

République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed BOUDIAF



Faculté des sciences
Département de physique

Spécialité : Physique

**Option : Technologie des Matériaux
et physique des dispositifs**

MEMOIRE

Présenté par

Mr MELOUKI Mohamed

Pour l'obtention du diplôme de Magister en physique

Thème

***Réalisation et caractérisation des couches minces SnO₂,
TiO₂ pour cellules solaires de type Gratzel***

Soutenue le : .../.../2012.

Devant la commission d'examen composée de :

Président:	Mr. BELASRI Ahmed	Professeur	U.S.T.O (MB)
Rapporteur :	Mr. ADNANE Mohammed	Professeur	U.S.T.O (MB)
Examineur:	Mr. HIADSI Saïd	Professeur	U.S.T.O (MB)
Examineur:	Mr. BAGDAD Rachid	Professeur	U. Tiaret
Invité :	Mme. BECHIRI Fatiha	Maitre Assistante A	U. Mostaganem

Année Universitaire 2012/2013

Remerciements :

Ce travail de mémoire a été réalisé au sein du laboratoire de Microscopie Electronique et Sciences des Matériaux « L.M.E.S.M » de l'université des Sciences et de la Technologie d'Oran « Mohammed Boudiaf ».

*Je remercie Monsieur **Saad HAMZAOUI** Professeur et directeur du laboratoire de Microscopie Electronique et Sciences des Matériaux (L.M.E.S.M) à l'université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohammed Boudiaf de m'avoir reçu au sein de son laboratoire.*

*Je tiens à remercier énormément mon rapporteur Monsieur **Mohamed ADNANE** Maître de conférences à l'université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohammed Boudiaf pour ses conseils ainsi que ces connaissances scientifiques qui m'ont aidé à mener mon travail dans des bonnes conditions.*

*Je tiens à remercier les membres de jury : Pr **BELASRI**, Pr **HIADSI**, et Mr **BAGHDAD** et Mme **BECHIRI**.*

*Je tiens à remercier Monsieur **Tewfik SAHRAOUI** Maître Assistant à l'université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohammed Boudiaf pour l'encadrement au long de ce travail.*

*Je tiens à remercier **Denis CHAUMONT** MCF-HDR Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne ICB (Université de Bourgogne) pour les caractérisations optique de nos couches.*

Mes remerciements les plus chaleureux vont également :

*à toutes les personnes que j'ai côtoyées au L.M.E.S.M en particulier Messieurs **M.ZERDALI, H. BOUZIANE**.*

À tous mes collègues du laboratoire de Microscopie Electronique et Science des Matériaux (L.M.E.S.M) avec qui j'ai partagé ces années de post graduation.

Dédicace

Je dédie ce mémoire à :

Mes chers parents.

Toute ma famille.

*Tous qui donnent une contribution de réalisation de ce
mémoire.*

MELOUKI Mohamed

Sommaire

Résumé

Introduction général	1
Chapitre I : Généralité sur les cellules photovoltaïques organique	
I.1 Introduction :	3
I.2 Contexte énergétique mondial :	3
I.3 Le gisement solaire :	4
I.4 Définition et histoire de l'énergie photovoltaïque :	5
I-5 Les filières technologiques du photovoltaïque :	6
I.5.1. La filière silicium :	7
I.5.2. Cellules couches minces :	9
I.5.3. Les cellules III-V multijonctions :	10
I.5.4. La filière organique :	11
I.5.5. Les cellules nanocristallines à colorant (ou cellules de Grätzel)	11
I.6 SnO ₂ , TiO ₂ propriétés et applications.....	12
I.6.1 Propriétés Physiques de l'oxyde étain (SnO ₂).....	12
I.6.1.1 Structure cristallographique et électronique de l'oxyde d'étain.....	12
I.6.1.1.a Structure cristallographique.....	12
I.6.1.1. b. Structure électronique de bandes.....	12
I.6.1.1.c. Structure électronique de bandes d'énergie de l'oxyde d'étain.....	13
I.6.2. Propriétés optiques de l'oxyde d'étain.....	14
I.6.2.1. Propriétés physico-chimiques	15
I.6.3. Propriétés physiques de dioxyde de titane	15
I.6.3.1 Sa découverte	15
I.6.3.2 Fabrication du dioxyde de titane	16
I.6.3.3 Matières premières	16
I.6.3.4 La métallurgie du titane	16
I.6.4 Structure de TiO ₂	17
I.6.4.1 Le rutile.....	17
I.6.4.2 L'anatase.....	19
I.6.4.3 La brookite.....	19
I.6.5 Les propriétés de dioxyde de titane.....	20

I.6.6 Les caractéristiques de TiO_2 :	22
I.6.6.1 Caractéristiques atomiques :	22
I.6.6.2 Caractéristiques physiques :	23
I.6.6.3 Utilisation photocatalytique du TiO_2 dans le visible :	23
I.6.7 Utilisations diverses :	24
I.7 Colorant organique:	26
I.8 Conclusion :	26

Chapitre II : techniques expérimentales et méthodes de caractérisation utilisées

II.1. Introduction :	27
II.2. Les couches minces:	27
II.3. Techniques de dépôt de SnO_2	27
II.3.1. Dépôt par évaporation.....	28
II.3.2. Pulvérisation cathodique.....	30
II.3.2.1. Types de dépôts par pulvérisation.....	31
a) La pulvérisation cathodique magnétron.....	31
b) La pulvérisation cathodique triode [(PCT)].....	32
c) La pulvérisation cathodique magnétron pulsé à haute puissance [High Power Impulse Magnetron Sputtering (HIPIMS)].....	32
d) La pulvérisation par cathode creuse [Glow Flow Sputtering (GFS)].....	33
e) La pulvérisation par faisceau d'ions [Ion-beam Sputtering (IBS)].....	33
II.3.3. Processus Chimique :	34
II.3.3.1. Dépôts chimiques en phase vapeur :	34
II.3.3.2. Sol –gel :	36
II.3.3.3 Spray pyrolyse :	36
II.3.3.4. Principe de la méthode spray :	39
II.4 Techniques d'élaboration des couches de TiO_2 technique « doctor BLADE »	40
II.5 Les méthodes des caractérisations :	40
II.5.1 Microscopie électronique à balayage (MEB) :	40
II.5.2 Paramètres physiques d'une cellule photovoltaïque :	40
II.5.2.1. Calcul du rendement de conversion externe de la cellule (η) :	40
II.5.2.2. Tension en circuit ouvert (V_{oc}) :	43
II.5.2.3 Densité de courant en court-circuit (J_{sc}) :	43
II.5.2.4. Facteur de forme (FF) :	44

II.5.3 Spectroscopie par infrarouge :	45
II.6 Conclusion :	46
Chapitre III : partie expérimentale, résultats et discussions	
III.1. Introduction :	47
II.2 Préparation des substrats :	47
III.2.1 Procédure de nettoyage des substrats.....	47
III.2.2 Les solution utilisées pour le dépôt.....	48
III.3 Dépôt de SnO ₂	49
III.3.1 Mesure de résistivité	51
III.3.2Détermination de l'indice de réfraction pour les couches SnO ₂	52
III.4 Dépôt de TiO ₂	52
III.4.1 Finalisation de la couche déposée de TiO ₂	52
III.5 Montage de la cellule solaire.....	53
III.6. Caractérisation des couches déposée.....	54
III.6.1 Caractérisation des couches SnO ₂ :F.....	54
III.6.1.1 Caractérisations optiques	57
a) La transmittance.....	58
b) L'indice de réfraction.....	58
III.6.1.2 Diffraction des rayons X TiO ₂	59
III.6.2 Caractérisations de TiO ₂	61
III.6.2.1 Caractérisations des couches de TiO ₂ par photo MEB	61
III.6.2.2 Caractérisation de TiO ₂ par diffraction des rayons X	62
III.6.3 La solution organique.....	64
III.6.3.1 Caractérisation de la solution organique.....	65
III.7 Caractérisation des cellules solaire	66
III.7.1 Caractérisation des cellules.....	67
III.7.2 Caractérisation avec densité de courant.....	72
III.7.3 Caractérisation J(V).....	74
III.8 .Principe de fonctionnement des cellules solaires de type Grätzel.....	77
III.9 Variation des conditions.....	82
III.9.1 La température.....	82
III.9.2 Le temps de recuit.....	82

III.10 Etude comparative de nos résultats.....	82
III.11 Conclusion.....	84
Conclusion général	
Conclusion général.....	85
Référence.....	86
Liste des figures	90
Liste des tableaux	93

Réalisation et caractérisation des couches minces SnO₂, TiO₂ pour cellules solaires de type Gratzel

Résumé

Le but de ce travail est la réalisation et la caractérisation d'une cellule solaire réalisé à partir d'électrodes l'une est conductrice et transparente SnO₂ et l'autre conductrice à base de carbone, on dépose l'oxyde de titane texturé par la méthode dite Doctor Blade sur la première électrode et on met sur le TiO₂ un colorant (jus de fruits). Entre les deux électrodes on met l'électrolyte (I₂/I⁻).

Mots-clés : GRATZEL, cellule solaire, couche mince, SnO₂:F, TiO₂, BLADE, spray, colorant organique.

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au sein du Laboratoire de Microscopie Electronique et Structure des Matériaux « L.M.E.S.M. » de l'Université des Sciences et de la Technologie d'Oran « Mohammed Boudiaf ».

Le contexte énergétique mondial actuel est marqué par l'épuisement des énergies fossiles classiques, en particulier le pétrole, et la croissance exponentielle des besoins en énergie primaire. Face à cette conjoncture difficile et aux problèmes environnementaux liés au réchauffement climatique, une transition énergétique, qui passe par le recours aux énergies renouvelables, est devenue inéluctable. Parmi ces énergies dites « propres », l'énergie photovoltaïque, découverte en 1839 par le français Antoine Becquerel, permet la transformation directe de l'énergie solaire en électricité. Cette source d'énergie présente, en outre, l'avantage d'être disponible partout sur la planète et de bénéficier d'un potentiel énergétique considérable.

La première cellule photovoltaïque (silicium) a été réalisée en 1954 dans les laboratoires *Bell* aux Etats-Unis et présentait un rendement de conversion de 6 %. Dès lors, de nombreux et rapide progrès ont été réalisés, motivés notamment par la conquête spatiale. Depuis les années 1990, l'énergie photovoltaïque suscite un intérêt grandissant, le but étant à la fois d'essayer de concurrencer les énergies traditionnelles, pour une utilisation domestique ou industrielle généralisée, mais également d'alimenter en électricité les sites isolés (phares, balises, ...). Ces progrès se font à travers plusieurs filières technologiques, que sont les cellules silicium, qui représentait en 2005 99% du marché, les cellules couches minces, les cellules III-V, les cellules organiques, et enfin les cellules nanocristallines à colorant (ou Grätzel), sur lesquelles porte ce travail de recherche. [1]

Il y a une trentaine d'années, les premiers panneaux photovoltaïques ont été fabriqués avec les cellules solaires à base de silicium cristallin dites de première génération. Pourtant, le marché de l'énergie solaire représente actuellement moins d'1% de l'énergie mondiale produite. Cependant, malgré cette faible production, la recherche dans le domaine de l'énergie solaire est très active et variée.

Les cellules à couches minces dites cellules de deuxième génération sont apparues après les cellules à silicium cristallin. Elles ont déjà été commercialisées et sont toujours à l'étude et développement en laboratoire. Les cellules de troisième génération sont les cellules solaires organiques et cellules solaires à colorant.

Les cellules à colorant présentent non seulement des rendements de conversion énergétique attrayants mais elles font aussi partie de cette nouvelle technologie de cellules écologiques et à faibles coûts de fabrication. [2]

L'objectif principal de ce mémoire consiste à réaliser une cellule solaire de type Grätzel de rendement entre 5% et 7%.

Dans le premier chapitre nous avons fait une synthèse sur les cellules solaire organique de puis leurs découverte par Pr. Gratzel jusqu'à aujourd'hui. Il y a tout d'abord l'historique.

Le deuxième chapitre contient les méthodes expérimentales utilisées au sien de notre laboratoire « LMESM », et leurs principes de fonctionnement et les méthodes de caractérisation utilisées.

Enfin dans le troisième et dernier chapitre, nous avons exposé nos résultats et les comparés avec les travaux réalisé par d'autre auteurs.

Une conclusion générale, présente les avantages et les inconvénients de notre travail ainsi que les perspectives pour résoudre ces inconvénients.

1.1. Introduction :

Ces dernières années, les cellules photovoltaïques ont trouvé un intérêt d'importance croissante. Cette apparition est due à la forte consommation d'énergie pétrolière et les risques reconnus de cette énergie et aussi dû aux coûts de production de cette énergie. Ce qui a ouvert les portes sur une autre source d'énergie moins coûteuse et facile à produire avec une durée de vie plutôt normale, c'est l'énergie photovoltaïque.

1-2. Contexte énergétique mondial :

Le scénario de référence de l'Agence Internationale de l'Energie (AIE) prévoit que les besoins mondiaux en énergie primaire vont augmenter de 55 % entre 2005 et 2030, ceci dû notamment à une croissance exponentielle des pays émergents [03]. Face à cette demande toujours croissante et à l'épuisement des énergies fossiles (pétrole, gaz, charbon), qui restent néanmoins actuellement les sources primaires majoritaires de production d'électricité dans le monde (60 %), le recours aux énergies alternatives est devenu une priorité. Après les crises pétrolières dans les années 1970, l'énergie nucléaire a été très fortement développée, notamment en France, où elle représentait encore en 2005 près de 80 % de la production d'électricité [04]. Cependant, les catastrophes de Three Mile Island (Etats-Unis) et plus récemment de Tchernobyl (Ukraine) associées au problème du retraitement des déchets radioactifs poussent certains gouvernements à diversifier progressivement leurs sources d'énergie. Le recours aux énergies dites « renouvelables » est donc devenu une évidence et des efforts considérables pour le développement de ces énergies ont été consentis depuis quelques années dans de nombreux pays. Les énergies renouvelables se définissent, selon l'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME), comme des énergies produites par un processus naturel (rayonnement solaire, marées, vent,...) et qui, contrairement aux énergies fossiles, sont inépuisables et n'émettent pas de gaz à effet de serre [01]. Parmi ces énergies renouvelables, on peut citer par exemple l'énergie éolienne, l'énergie marémotrice, la géothermie ou encore l'énergie solaire photovoltaïque dont fait l'objet ce travail de recherche.

I-3. Le gisement solaire :

Contrairement aux autres énergies renouvelables, l'énergie solaire ne souffre pas de problème de gisement et est disponible partout sur notre planète. Le soleil est une étoile de 696 000 km de rayon et de masse $1,99.10^{30}$ kg. Sa température intérieure, d'environ 15 millions de kelvins, lui permet à chaque seconde de transformer 700 millions de tonnes d'hydrogène, par réaction de fusion atomique, ce qui correspond à une énergie égale à 386 milliards de milliards de mégawatts [01]. Sous forme de rayonnement électromagnétique, une partie de cette énergie atteint la surface de la terre. Hors atmosphère, l'énergie moyenne reçue par la Terre est d'environ 5,5 kWh/m² par jour. En traversant l'atmosphère, le rayonnement solaire subit une atténuation et une modification de son spectre. Ainsi la couche d'ozone absorbe la majeure partie du rayonnement ultra-violet, tandis que la vapeur d'eau absorbe le rayonnement infrarouge. Le rayonnement solaire au sol dépend donc de l'épaisseur de l'atmosphère traversée par les rayons lumineux et n'est donc pas homogène sur toute la surface de la Terre. Pour tenir compte de ces différences, on introduit un coefficient x appelé masse atmosphérique ou nombre d'air masse (AM_x) dont l'expression est :

$$x \approx \frac{1}{\sin \theta}$$

θ représente l'élévation du soleil sur l'horizon (90° au zénith) comme le montre la Figure I-1. Ainsi lorsque le Soleil est au zénith, on dit que l'on a les conditions AM_1 car les rayons lumineux traversent une épaisseur d'atmosphère unité (7,8 km).

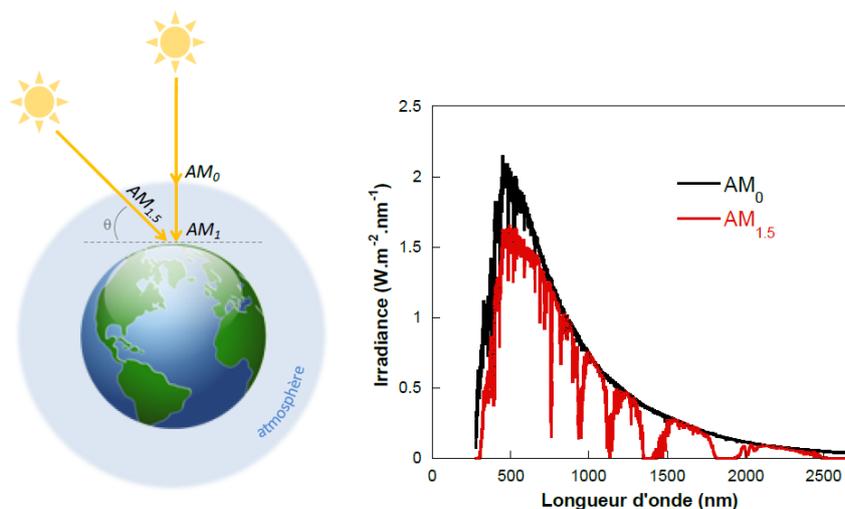


Figure I-1 : Définition du nombre d'air masse (AM) et spectre d'émission du rayonnement solaire homologué par la Société Américaine de Tests et Matériaux (ASTM G173-03)

Avec un soleil à 30° sur l'horizon, on obtient les conditions AM2. Hors atmosphère à haute altitude, on définit les conditions AM0. En réalité le nombre d'air masse recouvre deux aspects. D'une part, il caractérise la puissance transportée par le rayonnement solaire (1353 W.m^{-2} pour AM0, 833 W.m^{-2} pour AM1,5) ; d'autre part, il sert à définir un spectre de référence pour calibrer les cellules étalons destinées à déterminer les performances des dispositifs photovoltaïques. Ainsi les conditions standards de qualification des cellules correspondent à un spectre AM1, 5, une puissance incidente de 1000 W.m^{-2} et une température de 25°C et c'est pour de telles conditions que doivent être fournies les performances et spécifications d'un dispositif photovoltaïque donné [04]. Ce spectre (Figure I-1) a été homologué par la Société Américaine de Tests et Matériaux (ASTM G173-03).

I-4. Définition et histoire de l'énergie photovoltaïque :

L'effet photovoltaïque se définit par la transformation directe d'une énergie électromagnétique (rayonnement solaire) en énergie électrique continue directement utilisable. Il a été découvert par Antoine Becquerel en 1839 qui mis en évidence l'apparition d'une tension aux bornes de deux électrodes immergées dans une solution électrolytique, lorsque celle-ci était exposée à la lumière naturelle [05, 06]. Ce n'est que 115 ans plus tard en 1954 que Chapin et al. [7] des laboratoires *Bell Telephone* ont développé la première cellule solaire au silicium, avec un rendement énergétique de 6 %. Dès lors, de nombreux et rapides progrès ont été réalisés dans ce domaine, notamment motivés par la conquête de l'espace. Cependant pour des raisons techniques et économiques, cette nouvelle source d'énergie a tardé à s'imposer en dehors du domaine spatial et ce n'est qu'au cours des années 1980, que la technologie photovoltaïque terrestre a progressé régulièrement par la mise en place de plusieurs centrales de quelques mégawatts, et est même devenue familière des consommateurs à travers de nombreux produits de faible puissance y faisant appel (montres, calculatrices,...). Depuis les années 1990, et pour les raisons évoquées auparavant, l'énergie photovoltaïque a suscité un intérêt grandissant et de nombreuses avancées technologiques ont été réalisées jusqu'à présent, à travers plusieurs filières technologiques. La production d'électricité d'origine photovoltaïque s'est même accrue de manière exponentielle depuis 2001 et les projections sont assez optimistes pour les années à venir, comme le montre la Figure I-2. Cependant, pour une utilisation généralisée de l'énergie solaire, le coût de production du

kilowattheure (kWh) doit être compétitif avec celui produit par les méthodes conventionnelles. Par exemple, en France, le coût de production du kWh nucléaire est de 0,03 € alors que celui du kWh photovoltaïque varie de 0,15 à 0,60 € en fonction de la technologie. Néanmoins, les progrès incessants de la recherche dans ce domaine permettent d'entrevoir une baisse régulière du coût production de l'énergie photovoltaïque dans les années à venir.

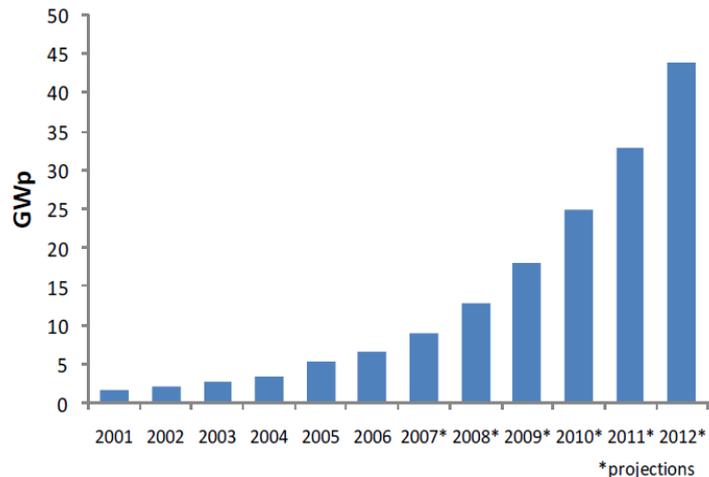


Figure I-2 : Production mondiale d'électricité d'origine photovoltaïque (source : EPIA)

De plus, des politiques fiscales incitatives ont été mises en place dans de nombreux pays et notamment en France pour encourager les populations à s'équiper de panneaux photovoltaïques. En outre, l'énergie photovoltaïque n'a pas seulement vocation à concurrencer les autres énergies raccordées au réseau pour une utilisation domestique ou industrielle, mais se destine à d'autres applications très spécifiques comme le domaine spatial, l'alimentation électrique de sites isolés (habitations dans le désert, balises maritimes, ...) ou encore comme une alternative aux piles dans les biens de consommations portables (montres, téléphones portables,...).

I-5. Les filières technologiques du photovoltaïque :

Les progrès dans le domaine de l'énergie photovoltaïque se font à travers plusieurs technologies et sont incessants depuis 1970 (Figure I-4). Il est à noter que les rendements de conversion présentés dans ce paragraphe constituent les records certifiés (janvier 2008) [13].

1.5.1. La filière silicium :

La filière silicium représente actuellement 99% du marché des modules photovoltaïques comme le montre la Figure I-3. Il est l'un des éléments les plus abondants sur Terre, parfaitement stable et non toxique. On trouve plusieurs technologies pour le photovoltaïque silicium détaillées ci-après ; d'une part les cellules à base de silicium massif (monocristallin, polycristallin, rubans) dites de « première génération » et qui constituent à l'heure actuelle l'essentiel des modules photovoltaïques commercialisés et d'autre part la technologie à base de silicium en couche mince.

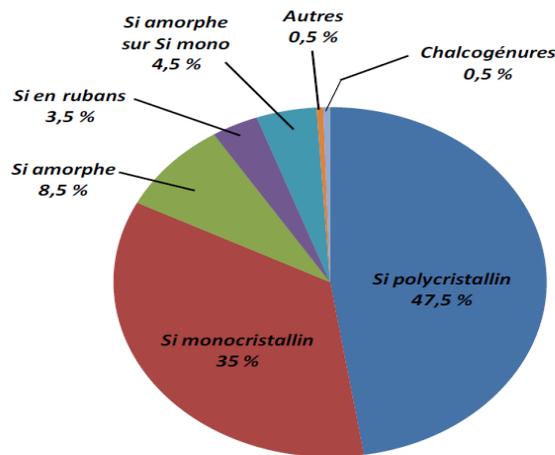


Figure I-3 : Répartition des matériaux sur le marché mondial du photovoltaïque [10]

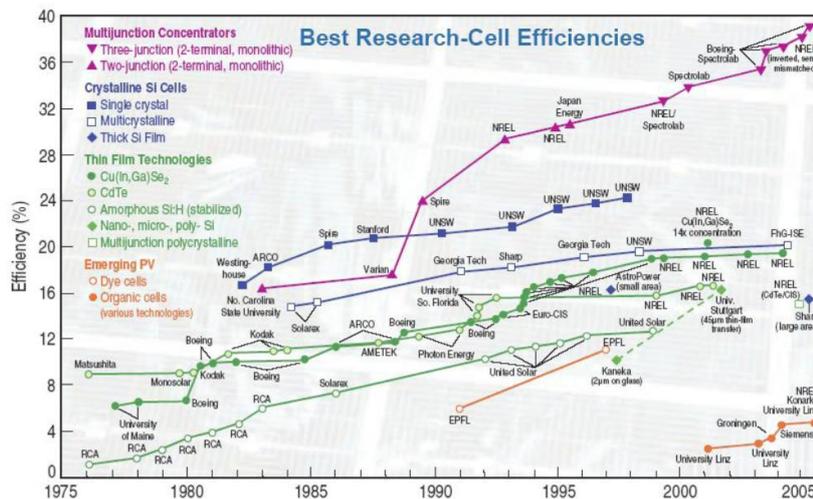


Figure I-4 : Chronologie des performances des cellules photovoltaïques en fonction de la technologie Source :

NREL

- ***Silicium monocristallin :***

Il existe deux méthodes par lesquelles il est possible d'obtenir du silicium monocristallin de qualité microélectronique, mais nécessitant cependant une dépense d'énergie considérable, proche du MWh [11]. Les siliciums obtenus sont appelés Cz (méthode Czochralski) et FZ (« Float Zone »), et permettent d'obtenir des rendements de conversion records en laboratoire, de l'ordre de 25 % pour des cellules de 4 cm² (Université de New South Wales, Australie) [12, 13], soit supérieurs de huit points à ceux de l'industrie. Les inconvénients de cette technologie sont les rendements faibles obtenus sous un faible éclairage et surtout le coût prohibitif de production des matériaux.

- ***Silicium polycristallin :***

Le silicium polycristallin est produit par des techniques de croissance qui assurent la formation d'une structure colonnaire avec de gros cristaux (dénommé silicium multicristallin) afin de limiter les effets néfastes des joints de grains. Cependant, le matériau multicristallin est d'une part contraint et disloqué, et d'autre part contaminé par des impuretés résiduelles de la matière première de silicium. Cette dernière est en partie constituée par des rebuts de l'industrie de la microélectronique, c'est-à-dire le silicium monocristallin Cz ou FZ. Les rendements de conversion industriels, qui étaient de l'ordre de 8 à 10% avant 1980, sont actuellement de 16 à 17 % pour des grandes plaquettes de 200 cm² [11]. Il s'agit de la technologie la plus représentée sur le marché du photovoltaïque car elle allie à la fois des rendements de conversion élevés avec un coût de production faible par rapport à la filière silicium monocristallin. La Figure I-5 montre quelques exemples d'applications de cette technologie.

- ***Silicium en ruban autosupporté :***

Les techniques de production de silicium cristallin en rubans autosupportés ont été très séduisantes sur le plan technologique. La plus connue est basée sur l'effet de capillarité entre deux lèvres de carbone. Ces rubans ont connu de nombreux développements au niveau de la recherche et, pour certains d'entre eux, jusqu'à la conception de chaînes de production préindustrielles. Cependant, la vitesse de croissance linéaire extrêmement lente (quelques cm/min) pousse les industriels à abandonner progressivement cette technologie. Les meilleurs rendements obtenus sont néanmoins de l'ordre de 15 % [11].

- ***Silicium en couches minces nanocristallin et amorphe :***

Depuis les années 1970, des recherches intensives ont été entreprises pour utiliser du silicium non cristallisé, c'est-à-dire à l'état amorphe. Ce sont les cellules des calculatrices ou des

montres dites « solaires » (Figure I-5). Le silicium amorphe présente plusieurs avantages, en particulier son fonctionnement possible en intérieur sous faible éclairage contrairement au silicium cristallin, son fort coefficient d'absorption, sa faible consommation énergétique durant le cycle de production et son aptitude à être déposé sur des grandes surfaces (de l'ordre de 1 m²). Cependant, les cellules photovoltaïques à base de silicium amorphe présentent de faibles rendements (inférieurs à 10 % au niveau industriel) et une diminution assez rapide de leurs performances au cours du temps [11]. L'avenir des couches de silicium amorphe passera probablement, par un mariage avec le silicium cristallin. En effet, les hétérostructures à base de silicium amorphe/silicium cristallin (structure HIT de Sanyo [14]) présentent des rendements de laboratoire de plus de 21 % et de 16 % en production industrielle.

1.5.2. Cellules couches minces : les chalcogénures

- Matériaux à base de tellure de cadmium :

Jusqu'à une date récente, il était admis que la filière à base de Sulfure de Cadmium et de Tellure de Cadmium (CdS-CdTe) représentait l'une des approches les plus prometteuses pour le photovoltaïque terrestre. La valeur de 1,45 eV de la bande d'énergie interdite du CdTe est idéalement adaptée au spectre solaire¹⁰. En outre, son très grand coefficient d'absorption fait que la quasi-totalité du spectre est absorbé sur une profondeur de 2 µm. Les résultats de rendement de conversion sont très encourageants : près de 11 % sur une surface de 4900 cm² par *BP Solarex* [13]. Cependant, les problèmes d'environnement associés à l'utilisation du Cadmium freinent les tentatives de développement de cette filière.

- Matériaux à base de séléniure de cuivre indium :

Avec un coefficient d'absorption 100 à 1000 fois plus fort que celui du silicium cristallin (dans la gamme de 1,1 à 2,6 eV), le Diséléniure de Cuivre et d'Indium (CIS) est un matériau très prometteur [11]. Ce composé type I-III-VI, de structure chalcopyrite, a un rendement théorique de l'hétérojonction (n) CdS-(p) CuInSe₂ qui se situe autour de 25 %. Les cellules à base de composés chalcopyrites quaternaires de type Cu (Ga, In) (Se, S) [04] ont récemment atteint des rendements de conversion record de 18,8 % en laboratoire [13]. Malgré les difficultés connues pour maîtriser cette filière à grande échelle, un rendement de 12,8 % a été obtenu sur le plan industriel par *ZSW* [11].

Silicium cristallin

Silicium cristallin Centrale solaire de Pocking, Allemagne M. Bucher, Shell Solar



Quartier de Vénissieux TENESOL



Phare des poulains, Belle Ile en mer ADEME

Silicium amorphe

Calculatrice solaire

Multijonction

satellite Artemis EAS

III-V Organique

Konarka

Figure I-5 : Exemples d'applications de cellules photovoltaïques à base de plusieurs technologies

I.5.3. Les cellules III-V multijonctions :

La filière des dispositifs multijonctions, dite de « troisième génération » permet d'accéder aux rendements records dans le domaine de l'énergie photovoltaïque, mais se cantonne pour le moment aux applications spatiales (Figure I-5). Cette technologie repose sur l'utilisation de plusieurs cellules de bandes interdites différentes, chacune optimisée pour une partie différente du spectre solaire. Les rendements les plus élevés ont été obtenus avec des structures basées sur des empilements de composés III-V en épitaxie. Ces dispositifs, parfois appelés « tandems » fonctionnent déjà, et permettent d'atteindre un rendement de 32 % avec le système triple-jonction GaInP/GaAs/Ge sous un spectre standard¹². Grâce à des systèmes de concentrateurs de lumière, permettant de décupler la puissance solaire reçue par la cellule, des rendements de plus de 40 % ont même été obtenus avec cette technologie ce qui constitue un record absolu en terme de conversion photovoltaïque [15].

1.5.4. La filière organique :

Si l'effet photovoltaïque a été observé dans les matériaux organiques depuis plus de 30 ans, les premières cellules présentaient des rendements de conversion en énergie ϵ très faibles, de l'ordre de 10^{-5} %. Dès 1978, Merritt prévoyait que les valeurs de ϵ pourraient dépasser les 1 % [16], mais ce n'est qu'en 1986 que ce rendement a été atteint avec les travaux de Tang (PCE = 0,95 %) [17]. Pendant les années qui suivirent, cette valeur a parfois été reproduite avec des matériaux différents mais elle n'a jamais été améliorée. Ce n'est que depuis le début du XXI^e siècle que le rendement a recommencé à croître, atteignant 2,5 % avec les travaux publiés par Shaheen [18], 3,6 % avec ceux de Peumans [19] sous éclairement AM1,5 avec une puissance lumineuse de 100 mW.cm^{-2} et enfin 4,2 % avec une double hétérostructure de C60 et de phthalocyanine de cuivre[20] .

1.5.5. Les cellules nanocristallines à colorant (ou cellules de Grätzel) :

Les plantes tirent leur énergie du soleil; la photosynthèse leur permet en effet de transformer la lumière en énergie chimique. Les feuilles des plantes et certaines algues possèdent un colorant qui déclenche ce phénomène: la chlorophylle absorbe l'énergie lumineuse et donne sa couleur verte aux feuilles.

Inspirées de la photosynthèse végétale, les cellules à pigment photosensible, appelées aussi cellules solaires à colorant, ont valu au professeur de chimie suisse Michael Grätzel de recevoir le grand prix du Millennium Technology Prize finlandais. Une distinction de plus pour cette technologie qui se pose comme une alternative à la technologie silicium. Une invention qui lui a déjà valu le Millennium European innovation Prize (2000), le Faraday Medal de la Royal Society et le Dutch Having Award (2001), le McKinsey Venture Awards (1998 et 2002), l'Italgas Prize (2004), le Gerischer Prize (2005) et le Prix Balzan (2009).

cellules de ***Grätzel*** également appelées cellules à pigment photosensible (souvent désignées de leurs noms en anglais : dye-sensitized solar cell, DSSC), les cellules Grätzel ont été nommées ainsi en référence à leur concepteur, Michael Grätzel de l'École polytechnique fédérale de Lausanne. Un chimiste suisse d'origine allemande né en 1944. En 2006, il est professeur de chimie à l'EPFL, et responsable du laboratoire de photoniques et interfaces,

faisant partie de l'institut des sciences et ingénierie chimiques (ISIC) [21]. Le système voit le jour au début des années 90.

1.6.L'oxyde d'étain SnO_2 , l'oxyde de titane TiO_2 propriétés et applications :

1.6.1. Propriétés Physiques de l'oxyde étain (SnO_2) :

1.6.1.1. Structure cristallographique et électronique de l'oxyde d'étain :

1.6.1.1.a Structure cristallographique :

L'oxyde d'étain cristallise avec une structure tétragonale de type rutile. Les paramètres du réseau cristallin sont les suivants : $a=b= 4.74\text{\AA}$ et $c= 3.19\text{\AA}$. Ce dernier est constitué de deux atomes d'étain ($R_{\text{Sn}^{4+}} = 0,71 \text{\AA}$) placés aux sommets d'un triangle équilatéral et de quatre atomes d'oxygène ($R_{\text{O}^{2-}} = 1,40 \text{\AA}$) placés aux sommets d'un octaèdre régulier. La description de l'orientation cristallographique de la maille varie selon le mode d'élaboration de l'oxyde d'étain [22].

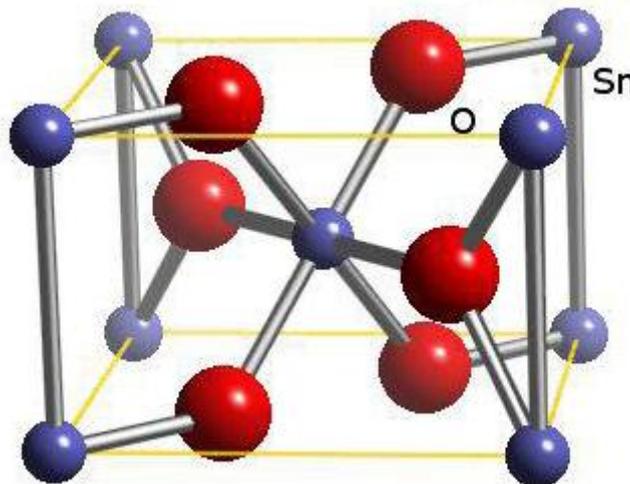


Figure I.6: Maille élémentaire d'oxyde d'étain (structure de type Rutile).

1.6.1.1. b. Structure électronique de bandes

Parmi les oxydes métalliques les plus usuels, l'oxyde d'étain est le plus représentatif des semi-conducteurs à large bande interdite. Les propriétés électriques des films d'oxyde

d'étain peuvent être interprétées en considérant le modèle de bandes proposé par Robertson la Structure de bandes de SnO₂ pur représenté sur la figure. I.6.

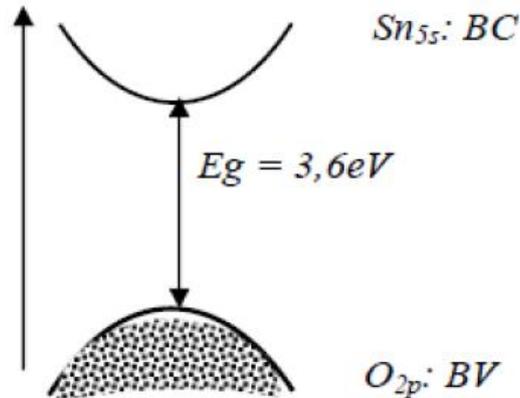


Figure I.7: Structure de bandes de SnO₂ pur

La structure de bandes est caractérisée par :

- Une bande de valence (BV) constituée d'orbitales moléculaires faisant intervenir majoritairement les orbitales atomiques 2p des atomes d'oxygène (O_{2p}).

O: 1s² 2s² 2p⁴

- Une bande de conduction (BC) constituée d'orbitales moléculaires issues du recouvrement des orbitales atomiques 5s et 5p des atomes d'étain (respectivement Sn5s, Sn5p), avec 90% de caractère S au niveau le plus bas

Sn: 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 3d¹⁰ 4s² 4p⁶ 4d¹⁰ 5s² 5p²

- En raison de son caractère bien spécifique, à savoir une bande très large, les électrons générés dans cette bande peuvent acquérir une forte mobilité.
- Une large bande interdite (gap directe) de 3,6 eV [24]

I.6.1.1.c. Structure électronique de bandes d'énergie de l'oxyde d'étain :

La figure I. 7 représente un schéma de structure de bandes de l'oxyde d'étain SnO₂ ayant été construit par MI [23] La position relative des niveaux d'énergie est exposée gap direct d'environ 3,6 eV, et différence d'énergie entre la bande de conduction et celle immédiatement supérieur d'environ 2,5 eV.

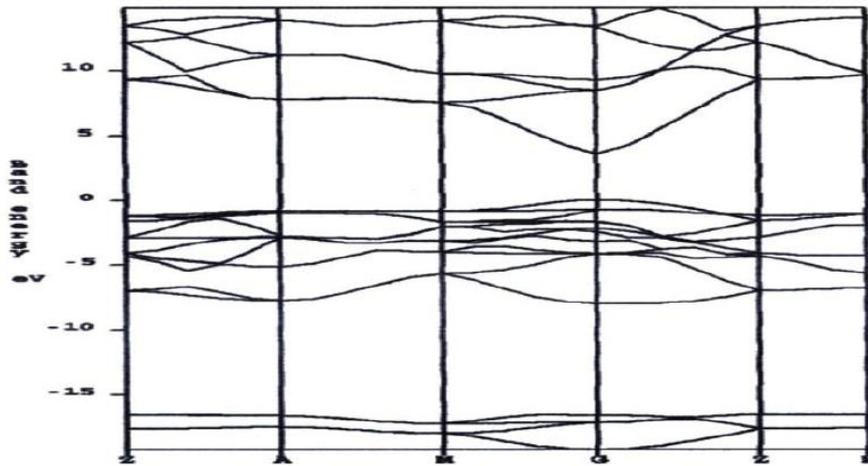


Figure I. 8 : Structure électronique de bandes d'énergie de l'oxyde d'étain rutile SnO₂ par la méthode ab-initio.

I.6.2. Propriétés optiques de l'oxyde d'étain :

Les propriétés optiques de l'oxyde d'étain sont fortement liées aux propriétés électriques de l'oxyde et peuvent être interprétées à partir du modèle de bande. L'interaction d'une radiation électromagnétique avec le matériau peut en effet conduire à des transitions électroniques d'états occupés vers des états vides. La figure I .7 représente un spectre de transmission optique d'un film SnO₂:F

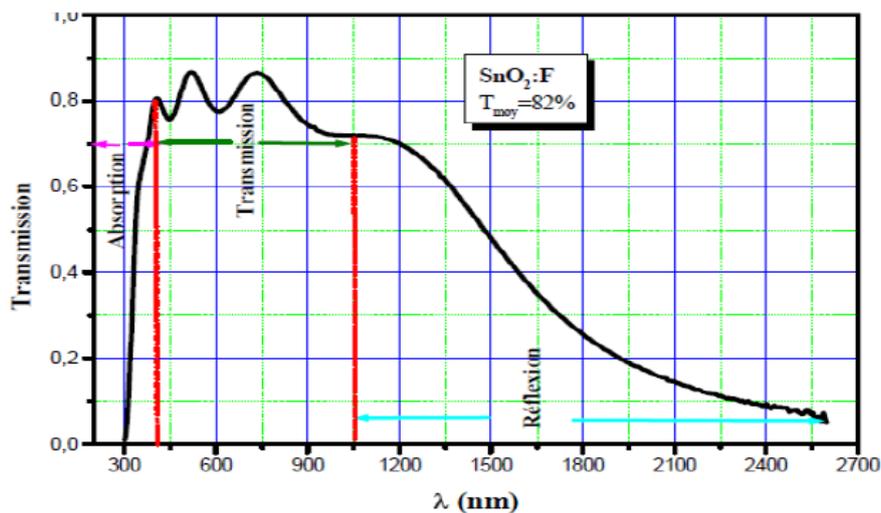


Figure I.9: Spectre de transmission d'un film d'oxyde d'étain dope fluor. [24]

1.6.2.1. Propriétés physico-chimiques

Dans le tableau I. 1, nous avons représenté les données physico-chimiques essentielles de l'oxyde d'étain [25]:

<i>Masse moléculaire</i>	<i>150,70 g.mol⁻¹</i>
<i>Densité spécifique</i>	<i>6,915</i>
<i>Point de Fusion</i>	<i>1630°C</i>
<i>Point d'ébullition</i>	<i>2330°C</i>
<i>Température de Debye</i>	<i>760°C</i>
<i>Masse effective</i>	<i>m* = 0.3m₀</i>
<i>Résistivité à l'état pur</i>	<i>3 10⁸ Ω.cm</i>
<i>Gap direct</i>	<i>3,5-3,8 eV</i>
<i>Indice de réfraction</i>	<i>2,093</i>
<i>Masse volumique</i>	<i>6,915 g.cm⁻³</i>

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

1.6.3. Propriétés physiques de dioxyde de titane :

1.6.3.1 Sa découverte :

Le dioxyde de titane a été découvert en 1791 par un prêtre britannique nommé William Gregor dans du sable noir désigné ultérieurement par l'appellation 'minéral ilménite'. Il a été séparé du sable de rivière à l'aide d'aimants. Après élimination du fer par traitement avec de l'acide chlorhydrique, un oxyde subsiste, qui n'est soluble que dans de l'acide sulfurique concentré. Avec le procédé mis au point par ses soins pour obtenir l'oxyde à l'état pur, Gregor a jeté la base de la production du dioxyde de titane via le procédé faisant appel à un sulfate. En 1795, la présence de dioxyde de titane -indépendamment de Gregor- a été confirmée dans le rutile par M. H. Klaproth. Plus de cent ans après, A. J. Rossi, un chimiste français, découvrait les propriétés pigmentaires du dioxyde titane. L'exploitation commerciale du TiO₂ débuta en 1919 et à la fin des années 30, lorsque 60000 tonnes étaient produites dans le monde. Aujourd'hui, environ 60 années plus tard, la production mondiale est estimée à près de 4 millions de tonnes.

1.6.3.2 Fabrication du dioxyde de titane

Il existe dans l'industrie deux grands procédés de production du dioxyde de titane: le procédé sulfurique utilisé essentiellement en Europe et le procédé au chlorure appliqué surtout aux USA. Le procédé au sulfate est le plus ancien et est graduellement supplémente entre autres pour des raisons environnementales (problèmes avec les résidus) par le procédé au chlorure. A la fin des années 90, plus de 50% de la production mondiale (± 3.5 millions de tonnes) sont obtenus à partir du procédé au chlorure.

Le minerai de titane est transformé avec l'acide chlorhydrique en tétrachlorure de titane.

Cela se passe dans un réacteur à une température de 900 à 1000 °C et en présence de cokes de pétrole. Il est ensuite épuré, oxydé et génère du dioxyde de titane pur. Le chlore gazeux qui s'en libère est réemployé au sein du réacteur.

1.6.3.3 Matières premières :

1.6.3.3.a Ilménite $Fe^{II}Ti^{IV}O_3$:

Le titanate de fer (II) est le constituant le plus abondant avec des teneurs en TiO_2 allant de 45 à 65 %, ce minerai contient aussi du fer (III).

1.6.3.3.b Rutile TiO_2 :

Il se trouve à l'état naturel avec des teneurs en TiO_2 allant de 90 à 98 % ou est obtenu synthétiquement (teneur en TiO_2 : 85 à 90%) à partir de l'ilménite par élimination du fer qui est transformé suivant les divers procédés utilisés en $FeCl_2$, $Fe(OH)_3$, $FeSO_4$, etc.

1.6.3.3.d Anatase TiO_2 :

Il existe à l'état naturel avec des teneurs en TiO_2 allant de 30 % à 40 %. La forme rutile est beaucoup plus abondante que la forme anatase.

1.6.3.3.e Slags :

Il s'agit de minerais (ilménites) en provenance du Canada ou d'Afrique du Sud utilisés par les usines métallurgiques, qui en extraient le fer par réduction avec du carbone au four électrique à 1200-1600 °C. Les scories de ces minerais se trouvent donc enrichies en titane (à peu près 80 %) et contiennent encore environ 15 % de fer.

1.6.3.4 La métallurgie du titane :

Le dioxyde de titane est un intermédiaire dans la préparation du titane métallique; la métallurgie du titane est réalisée en deux étapes :

1. Carbochloration.

2. Réduction et purification par le magnésium (procédé Kroll).

La plus grande utilisation du titane (95 %) est faite sous forme de TiO_2 . Ti est le métal le plus réducteur des éléments; de ce fait il est très avide d'oxygène, et le composé TiO_2 est une espèce très stable qui permet la passivation du métal en formant une couche imperméable assurant ainsi une grande résistance à la corrosion.

1.6.4 Structure de TiO_2 :

L'oxyde de titane sous des conditions de pression et de température, peut se présenter sous différentes formes allotropiques. L'oxyde le plus faible est TiO_2 ; il appartient à la grande famille des oxydes $\text{T}_n\text{O}_{2n-1}$ qui sont décrits comme ayant une structure cristalline déformée de type CS. Le plus grand oxyde est TiO_2 , qui existe sous différentes formes cristallines: le rutile, l'anatase, la brookite et un grand nombre de phases obtenues sous hautes pressions. Pour ajouter à cette complexité, TiO_2 peut accepter les formes non stœchiométriques TiO_{2-x} ou TiO_{2+x} dont les plus importants sont les phases de MAGNELI $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ ($4 \leq n \leq 9$), les oxydes Ti_3O_5 et Ti_2O_3 et les phases non stœchiométriques TiO_x ($0.70 \leq x \leq 1.30$). La couleur de ses phases évolue vers le bleu plus ou moins soutenu pour terminer par la couleur bronze dans TiO .

Dans la structure rutile d'une part, et anatase et brookite d'autre part, le titane occupe respectivement la moitié des sites octaédriques d'un empilement de type hexagonal compact et cubique faces centrées compact d'ions O^{2-} ; les octaèdres TiO_6 forment des files liées par arêtes qui se raccordent entre elles par des sommets.

1.6.4.1 Le rutile :

Le rutile dérive son nom du latin rutilus, rouge, en référence à sa couleur rouge profonde observée dans quelques spécimens par lumière transmise; le rutile naturel est communément opaque ou d'un rouge très sombre.

C'est un minéral composé de dioxyde de titane qui a une fracture sous-conchoïdale, friable, a un lustre métallique-adamantine, et est communément rouge brun mais quelquefois jaunâtre, bleuâtre ou violet, il est transparent ou opaque.

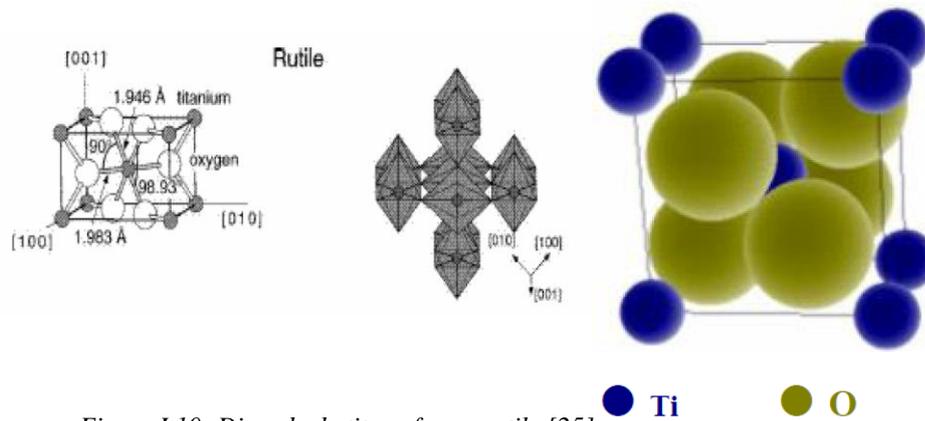


Figure I.10: Dioxyde de titane forme rutile [25].

La figure (I.10) montre la structure cristallographique du rutile, il a un réseau tétraédrique de cations, des octaèdres d'oxygène entourent les cations, l'octaèdre TiO_6 partage une arête commune le long de l'axe $[001]$ et un sommet commun avec un autre octaèdre adjacent, c'est-à-dire que chaque atome de titane est coordonné à six atomes d'oxygène et est entouré par trois atomes de titane coplanaires aux sommets d'un triangle presque équilatéral [26], avec un arrangement de contact cation-anion-cation. Bien que le rutile soit un isolant, par l'ajout de petites quantités de Ti^{3+} , la conductivité électrique peut être induite via des interactions cation-cation ou Ti^{3+} -anion- Ti^{4+} [27]. La distance inter-ionique moyenne dans le rutile est de 1.959 Å pour la liaison Ti-O ainsi que 2.96 Å pour les liaisons Ti-Ti [28].

Le rutile est la forme la plus stable du dioxyde de titane et est produit à haute température [29], il se trouve comme un minéral accessoire dans de nombreuses sortes de roches ignées, ainsi que dans des gneiss et des schistes; dans des groupes de cristaux aciculaires, il est souvent vu pénétrant du quartz.

Le rutile, vendu sous plusieurs noms, réfracte fortement la lumière. Il se présente sous différentes couleurs, mais jamais dans un blanc transparent pur, car il est toujours légèrement jaune. A ce titre, il est rarement utilisé en bijouterie. Sa dureté est moyenne et est de l'ordre de 6 sur l'échelle Mohs.

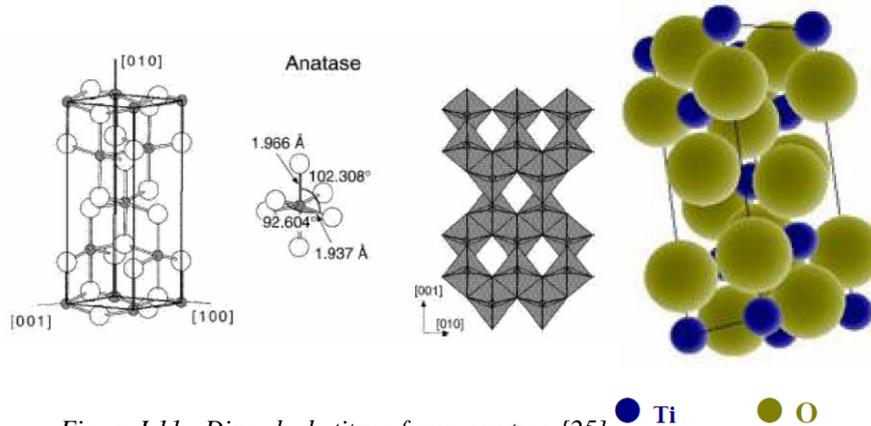
I.6.4.2 L'anatase :

Figure I.11 : Dioxyde de titane forme anatase [25].

L'anatase à une structure tétraédrique allongée [30] avec des octaèdres d'oxygènes irréguliers, mais les distances Ti-O (1.917 \AA de moyenne) sont sensiblement égales aux autres cotés et à celles du rutile.

L'anatase est un autre polymorphe de l'oxyde de titane. A $915 \text{ }^\circ\text{C}$, cette forme retourne automatiquement à la forme rutile [31, 32, 33], qui est la plus abondante et la plus connue.

L'anatase partage plusieurs propriétés avec le rutile, en particulier la dureté et la densité.

Les anatases sont surtout utilisés pour leur tonalité bleutée et leur compatibilité avec les azurants optiques; ils sont également moins abrasifs que les rutiles.

I.6.4.3 La brookite :

La brookite est orthorhombique avec une structure plus complexe, bien que les distances Ti-O soient similaires aux autres structures. C'est un troisième polymorphe de l'oxyde de titane, qui se transforme en rutile à $750 \text{ }^\circ\text{C}$.

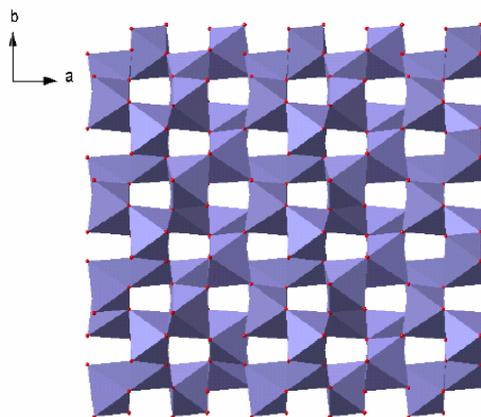


Figure I.12: Dioxyde de titane forme brookite[34].

L'anatase et la brookite sont des minéraux assez rares, ils se forment à basses températures [29] en comparaison avec le rutile.

1.6.5 Les propriétés de dioxyde de titane :

Les principales propriétés d'un dioxyde de titane vont bien sûr être sa blancheur (plus blanc ou plus éclatante qu'un autre) et sa tonalité (plus bleu ou plus jaune), qui sont dépendantes de la nature du cristal, mais aussi de la taille cristalline, du taux de TiO_2 et également de l'enrobage du pigment.

Dans la majorité des cas, les pigments de dioxyde de titane sont composés de cristaux rutiliques qui ont une taille cristalline plus importante que l'anatase; ils sont plus compacts et moins photosensibles.

Les pigments de TiO_2 peuvent présenter une tonalité légèrement jaunâtre (plus prononcées avec les rutiliques qu'avec les anatases) due à l'absorption par les deux formes cristallines dans la zone bleue du spectre visible.

Le TiO_2 comme pigment est extrêmement stable chimiquement [31] et n'est pas affecté par la chaleur ni par la lumière ou le sulfure d'hydrogène. De même, il ne réagit pas avec les solvants organiques ni avec les liants; il possède aussi un indice de réfraction le plus élevé [35] de tous les pigments blancs ($n = 2.61$ à 2.90 pour la variété rutile); il reflète 96 % de la lumière incidente. Cette propriété a permis à ce pigment d'être préféré aux autres pigments blancs malgré son coût assez élevé; il remplace avantageusement ZnO ($n = 2.0$).

Dans les plastiques, le TiO_2 concerne pratiquement tous les polymères. Les principales propriétés du TiO_2 dans ces polymères sont la couleur mais aussi la dispersion, la durabilité et le pouvoir opacifiant.

La surface du TiO_2 présente des propriétés de photo catalyse en présence de la lumière U.V qui commence à être étudiées au stade industriel pour applications dans les piles solaires, les miroirs antibuée autonettoyants, la purification de l'air et pour de propriétés antibactériennes.

Les recherches sur la photo catalyse ont beaucoup progressé pendant les années 70. Les premiers travaux concernant le comportement photo électrochimique des semi-conducteurs d'oxydes métalliques à large bande interdite ont été initiés par Fujishima et Honda.

Ces deux auteurs se sont intéressés à la dissociation de l'eau photo induite par des électrodes de TiO_2 rutile [36].

Malgré le fort engouement pour ces recherches, la conversion efficace en hydrogène par le soleil n'a pas dépassé quelques pourcents. Ceci est dû à la faible quantité de lumière recueillie par le TiO_2 , car l'absorption fondamentale se situe dans la région des UV.

Dans le milieu des années 80, la recherche s'est tournée vers la destruction de polluants par action photo catalytique du TiO_2 dans l'eau.

Deux formes cristallines du TiO_2 ont une activité photo catalytique, l'anatase et le rutile. L'anatase a un gap de 3.2 eV (384 nm) et le rutile de 3.0 eV (411 nm). Il a été montré que l'anatase est la forme la plus active. Cependant un bon rutile est souvent plus efficace qu'un mauvais anatase. Le spectre d'action pour l'anatase montre une diminution très rapide de l'activité après 385 nm.

Pour des raisons évidentes, le type de TiO_2 qui est utilisé comme pigment est différent de celui utilisé en photo catalyse. La photo activité du dioxyde de titane conduit à la décomposition des molécules organiques qui viennent à sa surface. Ce phénomène peut être un problème, car les peintures contiennent des molécules pouvant être détériorées par l'action photo catalytique. Dans d'autres cas, la photo activité du TiO_2 joue un rôle positif: par exemple, pour la dégradation de produits chimiques malodorants ou irritants, pour des produits toxiques, des bactéries. Pour ces raisons, la purification de l'eau par photo catalyse promet des développements industriels [37].

Sous forme de couches minces, le TiO_2 est, en raison de son indice optique, de sa transparence dans le visible et le proche IR, présent dans la plus part des traitements optiques que ce soit des couches antireflets pour verres ophtalmiques ou des filtres pour les applications de télécommunication optique.

Le dioxyde de titane (TiO_2) représente le semi-conducteur de prédilection pour la production de films nanostructures. Il est lui-même insensible à la lumière visible en raison de la largeur de sa bande interdite (3.2 eV) et ne commence à absorber que dans le proche ultraviolet. Il peut être sensibilisé par un grand nombre de colorants dont certains permettent un taux de conversion photon-électron approchant l'unité.

Le TiO_2 existe dans la nature, il est bien connu, largement utilisé, ininflammable, chimiquement inerte et non toxique, il est stable dans les milieux acides et basiques, non volatile, insoluble dans l'eau et est amphotère, bien qu'il soit plus acide que basique.

Il est facile de fabrication à la taille voulue (environ 0.2 μ). Il a un pouvoir couvrant et assez résistant au temps. La résistance électrique du dioxyde de titane est sensible l'environnement gazeux, si bien qu'il peut être utilisé comme détecteur d'oxygène.

Le TiO_2 présente pour le spectre de la lumière visible un coefficient de diffusion élevé sans zone d'absorption et 96 % de la lumière incidente est réfléchi. Sa transparence dans le visible, associée à un bord d'absorption vers $0.42 \mu\text{m}$ conduisant à une forte absorption dans l'ultraviolet lui confère d'excellentes propriétés, protection contre les UV A et UV B, ce qui en fait le principal composant actif des cellules solaires.

Actuellement, le matériau est utilisé comme catalyseurs pour l'élimination des oxydes d'azote à la sortie des centrales électriques, et a utilisé ses propriétés photo électrochimiques [34] comme:

- Photo électrolyse de l'eau.
- « gas sensors »,
- Systèmes électro chromes et photochromes (affichage d'information, vitrages et filtres à teinte modifiable ou auto-adaptatifs, stockage d'information),
- Anode photovoltaïque dans le craquage de l'eau.
- Photo batterie.

En plus, l'industrie du bâtiment a utilisé la photo catalyse sur couche mince pour ses propriétés stérilisantes, désodorisantes et anti-salissantes [37].

1.6.6 Les caractéristiques de TiO_2 :

1.6.6.1 Caractéristiques atomiques :

Rayon atomique (nm) [25]

O 0.066 (covalent)

Ti 0.146 (métallique)

Rayon ionique (nm) [25]

O (-2) 0.14

Ti (+4) 0.064

	<i>Anatase</i>	<i>Rutile</i>
Ti-O (en Å)	1.917	1.959
Ti-Ti (en Å)		2.960

Tableau I.2: Paramètres cristallins des différentes structures de TiO_2 [23].

	<i>Rutile</i>	<i>Anatase</i>	<i>Brookite</i>
<i>Z</i>	<i>2</i>	<i>4</i>	<i>8</i>

Tableau I.3: La coordinence.

I.6.6.2. Caractéristiques physiques

- **Densité (Kg/m³) [25]:**

Rutile 4240

Anatase 3830

Brookite 4170

- **Masse moléculaire: 79.9**

- **Taille moyenne du cristal (µm) "pigments":**

Anatase 0.14 à 0.17

7 à 0.24

- **Le système en cristal:**

Rutile: tétragonal 4/m 2/m 2/m

Anatase: tétragonal 4/m 2/m 2/m

Brookite: orthorhombique 2/m 2/m 2/m

- **Poids moléculaire:**

Rutile 79.88 GMS

Anatase 79.88 GMS

Brookite 79.88 GMS

I.6.6.3 Utilisation photo catalytique du TiO₂ dans le visible :

La lumière utilisable pour les réactions photo catalytiques avec TiO₂, est limitée à des longueurs d'ondes inférieures à 400 nm, c'est-à-dire dans l'ultraviolet (UV). Figure I-11

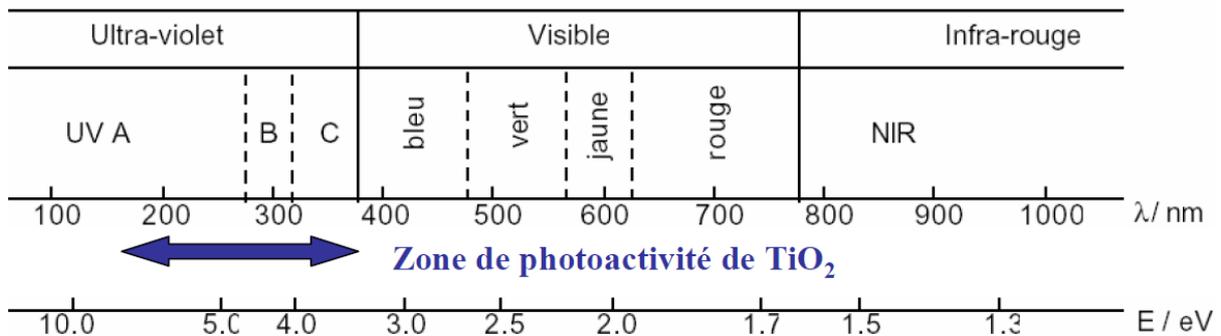


Figure I-13 : Spectre de la lumière avec la zone d'action du TiO₂.

1.6.7 Utilisations diverses :

L'utilisation du dioxyde de titane pour des applications optiques a commencé en 1920 par la fabrication de TiO_2 à partir d'ilménite, on obtient de l'anatase sous forme de grains à $0.2 \mu\text{m}$ de diamètre. Dans les années 1920, un procédé au chlorure moins polluant, permet d'utiliser directement le rutile comme minerai qui par calcination à 1400°C permet d'obtenir du rutile pur. Ce matériau recouvert d'une couche de silice ou d'alumine pour leur utilisation comme pigment. Le TiO_2 présente environ les trois quarts de la production mondiale de pigments minéraux synthétiques devant les oxydes de fer, pigments rouges, le noir de carbone et le jaune de chrome.

La nature des applications industrielles nécessite un certain nombre de traitements particuliers destinés à augmenter la stabilité des pigments vis-à-vis de la lumière, et des intempéries et leur dispersibilité dans les peintures et plastique. Les dioxydes de titane sont couramment employés au sein de l'industrie chimique, notamment en tant que poudres pigmentaires. Le procédé de précipitation, basé sur l'hydrolyse thermique d'une solution de sulfate de titanyle en milieu sulfurique, conduit préférentiellement à la phase cristalline anatase du TiO_2 .

La poudre de dioxyde de titane est utilisée:

- Comme pigment, pour les peintures et les plastiques.
- Pour les papiers, le TiO_2 est utilisé comme agent opacifiant (charge représentant de 15 à 20 % de la masse du papier) soit dans le couchage du papier.

Consommation dans ce secteur, aux Etats-Unis, en 1992: Kaolin: 5 à 7 millions de t, CaCO_3 : 1.5million de t, TiO_2 : 250 000 t (1/4 de la consommation nord-américaine de TiO_2).

- Comme couverture des électrodes de soudure à l'arc.
- Comme agent de polissage doux: pour automobiles.

Le dioxyde de titane est appliqué aussi dans de nombreux domaines:

- Dans les écrans solaires utilisés comme cosmétiques, utilisation de particules très fines de 15 à 50 nm.
- Incorporé dans le bitume de routes situées sous des tunnels, il donne une chaussée claire permettant un meilleur éclairage du tunnel. 130 t de TiO_2 ont été employées pour 3 tunnels autoroutiers de contournement de Genève.
- Pour la fabrication du titanate de baryum: céramique ayant les propriétés d'une thermistance (résistance à coefficient de température positif, CTP), utilisée comme élément chauffant de petits appareillages électroménagers: cafetières électriques, chauffe-biberons, plaques chauffantes. Sa résistance augmentant avec la

température, lorsque la température voulue est atteinte, la résistance est suffisante pour empêcher le passage du courant électrique et ainsi arrêter le chauffage, puis le réguler.

- La détection de faux en peinture peut être réalisée en étudiant la nature des blancs.

La présence de TiO_2 implique que le tableau a été peint après 1920. La mise en évidence de la forme de TiO_2 utilisée (anatase ou rutile) permet de donner des indications plus précises:

anatase avant 1953, surtout rutile après.

- Les meubles (mélanines) et les fenêtres en PVC.
- Laques, encres d'imprimeries, caoutchoucs, fibres synthétiques, émaux, matériaux de construction, ciment, savon, cuir, produits pharmaceutiques, denrées alimentaires.
- Quant au Ruthénium, impliqué en quantités minimes dans notre système, il a été utilisé comme additif dans les implants osseux sans conséquences négatives pour la santé.
- Utilisé comme isolant électrique à température ambiante.
- Utilisé comme support de catalyseurs et catalyseur photochimiques, en particulier pour:
 - Dépollution de l'eau (pesticides, herbicides ...).
 - Purification de l'air (Composés Organiques Volatiles ...).
 - Verres et matériaux autonettoyants...
- Photovoltaïque cellule.

Pour ces dernières applications, le TiO_2 joue un rôle prépondérant. La consommation mondiale du TiO_2 se répartit comme suit:

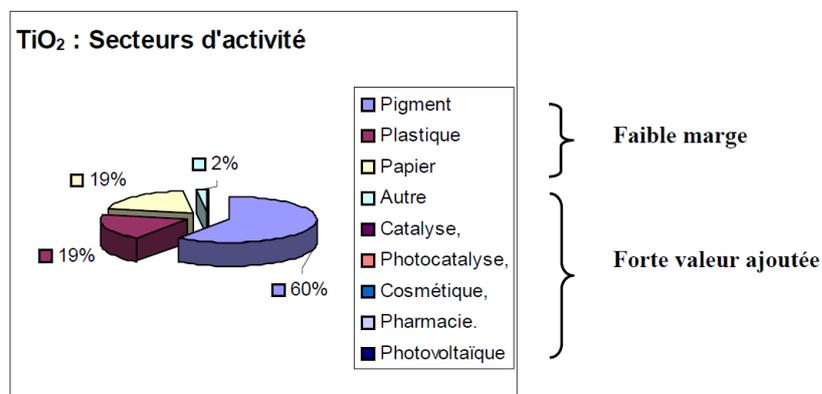


Figure I.14: Marché mondial de TiO_2 : 4,5 millions de tonnes / an[34].

1.7. Colorant organique:

Contrairement aux cellules solaires traditionnelles à base de Silicium, les cellules de Grätzel différencient les fonctions d'absorption de la lumière et de séparation des charges électriques. Un sensibilisateur (colorant organique) est greffé à la surface d'un oxyde semi-conducteur sous la forme d'une couche mono moléculaire. Ce colorant est le pérylène.

Le pérylène est un composé chimique de formule $C_{20}H_{12}$. C'est un hydrocarbure aromatique polycyclique se présentant comme un solide brun. Il est cancérigène, et le plus souvent reconnu comme un polluant dangereux.

Le pérylène émet une fluorescence bleue, ce qui en fait un dopant bleu pour les diodes électroluminescentes organiques, qu'il soit substitué ou non. C'est aussi un photoconducteur organique. Il présente un maximum d'absorption à 434 nm avec un coefficient d'extinction molaire de $38\,500\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ à 435,75 nm, et est peu soluble dans l'eau ($1,2 \times 10^{-5}$ mmol/l), comme l'ensemble des autres composés aromatiques polycycliques.

Tous les atomes de carbone du pérylène sont hybridés sp^2 , ce qui explique pourquoi le cycle central n'est pas représenté comme un cinquième noyau benzénique (car alors deux atomes de carbone seraient hybridés sp^3 et la molécule perdrait une partie de son caractère aromatique et de ses propriétés fluorescentes). La structure du pérylène a été intensivement étudiée par diffractométrie de rayons X[35].

1.8. Conclusion :

En raison des propriétés photo catalytiques des deux matériaux (SnO_2 et TiO_2), et de ses applications potentielles pour l'environnement, ainsi que de ces simplicités et de ces faibles coûts de fabrication, ils apparaissent comme les matériaux de l'avenir pour la résolution de problèmes de pollution et de conversion photovoltaïque.

II.1. Introduction :

On va citer dans ce chapitre les méthodes utilisées pour les dépôts des couches minces et les couches tapante, et aussi les méthodes utilisées pour la caractérisation de ces couches et de notre cellule. Nous exposant dans un premier temps la définition des couches mince et la méthode utilisée dans notre cas, et dans la deuxième partie les méthodes utilisées pour caractériser nos couches et notre cellule.

II.2. Les couches minces:

Par principe, une couche mince d'un matériau donné est un élément de ce matériau dont l'une des dimensions, qu'on appelle l'épaisseur, a été fortement réduite, de telle sorte qu'elle s'exprimera habituellement en nanomètres. Cette très faible distance entre les deux surfaces limites (ce quasi bi dimensionnalité) entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques. La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et à l'état de couche mince est en effet liée au fait que, dans l'état massif, on néglige, généralement avec raison, le rôle des limites dans les propriétés, tandis que, dans une couche mince, ce sont au contraire les effets liés aux surfaces limites qui peuvent être prépondérants. Il est assez évident que plus l'épaisseur sera faible et plus cet effet de bi dimensionnalité sera exacerbé, et, qu'inversement, lorsque l'épaisseur d'une couche mince dépassera un certain seuil, l'effet d'épaisseur deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif.

II.3. Techniques de dépôt (SnO_2) :

Les techniques utilisées pour le dépôt des couches minces peuvent être divisées en deux groupes basés sur la nature du processus physique ou chimique du dépôt. Les méthodes physiques incluent le dépôt à vapeur physique dite "PVD" (Physical Vapor Deposition), l'ablation laser, épitaxie par jet moléculaire "MBE", et la pulvérisation Cathodique "Sputtering". Les méthodes chimiques incluent, les méthodes à dépôt en phase gazeuse et les techniques à solution (figure II.1). Les méthodes en phase gazeuse sont le dépôt à vapeur chimique (Chemical Vapor Deposition CVD) et l'épitaxie à couche atomique (Atomic Layer

Epitaxy ALE), tandis que les méthodes de spray pyrolyse [36], sol-gel , spin-coating et dipcoating [37] emploient des solutions comme précurseurs.

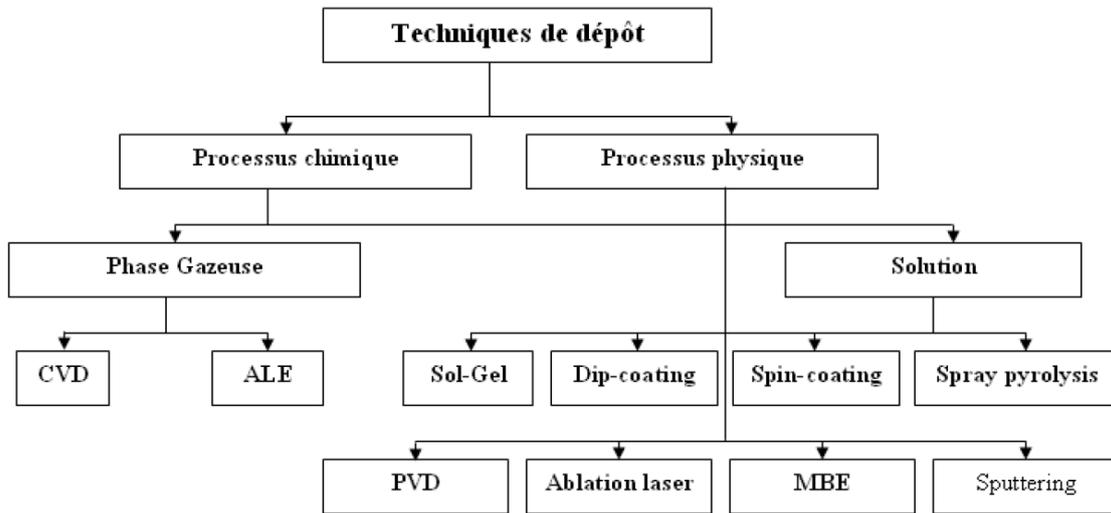


Figure II.1 : Techniques de dépôt des couches minces.

Nous allons maintenant examiner les procédés de préparation les plus courants.

II.3.1. Dépôt par évaporation:

La technique la plus courante consiste à évaporer le matériau à déposer en le portant à une température suffisante. Dès que la température de liquéfaction est dépassée, il se trouve que la pression de vapeur du matériau est sensiblement supérieure à celle résiduelle dans l'enceinte. Alors des atomes du matériau s'échappent et se propagent en ligne droite jusqu'à ce qu'ils rencontrent un obstacle. Cette rencontre peut être le fait soit d'une surface solide (substrat, paroi de l'enceinte) soit d'un atome ou d'une molécule se déplaçant dans l'espace. Dans le cas de rencontre d'une surface, il y aura séjour de l'atome sur la surface avec échange d'énergie et si la surface est sensiblement plus froide que l'atome il y a condensation définitive. La rencontre d'une molécule résiduelle se traduit généralement par une déviation de l'atome d'évaporant. Il apparaît donc qu'il est indispensable que la pression dans l'enceinte soit suffisamment faible pour que la probabilité de rencontre d'un atome résiduel soit quasi nulle. Cela est réalisé dans les systèmes courants dès que la pression est de l'ordre de 10^{-6} Torr car alors le libre parcours moyen d'un atome dans l'enceinte est statistiquement supérieur aux dimensions de celle-ci.

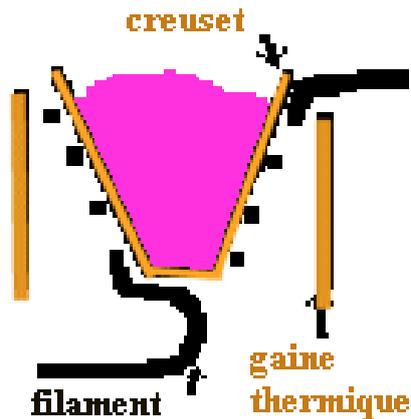


Figure II.2 : Creuset d'évaporation thermique.

La procédure de chauffage du matériau à évaporer peut être réalisée de plusieurs façons qui seront choisies en général en fonction de critères de qualité du résultat attendu. On note fréquemment l'emploi d'un creuset chauffé par effet joule, limité aux matériaux s'évaporant à relativement basse température (et en tout cas très en dessous du point de fusion du creuset qui sera souvent en alumine frittée, parfois en graphite ou en oxyde de beryllium).

Une seconde technique consiste à user d'un canon à électrons à déflexion électromagnétique permettant en théorie l'évaporation de tout matériau (même très réfractaire) sans risque de pollution par le support. Notons que le faisceau d'électrons émis par un filament de tungstène est focalisé ponctuellement sur le sommet de l'échantillon à évaporer. On condense ainsi jusqu'à 2kW de puissance sur un volume inférieur au mm^3 . Le matériau repose en pratique sur une nacelle de cuivre refroidie par une circulation d'eau afin d'éviter qu'elle ne s'évapore également. En jouant sur la tension d'accélération des électrons et sur le champ magnétique, il est aisé de déplacer le point d'impact du faisceau d'électrons. On dispose alors de la possibilité de déposer plusieurs matériaux différents placés dans des emplacements séparés sur la nacelle.

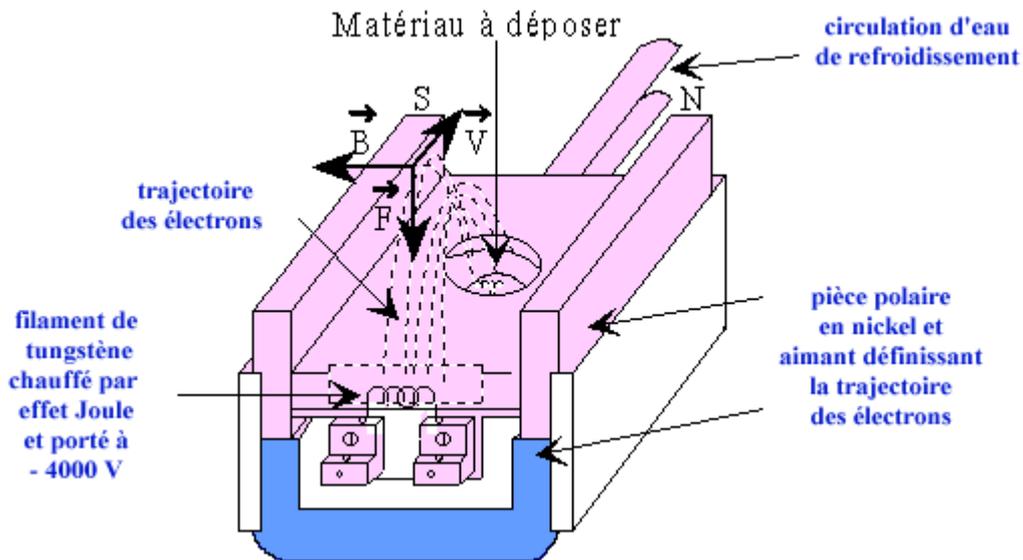


Figure II.3 : Principe du canon à électrons.

Une troisième technique plus récente utilise un faisceau laser focalisé sur le matériau à évaporer. L'intérêt de cette technique est que, à l'inverse des deux précédentes, la source principale d'énergie thermique est externe au système à vide et ne provoque pas d'effets secondaires de dégazage, dus au rayonnement d'un filament chauffant porté à 2000°C ou plus à l'intérieur de l'enceinte.

II.3.2. pulvérisation cathodique :

Ce procédé tend à se substituer progressivement à l'évaporation dès lors que l'on souhaite des dépôts de grande surface. En effet pour des raisons strictement géométriques il est évident qu'une source d'évaporation quasi ponctuelle peut être considérée comme un centre de symétrie vis à vis des atomes évaporés. En d'autres termes le nombre d'atomes reçus à une distance donnée de la source sera sensiblement inversement proportionnel au carré de la distance. Il en résulte que le dépôt présentera une épaisseur homogène s'il est effectué sur une surface sphérique dont le centre est constitué par la source d'évaporation. Comme en pratique les substrats sont généralement plans, on ne pourra les assimiler qu'au plan tangent à la sphère et de toute évidence l'épaisseur du dépôt ne sera pas identique en tout point. On est donc contraint à limiter fortement la surface utile du substrat, ou à le placer très loin de la source ce qui entraîne alors d'autres difficultés (nécessité d'enceinte plus grande donc système de pompage beaucoup plus cher, temps opératoire plus long...).

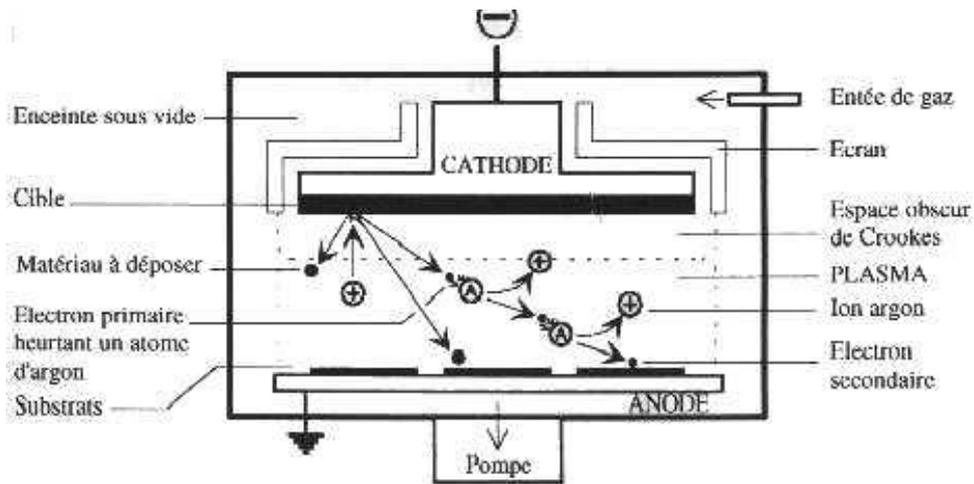


Figure II.4 : Principe de la pulvérisation cathodique.

Le principe de la pulvérisation est le même que celui régissant le fonctionnement de la pompe ionique et, ce qui est un avantage pour le pompage se retrouve être une source de difficulté pour le dépôt. En effet on dispose à faible distance de deux plans parallèles, l'un support de la source de matériau (cible), l'autre du réceptacle du dépôt. On procède au bombardement de la source par des ions connus (argon le plus souvent) accélérés sous 1kV environ, ces ions vont arracher mécaniquement des atomes de la source et ceux-ci vont être projetés vers le porte substrat refroidi et s'y déposer. La source plane pouvant être de très grande surface on peut théoriquement effectuer des dépôts relativement homogènes sur une grande surface.

II.3.2.1. Types de dépôts par pulvérisation:

a) La pulvérisation cathodique magnétron :

Les sources de pulvérisation sont habituellement des magnétrons qui utilisent des champs forts électriques et magnétiques pour emprisonner des électrons près de la surface du magnétron, qui est connu comme la cible. Les électrons suivent des trajectoires hélicoïdales autour des lignes de champ magnétique subissant plus de collisions ionisantes avec les éléments neutres gazeux près de la surface de cible, que cela ne se produirait autrement. Le gaz de pulvérisation est inerte, typiquement l'argon. Le supplément d'ions argon créés par suite de ces collisions conduit à une vitesse de dépôt plus élevée. Il signifie aussi que le plasma peut être maintenu à une plus basse pression. Les atomes pulvérisés sont électriquement neutres et donc insensibles au piège magnétique.

b) La pulvérisation cathodique triode [(PCT)] :

Pour faciliter l'alimentation du plasma en électrons additionnels, on peut ajouter un filament chaud jouant le rôle d'une anode (3ème électrode pour le plasma). En appliquant une polarisation négative au fil par rapport au plasma, on éjecte les électrons émis thermiquement par celui-ci. Il faut maintenir cette tension aussi faible que possible pour limiter la pulvérisation du filament (ce qui correspond environ à 10 à 50V). Cette technique appelée pulvérisation cathodique triode ou PCT permet d'obtenir des vitesses de dépôt élevées donc des revêtements minces mais aussi avec des épaisseurs relativement grandes. L'intérêt de cette technique par rapport aux autres techniques PVD est que le potentiel de la cible, c'est-à-dire le matériau à déposer n'ayant aucune influence sur le maintien de la décharge, de faibles tensions peuvent être utilisées.

c) La pulvérisation cathodique magnétron pulsé à haute puissance [High Power Impulse Magnetron Sputtering (HIPIMS)] :

Une limitation de la pulvérisation cathodique conventionnelle est liée au refroidissement de la cible puisque la plupart de la puissance électrique apportée se transforme en énergie thermique. Par HIPIMS, des courants instantanés très élevés peuvent être réalisés tout en maintenant un échauffement réduit de la cible du fait de l'utilisation d'impulsions de courtes durées, de quelques dizaines de microsecondes selon une fréquence inférieure au KHz. La densité de puissance peut atteindre des niveaux de 2,800 W/cm² comparés à 4 W/cm² pour des systèmes magnétrons conventionnels. Ainsi, la technique HIPIMS présente un certain nombre d'avantages. Par exemple, l'utilisation d'une haute puissance produit des ions avec des énergies dans la gamme de 50 eV à 100 eV. Cela engendre souvent des dépôts plus denses que ceux réalisés par les techniques conventionnelles, où l'énergie des ions se situe entre 2 eV à 10 eV. Ces ions hautement énergétiques permettent de compacter la couche au fur et à mesure de sa croissance. De plus, les couches obtenues ont de meilleures propriétés d'adhérence du fait que les ions créés ont une énergie suffisante pour s'implanter légèrement dans la surface du substrat, produisant un lien tenace.

d) La pulvérisation par cathode creuse [Glow Flow Sputtering (GFS)] :

La pulvérisation par cathode creuse, publiée la première fois par Ishii et co³ est une technique basée sur l'utilisation d'une cathode creuse et le transport des espèces ainsi pulvérisés par un flux gazeux. Par rapport à la pulvérisation magnétron, la cible est creuse et placée perpendiculairement au substrat. Sa forme peut être soit un tube, soit deux plaques parallèles rectangulaires placées en vis à vis. Dans une gamme de pression appropriée qui dépend de la largeur de la cavité de la cathode creuse, le courant de décharge peut atteindre des valeurs trois fois plus élevées lié principalement au confinement du plasma généré. La largeur de la cavité et la pression habituellement utilisées sont respectivement quelques centimètres et de 0.1 à 1.0 mbar. Du fait de l'effet cathode creuse et du niveau de la pression de travail, une forte densité de puissance peut être obtenue, engendrant un plasma dense donc une importante érosion de la cible et une vitesse de dépôt élevé. Le transport des espèces pulvérisés est réalisé par la convection du gaz de travail, l'argon habituellement, qui est injecté au niveau de la cathode creuse à l'opposé du substrat. Leur énergie cinétique étant faible, les défauts des revêtements obtenus par ce procédé sont moindres.

e) La pulvérisation par faisceau d'ions [Ion-beam Sputtering (IBS)] :

Une méthode dans laquelle la cible est extérieure à la source ionique. Une source peut fonctionner sans aucun champ magnétique comme dans le cas d'une mesure chaude d'ionisation de filament (cathode chaude). Dans une source Kaufman des ions sont générés par la collision avec des électrons qui sont confinés dans un champ magnétique comme dans un magnétron. Ils sont alors accélérés par le champ électrique émanant d'une grille, vers une cible. Lorsque les ions quittent la source ils sont neutralisés par les électrons provenant d'un second filament. IBS présente un avantage car l'énergie et le flux d'ions peuvent être contrôlé indépendamment. Comme le flux qui frappe la cible se compose d'atomes neutres, des cibles conductrices ou isolantes peuvent être pulvérisées. IBS a trouvé une application dans la fabrication des têtes en couche mince pour des unités de disques. Le principal inconvénient d'IBS est l'importance de la maintenance nécessaire pour garder la source d'ions en état de fonctionnement [38].

II.3.3. Processus Chimique :

II.3.3.1. Dépôts chimiques en phase vapeur :

Le procédé de dépôt chimique en phase vapeur (Figure II.5), ou “Chemical Vapour Deposition” (CVD), consiste à provoquer des réactions chimiques entre plusieurs gaz ou vapeurs pour former un dépôt solide sur un substrat chauffé [39]. La température nécessaire pour provoquer les réactions chimiques dépend du type de réactants utilisés, et du type de réactions désirées. Cette température est souvent très élevée, de l'ordre de 800°C-1000°C.

Il existe plusieurs formes de CVD. Ces procédés diffèrent les uns des autres selon le moyen dont les réactions chimiques sont initiées et par les conditions du procédé.

- Classification selon la pression totale
 - ✓ *Atmospheric pressure CVD* (APCVD) - CVD réalisée à pression atmosphérique.
 - ✓ *Low-pressure CVD* (LPCVD) - CVD réalisée à pression sous-atmosphérique [05]. Les pressions réduites tendent à réduire les réactions en phase gazeuse non désirées et augmentent l'uniformité des films le long des substrats. La plupart des procédés CVD actuels sont soit LPCVD soit UHVCVD.
 - ✓ *Ultrahigh vacuum CVD* (UHVCVD) - CVD réalisée à pression très basse, typiquement sous 10^{-6} Pa ($\sim 10^{-8}$ torr). NB: dans d'autres champs, une sous-division entre "high" and "ultra-high vacuum" est courante, se situant souvent à 10^{-7} Pa.
- Classification en fonction des caractéristiques physiques du réactif
 - ✓ *Aerosol assisted CVD* (AACVD) - dans laquelle le précurseur est transporté jusqu'au substrat au moyen d'un aérosol liquide:gaz qui peut être généré par ultrasons. cette technique est appropriée dans le cas d'utilisation de précurseurs non volatiles.
 - ✓ *Direct liquid injection CVD* (DLICVD) - dans laquelle les précurseurs sont à l'état liquide (liquide ou solide dissous dans un solvant approprié). Les solutions liquides sont injectées dans une chambre de vaporisation au moyen d'injecteurs. Ensuite les précurseurs sont transportés jusqu'au substrat comme dans un procédé CVD classique. Cette technique est appropriée pour l'utilisation de précurseurs liquides ou solides. Des vitesses de croissances élevées peuvent être atteintes par cette technique.

- Procédés assistés par plasma
 - ✓ *Microwave plasma-assisted CVD* (MPCVD)
 - ✓ *Plasma-Enhanced CVD* (PECVD) - dans lequel un plasma est employé pour augmenter le taux de réactions des précurseurs². Cette variante permet le dépôt à des températures plus faibles (la température étant souvent un point bloquant).
 - ✓ *Remote plasma-enhanced CVD* (RPECVD) - Similaire au PECVD, sauf que le substrat n'est pas directement dans la région de la décharge plasma. Cela permet des traitements à température ambiante.
- *Atomic layer CVD* (ALCVD) – Dépôt de couches successives de différentes substances
- *Hot wire CVD* (HWCVD) - Also known as Catalytic CVD (Cat-CVD) or hot filament CVD (HFCVD). Uses a hot filament to chemically decompose the source gases
- *Metalorganic chemical vapor deposition* (MOCVD) - procédés CVD utilisant des précurseurs métallo-organiques.
- *Hybrid Physical-Chemical Vapor Deposition* (HPCVD) - Vapor deposition processes that involve both chemical decomposition of precursor gas and vaporisation of solid a source.
- *Rapid thermal CVD* (RTCVD) - CVD processes that use heating lamps or other methods to rapidly heat the wafer substrate. Heating only the substrate rather than the gas or chamber walls helps reduce unwanted gas phase reactions that can lead to particle formation.
- *Vapor Phase Epitaxy* (VPE) - Épitaxie en phase vapeur.

Les principaux avantages de ces techniques sont de permettre la cristallisation des 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.

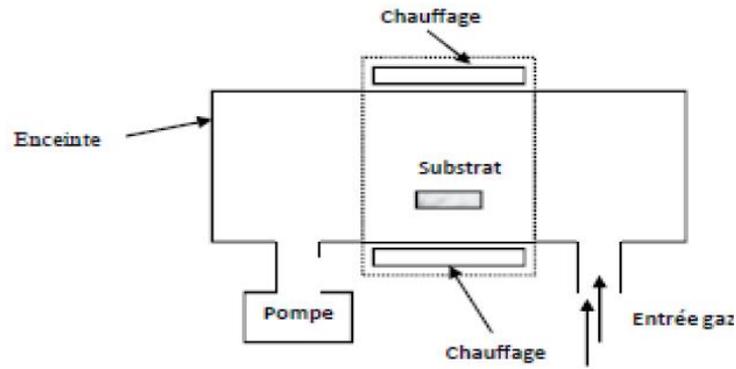


Figure II.5 : schéma de principe de dépôt en phase vapeur chimique CVD.

II.3.3.2. Sol –gel :

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 [40].

Les techniques de spin-coating et de dip-coating sont les plus connues et les plus utilisées. Pour le dip-coating, ou trempé (figure II.6) : moins utilisé, il consiste à tremper le substrat dans la solution à déposer et à le retirer ensuite avec une vitesse constante qui conditionne l'épaisseur du dépôt [41].

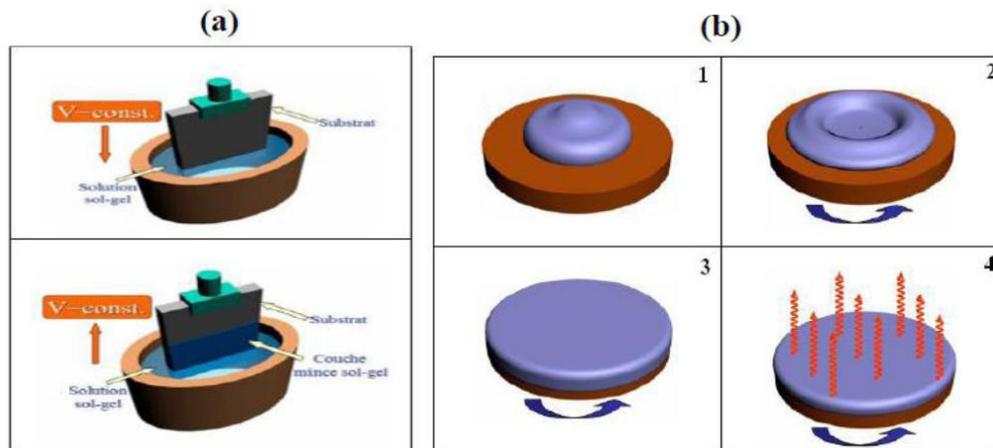


Figure II.6 : (b) : Dépôt par de Spin-coating ;(a) : Dépôt par de deep-coating

II.3.3.3 Spray pyrolyse :

Plusieurs équipes de recherche se sont penchées ces dernières années sur la préparation de couches minces des oxydes métalliques par des méthodes simples de

fabrication (évaporation, sol-gel, pulvérisation chimique,.....) [42, 43]. Ces méthodes ont les avantages suivants :

- Un large choix de précurseurs est envisageable, le composé doit être soluble dans un solvant, ainsi, la solution pourra être atomisée
- Possibilité de déposer un large choix de matériaux
- Méthode simple d'apport du précurseur par la voie d'un spray
- Haute vitesse de croissance car le transport de masse du précurseur peut être très élevé
- Environnement de la réaction contrôlable simplement, sous gaz neutre ou sous air à pression atmosphérique.
- Facilité de réalisation des réacteurs de ce type.

A cause de ces avantages et du temps de dépôt relativement court présenté par la méthode de pulvérisation chimique en phase liquide, nous nous intéressons à l'élaboration des couches minces de SnO₂ dopé fluor par cette méthode.

La technique de pulvérisation chimique Spray est un processus chimique de dépôt étant utilisée, dans la recherche, pour préparer les 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). Elle offre 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 des films denses, films poreux et pour la production de poudre. Même des films multicouches peuvent être facilement préparés en utilisant cette technique souple. Enfin, la méthode spray a été employée pendant plusieurs décennies dans l'industrie du verre et dans la production de pile solaire. Le montage expérimental est représenté sur la figure II.10 Cette technique a été montée au laboratoire de microscopie électronique et des sciences des matériaux (LMESM).

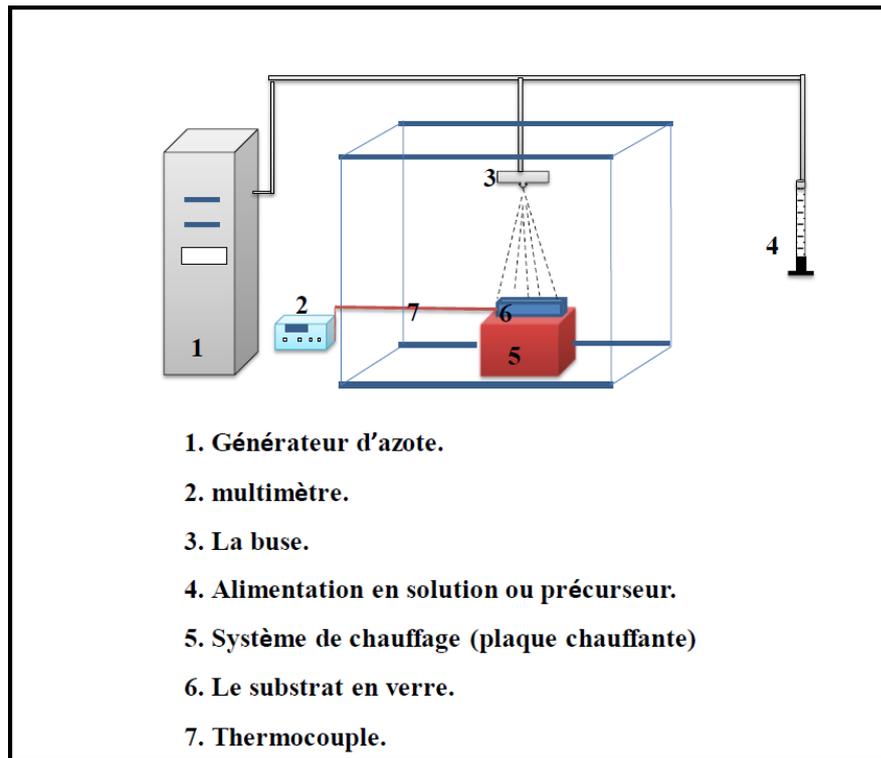


Figure II.7 : Le montage expérimental du dispositif de technique « SPRAY ».

Le montage est composé de quatre parties principales :

- Un système de chauffage
- Un système de pulvérisation
- Une seringue ou une alimentation en solution
- Un générateur de gaz vecteur

Notre système est constitué d'une plaque céramique portée à quelques millimètres au-dessus d'une résistance bobinée à l'intérieur d'un bloc d'argile et insérée dans une cuvette métallique. La température est relativement homogène. Cette dernière est mesurée à l'aide d'un thermocouple de type K, déposé sur le substrat du dépôt. Le profil thermique à la surface du substrat est obtenu grâce à un multimètre à l'aide duquel nous pouvons contrôler la température et la fixer entre (300-500 °C).

Ce système nous permet d'avoir un jet de fines gouttelettes. Il a une forme conique qui balaye le plateau uniformément et régulièrement. Il est composé de deux parties : la buse qui permet de disperser la solution à l'aide d'une seringue, et le support de la buse relié à un gaz d'azote relié d'un générateur d'azote. La buse Le système de pulvérisation est un ensemble de projection à mélange constitué d'une solution liquide et d'un gaz (gaz vecteur d'azote). Il est encastré dans le corps de la buse sur lequel sont raccordées les arrivées du liquide et du gaz (Figure II.07). Le jet peut être contrôlé à partir du diamètre de l'orifice qui se trouve à

l'intérieur de la buse ; ce diamètre influe directement sur la taille des gouttes dispersées sur le substrat. Dans notre cas nous avons utilisé une buse avec un orifice de 0.01 mm de diamètre et le diamètre des entrées est de l'ordre de 3mm. Le système mécanique de la buse qui permet le déplacement du jet est effectué manuellement avec une vitesse de l'utilisateur et sa façon de commander.

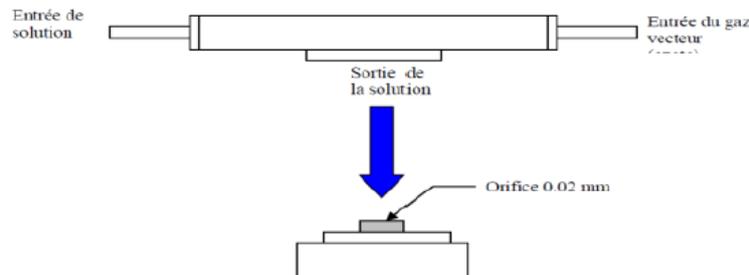


Figure II.8 : Schéma de la buse.

La solution du précurseur est injectée par l'intermédiaire d'une seringue guidée par la force de notre doigt, avec une certaine vitesse. En a utilisé une Générateur d'azote gazeux mini P.S.A. GN-10. Disponible dans notre laboratoire.

II.3.3.4.Principe de la méthode spary :

Cette méthode consiste à pulvériser une solution, le plus souvent alcoolique, finement atomisée par un gaz vecteur (azote, air comprimé, argon) sur un substrat chauffé sur lequel les précurseurs réagissent pour former un film.

L'un des problèmes majeurs de cette technique est le contrôle de l'évaporation du spray généré. De fait, une évaporation trop rapide ou trop lente entraîne une réaction des précurseurs non désirée influant sur les propriétés du dépôt. En d'autres termes, si les gouttes atteignent le substrat chaud avant une complète évaporation, une réaction de spray pyrolyse prend la place du mécanisme de Spray attendu. En effet, selon la zone où l'évaporation arrive, quatre processus différents peuvent avoir lieu. Ces processus dépendent de la température de dépôt et de la diffusion des précurseurs dans ce gradient.

- 1- Les gouttes de l'aérosol sont directement projetées sur le substrat chaud. Le solvant s'évapore et la décomposition du précurseur prend place pour donner la couche de produit. Pour des films épais, le procédé nécessite un dépôt séquentiel pour obtenir des films denses ($<1 \mu\text{m}$). Evidemment, ce processus nécessite du temps. De plus, quand l'épaisseur du film croît, la couche tend à devenir poreuse et des craquelures peuvent apparaître. Ce processus correspond au principe de spray pyrolyse.

- 2- Le solvant est évaporé avant d'atteindre la surface chaude du substrat. Le précurseur réagit à la surface et se décompose ou subit les réactions chimiques pour former la couche du matériau désiré. Il ne passe pas par la phase gazeuse.
- 3- Le solvant est aussi évaporé pendant l'approche de la surface du substrat. Le précurseur passe en phase gazeuse au voisinage de la surface chaude. La vapeur du précurseur s'adsorbe à la surface, diffuse puis réagit pour former le produit en se décomposant et / ou suivant les réactions chimiques. Ce procédé tend à produire des films denses avec une excellente adhésion.
- 4- Si la température de dépôt est très élevée, la décomposition et / ou les réactions chimiques ont lieu en phase vapeur, donnant lieu à une nucléation homogène. La formation de fines particules de produits se déroule en phase gazeuse. Elles se déposent ensuite sur le substrat. Le film ainsi formé présente un caractère poreux et une très faible adhésion au substrat. La poudre peut être directement collectée dans la phase gazeuse pour la production de particules ultrafines.[44]

II.4 Technique d'élaboration des couches de TiO₂ technique

« doctor BLADE » :

Le dépôt de TiO₂ se fait au sein de laboratoire de LMESM, le TiO₂ se trouve sous forme de poudre, et la méthode de dépôt utilisé c'est la méthode de doctor BLADE. C'est une technique de coulage en bande, elle est devenue une technique largement utilisée pour la fabrication des couches à base des poudres.

Ce procédé nécessite la mise en suspension de poudres de TiO₂ dans un solvant, l'ensemble de ces constituants forme une barbotine qui est coulée sur le substrat, cette couche va être parfaitement lisse et plane, après cela elle va être séchée pour éliminer le solvant.

La technique de doctor BLADE nécessite peu de matériel pour sa mise on ouvre, c'est pour cela qu'elle est favorisée à l'utilisation.

L'avantage principal que présente ce procédé de fabrication est la production de feuilles de faible épaisseur (entre 5 et 500 µm) à un coût réduit ; il s'agit de la meilleure technique utilisée pour l'obtention de minces feuilles en céramique, utilisées sous forme de substrat dans l'industrie microélectronique.

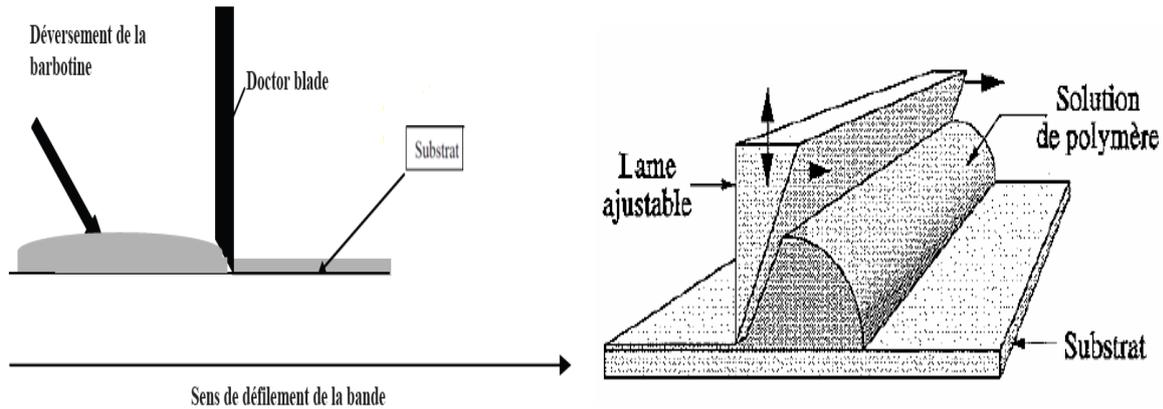


Figure II.9 : schéma de procédé de « doctor BLADE ».

II.5 Les méthodes des caractérisations :

II.5.1 Microscopie électronique à balayage (MEB) :

La morphologie des couches minces a été observée avec un microscopie électronique à balayage (MEB). L'échantillon est soumis à un bombardement d'électrons émis par un canon dans de l'échantillon. L'interaction électron – matière provoque à la surface de l'échantillon l'émission d'électrons secondaires, d'électrons rétrodiffusés et de rayons X. Les photographies présentées dans cette thèse sont des images en électrons secondaires. Leur profondeur d'émission est de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres. Le rendement en électrons secondaires dépend de la composition et de la topographie de la surface. Les couches analysées étant fines et conductrices.

II.5.2 Paramètres physiques d'une cellule photovoltaïque :

II.5.2.1. Calcul du rendement de conversion externe de la cellule (η) :

Les cellules photovoltaïques sont caractérisées par des courbes courant-tension dans le noir et sous éclairage. La Figure II.9 représente une caractéristique classique d'une cellule photovoltaïque dans le noir et sous illumination.

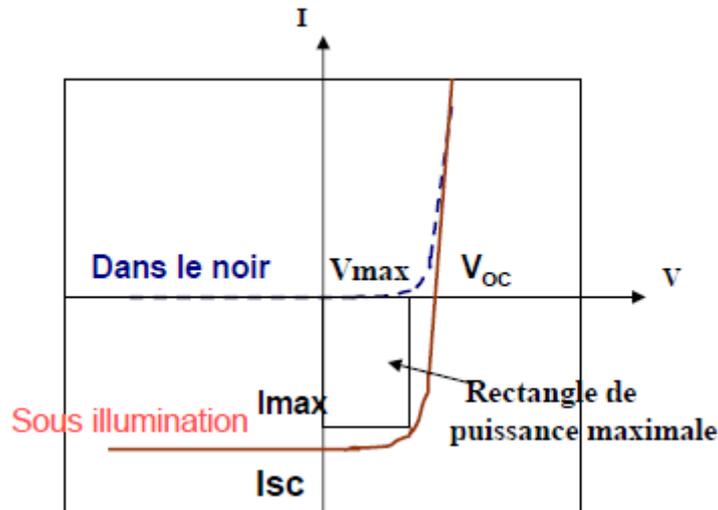


Figure II.10 : Caractéristiques d'une cellule photovoltaïque dans le noir (noire) et sous illumination (bleue).

Dans le noir, la cellule ne produit pas de courant ; le dispositif est passif. Sous éclairage, la cellule génère du courant et donc de la puissance. Cette puissance correspond à l'aire comprise entre les axes à $I=0$ et $V=0$ et la courbe I-V. Au point de fonctionnement (I_{\max}, V_{\max}) , on est au maximum de la puissance du dispositif. Le rendement de conversion photovoltaïque η est alors obtenu par la formule suivante :

$$FF = \frac{V_{\max} \times I_{\max}}{V_{oc} \times I_{sc}} \quad (01)$$

$$\eta = \frac{FF \times V_{oc} \times J_{sc}}{P} \quad (02)$$

Où le FF correspond au facteur de forme

La V_{oc} à la tension en circuit ouvert

Le I_{sc} courant de court-circuit

P la puissance incidente.

La lumière incidente est standardisée à 100 mW.cm^{-2} sous AM 1,5 qui correspond au spectre solaire en tenant compte de l'atmosphère terrestre et d'un angle d'incidence de $48,2^\circ$.

II.5.2.2. Tension en circuit ouvert (V_{oc}) :

La tension en circuit ouvert correspond à la tension mesurée lorsqu’aucun courant ne circule dans la couche active. Dans des dispositifs du type métal-isolant-métal, la V_{oc} est déterminée par la différence de travail de sortie de chacun des métaux. Dans le cas des cellules solaires la V_{oc} est linéairement dépendante du niveau de la HOMO du matériau semi-conducteur donneur d’électrons et du niveau d’énergie de la LUMO du matériau semi-conducteur accepteur d’électrons (reliés respectivement au potentiel d’oxydation et de réduction de chacun des matériaux). D’autres facteurs affectent également la valeur de la V_{oc} telles que les interfaces aux électrodes. En effet les pertes de charges aux électrodes diminuent la valeur de la V_{oc} . Des traitements de surfaces des électrodes ou l’ajout de couches intermédiaires sont nécessaires pour améliorer l’adéquation entre le travail de sortie de l’électrode et la HOMO ou la LUMO du matériau donneur ou accepteur [45].

II.5.2.3 Densité de courant en court-circuit (J_{sc}) :

Le J_{sc} est la densité de courant fournie par la cellule en condition de court-circuit (tension aux bornes de la cellule égale à 0). La densité de courant est déterminée par le produit de la densité de charges photo générées par la mobilité du matériau. On a donc :

$$J_{sc} = \frac{ne\mu E}{S} \quad (03)$$

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

e la charge élémentaire

μ la mobilité ambipolaire

E le champ électrique interne

S la surface de la cellule

Si on a 100 % d’efficacité de conversion de photons en charges, n est le nombre de photons absorbés par unité de volume. Cependant l’efficacité n’est pas à son maximum. Cette efficacité peut être mesurée par la technique de mesure d’IPCE (Incident Photon to Current Efficiency) qui correspond au nombre d’électrons collectés dans les conditions de court-circuit sur le nombre de photons incidents. Cette valeur est calculée pour chaque longueur d’onde selon la formule :

$$IPCE = \frac{J_{sc}}{I \times \lambda} \times \frac{hc}{e} = \frac{1240 \times J_{sc}}{I \times \lambda} \quad (04)$$

Où λ est la longueur du faisceau incident (en nm)

J_{sc} la densité de courant de court-circuit de la cellule (mA.m-2)

I la puissance incidente (W.m-2)

II.5.2.4. Facteur de forme (FF) :

Le facteur de forme est défini par la formule suivante :

$$FF = \frac{P_{max}}{V_{oc} \times J_{sc}} = \frac{I_{max} * V_{max}}{I_{sc} * V_{oc}} \quad (05)$$

où P_{max} est défini comme le produit de J_{max} par V_{max}

la V_{oc} correspond à la tension en circuit ouvert

le J_{sc} à la densité de courant en court-circuit

J_{max} et V_{max} correspondent aux valeurs du point de fonctionnement maximal de la cellule.

Le facteur de forme est lié au nombre de porteurs de charges collectés aux électrodes à différentes tensions de fonctionnement. En effet dans la couche active, il y a compétition entre transport des charges et recombinaison des charges. Cette compétition est équivalente à la compétition entre le temps de transit des charges dans la couche active ' t_{tr} ' et leur temps de vie ' τ '. La distance de migration des charges ' d ' est définie par le produit de la mobilité des charges par leur temps de transit par le champ interne de la cellule ' E ' suivant la formule suivante :

$$d = \mu \times t_{tr} \times E \quad (06)$$

d'où

$$t_{tr} = \frac{d}{\mu \times E} \quad (07)$$

Afin de limiter les recombinaisons dans la couche active et extraire les charges aux électrodes, il est important d'avoir $t_{tr} \ll \tau$, donc d'avoir une mobilité des charges maximale.

D'autre part les résistances séries (résistance de contact, résistance de la couche active) de la cellule influencent le FF.

Pour l'obtention de cellules solaires performantes : faible gap, haut potentiel d'oxydation et bon transport de charges il faut varier plusieurs facteurs :

- La Diminution de la largeur de bande interdite
- L'Augmentation du potentiel d'oxydation
- L'Amélioration du transport de charges

II.5.3 spectroscopie par infrarouge :

La spectroscopie infrarouge (parfois désignée comme spectroscopie IR) est une classe de spectroscopie qui traite de la région infrarouge du spectre électromagnétique. Elle recouvre une large gamme de techniques, la plus commune étant un type de spectroscopie d'absorption. Comme pour toutes les techniques de spectroscopie, elle peut être employée pour l'identification de composés ou pour déterminer la composition d'un échantillon. Les tables de corrélation de spectroscopie infrarouge sont largement présentes dans la littérature scientifique.

La spectroscopie infrarouge est très répandue dans la recherche académique et l'industrie en tant que technique simple et sûre de mesure, de contrôle de qualité et de mesure dynamique. Elle est, par exemple, utilisée en médecine légale pour les cas criminels ou civils pour la caractérisation de la dégradation polymérique. Elle est sans doute la technique de spectroscopie appliquée la plus utilisée. La spectroscopie infrarouge est une technique probante à la fois en chimie organique et en chimie inorganique. Ainsi on peut l'utiliser en analyse de surface dans l'industrie de la micro-électronique pour des semi-conducteurs comme le silicium, l'arséniure de gallium, le sélénium de zinc, le silicium amorphe, le nitrure de silicium, etc [46].

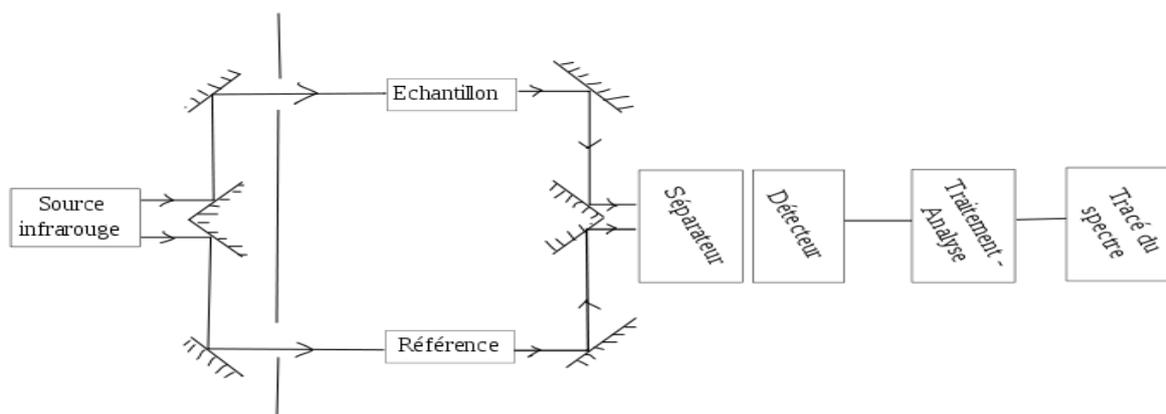


Figure II.11 : Schéma classique d'un spectromètre IR.

II.6 Conclusion :

Les méthodes que nous allons utiliser pour réaliser ce projet se trouve au sien de notre laboratoire de microscopie électronique et des sciences des matériaux ce qui vas un peut nous facilite les tache, sauf que l'absence des moyens de caractérisation qui vas un peut nous retarder comme les photos MEB et la spectroscopie par infra-rouge.

III.1. Introduction :

On commence par le nettoyage des substrats et la préparation des solutions, ensuite la préparation de la pâte de TiO_2 , jusqu'à la solution organique et le montage de la cellule. Ensuite nous avons cité les méthodes de caractérisations et les résultats expérimentaux et leurs discussions. Les résultats vont être ceux de la résistivité de nos cellules et le rendement. La résistivité est calculée par la méthode de quatre pointes alignées. Il y a aussi les caractérisations morphologiques par la microscopie électronique à balayage. On va diviser ce chapitre en deux parties la première contient les démarches expérimentales, la deuxième partie contient les résultats expérimentaux et leurs discussions.

III.2. Préparation des substrats :

La préparation des substrats est une étape essentielle dans notre travail, cette étape nous permet l'obtention des couches minces propres et sans des impuretés et aussi avec une bonne structure morphologique. Les substrats utilisés sont en verre solide (MICRO SOLIDE) de dimensions ($75 \times 25 \times 1.35 \text{ mm}^3$) de marque « SIMCO » qui présente les caractéristiques:

- une résistivité de $10^{19} \Omega \cdot \text{cm}$ à température ambiante.
- une inertie chimique vis-à-vis de l'élément déposé.
- un indice de réfraction de 1,55 soit une transparence permettant d'effectuer des mesures de transmission optique.

III.2.1 Procédure de nettoyage des substrats :

Cette étape est la première essentielle dans notre travail, il faut bien nettoyer les substrats parce que la présence des impuretés peut nous causer des erreurs soit dans la résistivité soit dans le rendement. C'est pour cela que nous réalisons toutes les démarches de nettoyage suivantes avant chaque dépôt :

- Lavage à la main à l'eau savonneuse.
- Trempage pendant 15 minutes dans de l'eau distillée et ensuite dans de l'acétone dans un bain à ultrason à température ambiante pour le dégraissage.
- Trempage à nouveau dans l'éthanol pendant 15 minutes dans un bain à ultrason afin d'éliminer les dernières traces d'impuretés et de graisse accrochées aux surfaces.
- Nettoyage à l'eau distillée pendant 10 minutes.

- Séchage avec de l'azote gazeux obtenu par un générateur d'azote.



Figure III.1 : Le bain à ultrason utiliser.

III.2.2 Les solutions utilisées pour le dépôt :

On doit utiliser plusieurs solutions pour obtention de SnO_2 dopée fluor. La première solution ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) le chlorure d'étain sous forme de sel, l'éthanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) et le fluorure d'ammonium (NH_4F).

Pour calculer la masse des chlorures d'étain utilisé on doit appliquer quelques formules :

$$C = n/V \quad (08)$$

Avec :

C : la concentration

n : le nombre de mole

V : le volume de l'éthanol

Et on a aussi :
$$n = m/M \quad (09)$$

Ou :

m : la masse de chlorure d'étain

M : la masse molaire de chlorure d'étain

On remplace la relation (2) dans la relation (1) on obtient la suivante :

$$C = \frac{m_{SnCl_2+2H_2O}}{V_{\text{éthanol}} \cdot M_{SnCl_2+2H_2O}} \quad (10)$$

Ou :

$m_{SnCl_2+2H_2O}$: La masse de chlorure d'étain à dissoudre.

$M_{SnCl_2+2H_2O}$: La masse molaire de chlorure d'étain.

Donc on obtient la relation suivante pour calculer la masse :

$$m_{SnCl_2+2H_2O}(g) = C \cdot V_{\text{éthanol}} \cdot M_{SnCl_2+2H_2O} \quad (11)$$

III.3. dépôt de SnO_2 :

Le produit utilisé comme source d'oxyde d'étain SnO_2 , le chlorure d'étain. Il se trouve sous forme des cristaux blancs hydraté. Les différents dopants possibles pour l'oxyde d'étain sont l'antimoine Sb et le fluor F .

Comme l'antimoine est un élément dangereux pour l'environnement et les personnes, nous avons utilisé le fluor pour les raisons suivante :

- Des énergies de liaisons presque équivalentes $E_{Sn-O} = 31$ kJ/mol et $E_{Sn-F} = 26$ kJ/mol
- Les réseaux ne seront pas perturbés par ce remplacement
- Le dopage au fluor est un remplacement de l'anion O^{2-} par F^-
- Des propriétés semblables des deux éléments
- le précurseur de fluor le plus utilisé et le sel d'ammonium (soluble dans l'eau).

Avec tous ces critères alors on a choisie ce dopant.

Pour réaliser nos solutions, nous incorporons à la solution de concentration $[SnCl_2] = 0.4$ mol/l, la quantité de NH_4F calculée pour avoir les rapports massiques en solution suivants : $[F]/[Sn] = 3\% - 15\%$.

Pour déterminé les masses de $(SnCl_2 \cdot 2H_2O)$ et de NH_4F pour les couches de $(SnO_2 : F)$, on a utilisé le taux de dopage X ; le rapport X est définie par :

$$X\% = \frac{F}{F + Sn} \quad (12)$$

X% est le pourcentage de fluor dans l'oxyde d'étain.

Les paramètres utilisés dans les méthodes de dépôt des couches minces, sont la température de surface du substrat, le flux du gaz porteur, la concentration des solutions, et le temps de dépôt. La première étude ont été portée sur l'influence de la température sur les différentes propriétés du dépôt. La gamme de température sélectionnée pour cette étude est de 350°C à 450°C avec un pas de 50°C [47]. Les paramètres du dépôt pour SnO₂ dopé fluor :

- Débit de gaz porteur : 15L/min de N₂.
- Solution : chlorure d'étain SnCl₂ dans du éthanol.
- Concentration : [(SnCl₂, 2H₂O)] = 0,4mol/L.
- Substrat : Lame de verre
- Espacement substrat bus est 20cm
- Diamètre de l'orifice de la buse = 0,02 mm
- Temps de dépôt =6 min
- Température de substrat 400°C

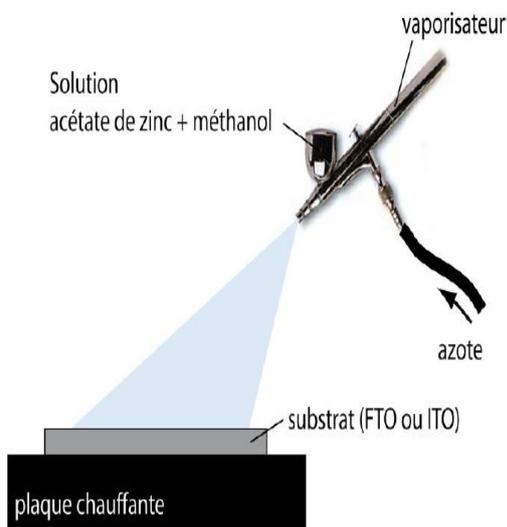


Figure III.2 : technique de dépôt par spray.

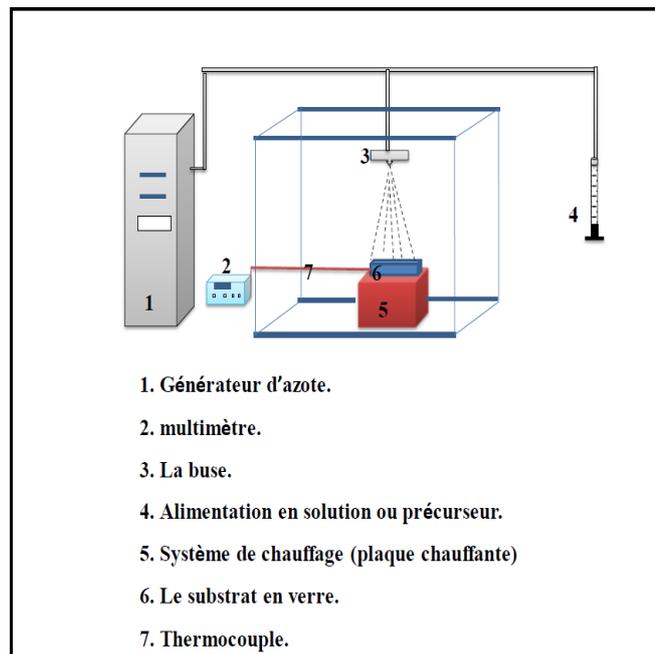


Figure III.3 : technique spray utiliser.

Après avoirs réalisé le dépôt on mesure la résistance des échantillons pour continuer le travailler et on sélectionne les échantillons qui ont une faible résistance pour qu'elle puisse transmettre du courant avec des faibles valeurs de résistance.

III.3.1 Mesure de la résistivité :

La méthode utilisée pour calculer la résistivité, c'est la méthode de quatre pointes. Cette méthode nous permis d'avoir des valeurs plus précises pour nos échantillons. Ceci se fait en appliquant avec une pression égale quatre pointes espacées d'une distance S en surface de l'échantillon. Les mesures électriques se font à l'aide d'un résistivimètre quatre pointes comme nous le montre la Figure III.4 :

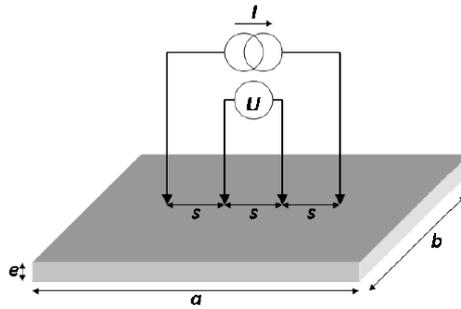


Figure III.4 : Schéma de principe d'une mesure de résistivité 4 pointes.

Une source de courant impose une intensité donnée entre les deux pointes externes et une différence de potentiel apparaît entre les deux pointes internes. Cette méthode permet de s'affranchir des résistances parasites de contact entre les pointes et le matériau. Par cette technique, on montre que dans le cas des couches minces, la résistance carrée R_{\square} et la résistivité ρ (exprimées respectivement en Ω et $\Omega.cm$) sont données par les relations :

$$R_{\square} = 4.53 * \frac{V}{I} \quad \text{et} \quad \rho = 4.53 * e * \frac{V}{I}$$

Avec V représentant la tension mesurée (V), I le courant imposé (A) et l'épaisseur e des films (cm).

Le pourcentage qui nous convient et celle de 9% et se pourcentage nous donne une résistance $R(\Omega)$ en 30 et 40 Ω ; et sa et du aux les différents essais réalisé.

III.3.2 Détermination de l'indice de réfraction pour les couches SnO₂:F

On faisant ses testes là on a aussi réalisé un test de l'indice de réfraction on fonction de % du dopant, par ce que ce coefficient est essentiel dans notre expérience. Mais Pour notre cas nous avons calculé l'indice de réfraction par la relation suivante M. Benhaliliba [48]:

$$n_s = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = 1 - \sqrt{\frac{Eg}{20}}$$

III.4. dépôt de TiO₂ :

Après avoir sélectionné les échantillons qu'on va utiliser on doit préparer le TiO₂.

Pour le dépôt de TiO₂ sur les substrats on doit le préparer dans un mortier, avec une solution d'acide acétique dilué (5%), on prend une masse de 5g de TiO₂ pour réaliser un dépôt avec un volume d'acide de 1.5 ml, pour qu'on obtient notre TiO₂ sous forme d'une pâte qu'on peut l'étaler sur la surface de substrat, mais avant de l'étaler sur la surface de substrat on doit préparer le substrat; on met du scotch sur les bords du substrat et on laisse un côté sans scotch pour qu'il nous sert comme un contact pour notre cellule.



Figure III.5 : mortier en verre pour préparation de la pâte de TiO₂.

III.4.1 finalisation de la couche déposée de TiO₂ :

Après avoir terminé le dépôt qui se fait manuellement sur le substrat on doit l'exposer à l'air chaud durant 30 min pour sécher la couche déposée avant de la mettre dans le four. Cette opération sera effectuée à l'aide d'une appareil génératrice d'air chaud de marque KADA ; ensuite on fait glisser notre substrat dans un four.

La température du four et la durée sont deux paramètres qu'on va les changer pour voir l'influence de ces deux critères sur le rendement de notre cellule.



Figure III.6 : générateur d'air chaud.



Figure III.7 : le four utilisé pour le recuit.

III.5. Montage de la cellule solaire :

Après avoir réalisé le dépôt de TiO_2 on fait plonger le substrat dans la solution organique durant 60 min, la figure III.8 montre le procédé de réalisation :

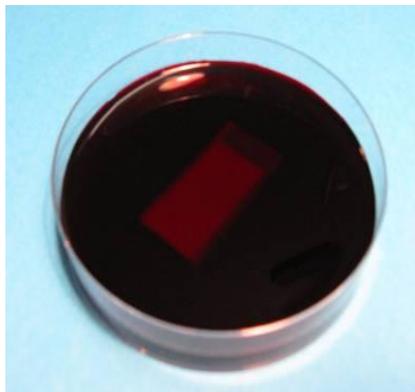


Figure III.8 : rinçage du substrat dans la solution organique.

Après on à préparé la contre cathode pour qu'on puisse assembler notre cellule solaire. La contre cathode doit être carbonisé avec du graphite, et cela pour qu'elle nous permet d'avoir un cycle fermé d'iodure qui joue le rôle du transporteur d'ion et le carbone lui aide à redevenir tri-iodure à son état initial (le carbone est utilisé ici comme catalyseur redox I_2/I^-).

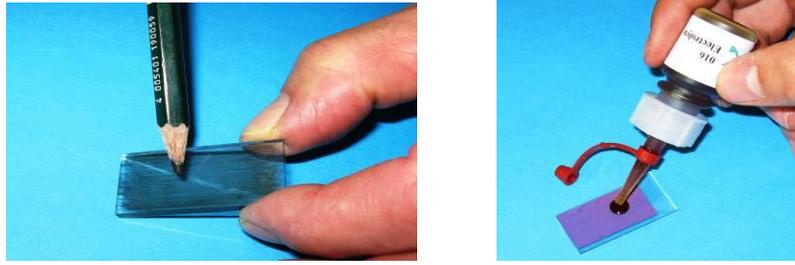


Figure III.9 : préparation de la cathode et la contre cathode.

Le montage de la cellule solaire se fait au sien du laboratoire de microscopie électronique est des sciences des matériaux et la caractérisation électrique se fait aussi à notre laboratoire.

La photo suivante montre les cellules montée :

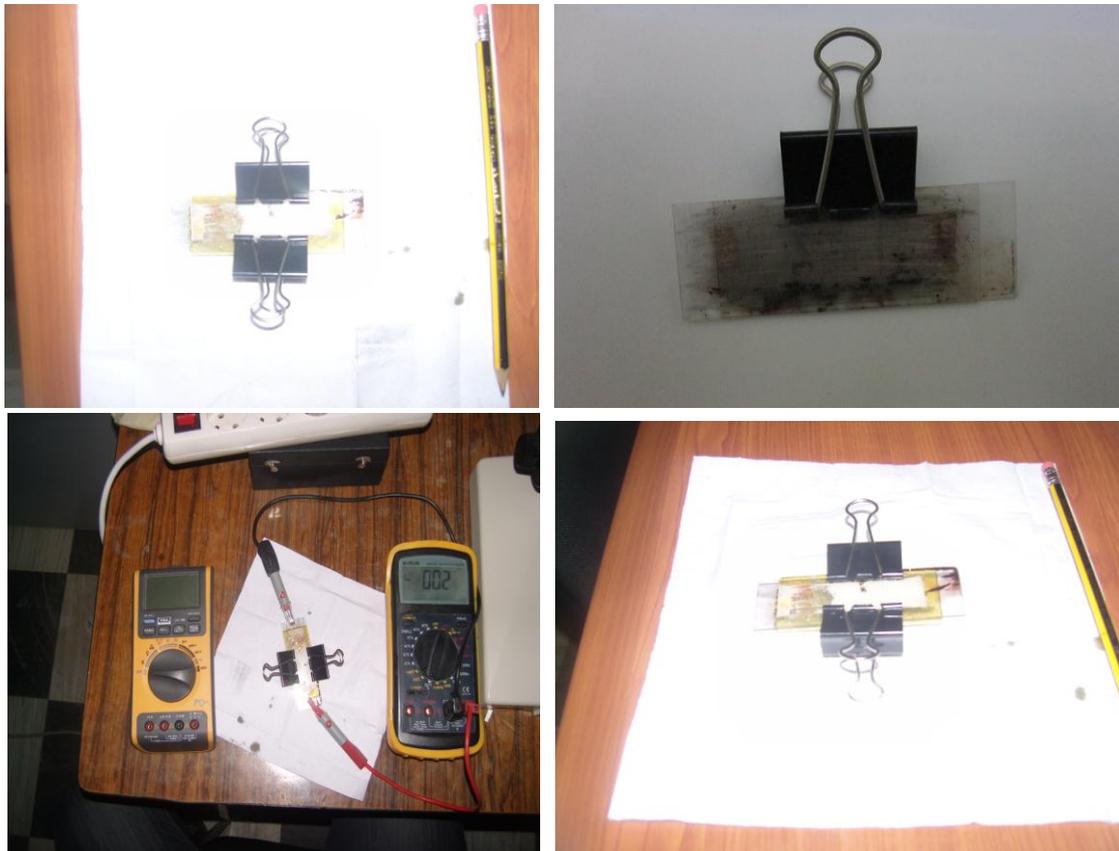


Figure III.10 : la cellule solaire.

III.6. Caractérisation des couches déposée:

Après avoir réalisé le montage, on doit poursuivre avec une caractérisation électrique optique de nos couches et de nos cellules pour déterminer le rendement.

III.6.1 Caractérisation des couches de $\text{SnO}_2:\text{F}$:

Le tableau suivant montre la variation de la résistivité en fonction du taux du dopant :

[F] / [SnO ₂] (%)	R _□ (Ω/□)
3%	440
6%	85
9%	38
12%	60
15%	160

Tableau III.1 : variation de la résistance carrée en fonction du % du dopant.

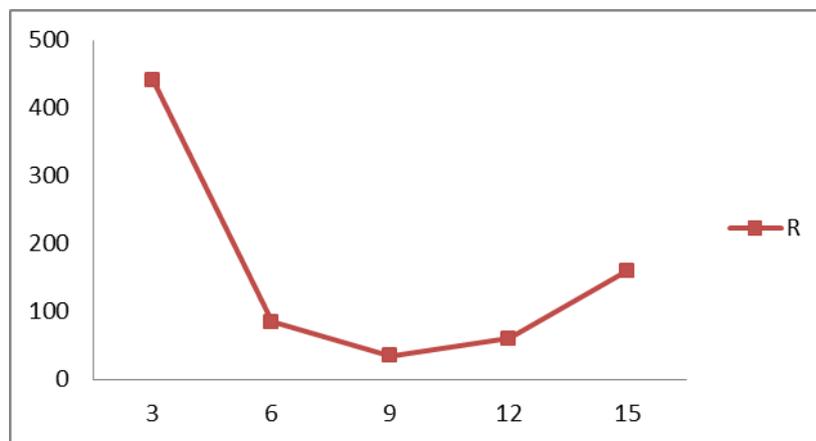


Figure III.11 : la variation de la résistance carrée en fonction du % du dopant.

Ce graphe nous montre qu'avec un pourcentage de 9% du dopant nous pouvons avoir une faible résistance, d'une valeur qui varie de 34 Ω comme valeur minimale à 41Ω comme valeur maximale avec ce pourcentage.

La figure (III.3), montre la surface du substrat avec la couche de SnO₂ : F par le microscope à balayage électronique (MEB).

Ce qui est intéressant pour nous c'est d'avoir des faibles résistances des couches d'oxyde d'étain afin d'être intégré dans les cellules Gratzel.

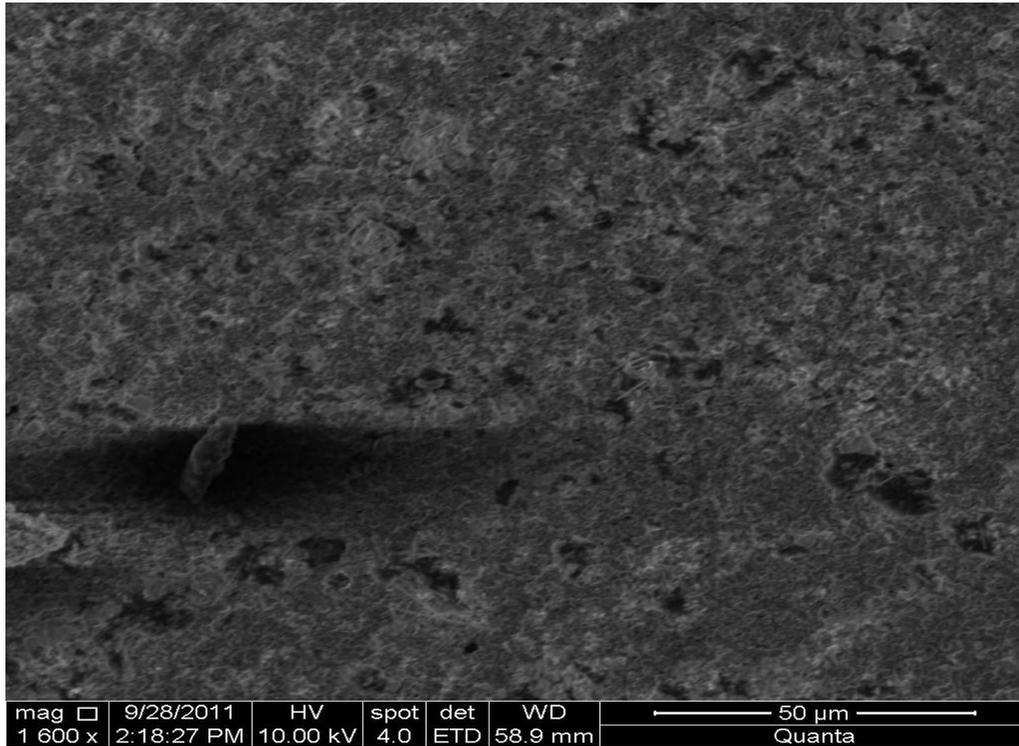


Figure III.12 : la surface de substrat avec dépôt de $\text{SnO}_2:\text{F}$.

Cette photo (MEB) nous montre la surface de la couche déposée de $\text{SnO}_2:\text{F}$.

Le tableau suivant montre les résultats obtenus de l'énergie du gap et l'indice de réfraction (tableau III.2) :

[F]/ [SnO_2]%	0%	3%	6%	9%	12%	15%
Eg (eV)	3.91	4.33	4.32	3.75	3.50	3.83
n_s	2.169	2.189	2.193	2.197	2.199	2.201

Tableau III.2 : la variation de l'indice de réfraction en fonction de pourcentage du fluor et de l'énergie de gap.

D'après nos expérience on a montré que le pourcentage qui nous convient c se lui de 9%, après se là tous les échantillons réalisé vont être réalisé avec les mêmes conditions et le même taux de F.

Le tableau suivant montre la résistance des échantillons sélectionné :

Echantillons	Température de dépôt	Résistance R(Ω)
1	400	141
2	400	137
3	400	70
4	400	34
5	400	52
6	400	44
7	400	65
8	400	94
9	400	115
10	400	90

Tableau III.3 : valeur de résistance des dépôts réalisés.

III.6.1.1 Caractérisations optiques :

Les propriétés optiques les plus importantes dans une caractérisation d'une couche mince transparente conductrice est la transmittance, l'énergie de gap. Les domaines de la spectroscopie sont généralement distingués selon l'intervalle de longueur d'onde dans lequel les mesures sont réalisées. On peut distinguer les domaines suivants : ultraviolet-visible, infrarouge et micro-onde. Il est possible d'estimer l'épaisseur du film, et de déterminer ses caractéristiques optiques ; le seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption, la largeur de gap et l'indice de réfraction.

a) La transmittance :

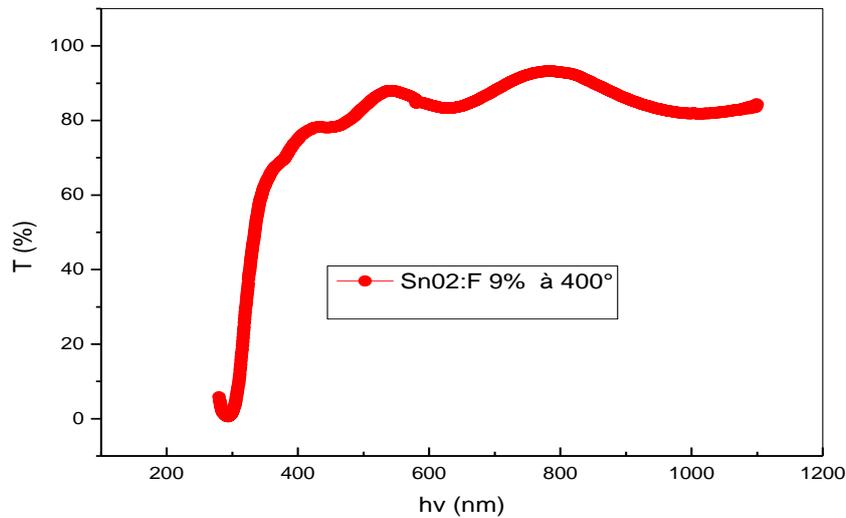


Figure III.13 : Spectre de transmittance d'une couche mince de $\text{SnO}_2 : \text{F}$ (9%) préparé à $T=400^\circ\text{C}$ par la méthode spray.

Dans la figure III.13 en représente le spectre de transmission du SnO_2 dopé F, ce spectre de transmission obtenu dans l'intervalle 300nm-1100nm, ce que nous remarquons est l'absence des interférences et la transmission moyenne avoisine 95% cela est expliqué par l'homogénéité de la surface.

b) L'indice de réfraction :

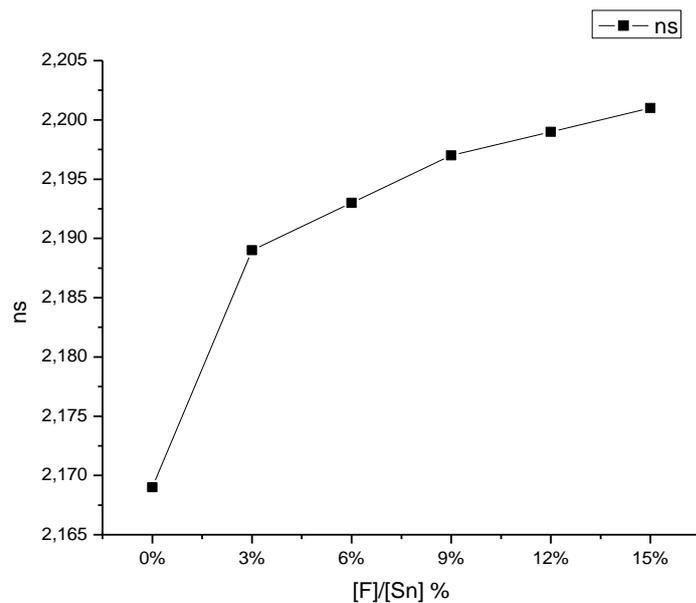


Figure III.14: la variation de l'indice de réfraction en fonction de taux dopage.

La variation de l'indice de réfraction en fonction de taux dopage montre que la valeur moyenne de l'indice de réfraction augmente avec le taux de dopage. Cette augmentation est attribuée à la densité de compactage ramenée par l'ajout de fluor.

III.6.1.2 Diffraction des rayons X de TiO_2 :

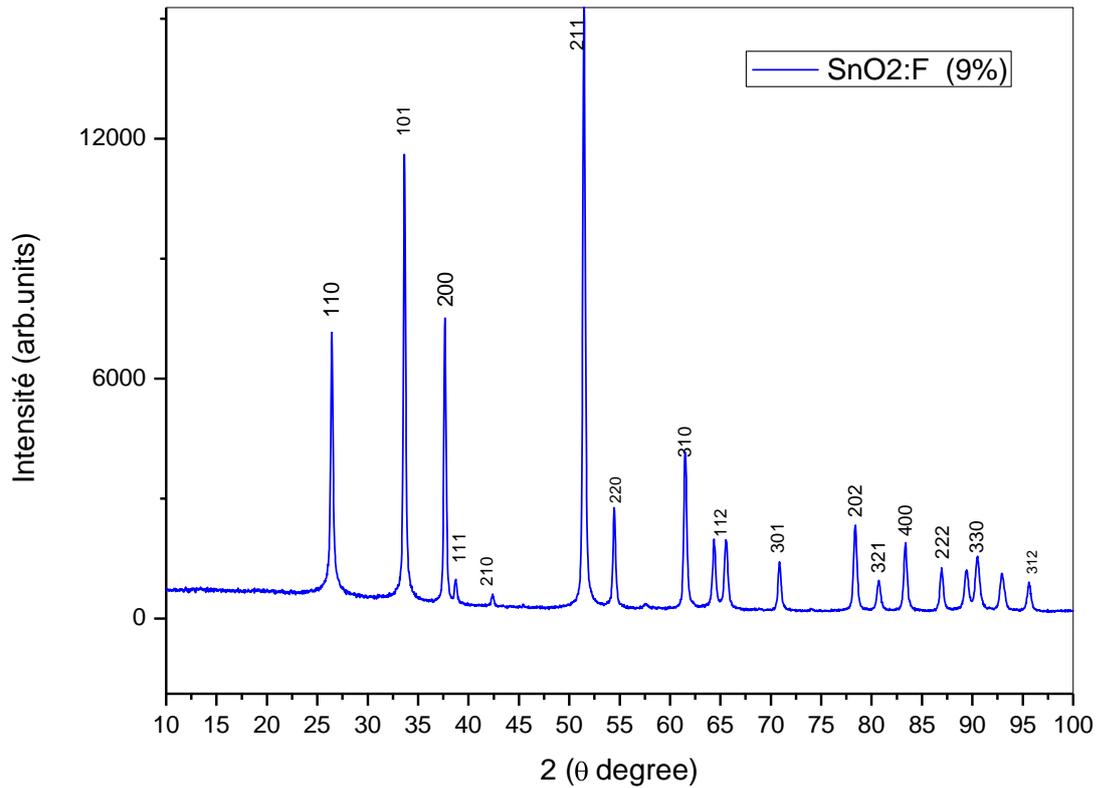


Figure III.15 : Spectre de diffraction des rayons X d'une couche de $SnO_2:F$.

On remarque que les couches de rapport $[F]/[Sn]=9\%$ donne une orientation suivant la direction (211), avec des couches poly cristallines préférentielle.

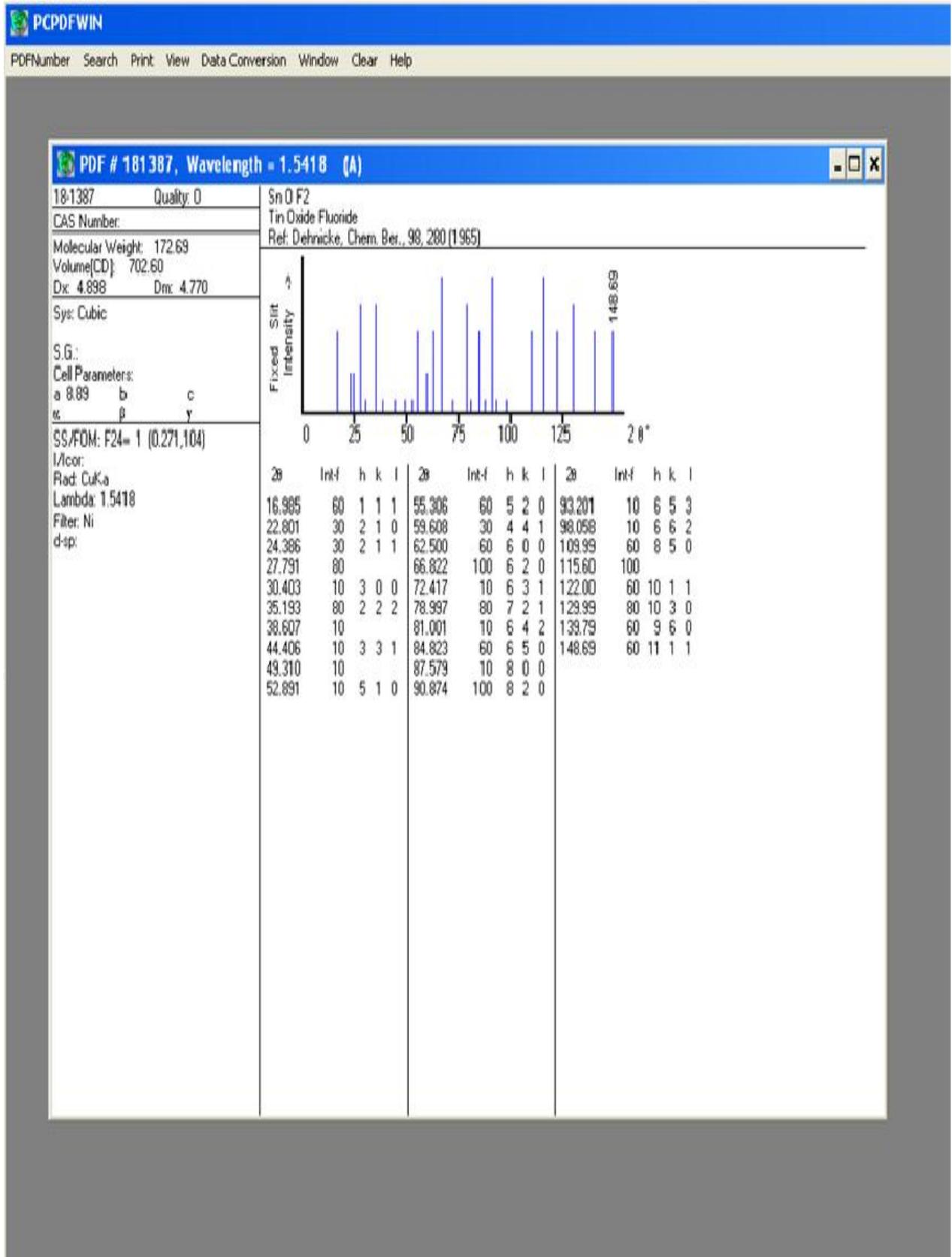


Figure III.16 : fiche ASTM du spectre de diffraction des rayons X d'une couche de SnO₂:F.

III.6.2 Caractérisation de TiO₂ :

Il s'agit tout simplement du constituant le plus modifié au cours de ce projet. Le dioxyde de titane (TiO₂) représente le semi-conducteur la prédilection pour la production de films nanostructures. Il est de couleur blanche, donc insensible à la lumière, et ne commence à absorber que dans l'ultraviolet. De plus il peut être sensibilisé par de nombreux colorants, dont certains permettent un taux de conversion photon incident en courant électrique approchant les 100%. Il est aussi appréciable pour son absence de toxicité.

La production des films nanostructures sur substrat de verre conducteur est réalisée par une méthode standard de dépôt du DOCTOR BLADE suivie d'une cuisson à 450°C qui soude les particules entre elles et assure la cohésion de l'ensemble.

La couche de TiO₂ a été réalisée avec une poudre de TiO₂ dans un broyeur, puis en ajoutant progressivement 5mL d'acide acétique (CH₃COOH). Après mélange, nous obtenons une pate blanchâtre qu'on laisse reposer 10 minutes.

III.6.2.1Caractérisation des couches de TiO₂ par photos MEB :

Les photos suivantes sont celle de la couche de TiO₂ réalisé avant recuit et après recuit



Figure III.17 : (a) surface TiO₂ avant recuit.

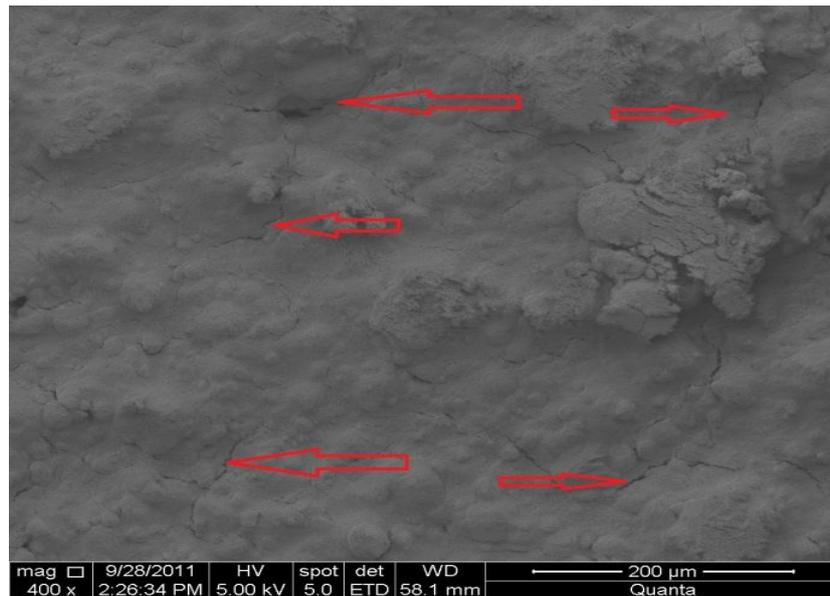


Figure III.17 : (b) surface TiO_2 après recuit.

Les photos MEB ont été pris un sien de laboratoire de chimie des matériaux de l'école militaire polytechnique. La couche de TiO_2 avant et après recuit nous montre qu'avant le recuit la surface contient des bulles ou des sphères, ces bulles vont disparaître après le recuit et il va y avoir des fissures, c'est sur ces fissures-là qui va pénétrer notre solution organique.

III.6.2.2 caractérisation de TiO_2 par diffraction des rayons X :

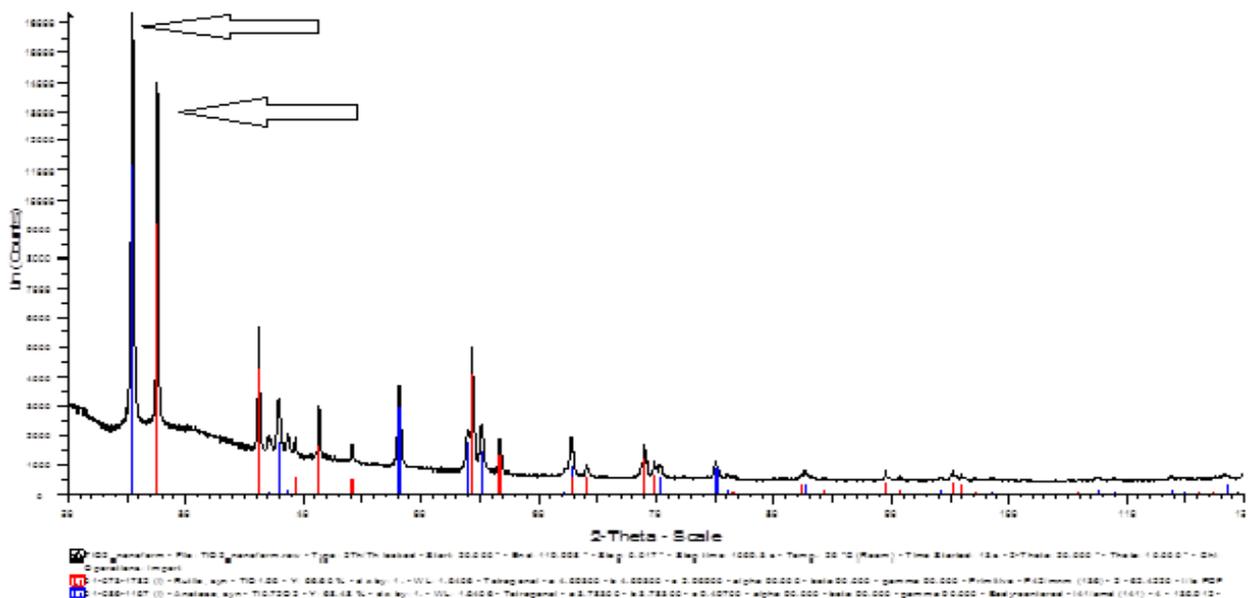


Figure III.18 : Spectre de diffraction des rayons X du TiO_2 .

00-001-0562

Jun 19, 2011: 11:06 AM (DRX)

Status Deleted QM: Blank (B) Pressure/Temperature: Ambient Chemical Formula: TiO2 Weight %: O40.06 Ti59.94 Atomic %: O66.67 Ti33.33
Compound Name: Titanium Oxide Mineral Name: Anatase

Radiation: MoK α : 0.709 Intensity: Densitometer Reference: Hanawalt et al. Anal. Chem. 10, 475 (1938).

SYS: Tetragonal SPGR: I41/amd (141) AuthCellVol: 130.36 Z: 4.00 Author's Cell [AuthCell-a: 3.73 AuthCell-c: 9.37 AuthCellVol: 130.36]
Dcalc: 4.071 Dmeas: 3.9 SS/FOM: F(12) = 1.7(0.218, 33) Reference: Dana's System of Mineralogy, 7th Ed.

Space Group: I41/amd (141) Z: 4.00 Molecular Weight: 79.90
Crystal Data [XlCell-a: 3.730 XlCell-b: 3.730 XlCell-c: 9.370 XlCell: 90.00 XlCell: 90.00 XlCell: 90.00 XlCellVol: 130.36]
Crystal Data Axial Ratio [c/a: 2.5121]
Reduced Cell [RedCell-a: 3.730 RedCell-b: 3.730 RedCell-c: 5.376 RedCell: 110.30 RedCell: 110.30 RedCell: 90.00 RedCellVol: 65...]

: -2.4880 : -2.561 Sign: -

Crystal (Symmetry Allowed): Centrosymmetric

Pearson: t112.00 Prototype Structure: TiO2 Subfile(s): Deleted Pattern, Inorganic, Metals & Alloys, Mineral Related (Mineral), Pharmaceutical (Excipient)
Last Modification Date: 01/29/2007 Cross-Ref PDF #'s: 00-004-0477 (Deleted), 00-021-1272 (Primary), 04-002-2750

Database Comments: General Comments: T.P. to α -anatase at 642 C. To rutile at 915. Color: Brown. Deleted Or Rejected By: Deleted by NBS card 21-1272, see 4-477.

00-001-0562 (Fixed 01t Intensity) - Cu K1 1.54056Å

2	d(Å)	l	h	k	l	2	d(Å)	l	h	k	l	2	d(Å)	l	h	k	l	2	d(Å)	l	h	k	l						
26.2806	3.520000	100	1	0	1	53.8863	1.700000	28	1	0	5	68.9967	1.360000	8	1	1	6	83.2166	1.160000	6	3	0	3	115.0616	0.913000	2	4	0	2
37.9327	2.370000	24	1	0	3	55.2942	1.660000	24				70.1763	1.340000	8				94.3781	1.050000	3	3	1	4	118.9958	0.894000	2	4	1	1
48.3749	1.880000	40	2	0	0	62.7262	1.480000	24	2	1	3	75.3719	1.260000	11	1	0	7	108.3625	0.950000	2	3	1	6						

Figure III.19 : Fiche ASTM de TiO₂.

Le spectre de rayons X figure (III 18), présente un mélange d'anatase et de rutile de TiO_2 .

III.6.3 La solution organique :

La solution organique utilisé est un jus de framboise, cette solution est utilisée pour simuler de la photosynthèse. La composition de se jus est la suivante :

- Sucre 63%
 - Eau 12%
 - Sirop de glucose
 - Fructose de blé et/ou maïs
 - Jus de fruits à base de concentrés
 - Framboise 07%
 - Arome 04,5%
- } 10%

L'analyse spectrale de jus de framboise par infra-rouge (IR) nous a donné le spectre suivant :

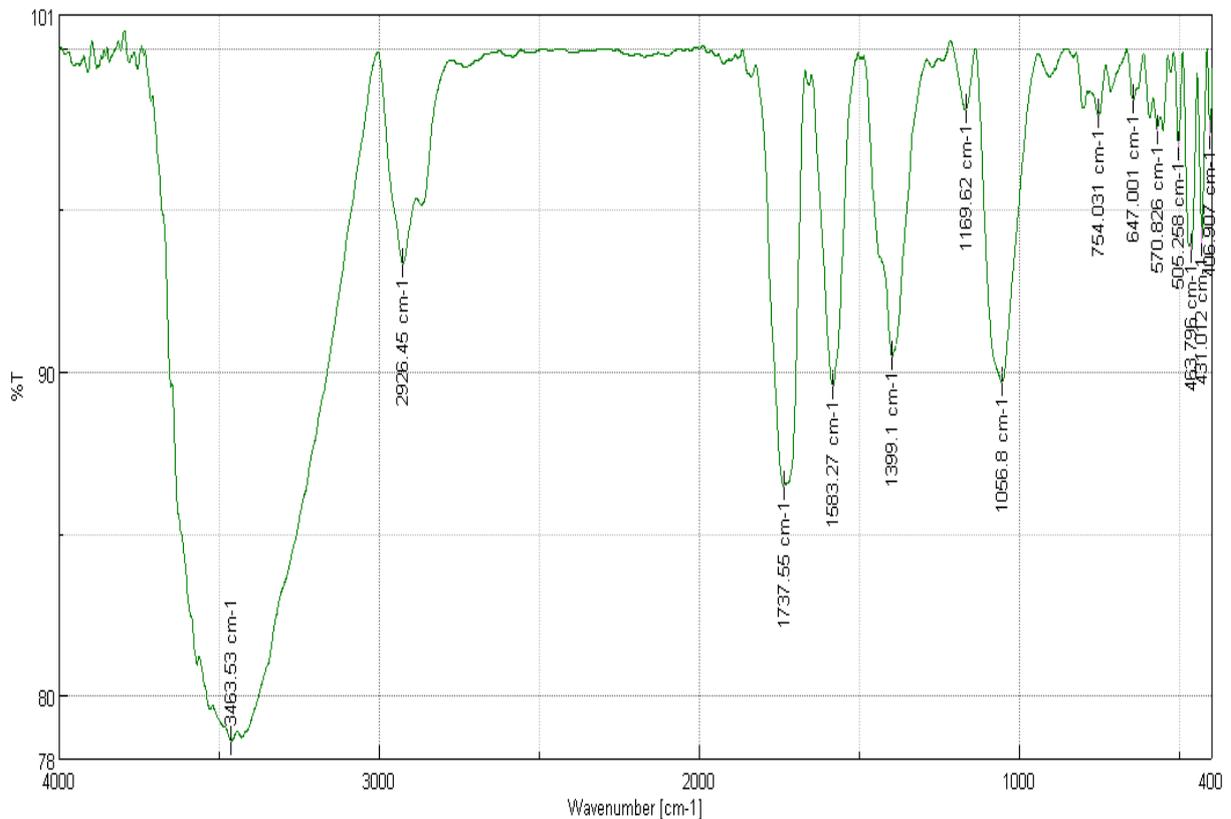


Figure III.20 : Spectre Infra-rouge de la solution organique.

III.6.3.1 caractérisation de la solution organique :

A l'aide d'un abaque à infra-rouge ; on interprète le spectre suivant comme suit :

La fonction organique qui correspond à la longueur d'onde 3463.53 cm^{-1} et la fonction des composés oxygénés du soufre qui se présente avec une forte concentration et cela est dû au pic qui le représente. La longueur d'onde 2926.45 cm^{-1} montre la présence d'une faible présence des liaisons OH et NH. La longueur 1737.55 cm^{-1} montre la présence du chlorocarbonate avec une concentration considérable. La longueur d'onde 1583.27 cm^{-1} montre la présence de la fonction azote-oxygène. La longueur d'onde 1399.1 cm^{-1} montre la présence d'une liaison carbone soufre, ces dernières fonctions se trouvent avec des valeurs plus importantes que les fonctions d'OH et NH. La longueur d'onde 1169.62 cm^{-1} représente la même fonction des composés oxygénés du soufre mais sous une autre forme (anionique sulfonâtes) avec une faible concentration, 1056.8 cm^{-1} cette valeur, nous indique la présence d'un cycle de benzène lié à un atome d'azote avec des valeurs considérables. La longueur d'onde 754.031 cm^{-1} presque avec une concentration négligeable montre la présence de la même fonction des composé oxygénés du soufre mais sous une autre forme. La longueur d'onde 647.001 cm^{-1} montre une faible concentration de même fonction que composé oxygénés du soufre (sulfonamide), la longueur d'onde 570.826 cm^{-1} montre une faible concentration d'une fonction qui lie l'azote et l'oxygène. La longueur d'onde 505.258 cm^{-1} présente la même fonction d'azote oxygène (nitrites covalente) mais toujours avec des faibles concentrations, 463.796 cm^{-1} montres une présence de la même fonction azote oxygène mais avec une plus grande concentration que la précédente, 431.796 cm^{-1} la présence de la même fonction des composés oxygénés du soufre (sulfate anionique) avec une concentration moyenne.

D'après tous ces résultats et avec une comparaison avec le travail de MICHEL GRATZEL réalisé à l'école fédérale de Lausanne en suisse [2] la forme de la molécule organique va être sous la forme suivante :

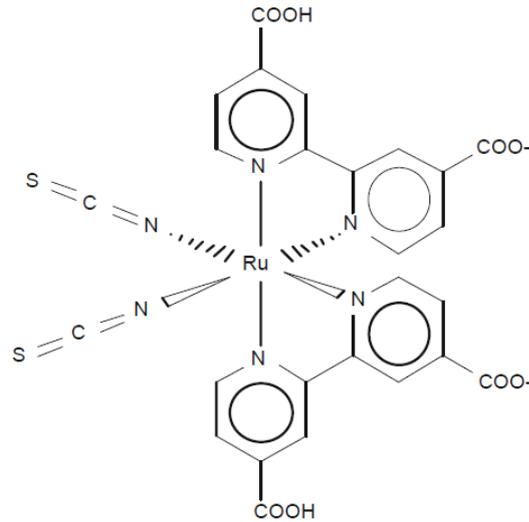


Figure III.21 : La forme chimique de la molécule organique. [49]

III.7 Caractérisation de la cellule solaire :

Le montage utilisé pour caractériser les cellules solaires est le suivant :

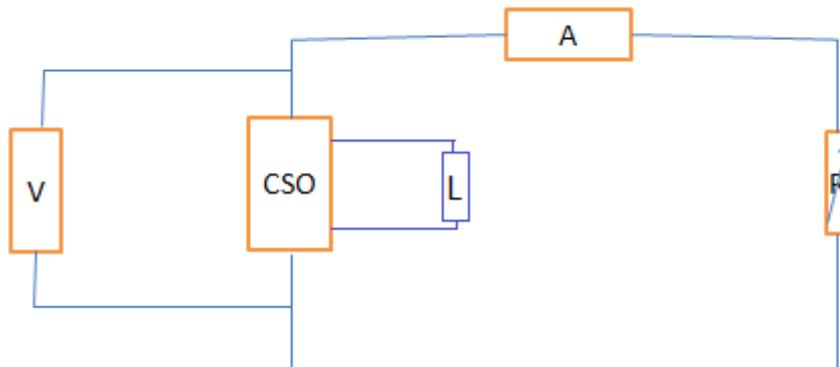


Figure III.22 : montage de caractérisation de la cellule solaire (caractérisation I-V et J-V).

V : Voltmètre

A : Ampèremètre

CSO : Cellule solaire

R : Charge extérieure

L : Lampe

III.7.1 caractérisation des cellules :

Nous avons réalisé un montage pour caractériser nos cellules solaires c'est celui de la figure III.23



Figure III.23 : montage de caractérisation de la cellule solaire.

A l'aide de ce montage qui contient un voltmètre et un ampère mètre et une lampe d'une puissance de 100 Watt, et dans une chambre fermée pour avoir l'obscurité. Il y a plusieurs façons pour faire des mesures I-V sur ce type de cellule solaire :

- Charge et décharge d'un condensateur.
- Charge extérieure variable
- Banc de mesure I-V automatisé.

Le tableau suivant montre les différents critères de nos deux cellules sélectionné :

Cellule	Cellule I	Cellule II
Date de réalisation	15/05/2011	29/05/2011
Dépôt de SnO ₂	06/02/2011	16/02/2011
Dépôt de TiO ₂	07/02/2011	17/02/2011
Dépôt de Carbone	15/05/2011	29/05/2011
Taille de la cellule	1.5cm×3cm	1.5cm×4cm
Résistivité cathode	34	44
Résistivité contre cathode	52	65
Colorant	Jus de framboise	Jus de framboise
Temps de trompe	60 min	60 min
Rinçage après trompe	Eau distillé	Eau distillé
Electrolyte	I ₂ /I ⁻³	I ₂ /I ⁻³
Forme de l'électrolyte	liquide	Liquide
Action	conservé	conservé

Tableau III.4 : tableau récapitulatifs des cellules.

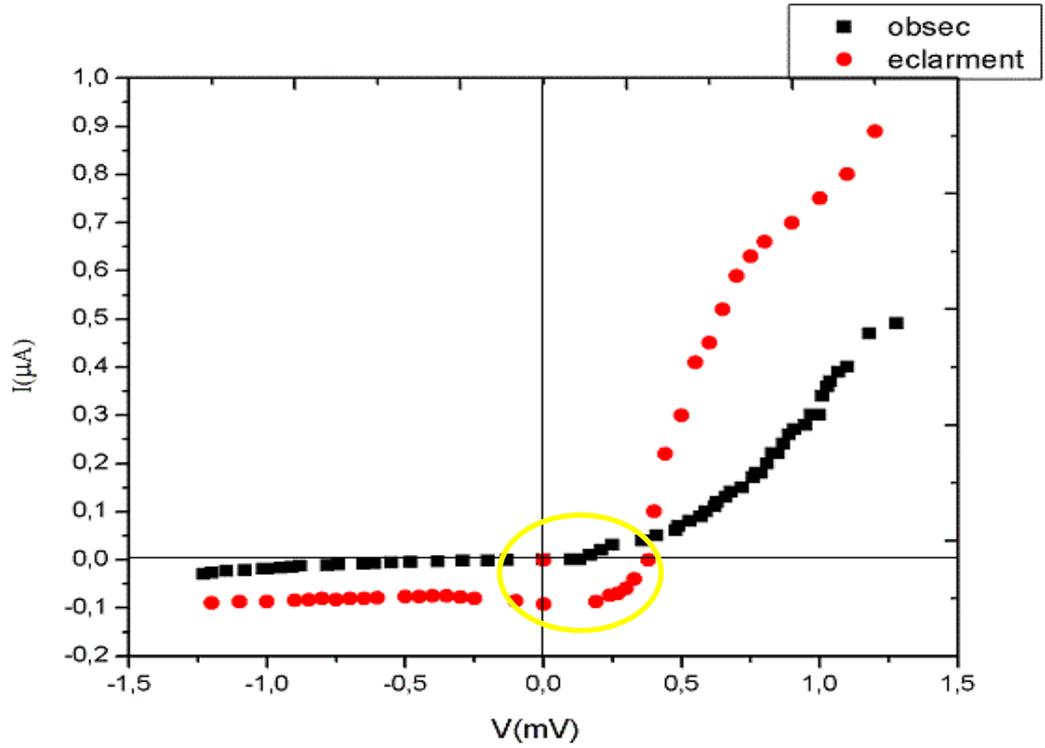


Figure III.24 : caractérisation de la cellule solaire [I] sous illumination et obscurité.

On agrandit la zone cadré on avoir la figure suivante :

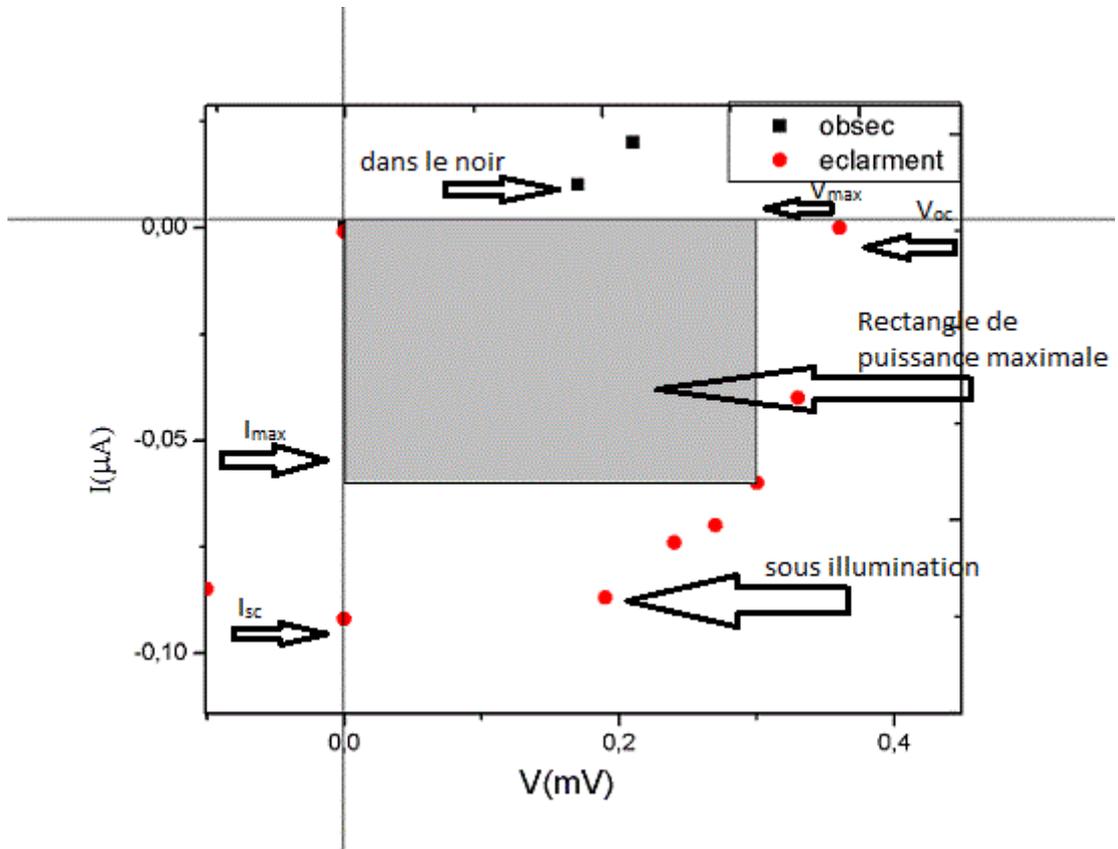


Figure III.25 : Zoom sur le rectangle de puissance maximale pour cellule solaire I.

D'après ce graphe et à l'aide du logiciel Originpro on peut déduire les valeurs suivantes :

I_{sc}	V_{oc}	V_{max}	I_{max}	FF	S
0.092 μ A	0.38mV	0.3mV	0.065 μ A	0.588	18.75cm ²

Tableau III.5 : résultats de caractérisation électrique de la cellule solaire I.

$$FF = \frac{V_{max} \times I_{max}}{V_{oc} \times I_{sc}} \quad FF = 0.588$$

$$S = 1.4\text{cm}^2$$

$$\eta = \frac{V_{oc} \times I_{sc} \times FF}{P_{in}}$$

La puissance incidente en W et donner par :

$$P_{in} = S \cdot P / 4 \pi R^2$$

Avec S : la surface en m²

P : le rayonnement

R : distance entre source lumineuse et la cellule

$$P_{in} = 0.00014 \times 100 / 4 \pi (0.5)^2$$

$$P_{in} = 0.0044$$

$$\eta = \frac{0.588 \times 0,38.10^2 \times 0.092}{0,0044.10^3}$$

$$\eta = 0.467 \%$$

Le rendement de cette cellule solaire [I] à base de colorant organique et de 0.109% c'est un rendement faible par rapport aux autres cellules solaires a bas de silicium et les autres

matériaux mais au point de vue écologique et coût de production c'est un rendement acceptable par rapport à ce qui a été trouvé au sien de laboratoire de MICHEL GRATZEL à l'école fédérale de Lausanne en suisse [49].

La deuxième cellule élaborée nous a donné les résultats suivants :

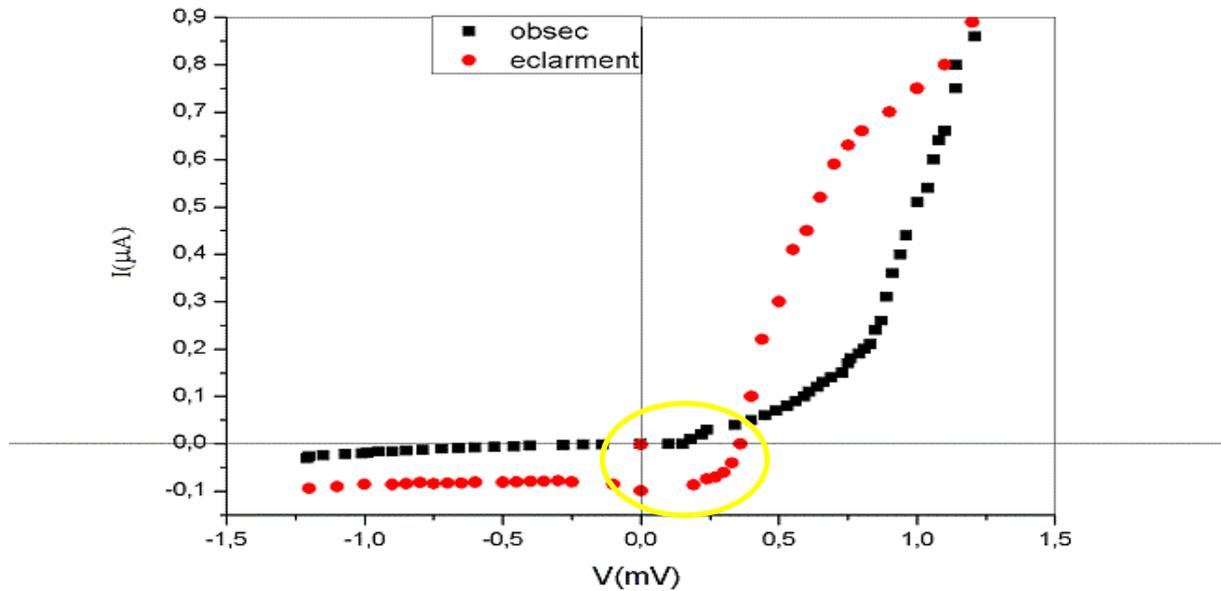


Figure III.26: caractérisation de la cellule solaire [II] sous illumination et obscurité.

On agrandissant la zone cadré en jaune et à l'aide du logiciel Originpro8 on peut déduire les valeurs suivantes :

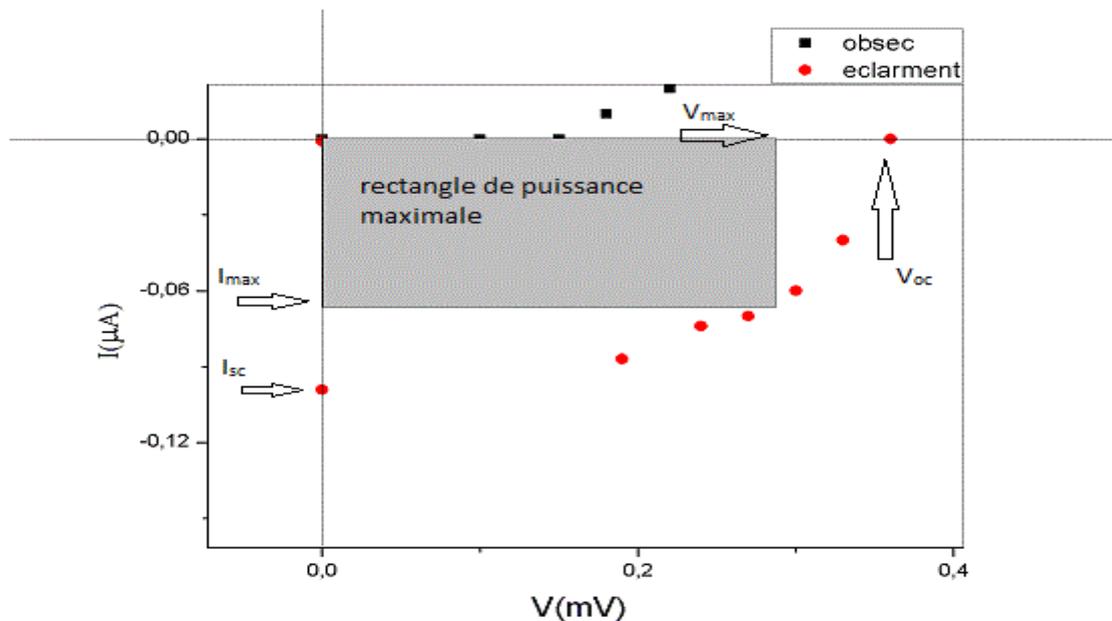


Figure III.27 : Zoom sur le rectangle de puissance maximale pour cellule solaire II.

I_{sc}	V_{oc}	V_{max}	I_{max}	FF	S
0.099 μ A	0.36mV	0.28mV	0.066 μ A	0.518	18.75cm ²

Tableau III.6 : résultats de caractérisation électrique de la cellule solaire II.

$$\eta = \frac{V_{oc} \times I_{sc} \times FF}{P_{in}}$$

$$\eta = \frac{0.518 \times 0,36.10^2 \times 0.099}{0,0044.10^3}$$

$$\eta = 0.419 \%$$

Le rendement de la cellule solaire [II], et de 0.098%, cette baisse dans le rendement et du a la couche de TiO₂ déposé. Par ce qu'il y a un rapport direct avec l'épaisseur de la couche déposé de TiO₂ et le nombre des molécules organique du colorant fixées sur la surface de la couche.

III.7.2 caractérisation avec densité de courant :

Cellule solaire I :

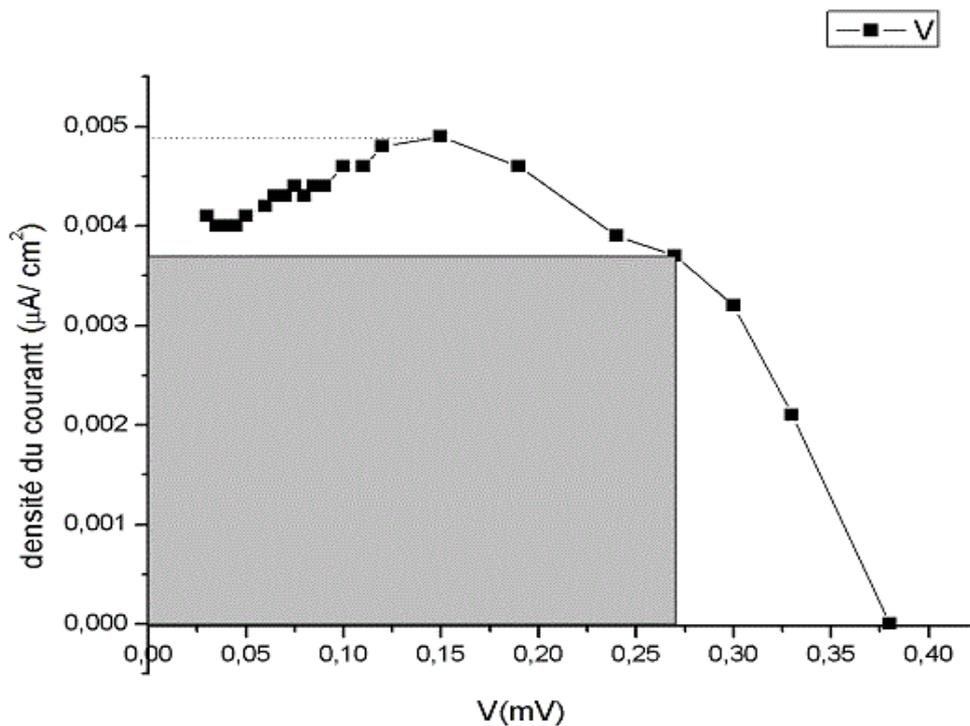


Figure III.28 : graphe de densité de courant en fonction de Vde la cellule solaire I

A l'aide du logiciel Originpro8 on è pu déduire les valeurs suivantes :

I_{sc}	V_{oc}	V_{max}	I_{max}	FF
0.091 μ A	0.38mV	0.27mV	0.067 μ A	0.523

Tableau III.7 : résultats de caractérisation électrique de la cellule solaire I.

$$\eta = \frac{0,38.10^2 \times 0.091 \times 0.523}{0,0044.10^3}$$

$$\eta = 0.411 \%$$

Cellule solaire II :

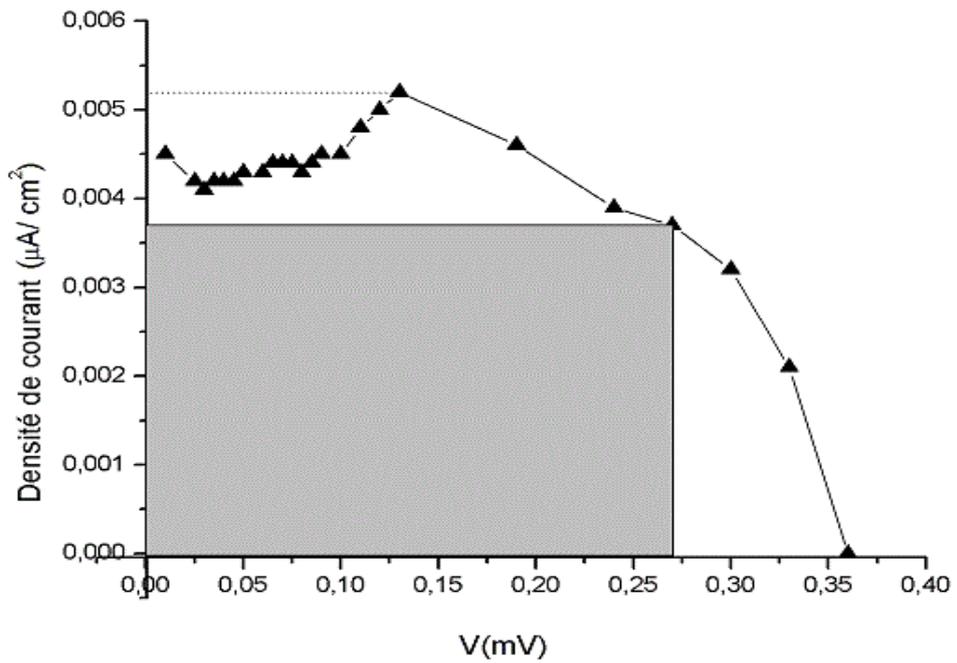


Figure III.29 : graphe de densité de courant en fonction de Vde la cellule solaire II.

I_{sc}	V_{oc}	V_{max}	I_{max}	FF
0.097 μ A	0.36mV	0.3mV	0.06 μ A	0.515

Tableau III.8 : résultats de caractérisation électrique de la cellule solaire II.

$$\eta = \frac{0,36.10^2 \times 0.097 \times 0.515}{0,0044.10^3}$$

$$\eta = 0.408 \%$$

Caractérisation	I(v)		Densité du courant	
	Cellule I	Cellule II	Cellule I	Cellule II
I _{sc}	0.092mA	0.099mA	0.091mA	0.097mA
V _{oc}	0.38μV	0.36μV	0.38μV	0.36μV
V _{max}	0.30mV	0.28mV	0.27mV	0.30mV
I _{max}	0.065μA	0.066μA	0.067μA	0.060μA
FF	0.588	0.518	0.523	0.515
η	0.467	0.419	0.411	0.408

Tableau III.9 : les résultats des caractérisations électriques des cellules solaires.

D'après ces deux types de caractérisation on constate que la première méthode de caractérisation « I (V) » est plus précise que la méthode de densité de courant et cela est dû au calcul qu'on nous inclura la surface

III.7.3 Caractérisation J(V):

Sur les figures suivantes on présente les évolutions de la densité du courant J on fonction de la tension V, ou J est l'intensité par unité de surface éclairé, ces tests sont faites sous éclairément et sous obscurité.

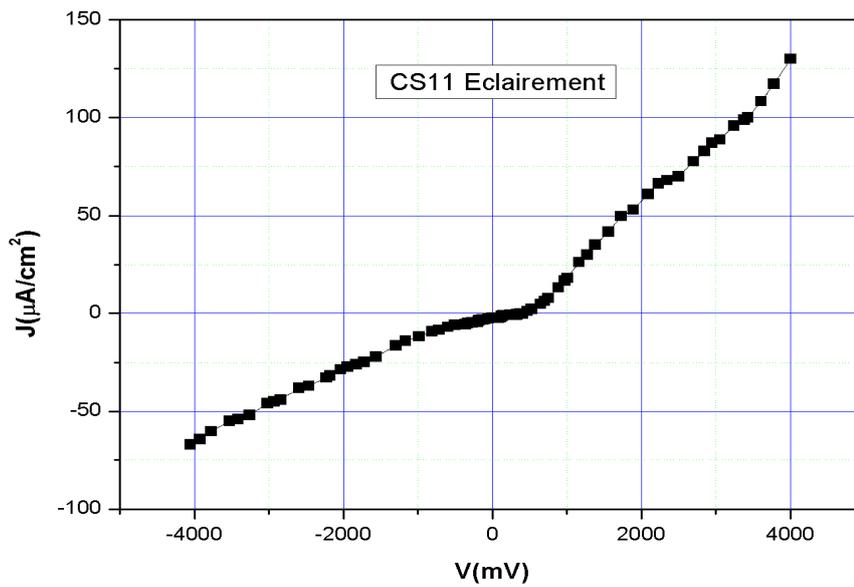


Figure III.30: graphe de l'évolution de $J=f(V)$ de la cellule solaire sous éclairément.

On peut distinguer trois parties de variation de densité de courant en fonction de la tension de polarisation :

- Polarisation en inverse $[-4 ; -0.5V]$: La cellule solaire se comporte comme une diode en inverse. Au fur et à mesure que la tension V diminue, la densité du courant J diminue et tend vers $(-\infty) \implies$ phénomène de claquage.
- La densité de courant se stabilise pour une gamme de tension étroite $[-0.5 ; 0.5V]$ c'est la zone où la cellule solaire se comporte comme un générateur de courant.
- La densité de courant augmente exponentiellement, lorsque la tension V augmente, la densité du courant J augmente. C'est le comportement typique d'une diode en direct.

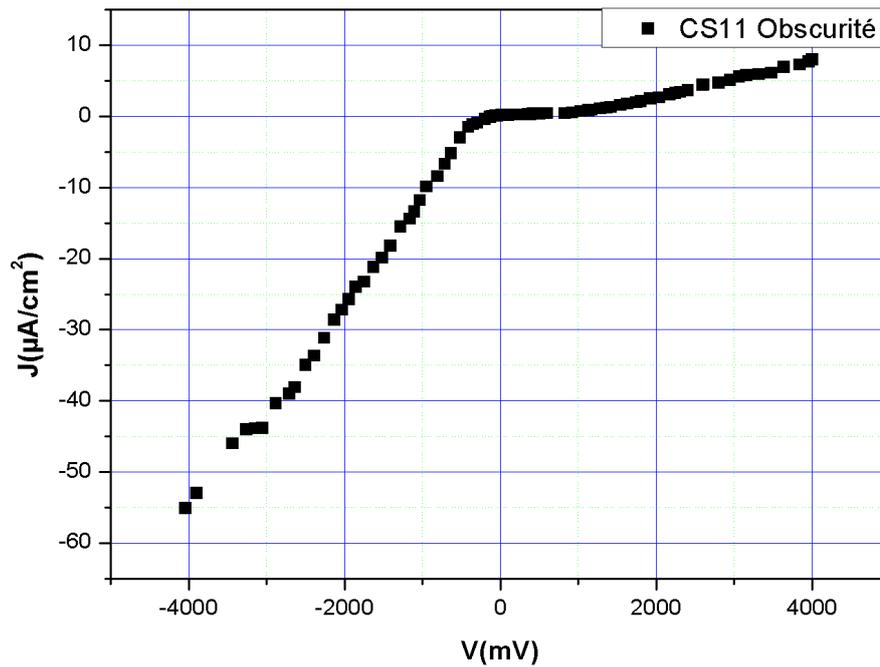


Figure III.31 : graphe de l'évolution de $J=f(V)$ de la cellule solaire sous obscurité.

On peut distinguer trois parties de variation de densité de courant en fonction de la tension de polarisation :

- Polarisation en inverse $[-4 ; -0.5\text{V}]$: La cellule solaire se comporte comme une diode en inverse. Au fur et à mesure que la tension V diminue, la densité du courant J diminue et tend vers $(-\infty) \implies$ phénomène de claquage.
- La densité de courant se stabilise pour une gamme de tension étroite $[-0.5 ; 1.5\text{V}]$ c'est la zone où la cellule solaire se comporte comme un générateur de courant.
- La densité de courant augmente faiblement, lorsque la tension V augmente, la densité du courant J augmente. C'est le comportement typique d'une diode en direct.

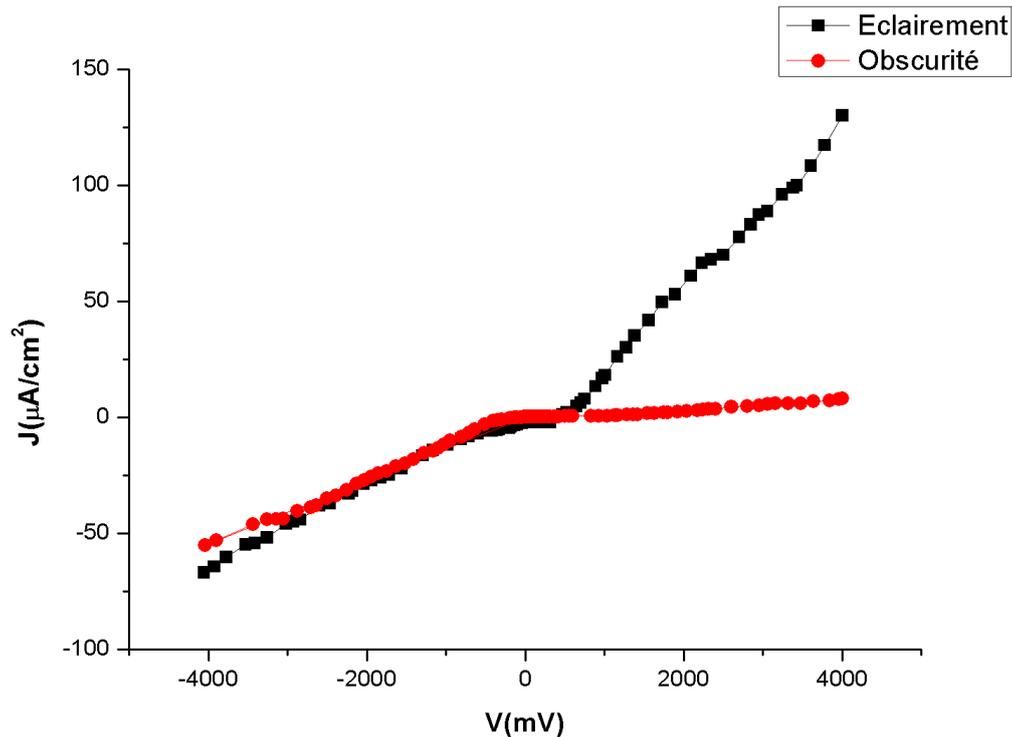


Figure III.32: graphe de l'évolution de $J=f(V)$ de la cellule solaire sous éclairement et obscurité

Pour les deux graphes, on observe une croissance de J en fonction de V dans les deux cas éclairement et obscurité mais cette croissance devient presque constante dans le cas d'obscurité cette croissance devient presque constante le contraire dans le cas de l'éclairement. Nous en déduisons que la CSO étudiée présente une présence de courant de fuite trop important dû à la recombinaison des porteurs à la proximité de dissociation des charges (interface $\text{TiO}_2/\text{colorant}$ et aux électrodes), ainsi que une résistivité trop importante du matériau, des électrodes et du contact semi-conducteur-Métal.

III.8 .Principe de fonctionnement des cellules solaires de type Grätzel :

Michael Grätzel :

D'origine allemande et citoyen suisse depuis 2000, le professeur Michael Grätzel a étudié la chimie à l'Université libre de Berlin, avant de passer sa thèse à l'Université technique de cette même ville. Il est depuis 1977 professeur de chimie physique à l'EPFL, où il dirige actuellement le Laboratoire de photonique et interfaces. Il a été professeur invité de plusieurs universités dans le monde. Auteur de deux livres et de quelque 500 publications, il est membre de nombreuses associations et revues scientifiques. Mais il est surtout connu du

grand public pour avoir développé une cellule solaire beaucoup moins chère à produire que les cellules photovoltaïques classiques.

La première cellule nanocristallines à pigment photosensible, démontrée à l'EPFL par Michael Grätzel, utilisait une paroi supérieure en oxyde d'étain dopé au fluor $\text{SnO}_2\text{-F}$ qui est un matériau à la fois transparent et conducteur d'électricité. Sur la face intérieure de cette paroi, se trouvait de l'oxyde de titane TiO_2 pulvérulent semi-conducteur, dont la surface était imprégnée de polypyridine au ruthénium comme pigment photosensible et d'un électrolyte iodure/tri iodure baignant l'ensemble en assurant la conduction avec la paroi inférieure de la cellule qui fermait le circuit. L'astuce principale de la cellule provient de la texture du semi-conducteur : avec une surface plane, ce procédé pourrait au mieux récupérer environ 1 % d'énergie solaire alors que, dans la cellule réalisée, le TiO_2 a une extrême rugosité qui permet de multiplier la surface en contact avec le colorant et l'électrolyte par environ 800.

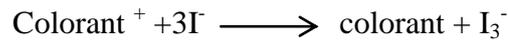
Cette technologie qui fait l'objet d'études et d'améliorations dans divers laboratoires en entreprises, notamment au niveau de la stabilité de l'électrolyte et de la durée de vie, présenterait plusieurs avantages :

- contrairement aux panneaux à silicium, dont l'efficacité diminue lorsque la température augmente fortement, l'efficacité des cellules est indépendante de la température ;
- en choisissant les différents composants, il est possible de créer des cellules transparentes, qui ouvrent la voie à de nombreuses applications ;
- comme l'énergie solaire peut être captée par les deux faces, il devient possible d'utiliser ces cellules dans un environnement de faible luminosité ou de luminosité diffuse ;
- en raison de leur transparence et de leur efficacité en faible luminosité, ces cellules pourront être insérées dans des menuiseries (fenêtres, portes, lumière zénithale, ...), ou sur des éléments (toitures, bardages, parois, ...). Par ailleurs, en choisissant la couleur du colorant, il est possible de modifier les coloris des cellules ;
- plusieurs couches transparentes peuvent être superposées, ce qui augmentera l'efficacité des cellules (un panneau ainsi constitué atteindrait une efficacité de 20 à 30 %) ;
- d'un faible encombrement, un panneau de cellule peut être miniaturisé. Ainsi, certaines cellules expérimentales sont composées de trois couches de 0,4 mm d'épaisseur.

Le principe de fonctionnement de la cellule et comme suite :

L'énergie contenue dans le rayonnement solaire est capable d'exciter les électrons contenus dans le colorant pour le rendre mobiles. Ces électrons excités sont transférés au TiO_2 , qui les transmet à son tour à l'électrode, ce qui produit de l'électricité. Mais le colorant se trouve alors légèrement positif : il a besoin d'un électron pour redevenir neutre. Cet électron est disponible à la contre-électrode (celle recouverte de graphite).

Le colorant n'étant pas en contact physique avec celle-ci, l'électrolyte agit comme un ferry en transportant des électrons de la contre-électrode. Il réalise cela en effectuant un cycle entre Iodure (I^-) et Tri iodure (I_3^-) :



Le tri iodure redevient iodure en capture un électron de la contre cathode.

Le rendement d'une cellule photovoltaïque est également directement proportionnel à la V_{OC} délivrée par le dispositif. Or c'est la différence entre les niveaux d'énergie et plus particulièrement entre la HOMO (Highest occupied molecular orbital) du matériau donneur et la LUMO (Lowest unoccupied molecular orbital) du matériau accepteur.

Comme les semi-conducteurs, ils possèdent des niveaux d'énergies susceptibles d'absorber les photons en créant des paires électron-trou utilisables grâce à des transitions entre les niveaux HOMO et des niveaux LUMO.

La bande de valence correspond à la plus haute bande d'énergie occupée HOMO, tandis que la bande de conduction constitue la plus basse vacante LUMO.

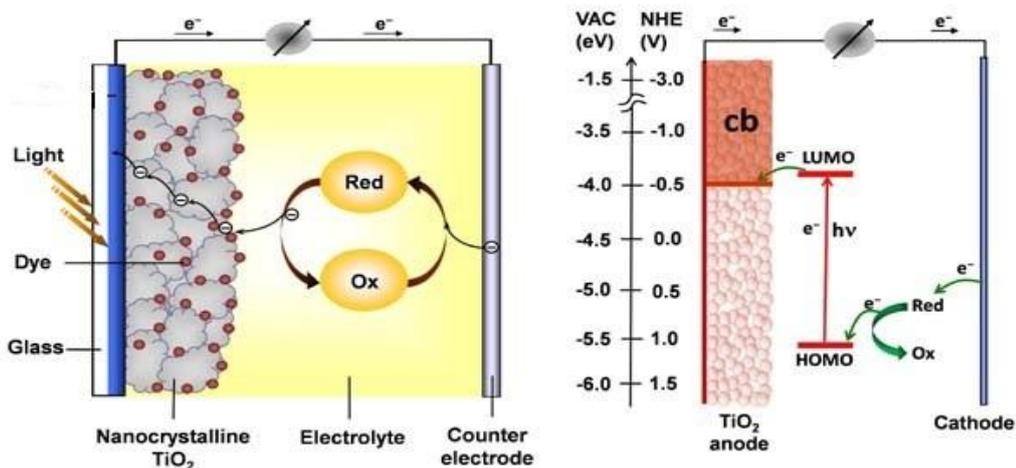


Figure III.33 : schéma explicatif de fonctionnement de la cellule de Grätzel ou cellule solaire à colorant (a).

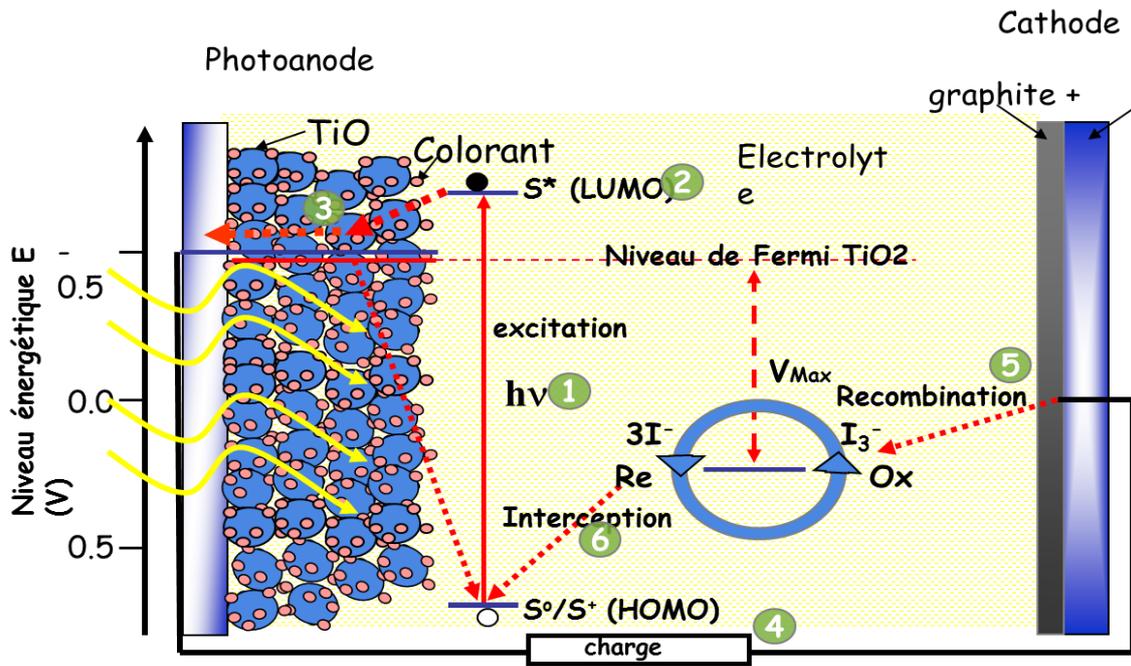
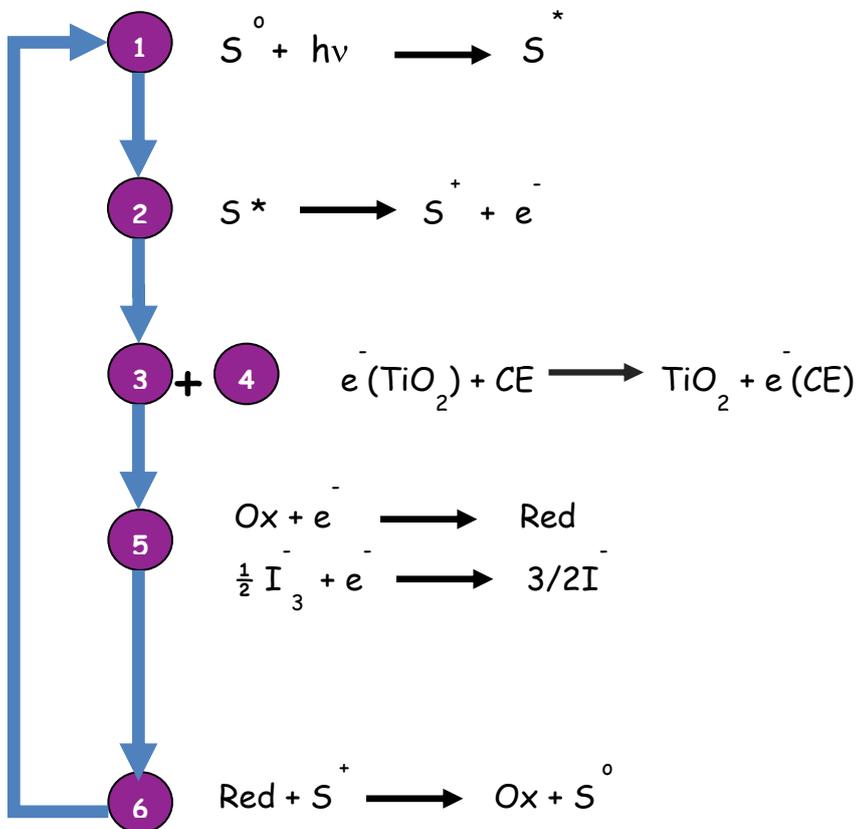


Figure III.33 : schéma explicatif de fonctionnement de la cellule de Grätzel ou cellule solaire à colorant (b)

Les réactions en chaîne qui représente le mécanisme de fonctionnement de la cellule solaire et comme suite :



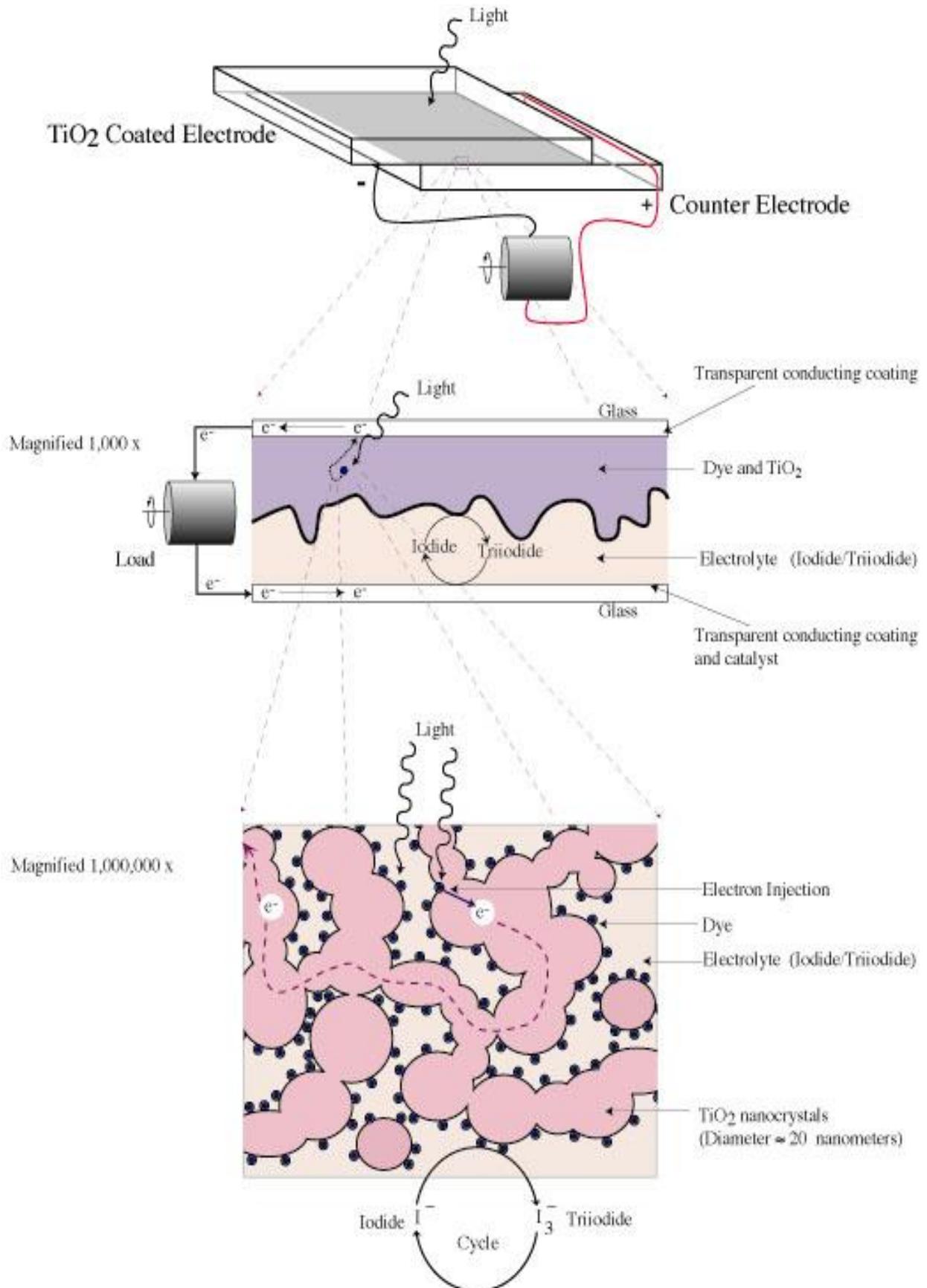


Figure III.34 : schéma explicatif de fonctionnement du colorant

III.9. Variation des conditions :

III.9.1 la température :

En faisant varier la température de recuit au four à :

- 500°C on n'a pas pu avoir des couches de TiO₂ qui se décolle du substrat. Les couches de TiO₂ deviennent plus fragile cela est dû à la forte température qui fait détruire ou fragilise les liaisons entre les molécules.

-350°C les couches de TiO₂ ne se cristallisent pas totalement et cela influe sur le déplacement des électrons piégés durant leurs trajets.

- la température idéale de recuit est alors de 400 à 450°C comme c'est montré dans la littérature [3].

III.9.2 le temps de recuit :

Le temps de recuit et aussi très nécessaire pour avoir de bonnes couches de TiO₂ absorbantes, et cela nous mène à un rendement élevé .

-20 min une durée de recuit insuffisante ; parce que les couches de TiO₂ ne sont pas encore cristallisés, ce qui influe négativement au rendement de la cellule.

-40 min une durée un peu long pour le recuit, cette longue durée influe sur la stabilité de la couche de TiO₂.

-la durée idéal qui nous mène à de bons résultats est 30 min, avec un ou 2 min de plus ou de moins. Plusieurs travaux, ont convergé vers cette durée on, peut expliquer ce choix pour des raisons de temps de diffusion de la chaleur dans le TiO₂ [2, 3, 4].

III.10. Etude comparative de nos résultats :

Notre travail modeste a été confronté avec plusieurs travaux récents. Au départ on peut dire qu'ils nous restent grand chemin à parcourir pour arriver à un photo courant de quel que mA mais comme il dit le proverbe : « un pas après un pas on peut faire 1Km ».

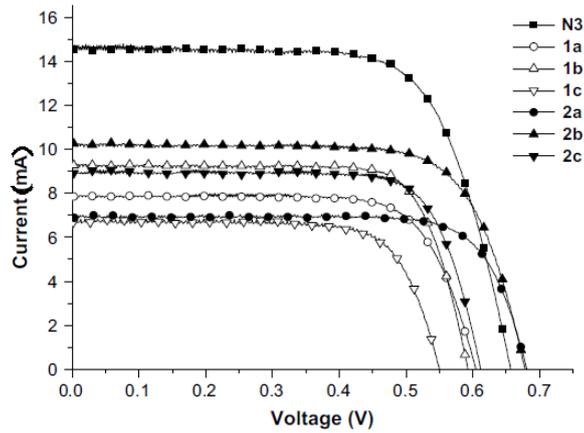


Fig. 4. Photocurrent–voltage curves of dyes sensitized TiO₂ electrodes.

Figure III.35 : graphe de caractérisation de cellule solaire « F. Zhang et al. / Dyes and Pigments 81 (2009) 224–230 » [5].

Le rendement pour ces cellules solaire et comme suite :

1a : 3.40 ± 0.16 ; 1b : 4.02 ± 0.19 ; 1c : 2.64 ± 0.11 ;
 2a : 3.77 ± 0.12 ; 2b : 4.88 ± 0.18 ; 2c : 4.01 ± 0.17 ;
 N3 : 6.63 ± 0.07

Le graphe suivant montre la caractérisation des deux cellules solaires montées au sien de laboratoire de microscopie électronique et des Sciences des Matériaux :

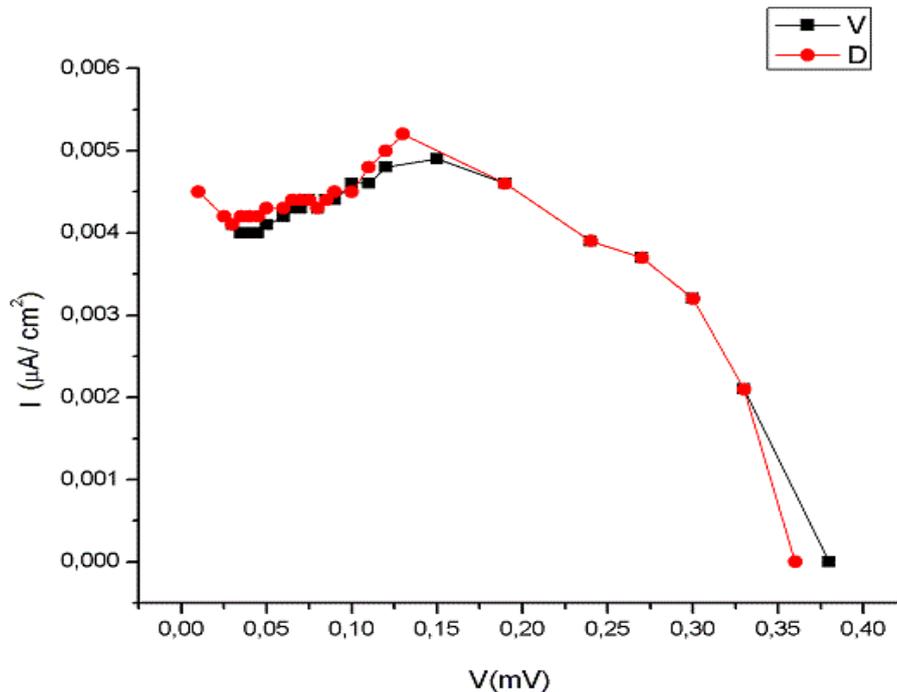


Figure III.36 : graphe de caractérisation des cellules solaires I, II monté au laboratoire LMESM.

III.11. Conclusion :

Le travail qu'on a réalisé au laboratoire LMESM est purement expérimental. Nous avons réalisé des cellules solaire à base de colorant organique et on les a caractérisé par les mesures I-V, mais vu le manque de poudre TiO_2 de taille nanométrique, nous n'avons pas pu obtenir des valeurs du rendement considérables. Il nous a fallu du temps pour réaliser la manipe du spray et aussi pour obtenir la poudre de TiO_2 . La source lumineuse artificielle pour remplacer le soleil est un handicap majeur pour vérifier les caractéristiques de nos cellules.

On s'est intéressé à l'élaboration des couches minces de deux semi-conducteur de type oxyde métallique : l'oxyde d'étain dopé fluor $\text{SnO}_2 : \text{F}$ sur verre et l'oxyde de titane TiO_2 sur électrode transparente et conductrice $\text{SnO}_2 : \text{F}/\text{verre}$ et à l'étude de leurs propriétés physiques : électriques, structurales, morphologiques et optique qui ont été préparées par deux techniques : la pyrolyse de spray et Docteur Blade. Dans un premier lieu, nous avons élaboré des films $\text{SnO}_2 : \text{F}$ par pyrolyse de spray en optimisant la température du substrat et la concentration de la solution précurseur afin d'obtenir des couches conductrices et transparentes en même temps. La deuxième étape est relative à l'élaboration d'une couche épaisse de TiO_2 sur la couche d'oxyde d'étain par la méthode Docteur Blade (étalement d'une pâte colloïdale de TiO_2 par une tige). Les paramètres étudiés sont la température du substrat et le temps de recuit vu leurs influences primordiales sur les réactions en solution et par suite sur la cinétique de croissance des films. Après, nous avons immergé cette électrode dans une solution de colorant organique pour fixer cette molécule organique sur la surface de TiO_2 . La préparation de la seconde électrode se fait en déposant une couche de carbone conductrice (graphite) sur le $\text{SnO}_2 : \text{F}/\text{Carbone}$. Une fois les deux électrodes sont prêtes, nous avons fait l'assemblage de la cellule et on l'a caractérisé. Les mesures obtenues par la caractérisation I-V pour déterminer les paramètres de la cellule Gratzel obtenue.

Les résultats que nous avons obtenus sont encourageants et méritent d'être suivis par d'autres chercheurs malgré le faible rendement qu'on a obtenu.

- [01] : Mathieu Urien, *cellules photovoltaïques organiques à base copolymères à blocs de type rigide-flexible*, Université Bordeaux I, 2008.
- [02] : LECHAT Isabelle, *Etude expérimentale et développement d'un prototype de caractérisation de cellule solaire à colorant*, Université de la Réunion 2007.
- [03] : Agence Internationale de l'Energie, *World Energy Outlook 2007*.
- [04] : <http://www.iea.org>.
- [05] : A.E. Becquerel, *Compt. Rend. Acad. Sci.* 1839, 9, 145.
- [06] : A.E. Becquerel, *Compt. Rend. Acad. Sci.* 1839, 9, 561.
- [07] : D.M. Chapin, C.S. Fuller et G.L. Pearson, *Journal of Applied Physics* 1954, 25, 676.
- [08] : A. K. Ghosh, T. Feng, *J. Appl. Phys.*, 49, 5982 (1978).
- [09] : K. Yamashita, Y. Harima, H. Iwashima, *J. Phys. Chem.*, 91, 3055 (1987).
- [10] : A. Goetzberger, C. Hebling et H.-W. Schock, *Materials Science and Engineering: R: Reports* 2003, 40, 1.
- [11] : J.-C. Muller, *Techniques de l'Ingénieur*, dossier BE8579.
- [12] : J. Zhao, A. Wang, M.A. Green et F. Ferrazza, *Applied Physics Letters* 1998, 73, 1991.
- [13] : M.A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa et W. Warta, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 2008, 16, 61.
- [14] : M. Taguchi, K. Kawamoto, S. Tsuge, T. Baba, H. Sakata, M. Morizane, K. Uchihashi, N. Nakamura, S. Kiyama et O. Oota, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 2000, 8, 503.
- [15] : R.R. King, D.C. Law, K.M. Edmondson, C.M. Fetzer, G.S. Kinsey, H. Yoon, R.A. Sherif et N.H. Karam, *Applied Physics Letters* 2007, 90, 183516.
- [16] : V.Y. Meritt, *IBM Journal of Research and Development* 1978, 22, 353.
- [17] : C.W. Tang, *Applied Physics Letters* 1986, 48, 183.
- [18] : S.E. Shaheen, C.J. Brabec, N.S. Sariciftci, F. Padinger, T. Fromherz et J.C. Hummelen, *Applied Physics Letters* 2001, 78, 841.
- [19] : P. Peumans et S.R. Forrest, *Applied Physics Letters* 2001, 79, 126.

- [20] : J. Xue, S. Uchida, B.P. Rand et S.R. Forrest, *Applied Physics Letters* 2004, 84, 3013.
- [21] : http://fr.wikipedia.org/wiki/Michael_Gr%C3%A4tzel.
- [22] : La fiche J.C.P.D.S. de la structure tetragonale de SnO₂.
- [23] : A.V. Moholkar, S.M. Pawar, K.Y. Rajpure, and C.H. Bhosale, *Effect of concentration of SnCl₄ on sprayed fluorine doped tin oxide thin films*, *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, 455(1-2), p. 440-446.
- [24] : H. O. Pierson, *Handbook of Chemical Vapour Deposition* (Norwich, NY Noyes Publications, 1999).
- [25] : U. Diebold, "The Surface Science of Titanium Dioxide", *Surface science reports*. 48 (2003) 53-229.
- [26] : L. Smart, E. Moore, "Introduction à la Chimie du Solide", Ed. Masson, Paris, (1997).
- [27] : J. B. Goodenough., *Physical Review*. 117 (1960) 1442.
- [28] : S. Anderson, D. A. Wadsley., *Nature, London*. 211(1966) 581.
- [29] : L. Castañeda, J. C. Alonso, A. Ortiz, E. Andrade, J. M. Saniger, J. G. Bañuelos., *Materials Chemistry and Physics*. 77 (2002) 938-944.
- [30] : T. D. Corner, K. Heerington., *Journal of American Chemical Society*. 77 (1995) 4708.
- [31] : K. N. P. Kumar., *Scr. Metall. Mater*. 32 (1995) 873.
- [32] : X. Z. Ding, X. H. Lur., *J. Alloys Compd*. 248 (1997) 143.
- [33] : H. Zhang, J. F. Banfield., *J. Mater. Chem*. 8 (1998) 2073.
- [34] : Luc Brohan, "Cours", *Journée Scientifique de Jijel*, (Décembre 2004).
- [35] : Donaldson, D. M. ; Robertson, J. M. ; White, J. G. "The crystal and molecular structure of perylene. " *Proc. R. Soc. Lond. A Math. Phys. Sci*. 1953, 220, 311–321. [First Page \(JSTOR\)](#).
- [36] : Y. Natsume, H. Sakata, T. Hirayama and H.J. Yanagita, *Phys. Status Solidi a*, 148, 485 (1995).

[37] : C.J. Brinker, G.C. Frye, K.J. Ward, and C.S. Ashley, *J. Non-Cryst. Solids*, 121, 1-3, 294(1994).

[38] : *Coating Materials* , Martin Friz and Friedrich Waibel Merck KGaA, D-64579 Gernsheim, Germany Umicore Materials AG, FL-9496 Balzers, Liechtenstein.

[39] : H. O. Pierson, *Handbook of Chemical Vapour Deposition* (Norwich, NY Noyes Publications, 1999).

[40] : K. Badeker *Ann. Phys. (Leipzig)*, 22,(1907) 749.

[41] : M. Elfving, *Nanoscale characterisation of barriers to electron conduction in ZnO varistor materials*,thesis of doctorat, *Acta Universtatis Upsaliensis*, Uppsala 2002.

[42] : M. Krunk and E. Mellikov, *Thin Solid Films*, 270, 1-2, 33 (1995)[42] A. Bougrine, A. El Hichou, M. Addou, J. Ebothe, A. Kachouane and M. Troyon, *Mat. Chem. and Phys.*, 80, 2003.

[43] : J.E. Hill, and R.R. Chamberlin, *US Patent* 3, 148, 084 (1964)

[44] : thèse l'école nationale supérieure d'arts et métiers spécialité "énergétique, génie des procédés" intitulé : élaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray CVD assiste par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques décembre 2009.

[45] : thèse docteur de l'université joseph Fourier – Grenoble 1, école doctorale chimie et science du vivant, spécialité : chimie – sciences des polymères intitulé : Synthèse, caractérisation et nanostructuration de dérivés du polythiophène pour des applications en cellules photovoltaïques organiques.

[46] : http://fr.wikipedia.org/wiki/Spectroscopie_infrarouge.

[47] : *Elaboration et caractérisation des couches minces conductrices et transparentes pour les cellules solaire de type TCO/ZnS/CIS* Larbah . Y et Adnane . M

[48] : M. Benhaliliba • C. E. Benouis • M. S. Aida •F. Yakuphanoglu *Indium and aluminium-doped ZnO thin films deposited onto FTO substrates: nanostructure, optical, photoluminescence and electrical properties* 2010.

[49] : *The advent of mesoscopic solar cells* Energy and Environment Summit McDonnell Academy Hong Kong, China December 8-10, 2008 Michael Graetzel, ECOLE POLYTECHNIQUE FEDERALE DE LAUSANNE.

[49] : *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 4 (2003) 145–153 Dye-sensitized solar cells Michael Grätzel Laboratory for Photonics and Interfaces, Swiss Federal Institute of Technology, CH-1015 Lausanne, Switzerland Received 3 June 2003; received in revised form 1 July 2003; accepted 1 July 2003.

[50]: J. Johnsen et S. Chasteen, Juice from juice Make your own blackberry juice solar cell, Exploratorium Teacher Institute. G. Smestad, Titanium Dioxide Raspberry Solar Cell, MRSEC Interdisciplinary Education Group.

[51] : *Dyes and Pigments* 81 (2009) 224–230 Triphenylamine-based dyes for dye-sensitized solar cells Fan Zhang *a*, Yan-hong Luo *b*, Jin-sheng Song *a*, Xiao-zhi Guo *b*, Wei-li Liu *a*, Chun-ping Maa, Yong Huang *a*, Mao-fa Ge *a*, Zhishan Bo *a*,*, Qing-Bo Meng *b*,** *a* Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China *b* Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, P.O. Box 603, Beijing 100190, China.

[52] : D.R. di Valdalbero, 'La Recherche Energétique Européenne: Pont de Coopération sur la Méditerranée', Liaison Energie-Francophonie, N°71, Energie et Développement Durable en Méditerranée, pp. 71 - 76, 2^{ème} Trimestre 2006.

[53] : S. Bentouba, A. Slimani et M.S. Boucherit, 'Les Energies Renouvelables dans le Cadre d'un Développement Durable en Algérie, Wilayas du Grand Sud par Exemple', 8^{ème} Séminaire International sur la Physique Energétique, SIPE'06, Centre Universitaire de Béchar, Algérie, 11 - 12 Novembre 2006.

[54]: A. Ainouche, 'Natural Gas and Algerian Strategy for Renewable Energy', 23rd World Gas Conference, Amsterdam, 2006.

Liste des Figures

Fig I.1 : Définition du nombre d'air masse (AM) et spectre d'émission du rayonnement solaire homologué par la Société Américaine de Tests et Matériaux (ASTM G173-03).....	4
Fig I.2 : Production mondiale d'électricité d'origine photovoltaïque (source : EPIA)	6
Fig I.3 : Répartition des matériaux sur le marché mondial du photovoltaïque.....	7
Fig I.4 : Chronologie des performances des cellules photovoltaïques en fonction de la technologie Source : NREL.....	7
Fig I.5 : Exemples d'applications cellules photovoltaïques à base de plusieurs technologies.	10
Fig I.6 : Maille élémentaire d'oxyde d'étain (structure de type Rutile).....	12
Fig I.7 : Structure de bandes de SnO ₂ pur.....	13
Fig I.8 : Structure électronique de bandes d'énergie de l'oxyde d'étain rutile SnO ₂ par la méthode ab-initio.....	14
Fig I.9 : Spectre de transmission d'un film d'oxyde d'étain dope fluor.....	14
Fig I.10 : Dioxyde de titane forme rutile	17
Fig I.11 : Dioxyde de titane forme anatase.....	18
Fig I.12 : Dioxyde de titane forme brookite	19
Fig I.13 : Spectre de la lumière avec la zone d'action du TiO ₂	23
Fig I.15 : Marché mondial de TiO ₂ : 4,5 millions de tonnes / an	25
Fig II.1 : Techniques de dépôt des couches minces	28
Fig II.2 : Creuset d'évaporation thermique	29
Fig II.3 : Principe du canon à électrons	30
Fig II.4 : Principe de la pulvérisation cathodique	31
Fig II.5 : schéma de principe de dépôt en phase vapeur chimique CVD	35
Fig II.6 : (a) : Dépôt par de deep-coating ; (b) : Dépôt par de Spin-coating.....	36
Fig II.7 : Le montage expérimental du dispositif de technique « SPRAY ».....	37
Fig II.8 : Schéma de la buse.....	38
Fig II.9 : schéma de procédé de « doctor BLADE ».....	40
Fig II.10 : Caractéristiques d'une cellule photovoltaïque dans le noir et sous illumination	41
Fig II.11 : Schéma classique d'un spectromètre IR.....	45
Fig III.1 : Le bain à ultrason utiliser	47
Fig III.2 : technique de déport par spray	49
Fig III.3 : technique spray utiliser	49
Fig III.4 : Schéma de principe d'une mesure de résistivité 4 pointes	50

Fig III.5: Mortier on verre pour préparation de la pâte de TiO ₂	51
Fig III.6 : Générateur d'air chaud.....	52
Fig III.7 : Le four utilisé pour le recuit.....	52
Fig III.8 : Rinçage du substrat dans la solution organique.....	52
Fig III.9 : Préparation de la cathode et la contre cathode.....	52
Fig III.10 : La cellule solaire	53
Fig III.11 : La variation de la résistance carrée en fonction du % du dopant.....	54
Fig III.12 : la surface de substrat avec dépôt de SnO ₂ : F.....	54
Fig III.13 : Spectre de transmittance d'une couche mince de SnO ₂ :F (9%) préparé à T=400°C par la méthode spray.....	56
Fig III.14 : la variation de l'indice de réfraction en fonction de taux dopage.....	57
Fig III.15 : Spectre de diffraction des rayons X d'une couche de SnO ₂ :F.....	58
Fig III.16 : Fiche ASTM du spectre de diffraction des rayons X d'une couche de SnO ₂ :F.....	59
Fig III.17 : (a) surface TiO ₂ avant recuit	60
Fig III.17 : (b) surface TiO ₂ après recuit.....	61
Fig III.18 : Spectre de diffraction des rayons X du TiO ₂	61
Fig III.19 : Fiche ASTM de TiO ₂	62
Fig III.20 : Spectre Infra-rouge de la solution organique.....	63
Fig III.21 : La forme chimique de la molécule organique	65
Fig III.22 : montage de caractérisation de la cellule solaire (caractérisation I-V et J-V).....	65
Fig III.23 : montage de caractérisation de la cellule solaire.....	66
Fig III.24 : caractérisation de la cellule solaire [I] sous illumination et obscuration.....	68
Fig III.25 : Zoom sur le rectangle de puissance maximale pour cellule solaire I.....	68
Fig III.26 : caractérisation de la cellule solaire [II] sous illumination et obscuration.....	70
Fig III.27 : Zoom sur le rectangle de puissance maximale pour cellule solaire II.....	70
Fig III.28 : graphe de densité de courant en fonction de Vde la cellule solaire I.....	71
Fig III.29 : graphe de densité de courant en fonction de Vde la cellule solaire II.....	72
Fig III.30 : graphe de l'évolution de J=f(V) de la cellule solaire sous éclairnement.....	74
Fig III.31 : graphe de l'évolution de J=f(V) de la cellule solaire sous obscurité.....	75
Fig III.32: graphe de l'évolution de J=f(V) de la cellule solaire sous éclairnement et obscurité.....	76
Fig III.33: schéma explicatif de fonctionnement de la cellule de Grätzel ou cellule solaire à colorant (a).....	78

Fig III.33: schéma explicatif de fonctionnement de la cellule de Grätzel ou cellule solaire à colorant (b).....	79
Fig III.34 : schéma explicatif de fonctionnement du colorant	80
Fig III.35 : graphe de caractérisation de cellule solaire « F. Zhang et al. / Dyes and Pigments 81 (2009) 224–230 ».....	82
Fig III.36 : graphe de caractérisation des cellules solaires I, II monté au laboratoire LMESM.....	83

Liste des Tableaux

Tableau I-1 : les données physico-chimique essentielles de l'oxyde d'étain.	15
Tableau I-2 : Paramètres cristallins des différentes structures de TiO ₂	22
Tableau I-3 : La coordinence	23
Tableau III-1 : variation de la résistance carrée en fonction du % du dopant.....	55
Tableau III-2 : la variation de l'indice de réfraction en fonction de % du dopant et de l'énergie de gap.....	56
Tableau III-3 : valeur de résistance des dépôts réalisés	57
Tableau III.4 : tableau récapitulatifs des cellules.....	68
Tableau III.5 : résultats de caractérisation électrique de la cellule solaire I.....	70
Tableau III.6 : résultats de caractérisation électrique de la cellule solaire II.....	72
Tableau III.7 : résultats de caractérisation électrique de la cellule solaire I.....	73
Tableau III.8 : résultats de caractérisation électrique de la cellule solaire II.....	73
Tableau III.9 : les résultats des caractérisations électriques des cellules solaires.....	74