des profondeurs de pénétration D des électrons,

F : fluorescence (les émissions X entraînent, par collisions, d'autres émissions X).

Le calcul des concentrations des éléments de faible numéro atomique est imprécis d'autant plus que l'intensité des pics est faible.

La mesure de l'énergie des photons s'effectue à l'aide d'un détecteur (Si ou Ge) refroidi à l'azote liquide et protégé par une fenêtre ultra mince.

Cette analyse ponctuelle permet de connaître la composition de la couche mince en volume. Elle permet aussi de déterminer l'épaisseur de la couche sous certaines conditions. Le JEOL 5800 permet de détecter les éléments jusqu'au carbone.

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

- [1]. J. C. Bernède, Y. Berredjem, L. Cattin, and M. Morsli. Improvement of organic solar cell performances using a zinc oxide anode coated by an ultrathin metallic layer *Applied Physics Letters* 92, 083304 , 2008.
- [2]. SICOT, thèse de doctorat; étude et réalisation des cellules photovoltaïques en polymères. Université de Paris XI Orsay, 1999.
- [3].V. BAYOT, électronique organique, Université Catholique de Louvain, rapport 2002.
- [4].H. Spanggaard, F. C. Krebs, A brief history of the development of organic and polymeric Photovoltaics, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 2004.
- [5]. Li, G. Shrotriya, V.Huang, J.Yao, Y.Moriarty, T.Emery, K. Yang, Y.High-efficiency solution processable polymer photovoltaic cells by self-organization of polymer blends. *Nature Materials*, 4, 864-868. 2005
- [6]. Gunes, S. Neugebauer, H. Sariciftci, N. S. Conjugated Polymer-Based Organic Solar Cells. *Chem. Rev*, 107, (4), 1324-1338. 2007
- [7] J.Garnier, Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray CVD assisté par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques, thèse de doctorat, 2009.
- [8] K. Badeker, Electrical Conductivity and Thermo-Electromotive Force of Some Metallic Compounds, *Ann. Phys.* 22, 749 1,907.
- [9]] O.Boussoum, Etude de l'effet d'une couche mince de TiO₂ sur les paramètres d'une cellule solaire au Silicium ,thème de magistère université Mouloud Mammri,tizi-ouzou ,2011
- [10] J.C. Manificier, Thin metallic oxides as transparent conductors, *Thin Solid Films*, 90(3), p. 297-308. , 1982
- [11] R.L. David, *Handbook of Chemistry and Physics* 85ème édition.: CRC Press, Boca Raton, Floride. 2005.
- [12]. M.K.Jayaraj et al, *Bull.Mater.Sci.*25, 3, 227. 2002.
- [13]. J.C. Manificier, J.P. Fillard, and J.M. Bind, Deposition of In₂O₃SnO₂ layers on glass substrates using a spraying method, *Thin Solid Films*, 77(1-3), p. 67-80. , 1981
- [14]. J.C. Manificier, Thin metallic oxides as transparent conductors, *Thin Solid Films*, 90(3), p. 297-308.1982.
- [15]. A. Zylbersztein and N.F. Mott, Metal-insulator transition in vanadium dioxide, *Physical,Review B*, 11(11), p. 4383-4395, 1975.

- [16] Y. Paz, Z. Luo, L. Rabenberg, A. Heller, Photooxidative self-cleaning transparent titanium dioxide films on glass, *Journal of Materials Research*, 10(11), p. 2842-2848, 1995.
- [17] A. Zaleska, E. Grabowska, J.W. Sobczak, M. Gazda, J. Hupka, Photocatalytic activity of n-modified TiO₂ under visible light: The effect of boron content, calcination temperature and TiO₂ matrix, *Applied Catalysis B: Environmental*, 89 (3-4), p. 469-475. Chapitre I. TCO & Spray CVD : Etat de l'art, 2009.
- [18] B. Liu, X. Wang, G. Cai, L. Wen, Y. Song and X. Zhao, Low temperature fabrication of V-doped TiO₂ nanoparticles, structure and photocatalytic studies, *Journal of Hazardous Materials*, 169(1-3), p. 1112-1118, 2009.
- [19] T. Minami, New n-type transparent conducting oxides, *MRS Bulletin* 25/8 ,38. 2000.
- [20] M.A. Marquardt, N.A. Ashmore, and D.P. Cann, Crystal chemistry and electrical properties of the delafossite structure, *Thin Solid Films*, 496(1), p. 146-156, 2006.
- [21] D.S. Ghosh, et *al.*, Widely transparent electrodes based on ultrathin metals, *Optics Letters*, , 34(3), p. 325-327, 2009.
- [22] S.-I. Na, S.S. Kim, J. Jang, D.-Y. Kim, Efficient and flexible ITO-free organic solar cells using highly conductive polymer anodes, *Advanced Materials*, 20(21), p. 4061-4067, 2008.
- [23] R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structures*, vol. 1, Inter Science Publishers, INC. New York 19. 1960.
- [24] N. Ho kim, H. Woo kim, *Materials Letters*, 58, 938 ,2004.
- [25] A. Rivaton, B. Mailhot, J. Soulestin, H. Varghese, J.-L. Gardette, *Euro. Polym. J.*, 38 ,1349. 2002
- [26] J. Jousot-Dubien, *Nouveau Traité de Chimie Minérale*, vol. V, Masson & Cie. Paris 1962.
- [27] A.F. Kohn, G. Ceder, D. Morgon, C. G. Van de Walle, *Phys. Rev.B.* 61,15019. 2000
- [28] L. Pauing, *J. Am. Chem. Soc.*, 49, 765. 1927.
- [29] V. M. Goldshmidt, *Chem. Ber.*, 60, 1263. 1927.
- [30] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr.*, A32, 751. 1974.
- [31] V. Srikant, D. R. Clarke, *J. App. Phys.*, 83 ,5447. 1998.
- [32] M. Rebien, W. Henrion, M. Bär, Ch.-H. Fischer, *App. Phys. Lett.* 3518. , 80, 2002

- [33] F. Ng-Cheng-Chin, M. Roslin, Z.H. Gu. T.Z. Fahidy, J. Phys. D: Appl, L71. . Phs. 31, 1998
- [34] K. Tominaga, T. Murayama, I. Mori, T. Ushiro, T. Moriga, I. Nakabayashi, Thin Solid Films, 386 ,267. 2001
- [35] T.L.Chu, S.S.Chu, Solid-State Electronics, 38 ,533. 1995
- [36] Handbook of Chemistry and Physics, 56th Edition, Ed. R.C. Weast, CRS Press 1975.
- [37] M. Bachari, G. Baud, S. Ben Amor, M. Jacquet, Thin Solid Films, 348 ,165.1999
- [38] T.K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, S. Uthanna. Cryst. Res. Technol. 1193, 35,2000.
- [39] W. Li, D. Mao, F. Zhang, X. Wang, X. Liu, S. Zou, Q. Li, and J. Xu, Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res., B 169 ,59. 2000.
- [40] P. Fons, K. Iwata, S. Niki, A. Yamada, K. Matsubara, J. Cryst. Growth 201-202, 627, 1999
- [41] B. Lin, Z. Fu, Y. Jia, App. Phys. Lett., 79, 943. 2001
- [42] Y. Chen, D.M. Bagnall, H.J. Koh, K.T. Park, K. Hiraga, Z. Zhu, and T. Yao. J. App. Phys., 84 3912. 1998
- [43] Q.P. Wang, D.H. Zhang, Z.Y. Xue, X.J. Zhang, Optical Materails, 26 , 23. 2004.
- [44] B.J. Jin, S. Im, S.Y. Lee, Thin soild films, 366, 107,2000.
- [45] P. Zu, Z.K. Tang, G.K.L. Wong, M. Kawasaki, A. Ohtomo, H. Koinuma, and Y. Se Solid State Commun., 103, 459. 1997.
- [46] S. Cho, J. Ma, Y. Kim, Y. Sun, G. K. L. Wang, and J. B. Ketterson, App. Phys. Lett., 75,1999.
- [47] G. Changxin, F. Zhuxi, and S. Chaoshu, Chin. Phys. Lett., 16, 146,1999.
- [48] K. Vanheusden, C. H. Seager, W. L. Warren, D. R. Tallant, and J. A. Voiget, App. Phys. Lett., 68, 403,1996.
- [49] M. Lu, A. H. Kitai, and P. Mascher, J. Lumin., 54 35,1992.
- [50] Q.P. Wang, D.H. Zhang, Z.Y. Xue, X.T. Hao, App. Surf. Sci., 201 , 123. 2002.
- [51] B.J. Jin, S.H. Bae, S.Y. Lee, S. Im. Mat. Sci & Eng., B71 301,2000
- [52] G.C. Bond, "Heterogeneous catalysis, Principale and Applications", second edition (Oxford).2002.
- [53] J. M. Davidson, C. H. Lawrie, and K. Sohil. Ind. Eng. Chem. Res., 34, 2981. , 1995.

- [54] G. Gordillo, and C. Calderon, *Adv. Mat. Sci & Tech.*, **70**, 2230,1997.
- [55] T.R. Rubin, J.G.Calvert, G.T. Tankin, W. Mac-Nevvin, *J.Am.Chem.*,57, 2850,1953.
- [56] M.C.Markham, M.C.Hanan, S.W. Evans., *J.Am.Chem.Soc.*, 76,820,1954.
- [57] H.Yoshiki, K.Hashimoto, A.Fujishima, *J.Elctrochem.Soc.*, 142, 428. 1995.
- [58] Yasua Iida, *AIST Today*, 3 14,2003.
- [59] S. Menakh, *Contribution à l'étude des propriétés de films ZnO* thèse de doctorat,2010
- [60] M. Mitsuya et S. Imazeki, *Rev. Sci. Instr.* 61, 2466,1990.
- [61] H. Alius et R. Schmidt, *Rev. Sci. Instr.* 61, 1200,1990.
- [62] L.I. Popova, M.G. Michailov, V.K. Gueorguiev and A. Shopov, *Thin Solid Films* 186,259-262,1990.
- [63] H. Katto and Y. Koga, *J. Electrochem. Soc.* 118/B76, 1619-1623,1971.
- [64] M. T. Duffy and W. Kern, *RCA review* A25, 754-770,1970.
- [65] J.M. Mochel, *US Patent*, 2564- 707,1951.
- [66] J.E. Hill, and R.R. Chamberlin, *US Patent*, 3, 084-148,1964.
- [67] D. Meyerhofer, *J. Appl. Phys.* 49, 3993,1978.
- [68] D.B. wolfe, j.c. love, k.e. paul, m.l. chabinye and g.m whitesides, *Appl. Phys. Let*, 12, 80,2002.
- [69] J.P. boilot, f. Chaput, l. Malier, a. Brun, y. Levy et j.p. galaup, *Images de la Physique*, Presse Universitaire de France, 1998.
- [70] B. Darracq, f. Chaput, k. Lahlil, j.p. boilot, y. Levy, v. Alain, l. Ventelon and m. Blanchard-desce, *Optical Materials*, 9, 265,1998.
- [71] J. zhang, b. li, z. wang, g. cheng and s. dong, *Analytica Chemica Acta*, 71, 388,1999.
- [72] D. Bouchier, thèse, Orsay, p. 122,1985.
- [73] A. Bosseboeuf, thèse,Orsay, p. 223,1989.
- [74] Mc.Clanahan E.D, Laegreid N, "Sputtering by particle bombardment III", Berlin: Springer Verlag, Chapter 7, Production of thin films by controlled deposition of sputtered material, 339,1991.
- [75] Maissel L, Glang R, "Handbook of thin film technology". New York: McGraw-Hill, 1970.

- [76] A.Hafdallah, Étude du Dopage des Couches Minces de ZnO : Élaborées par Spray Ultrasonique, thèse de doctorat, 2007
- [77] D.S. Ghosh, et al., Widely transparent electrodes based on ultrathin metals, *Optics Letters* 34(3), p. 325-327, 2009.
- [78] E. Elangovan, K. Ramamurthi, A study on low cost-high conducting fluorine and antimony-doped tin oxide thin films, *Applied Surface Science*, 249, p. 183–196, 2005.
- [79] S.-I. Na, S.S. Kim, J. Jang, D.-Y. Kim, Efficient and flexible ITO-free organic solar cells using highly conductive polymer anodes, *Advanced Materials*, 20(21), p. 4061-4067, 2008.
- [80] M.A. Marquardt, N.A. Ashmore, and D.P. Cann, Crystal chemistry and electrical properties of the delafossite structure, *Thin Solid Films*, 496(1), p. 146-156, 2006.
- [81] T.J. Coutts, D.L. Young, and X. Li, Characterization of transparent conducting oxides, *MRS Bulletin*, 25(8), p. 58-65, 2000.
- [82] D. Raviendra and J.K. Sharma, Electroless deposition of SnO₂ and antimony doped SnO₂ films, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 46(8), p. 945-950, 1985.
- [83] E. Savarimuthu, K.C. Lalithambika, A. Moses Ezhil Raj, L.C. Nehru, S. Ramamurthy, A. Thayumanavan, C. Sanjeeviraja, and M. Jayachandran, Synthesis and materials properties of transparent conducting In₂O₃ films prepared by sol-gel-spin coating technique, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 68(7), p. 1380-1389, 2007.
- [84] C. Kiliç and A. Zunger, Origins of coexistence of conductivity and transparency in SnO₂, *Physical Review Letters*, 88(9), p. 955011-955014, 2002.
- [85]] C. Jie, G. Xin-shi., Single-layer heat mirror films and an improved method for evaluation of its optical and radiative properties in infrared, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 55, p. 323-329 1998
- [86] C.G. Fonstad, R.H. Rediker, Electrical properties of high-quality stannic oxide crystals., *Journal of Applied Physics*, , 42(7), p. 2911-2918. 1971
- [87] A. Janotti and C.G. Van De Walle, Native point defects in ZnO, *Physical Review B -Condensed Matter and Materials Physics*, 76(16) , 2007.
- [88] S. Parthiban, V. Gokulakrishnan, K. Ramamurthi, E. Elangovan, R. Martins, E. Fortunato, and R. Ganesan, High near-infrared transparent molybdenum-doped indium oxide thin films for nanocrystalline silicon solar cell applications, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 93(1), p. 92-97, 2009.

- [89] M.F.A.M. Van Hest, M.S. Dabney, J.D. Perkins, D.S. Ginley, and M.P. Taylor, Titanium-doped indium oxide: A high-mobility transparent conductor, *Applied Physics Letters*, 87(3), p. 1-3, 2005.
- [90] R. Bel Hadj Tahar, T. Ban, Y. Ohya, and Y. Takahashi, Tin doped indium oxide thin films: Electrical properties, *Journal of Applied Physics*, 83(5), p. 2631-2645. 1998.
- [91] K.H. Kim, K.C. Park, and D.Y. Ma, Structural, electrical and optical properties of aluminum doped zinc oxide films prepared by radio frequency magnetron sputtering, *Journal of Applied Physics*, , 81(12), p. 7764-7772. 1997.
- [92] V. Assunção, E. Fortunato, A. Marques, H. A. Guas, I. Ferreira, M.E.V. Costa, and R. Martins, Influence of the deposition pressure on the properties of transparent and conductive ZnO:Ga thin-film produced by r.f. sputtering at room temperature, *Thin Solid Films*, 427(1-2), p. 401-405. , 2003
- [93] P. Nunes, E. Fortunato, P. Tonello, F.B. Fernandes, P. Vilarinho, and R. Martins, Effect of different dopant elements on the properties of ZnO thin films, *Vacuum*, 64, p. 281– 285, 2002.
- [94] C. Terrier, J.P. Chatelon, and J.A. Roger, Electrical and optical properties of Sb:SnO₂ thin films obtained by the sol-gel method, *Thin Solid Films*, 295(1-2), p. 95-100, 1997.
- [95] Y. Wang, T. Brezesinski, M. Antonietti, and B. Smarsly, Ordered mesoporous Sb-, Nb-,and Ta-doped SnO₂ thin films with adjustable doping levels and high electrical conductivity, *ACS Nano*, 3(6), p. 1373-1378, 2009.
- [96] G. Korotcenkov, S.D. Hana,, (Cu, Fe, Co, or Ni)-doped tin dioxide films deposited by spray pyrolysis : Doping influence on thermal stability of the film structure, *Materials Chemistry and Physics*, 113, p. 756–763, 2009.
- [97] M.Oukachmih, Les cellules photovoltaïques a base de matériaux organique discotique, thèse de doctorat, Université de Limoge, 2003
- [98] K. W. Ford, *Studies on the more efficient use of energy*, Editor APS, New York ,1975
- [99] S. Ashok, K. P. Pande, *Solar Cells*, 14, 61, 1985
- [100] A. Goetzberger, Christopher Hebling, Hans-Werner Schock, *Materials Science and Engineering R*, 40, 1, 2003
- [101] J. Metzdorf, S. Winter, T. Wittchen, *Metrologia*, **37**, 573 2000.

- [102] P-A. MULLER, thèse doctorat; le transfert des électrons photo- induit. Université de Fribourg (Suisse), 2001.
- [103] J. Metzdorf, S. Winter, T. Wittchen, *Metrologia*, **37**, 573 2000.
- [104] M. Al-Ibrahim, H.K. Roth, M. Schroedner, A. Konkin, U. Zhokhavets, G. Gobsch, P. Scharff, S. Sensfuss, *Org. Electron.*, **6**, 65, 2005.
- [105] E. Bundgaard, S.E. Shaheen, F.C. Krebs, D.S. Ginley, *Sol. En. Mat. Solar Cells*, **91**, 1631, 2007.
- [106] H. Derbal, Cellules solaires photovoltaïques nanostructurés, thèse de doctorat, université d'Anger, 2009
- [107] S.M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, Wiley, 1981.
- [108] J.M. NUNZI, *Comptes Rendus Physique*, Vol3, pp. 523-542, 2002.
- [109] C. Halvorson, B. Kraabel, A. J. Heeger, B. L. Volodin, K. Meerholz, Sandalphon, and N. Peyghambarian, *Optical computing by use of photorefractive polymers*, *Opt. Lett.* **20**, 76-78 1995
- [110] André MOLITON, *Propriétés Electrique et Optique des Polymères*, JIREC — Strasbourg. Mai 2006.
- [111] Pierre DESTRUEL et Isabelle SEGUY, *les cellules photovoltaïques organiques*, *Technique de l'ingénieur*, 11-RE25-1, 2004.
- [112] P.F. van Hutten, G. Hadziioannou, „The role of interfaces in photovoltaic devices“, in *Molecular Materials and functional polymers*“, Ed. W. J. Blau, P. Lianos, U. Schubert, Springer, p. 129, 2001.
- [113] P. Peumans, A. Yakimov, S.R. Forrest, *J. Appl. Phys.*, **93**(7), 3693, 2003.
- [114] M. Maache *Dépôt et Caractérisation de Couches Minces de ZnO par Spray Pyrolyse*, 2005.
- [115] G. Huertas « *Etude de Nouveaux Matériaux D'électrode Positive et D'électrolyte Solide Vitreux Sous Forme de Couches minces pou des Couches Minces*, *Microbatteries au Lithium* Thèse de doctorat, 2011
- [116] A. Tiburcio-Silver, J.C. Joubert et M. Labeau ; *J. Phys. III France* **2** 1267-1303, 1992.
- [117] Y.Jin Kang, *Spray-coated ZnO electron transport layer for air-stable inverted organic solar cells*, *solar Energy Materials & Solar Cells* **96** ,137–140, 2012.

- [118] Y. Berredjem, Réalisation et caractérisation de cellules photovoltaïques organiques, optimisation des interfaces électrodes-matériaux organiques, thèse de doctorat, 2008
- [119] H. Derouiche Etude de couches minces de matériaux organiques et application à la réalisation de cellules solaires à l'Ecole Doctorale Sciences et Technologies de l'Information et des Matériaux thèse soutenue le 15 Juillet 2004.
- [120] S. Ambily, C.S. Menon "The effect of growth parameters on the electrical, optical and structural properties of copper phthalocyanine thin films" Thin Solid Films 347, 284-288. 1999
- [121] M. Wodjyla, B. Derkowska, M. Rebarz, A. Bratowski, W. Bala "Stationary and modulated absorption spectroscopy of copper phthalocyanine (CuPc) layers grown on transparent substrate", Pure Appl. Opt. 463-466. 2005.
- [122] N. Karst and J.C. Bernède. On the improvement of the open circuit voltage of plastic solar cells by the presence of a thin aluminium oxide layer at the interface organic/aluminium phys. stat. sol. (a) 203, 2006
- [123] S. Gunes, H. Neugebauer, N. S. Sariciftci. Chem. Rev., 107 (4), 1324 2007.
- [124] A. Latef and J.C. Bernède "Study of the thin film interface aluminium-tellurium", phys. Stat. sol. 124, 243 , 1991
- [125] G. Safoula, C. Suresh, K. Napo, K. Alimi, "Growth and properties of amorphous films of pure, chlorine and arsenic-doped selenium" journal of non crystalline solids 169 ,126-132. 1994.
- [126] G. Véronique , Utilisation de copolymères à blocs dans les cellules solaires organiques : morphologie, transport de charges et conversion photovoltaïque, thèse de doctorat, Université de Strasbourg, 2012
- [127] V. Djarra, Réalisation et caractérisation de photopiles à base de matériaux organiques en couches minces, Rapport de stage, 2004.
- [128] Y. Berredjem, N. Karst, A. Boulmouk, A. Drici, J.C. Bernède, Optimization of the interface "organic material/aluminum" of CuPc/C 60 based photovoltaic cells, The European Physical Journal: Applied Physics 40 163 -167, 2007.

