REPUBLIQUE DU SENEGAL

UNIVERSITE CHEIKH ANTA DIOP DE DAKAR



Faculté des sciences et techniques

Département de physique

MEMOIRE DE MASTER

Présenté par Bassirou Kaling

Pour obtenir le diplôme de Master Physique et Applications

Spécialité : Energie Solaire, Matériaux et Systèmes(SOLMATS)

<u>Thème :</u>

Cellules solaires à base de polymère inversé contenant une couche de transport d'électrons en ZnO fabriquée par spray pyrolyses

<u>Jury</u>

Président	BABACAR MBOW	PROFESSSEUR TITULAIRE	FST/UCAD
	MOUSTAPHA DIENG	PROFESSSEUR TITULAIRE	FST/UCAD
Membres	MOR NDIAYE	MAITRE DE CONFERENCE	FST/UCAD
	DEMBA DIALLO	DOCTEUR	FST/UCAD

Année : 2018/2019



Faculté des sciences et techniques

Département de Physique

MEMOIRE DE MASTER Présenté par BASSIROU KALING

<u>Jury</u>

Président	BABACAR MBOW	PROFESSSEUR TITULAIRE	FST/UCAD
	MOUSTAPHA DIENG	PROFESSSEUR TITULAIRE	FST/UCAD
Membres	MOR NDIAYE	MAITRE DE CONFERENCE	FST/UCAD
	DEMBA DIALLO	DOCTEUR	FST/UCAD

<u>Résume</u>

Des cellules solaires polymères (PSC) inversées efficaces ont été fabriquées avec des couches de transport d'électrons (ETL) ZnO préparé par spray pyrolyse, qui est un procédé simple et rentable produisant une fine couche d'oxyde par pulvérisation directe du précurseur sur le substrat chaud. Pour étudier l'effet de la température du substrat sur la propriété structurelle et optique ainsi que la performance des PSCs, les ETL ZnO ont été fabriqués par spray pyrolyse sur un substrat chaud contrôlé à 150, 250 et 350 °C, respectivement. Le PSCs avec ZnO préparé par spray pyrolyse à 150°C présentait un faible rendement de conversion de puissance (PCE) de 0,94% en raison du niveau d'énergie incompatible et de la rugosité microscopique d'ETL ZnO. D'autre part, l'amélioration de 2,99% et 3,22% ont été obtenus en utilisant du ZnO préparé par pyrolyse à 250 et 350°C, respectivement. L'amélioration de l'efficacité à des températures plus élevées est attribuée à une meilleure adaptation de l'ITO enduit de ZnO fonctionnelle avec le niveau d'énergie orbital moléculaire le plus faible (LUMO) inoccupé du PCBM et la formation de ZnO polycristallin lisse et homogène, qui résulte des propriétés inter faciales améliorées et le transport d'électrons. Dans le test de durabilité, la cellule solaire de ZnO inversée a été conservée au-dessus de 80% pendant 9 jours dans une atmosphère ambiante sans aucune encapsulation, tandis que les cellules solaires classiques diminution spectaculaire de l'efficacité.





DEDICACE

A l'âme qui a été pour mon corps mieux qu'un cœur :

Mes parents.

Qui ont sacrifiés leur temps pour moi :

Mon père et ma mère Sékou et Coumba Sarr.

A Mes sœurs et frères ;

A tous ceux qui me sont chers.

A toute ma grande famille Toute les voisins.

A mes collègues des études.

Mes fidèles amies.

Mes très chers amis.

A Tous ...

Remerciement

Mes remerciements vont tout premièrement Au tout puissant pour la volonté, la santé Et la patience qu'il m'a donné pour Terminer ce mémoire. Je remercie Monsieur. Moustapha Dieng Qui me fait l'honneur de m'encadrer. Je tiens à remercier particulièrement aussi à Monsieur Diallo, Wade et Ehémba De m'honorer en acceptant d'examiner mon travail Toute ma reconnaissance pour m'avoir fait Bénéficier de ses compétences scientifiques, ses qualités Humaines et sa constante disponibilité. A tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à La réalisation de ce travail.

<u>Table des matières</u>

DEDICACE i
Remerciementii
Nomenclaturevii
Introduction générale1
Chapitre I Généralité sur les couches minces
Introduction
I_1 différents types de cellules photovoltaïques en couches minces
I_1_1 cellules photovoltaïque multijontions4
I_1_2 cellule solaire à base de matériaux organique5
I_1_2_1 Introduction au concept de polymères
I-1-2-2 Les différents types de matériaux semi-conducteurs organiques7
I_1_2_ 3 Propriété électronique absorption et de transport
I_1_2_3_1 Propriétés électroniques
I_2_3_2 Propriété d'absorption
1-2-3-3 transport de charges10
I_3 cellules solaire à base de polymère inversé10
I_3-2. Structure
I_3_2_1 Jonction p-n11
I_3_2_2 Cellules bicouches : hétérojonction planaire D/A12
I_3_2_3 Cellules à hétérojonction volumique ou BHJ12
I_3_2_4 Cellules à structure PIN13
I_3 couche de transport de charge électrons14
I_4_1 Utilisation du ZnO comme couche transporteuse d'électrons14
I.4.2. Propriétés structurales14
I.4.3. Propriétés électriques de ZnO16
I.4.4. Propriétés optiques de ZnO17
CHAPITRE II : Dispositif expérimentale et analyse19

Introduction	19
II_1 méthodes de dépôt par spray pyrolyse	19
II_1_1 Définition	19
II_1_2 Principe général	19
II-1-4 ELEMENTS DU MONTAGE :	20
II_2 Elaboration des dispositifs photovoltaïques	21
II-2-1-L'élaboration des cellules en cinq étapes fondamentales	21
II_2_1_1 Préparation des substrats ITO	21
II_2_1_2 le ZnO préparé par spray pyrolyse.	22
II_2_1_3 Dépôts de la couche photoactive	22
II_2_1_4 Dépôts de la couche de transport de trous (HTL)	23
II_2_1_5 Dépôt de la cathode en argent (Ag)	23
II_3 Formation de cellule unique	23
CHAPITRE III : Résultats des analyses et interprétations	25
Introduction	25
III_1_Analyse par microscopie à balayage électronique(SEM)	25
III-1-1 schéma du dispositif d analyses	26
III-1-2 Résultats et interprétations	27
III_2 Analyse par diffraction de rayon X (XRD)	29
III -2-1Analyses et interprétations	29
III_3 Etudes de la dépendance de la température du substrat	30
III_4 Etude de la caractéristique J-V et de la performance du dispositif	32
III _5 Etude de la stabilité de la cellule	34
Conclusion	34
Conclusion Générale	35
Bibliographie	37
Webgraphie	41

LISTE DES FIGURES

Figure I-1Structure moléculaire de la molécule d éthylène [17]6
Figure I-2 : Illustration du mecanisme de formation bande energie avec une augmentation de
la longueur de conjugaison de l'élhyléne au polyacétyléne7
Figure I-3: exemples de semi-conducteurs organiques communément utilisés [17]7
Figure I-4:Diagramme énergétique d'un matériau semi-conducteur donneur ou accepteur
d'électrons9
Figure I-5:Structure des cellules classique et inverse[30]11
Figure I-6: d une jonction P-N12
Figure I-7:Structure de cellules à hétérojonction volumique réelle (gauche) et idéale (droite)13
Figure I-8:Schéma d'une cellule solaire à structure PIN13
Figure I-9: Représentation des structures cristallines du ZnO : (a)rocksalt cubique, (b) zinc
blende, (c) hexagonale wurtzite. Atomes de zinc en gris et oxygène en noir [37]14
Figure II-1:schéma du dispositif20
Figure II-2: Dépôts d'ITO sur le substrat de verre22
Figure II-3: Dépôt de la solution de ZnO par spray pyrolyse sur substrat chauffé [49]22
Figure II-4: Une cellule solaire polymère inversé (PCS inverti)[49]23
Figure II-5: Un instrument Keithley 2400[51]24
Figure III-1: Microscopie électronique à balayage [52]26
Figure III-2: Image d'une MEB de ZnO par spin-on baser sur le processus de sol gel (a) et
ZnO pyrolysé à 150°C (b), 250°C (c) et 350°C (d) [49]27
FigureIII-3: Image du MEB de ITO (a), de ZnO par spin-on basé sur le processus de sol-gel
(b) et ZnO pyrolisé à 150°C (c), 250°C (d) et 350°C (e)[49]29
Figure III-4: Diagramme de XRD d'une pyrolyse de ZnO en fonction de la variation de la
température [49]
FigureIII-5 : la fonction travail de l'ITO enduit de ZnO comme fonction de la température
substrat[48]
Figure III-6: le spectre de transmittance d' ITO induit de ZnO comme ETL en fonction de la
longueur d' onde [49]
Figure III-7: caractéristique J-V du dispositif avec ou sans la couche ZnO [49]32

Figure III-8: La performation du dispositif	PCS normal et i	inverse en	utilisant ZnO	exposé
pendant 9 jours dans l'aire.[49]				

LISTE DES TABLEAU

Tableau II-1 : récapitulatif des caractéristiques de la structure cristalline du ZnO [42]	16
Tableau II-2 : Quelques propriétés optiques de ZnO [43]	18
Tableau III-3:représentant la performance de cellule solaire avec une variation de la	couche
transport d électron (ITO) [49]	32

Nomenclature.

ZnO	Oxyde de zinc
ITO	oxyde d'étain et d'indium
P3HT : PCBM	Poly(3hexylthiophéne) :[6,6]phenyl-C ₆₁ - butanoate de méthyle (PCBM)
PEDOT :PSS	Poly (3,4-éthylénedioxythiophéne) : poly(styrène sulfonate)
Ag /Al/Ca/LiF	argent / aluminium/ calcium /Fluorure de Lithium
ETL	Couche de transport d'électron (électron transport layer)
HTL	Couche de transport de trous (hole transport layer)
PCS inverti	Cellule solaire polymère invertie
PCS	Cellule solaire polymère
MEB : SEM	microscopie à balayage électronique
XRD	Diffraction de rayon X
Rs , Rsh	Résistance série, Résistance shunt
Eg	Energie du gap
GaInP	Phosphore de gallium et d'indium
GaInAs /se	Arsenic de gallium et d'indium/sélénium
CdTe	Tellure de cadmium
NREL ; CSEM	National Renewable Energy Laboratory ;
Voc ; J _{sc} ; F.F ; PCE	Tension à vide ; densité de courant ; facteur de forme ; coefficient Performance Extrême
EPFL	École polytechnique fédérale de Lausanne
НОМО	highest occupied Molecular Orbitale
LUMO	Lowest Unocuppied Molecular orbitale)
Ip	Indice de polydispersion
Xa ; UV	Niveau du vide ; ultraviolet
IR, μ, Ω	Infrarouge, mobilité, ohm
IAPP	
ZnS; Nozzle	Sulfure de souffre ; jet
GaN	Gallium de souffre
MEV ; SP	Milli électronvolt ; Spray pyrolise
α ; n ;λ	Coefficient d'absorption; indice de réfraction ; Longueur d'onde
M, N ₂ flow	Molarité, flux de diazote

ix

Introduction générale

L'énergie portée par la lumière du soleil représente sans conteste l'une des sources d'énergie les plus abondantes sur terre. L'amenuisement des ressources naturelles et émissions excessives de gaz à effet de serre tendent à épuiser notre énergie ; exploiter cette énergie solaire constitue une solution attrayante. Or, pour s'en servir, l'homme a besoin de la convertir sous une forme qui lui est utile, comme l'électricité. La découverte de l'effet photovoltaïque date de 1839[1] et son explication par Albert Einstein, dans le cadre de l'effet photoélectrique, de 1905[2]. Mais ce n'est qu'en 1954 et grâce à la mise au point de la jonction p-n que la première cellule photovoltaïque moderne apparait [3]. Son efficacité de conversion de l'énergie, inédite à l'époque, s'établissait à 6 %. Depuis, les technologies photovoltaïques se sont considérablement diversifiées et les efficacités les plus élevées atteignent maintenant 44 % [4] Pourtant, l'électricité issue du photovoltaïque ne représente qu'une part marginale de la consommation de nos sociétés : 0,5 % dans le monde en 2012. La généralisation de l'usage du photovoltaïque est limitée par son coût excessif.

Dans cette perspective, il est intéressant de mettre au point des panneaux photovoltaïques économiques. L'utilisation de semi-conducteurs organiques est une voie prometteuse pour baisser significativement le coût de l'énergie solaire. La réussite de cette technologie et son impact sur la production d'énergie sont liés à l'amélioration nécessaire des rendements de conversion ainsi qu'à l'allongement de la durée de vie des dispositifs. Seule l'obtention de performances suffisantes sur ces deux points permettra l'émergence de la technologie sur des marchés de plus en plus larges et son développement à grande échelle.

Le photovoltaïque organique se décline en deux familles selon la taille des molécules employées : les petites molécules et les polymères. L'usage des petites molécules dans les cellules solaires permet un contrôle fin de leurs propriétés mais exige généralement des procédés de fabrication coûteux. Leur utilisation sous la forme d'encre est actuellement explorée. A l'inverse, les cellules à base de polymères semi-conducteurs ont toujours été employées par voie liquide et compatibles avec des procédés de fabrication à faible coût. Cependant, elles offrent souvent un rendement moins élevé. Cette mémoire de master s'intéresse à cette deuxième famille. Les matériaux organiques conducteurs s'inscrivent dans cette continuité. Les possibilités offertes par ces matériaux et les dispositifs associés peuvent marquer l'histoire si le progrès qu'ils apportent constitue une rupture par rapport aux technologies actuelles.

Les propriétés de conduction des matériaux organiques, et particulièrement des polymères, ont été découverts initialement au XIXème siècle [5]. Elles ont ensuite constitué un sujet d'étude tout au long du XXème siècle. L'intérêt pour les matériaux organiques conducteurs a connu un bond véritable en 1977, avec la publication de deux études sur la conductivité record et ajustable du polyacetylene [6]. Cette découverte valut le prix Nobel de chimie à ses auteurs Alan Heeger, Hideki Shirakawa et Alan MacDiarmid. Depuis, le domaine des matériaux organiques conducteurs et semi-conducteurs a connu une forte expansion et représente aujourd'hui un axe de recherche important. Par rapport aux semi-conducteurs classiques, comme le silicium.

Ce travail de mémoire est organisé de la façon suivante :

- Le premier chapitre expose, en premier lieu, quelques définitions générales des couches minces, qui permettent à ce jour d'obtenir des couches d'oxydes transparents conducteurs, une définition des cellules solaires polymères inversé puis une revue sur les propriétés essentielles d'oxyde utilisé (ZnO).

- Le deuxième chapitre décrit les différentes étapes expérimentales pour l'élaboration de couche mince ZnO par la méthode de spray pyrolyse. En plus, nous décrirons l'élaboration de la cellule solaire polymère inversé avec ces différentes parties.

- Dans le troisième chapitre, nous exposons et discutons, en détail, les résultats obtenus expérimentalement de la couche de ZnO obtenue et de la cellule solaire polymère inversé où on a inclus ZnO.

Chapitre I Généralité sur les couches minces

Introduction

Les couches minces représentent un secteur important dans le développement industriel de nouveaux matériaux. Historiquement, les premières couches minces ont été réalisées par voie humide grâce à une réaction chimique menant à la précipitation de précurseurs en solution sur un substrat. La fabrication des couches minces se fait par déposition sur un substrat ou sur une couche mince antérieurement déposée. Les méthodes utilisées visent le contrôle de la stœchiométrie, de l'épaisseur et de la structure atomique des couches formées. Dans le cas de notre travail nous allons parler des cellules multijontions et plus particulière les cellules solaires polymères inversés. Nous étudierons leurs élaborations et la particularité de l'oxyde de zinc qui est un de ces composants.

I-1 différents types de cellules photovoltaïques en couches minces

L'avancé des recherches sur les semi-conducteurs a permis le développement de nouvelle technologies en couche mince, dans l'objectif d'augmentés les surfaces des panneaux solaires et de jouer sur le design des modules permettant une meilleure intégration architecturale grâce à une flexivité accrue.[7]la cellule solaire s'est développée au cour des âges et suivant des objectifs de la recherche elle a connue plusieurs mutation générationnelles ; on peut répartir les cellules solaires en trois générations de cellules.[8]

-Premier génération formé d'une jonction unique entre couche formant la cellule comme mono-silicium (15 à 22% de rendement), poly-silicium (11à 15% de rendement) par exemple [9].

-Deuxième génération formé cellule reposant sur le dépôt de matériaux semi-conducteur en couche mince. Comme les silicium amorphe (5 à 9% de rendement) pile GaInP / GaInAs / Se à croissance monolithique connectée en série (+de 35,4% pour ces types de cellules) [10] CdTe (rendement qui peuvent dépasser les 15%).

-une troisième génération de cellule multi-jonction comme les cellules organiques (de15% de rendement), cellules tandems [8].

I-1-1 cellules photovoltaïque multijontions

La multijontions consiste à superposer des matériaux ayant des énergies de gap différentes en couches traitées les unes au-dessus des autres. Les cellules solaires à multijontions ont été introduites par l'institut Research Triangle (I.R.T) et par le centre de recherche Varian à la fin des années 1970 jusqu'aux milieux des années 1980 lorsqu'un dispositif à double jonction était formé à partir d'une jonction AlGaAs empilée au-dessus d'une jonction de GaAs et relié entre eux par une jonction tunnel semi-conducteur [11]. C'est ainsi une équipe de chercheurs du CSEM, du NREL et de l'EPFL ont obtenu ressèment des rendements record atteignant 32,8% et 35,9% pour des cellules solaires à jonctions multiples utilisant une jonction arrière en silicium [12]. Le travail en commun du laboratoire national sur les énergies renouvelables du Département de l'énergie des États-Unis (National Renewable Energy Laboratory ou NREL), et l'EPFL a permis de démontrer le fort potentiel des cellules photovoltaïques à jonctions multiples utilisant une jonction arrière en silicium: ils ont établi un record de rendement de conversion sous éclairement solaire pour des cellules solaires III-V/Si, atteignant 32,8% pour les cellules à double jonction et 35,9% pour les cellules à triple jonction. Selon un communiqué officiel publié le lundi 8 février 2016, les équipes d'Heliatek ont réussi à mettre au point une cellule solaire organique à multi-jonctions dont le rendement de conversion atteint 13,2%. Une performance réalisée en laboratoire et qui établit un nouveau record en termes de conversion directe de la lumière solaire en électricité par le biais d'une cellule photovoltaïque organique.[13] Le projet d'un consortium européen d'entreprises et d'instituts de recherches sous la coordination de l'institut de recherche finlandais (IRF) a présenté ses premières applications basées sur le photovoltaïque organique. Issus de trois ans de recherches fructueuses ces modules présentent un haut rendement (c'està-dire supérieur à 15%), une durée de vie augmentée et des coûts de production abaissés. [14]



Figure I-1 cellule photovoltaïque multi jonction [54]

I-1-2 cellule solaire à base de matériaux organique I-1-2-1 Introduction au concept de polymères

Le caractère semi- conducteur des matériaux organique conjugué a été mis en évidence en 1977 à partir de l'étude du polyacetylene par H. Shirakawa, A.J. Heeger et A.G. MacDiamidce qui leur a le valu le prix Nobel de chimie en 2000[15]. En effet ils ont montré qu'un plastique peut devenir conducteur de l'électricité, c'est-à-dire « métal synthétique ». Pour ce faire, le polymère doit être conjugué. Pour cela la chaîne principale du polymère doit comporter alternativement des liaisons simples et multiples ; de plus, il doit être « dopé », ce qui consiste à enlever des électrons (par oxydation) ou à en ajouter (par réduction). Ces manques d'électrons (appelés habituellement "trous") ou ces électrons supplémentaires constituent des porteurs de charge qui peuvent se déplacer le long de la chaîne polymère qui devient ainsi conductrice d'électricité. [16]

C (Z = 6) :
$$1s^2 2s^2 2p^2$$



+ Systèmes conjugués : basé sur la propriété du C qui peut former 3 liaison sp² dans le plan

Une liaison σ entre 2 carbone peut être formé par recouvrement de 2 orbitale sp² dans le plan
La 4^{ème} orbitale 2p_z est perpendiculaire au plan des orbitale sp²

 \implies Recouvrement latéral de 2 Orbitales $2p_z$ donne naissance aux liaisons π



Figure I-1 :Structure moléculaire de la molécule d'éthylène [17]

Lorsque la molécule présente une alternance de simple (liaison σ) et de double liaison (liaison σ et π) les électrons π ne peuvent être attribué à un atome particulier, il se délocalise : c'est ce qu'on appelle le phénomène de conjugaison.

On associe aux orbitales moléculaires lianes la bande HOMO (highest occupied Molecular Orbitale), orbitale moléculaire occupé la plus haute en énergie et aux orbitales antiliantes, la bande LUMO (Lowest Unocuppied Molecular orbitale, l'orbitale moléculaire inoccupée la plus basse en énergie). Ces bandes correspondent respectivement dans les matériaux inorganiques aux bandes valences et de conductions. L'intervalle d'énergie entre ces deux niveaux est la bande interdit noté Eg. Elle est généralement comprise entre 1 et 3 eV pour les matériaux semi-conducteurs. La largeur de la bande interdite va dépendre entre autres, de la délocalisation des électrons le long de la molécule et du degré de conjugaison, phénomène illustré par la figure I-2. Toutefois il faut noter que la diminution de la largeur de la bande interdite avec l'augmentation de la longueur de conjugaison n'est valable que sur certaine distance ceci est dû en partie au fait qu'une structure parfaitement périodique dans le cas des polymères n'existe pas. Des défauts de structuraux (torsion de chaine, plis, défaut de conjugaison...) vont diminués la conjugaison. Par ailleurs ces défauts structuraux associés à une différence de longueur entre les liaisons simples et les liaisons doubles (distorsion de Peierls) expliquent l'absence d'exemples de semi-conducteur à bande interdite proche de zéro eV (cas des matériaux métallique). [18]



<u>Figure I-2</u> : Illustration du mécanisme de formation bande énergie avec une augmentation de la longueur de conjugaison de l'éthylène au polyacetylene

I-1-2-2 Les différents types de matériaux semi-conducteurs organiques

L'appellation électronique « organique » recouvre deux types de composants, ceux à base de petites molécules et ceux à base de polymères. La différence entre ces matériaux se situe au niveau de la taille de la molécule. Un polymère est une macromolécule dont la structure se répète régulièrement en de longues chaînes constituées d'entités élémentaires : les monomères. Les petites molécules regroupent des oligomères qui ne sont constitués que de quelques monomères. Leur fonctionnement physique est le même, mais les méthodes de fabrication diffèrent [19]. Plusieurs exemples sont donnés en figure I-3.



FigureI-3: exemples de semi-conducteurs organiques communément utilisés [17]

Un semi-conducteur moléculaire est caractérisé par une masse moléculaire généralement inférieure à 1000g /mol par enchainement de quelques unités conjuguées. Ces molécules présentent l'avantage de pouvoir s'organiser plus facilement que les polymères, ce qui aura un impact favorable sur les propriétés de transport de charge.

Un polymère est caractérisé par une chaine macromoléculaire de masse moléculaire supérieure à 5000 g/mol formé par l'enchainement covalent d'un grand nombre d'unités de répétition ou monomère. L'indice de poly dispersion (Ip) caractérise cette dispersion en masse moléculaire des chaines (Ip=1 quand toutes les chaines possèdent la même masse). La cohésion entre ces chaines de polymères est relativement faible et se fait principalement par interactions de types Van der waals et des liaisons hydrogènes. Cette faible densité va introduit une constante diélectrique relativement faible ($\varepsilon_r = 3,4$ pour les polymères contre $\varepsilon_r = 11,8$ pour le silicium) [20].

Dans le cas de notre étude on tiendra en compte que le P₃HT et le PCBM pour la couche active.

I-1-2-3 les Propriétés électroniques, d'absorptions et de transport d'un matériau organique.

I-1-2-3-1 Propriétés électroniques d'un matériau organique.

On distingue deux classes de matériaux semi-conducteurs organiques : les matériaux à caractère donneurs d'électrons et les matériaux à accepteur d'électrons. On définit le caractère donneur ou accepteur d'électrons d'un matériau en comparaison des positionnements relatives des niveau HOMO et LUMO de chacun des matériaux comme indiqué dans la figure I-4 [21] le matériaux donneur d'électrons est celui qui possède le faible potentiel d'ionisation (différence entre niveau HOMO et le niveau du vide Ip). Le matériau accepteur d'électron est celui qui présent la plus forte affinité électronique (différence entre le niveau LUMO et le niveau du vide χ_a). Le classement de matériaux organiques comme donneur et accepteur d'électrons, dépend aussi de la position relative des niveaux HOMO et LUMO de ces deux types de matériaux. Par exemple, dans la couche active (donneur + accepteur) d'une cellule photovoltaïque organique la bande HOMO et la bande LUMO de l'accepteur sont plus grande que celles du donneur d'électrons en valeur absolues [22].



<u>Figure I-4</u>: Diagramme énergétique d'un matériau semi-conducteur donneur ou accepteur d'électrons.

I-2-3-2 Propriété d'absorption

La largeur de la bande interdite influence directement les propriétés d'absorption des polymères semi-conducteurs. En effet une bande interdite comprise entre 1 à 3 eV correspond environ à l'énergie des photons du visible. Ainsi pour un semi-conducteur inorganique d'Energie du gap (Eg) égale 2eV, absorbe des photons dont les longueurs d'ondes sont inferieur à 620nm et apparait rouge orangé. Les composés comportant des doubles liaisons conjugaison sont souvent colorés. [22]

$$Eg(eV) = \frac{1240}{\lambda(nm)} \tag{1}$$

Ces composés peuvent être amélioré en utilisant des matériaux organiques conjugués qui absorbent sur un large gap du spectre solaire où la puissance est la plus importante (visible et proche IR). Pour permettre une photo génération des charges, la plus importante possible d'après la loi de Beer-Lambert plus l'épaisseur est élevée plus l'absorption est forte. L'augmentation de l'épaisseur est recommandée mais elle reste limitée par la mobilité des porteurs de charges et leur temps de vie qui est court. [23]

$$I = I_0 * e^{-\alpha x} \tag{2}$$

 I_0 = l'intensité de la lumière incident I= l'intensité de la lumière de la transmise α = est le coefficient d'absorption (cm⁻¹) χ = est la longueur du trajet optique (cm)

1-2-3-3 transport de charges

Généralement, dans les polymères semi-conducteurs, le phénomène de transport élémentaire s'effectue par transfert de charge entre deux molécules adjacentes ou deux segments de la même chaine moléculaire. Le transport de charge s'effectue donc par sauts élémentaires intermoléculaires et intramoléculaire. La fréquence des sauts élémentaires dépend à la fois de la température T et du champ électrique E. La grandeur physique macroscopique mesurable qui caractérisée le transport de charge est la mobilité. Tout comme les sauts élémentaires, la mobilité est thermiquement active et elle dépend aussi du champ électrique qui règne au sein du film. La contribution intermoléculaire du saut élémentaire. Elle est due au changement de la conformation moléculaire du saut élémentaire lors de l'apport ou de l'enlèvement d'un électron. Le transfert de charge requiert alors un transfert concomitant de la distorsion moléculaire : on parle d'un transfert de polaron [24]. Le transport inter molaire (ou inter chaine) permet aux charges de passer d'une molécule à l'autre. Ce mécanisme est lié aussi au couplage entre orbitale π de deux chaines voisines et est étroitement dépendant de l'organisation des chaines macromoléculaires les unes par rapport aux autres [26].

Le transport de charge est caractérisé par une grandeur macroscopique : la mobilité de charges(μ). La mobilité des porteurs de charges peut être définie comme la facilité avec laquelle ces porteurs de charges peuvent se déplacer dans un semi-conducteur sous l'effet d'un champ électrique [25]. Cette mobilité de charge est une propriété particulière des

porteurs, définie selon l'équation (3)

$$\mu = \frac{V}{F} \qquad (3)$$

V est la vitesse de dérive de porteur de charge sous un champ électrique appliqué E

I-3 cellules solaire à base de polymère inversé

Une cellule photovoltaïque organique est un dispositif comprenant une couche active organique d'une épaisseur de l'ordre d'une centaine de nm, insérée entre deux électrodes, l'une d'entre elle étant transparente afin de permettre la pénétration de la lumière dans la couche active. La conversion de l'énergie solaire en énergie électrique dans ces cellules est basée sur l'effet photovoltaïque [29]. On utilise des couches de transport d'électron et de trous insère entre couche active et électrode pour mieux fluidifier le transport. Traditionnellement, l'architecture de la cellule est dite standard ou inverse selon que la couche transporteuse de

trous est à proximité de la couche d'ITO ou d'électrode métallique [27]. La durée de vie des cellules photovoltaïques peut s'améliorer par l'utilisation d'une autre structure de cellules. Elle s'appelle structure inverse, en inversant les électrodes des cellules classiques. Dans ce cas, la couche inférieure (Anode : ITO) devient la cathode, et l'aluminium habituellement utilisé comme cathode devient l'anode. Dans cette structure, les cellules sont illuminées de côté de la cathode. [28]



Figure I-5:Structure des cellules classique et inverse[30]

I-3-2. Structure

Les cellules solaires polymères inversé sont formées de cinq couches séparées par des jonctions. On distingue ainsi :

I-3-2-1 Jonction p-n

Une jonction p-n est constituée de deux zones respectives dopés p et n et juxtaposées d'une façon que nous supposerons abrupte, c'est à dire la transition de la zone p à la zone n se fait brusquement. Lorsqu'on assemble les deux régions, la différence de concentration entre les porteurs de régions p et n va provoquer la circulation d'un courant de diffusion tendant à égaliser la concentration en porteur d'une région à l'autre. Les trous de la région p vont diffuser vers la région n laissant derrière eux des atomes ionisés qui constitue autant de charge négative fixe. Il en est de même pour les électrons de la région n qui vont diffuser vers la région p laissant derrière eux des charges positives. Il apparaît au niveau de la jonction une zone contenant des charges fixes positives. Ces charges créent un champ électrique E qui s'oppose à la diffusion des porteurs de façon à ce qu'un équilibre électrique s'établisse. Une jonction p-n peut être polarisé ou non [30]



Figure I-6: Une jonction P-N

I-3-2-2 Cellules bicouches : hétérojonction planaire D/A

Les travaux de Tang (1986) introduisent le concept d'hétérojonction D/A. Par rapport à une structure mono-couche l'hétérojonction D/A permet d'augmenter considérablement le taux de dissociation des excitons grâce au mécanisme de transfert de charge photo-induit à l'interface D/A. Toutefois, en raison de leur faible longueur de diffusion au sein des matériaux organiques (Ld~10-20 nm), seuls les excitons créés à une distance inférieure ou égale à Ld de l'interface D/A ont une forte probabilité de se dissocier. Par conséquent, la faible longueur de diffusion des excitons limite fortement l'épaisseur maximum de la couche active et la fraction de photons incidents que la cellule peut convertir [31].

I-3-2-3 Cellules à hétérojonction volumique ou BHJ

A la fin des années 90 est apparu le concept d'hétérojonction volumique (BHJ) dans laquelle l'interface entre les matériaux D/A est distribuée dans tout le volume d'un matériau composite issu du mélange de D et A. Dans le cas idéal, la taille des domaines de D doit être de l'ordre de grandeur de la longueur de diffusion des excitons afin que tous les excitons formés aient une forte probabilité de diffuser à une interface D/A et de se dissocier. Par ailleurs, chacun des domaines D et A doit présenter une bonne continuité ainsi qu'un bon contact avec son électrode respective afin d'assurer le transfert des charges vers le circuit extérieur. Le concept de BHJ proposé par Heeger [32] et Friend [33] a l'avantage d'une mise en œuvre simple et économique par voie humide. Les meilleurs résultats publiés à ce jour sont de l'ordre de 7 à 8% jusqu'a11,40% en avril 2011, Mitsubishi Chemical a annoncé un rendement certifié de 9,2%. En dépit d'une simplicité apparente, le contrôle de la morphologie et donc de la ségrégation de phase et de la percolation des matériaux D et A s'avère très délicat et représente le problème majeur dans la fabrication des BHJ.



<u>Figure I-7</u>:Structure de cellules à hétérojonction volumique réelle (gauche) et idéale (droite) I-3-2-4 Cellules à structure PIN

L'architecture PIN est une structure empruntée aux photodiodes inorganiques afin de limiter la recombinaison des porteurs de charge. Elle est formée d'une zone intrinsèque (I), non dopée, intercalée entre deux zones respectivement de type P et N. Ces zones sont généralement minces et fortement dopées (donc fortement conductrices) afin d'améliorer le contact ohmique avec les électrodes métalliques.





Les cellules à structure PIN sont souvent élaborées par évaporation successive de multicouches organiques. En particulier, le dépôt de la couche intrinsèque est réalisé par coévaporation de petites molécules donneuses et acceptrices d'électrons. [34] Cette architecture concilie donc les avantages de la structure bicouche (bon contact avec les électrodes) et de la structure BHJ (interface D/A accrue dans la couche intrinsèque). En octobre 2010, Héliatek et l'IAPP de Dresde ont obtenu un rendement certifié de 8.30% en empilant deux structures PIN. Toutefois, le principal inconvénient de cette architecture réside dans l'utilisation d'évaporation sous vide dont le coût reste relativement élevé. Ce type de structure de couche nommé PIN correspond pour notre étude.

I-4 couche de transport de charge électrons

Elle correspond à la couche qui transporte les électrons. Pour notre étude, nous avons choisie l'oxydes de Zinc (ZnO). Ces propriétés peuvent se révéler intéressante pour l'efficacité des cellules solaires organiques inversés.

I-4-1 Utilisation du ZnO comme couche transporteuse d'électrons

Le ZnO est un matériau de type n très communément utilisé comme couche transporteuse d'électrons dans les cellules solaires organiques. L'oxyde de zinc est un composé chimique de formule ZnO, il est insoluble dans l'eau mais soluble dans les acides et les alcools. Sa température de fusion est supérieure à 2250 K, sa densité est de 5675 Kg.m⁻³, son enthalpie de formation est de 6.5x10⁵J.mol-1 et son module de cisaillement est égal à 44 GPa. [35]

I-4-2. Propriétés structurales

L'oxyde de zinc peut être cristallisé selon trois formes : la structure wurtzite hexagonale, la structure zinc blende et la structure rocksalte cubique (NaCl), figure [36]



Figure 9: Représentation des structures cristallines du ZnO : (a)rocksalt cubique, (b) zinc blende, (c) hexagonale wurtzite. Atomes de zinc en gris et oxygène en noir [37]

Le ZnO dans la structure zinc-blende ne peut être stable que si la croissance du film est sur des substrats cubiques, la structure rocksalt peut être synthétisée à haute pression (au-dessus de 10 Gpa à température ambiante). Dans les conditions ambiantes Wurzite hexagonale est la structure la plus stable thermodynamiquement.

Le cristal de ZnO est caractérisé par les paramètres de maille a = b = 3.24982Å et c =5.20661Å dans la structure de type Wurzite de groupe d'espace P63mc, numéro de groupe 186 dans la classification de Bravais, où les atomes de zinc et d'oxygène sont situé dans les positions : [38]

Zn: 0, 0,0; 1/3,2/3,1/2

 $O: 0,0, \mu; 1/3, 2/3, \mu+1/2 \text{ avec } \mu = 0,375$

En réalité, l'environnement de chaque ion, pour l'hexagonale wurtzite, ne possède pas une symétrie exactement tétraédrique. En effet, la distance entre les proches voisins dans la direction c'est plus petit que pour les trois autres voisins. Ceci est à l'origine de la pyroélectricité du ZnO. Dans le tableau I.1, on présente un récapitulatif des caractéristiques importantes de l'oxyde de zinc. D'après les valeurs des rayons ioniques du cation et de l'anion indiquées dans le tableau, on peut remarquer que la structure est relativement ouverte. En effet, les atomes de zinc et d'oxygène n'occupent que 40 % du volume du cristal, laissant des espaces vides de rayon 0,95 Å. Il est possible que, dans certaines conditions, des atomes de zinc en excès puissent se loger dans ces espaces c'est-à-dire en position interstitielle. Cette caractéristique permet d'expliquer certaines propriétés particulières de l'oxyde, liées aux phénomènes de semi-conductivité, de photoconductivité, de luminescence, ainsi qu'aux propriétés catalytiques et chimiques du solide [39].

Réseau	Hexagonal Wurtzite

Paramètre de maille		a = 3,2499 A°		
		$c = 52060 A^{\circ}$		
Distance entre O ²⁻ et	Zn ²⁺ , (les plus proche	Suivant l'axe c d=1,96 A°		
voisins)		Pour les trois autres $d = 1,98 \text{ A}^{\circ}$		
Rayon ionique pour	Liaison covalente	Zn neutre = $1,31A^{\circ}$ O neutre = $0,66A^{\circ}$		
une coordination				
tétraédrique Liaison ionique		$Zn^{2+} = 0,06A^{\circ}$ $0^{2-} = 1,38A^{\circ}$		
Rayon cristallin pour une coordination		$Zn^{2+} = 0,74 A^{\circ}$		
tétraédrique		$O^{2-} = 1,24A^{\circ}$		

Tableau I-1 : récapitulatif des caractéristiques de la structure cristalline du ZnO [42]

I-4-3. Propriétés électriques de ZnO

L'oxyde de Zinc est un semi-conducteur du groupe AVIBII à large gap direct. Sa bande interdite d'environ 3,3 eV, ce qui permet de le classer parmi les semi -conducteurs à large bande interdite. Cette propriété le rend un candidat potentiel pour des applications électroniques et optoélectroniques. Les structures électroniques de bande de l'oxygène et du zinc sont :

 $O:1s^2\,2s^22p^4$

 $Zn: 1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^2$

Les états 2s et 2p de l'oxygène forment la zone de valence, les états 4s du zinc constituent la zone de conduction du semi-conducteur ZnO. Donc pour former une liaison ionique l'atome de zinc doit céder ces deux électrons de l'orbitale 4s à un atome d'oxygène qui aura par la suite une orbital 2p plaine à 6 électrons. La réaction de formation de ZnO est la suivante : [40]

 $Zn^{2+} + 2 e^{-+\frac{1}{2}O2} \rightarrow ZnO$ (I.1)

Parmi les avantages associés à un gap large on note des hautes tensions de claquage, la possibilité de supporter de fort champ électrique, la génération de faible bruit le

fonctionnement en haute température et à une puissance élèves. Le transport électrique dans le semi-conducteur peut être considérer dans deux cas :

-Pour les champs électriques suffisamment faibles l'énergie acquise par les électrons est dominé par l'énergie thermique et par conséquent la distribution d'énergie est inaffectée par le champ électrique et par conséquent la mobilité des électrons reste indépendante de ce champ et la loi d'Ohm reste vérifiée.

-Dans le cas d'un champ élevé, la distribution des électrons change par comparaison à celle de l'état d'équilibre. Les électrons deviennent chauds et l'apparition des phénomènes transitoires est possible (cas d'un transistor à effet champ) [41]

D'autre part, le ZnO possède la bande exciton la plus large dans la famille II-VI (60 meV pour ZnO, 20 meV pour ZnS et 21 meV pour GaN) [45,46], ce qui rend l'effet excitonique observable même à température ambiante. Quant à ces propriétés de conduction, le ZnO stœchiométrique est isolant mais il devient dégénéré de type n suite à la présence de défauts systématiques comme les lacunes d'oxygène et les atomes de zinc en position interstitielle [42].

I-4-4 Propriétés optiques de ZnO

L'importance de l'étude des propriétés optiques de ZnO provient de son application utile comme électrode transparente dans les cellules solaires. Les propriétés optiques les plus généralement rapportées sont : la transmittance, l'absorbance optique et le gap optique avec quelques études de la photoluminescence. L'oxyde de zinc est un matériau transparent dont l'indice de réfraction sous la forme massive est égal à 2. Sous forme de couche mince, son indice de réfraction et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration. L'amélioration de la stechiométrie de ZnO conduit à une diminution du coefficient d'absorption et à une augmentation de l'énergie de la bande interdite. D'autre part Pawar et autres ont remarqué que la transparence optique de ZnO dans les régions visibles et proche infrarouge du spectre solaire est une conséquence de son grand gap (Eg=3.3eV), le seuil fondamental d'absorption de ZnO se situant dans l'ultraviolet. En fonction des conditions d'élaboration et des traitements ultérieurs. différentes bandes de photoluminescence ont été observées. Elles vont du proche UV ($\lambda = 350$ nm), au visible (rayonnement de couleur verte de longueur d'onde proche de ($\lambda = 550$ nm) [44].

Transmittance (%)	▶ 85%		
Coefficient d'absorption $lpha(Cm^{-1})$	104		
Indice de réfraction n	1,90 et 2,20		

Tableau I-2 : Quelques propriétés optiques de ZnO [43]

Conclusion

Cette partie nous a permis de comprendre la physionomie des cellules solaires polymères inversé dans ces différentes structures et aussi de comprendre les différentes propriétés des couche mince d'oxydes de zinc(ZnO). Partant de ces bases nous pouvons faire une élaboration expérimentale dans le chapitre suivant pour une fabrication de cellule solaire inversé enfin de l'analysé.

<u>CHAPITRE II</u> : Dispositif expérimentale et analyse

Introduction

Ce chapitre constitue l'introduction à la partie expérimentale de notre travail dont les résultats seront présentés et interprétés au chapitre III. Comme nous allons décrire l'appareillage dépôt par spray pyrolyse, nous présenteront aussi la mise au point d'un procédé de réalisation des couches minces de ZnO sur les différents substrats. Nous allons d'abord débuter par le dépôt de la couche d'oxyde d'étain et d'indium(ITO), ensuite, le déposer la couche de ZnO par la méthode de spray pyrolyse et finir par les dépôts de la couche active, de la couche de transport de trous et du métal aluminium. Pour pouvoir interprété l'effet de la température des films de ZnO sur la couche active nous avons utilisés des outils d'analyse important.

II-1 méthodes de dépôt par spray pyrolyse

II-1-1 Définition

« Spray pyrolyse » est le nom le plus courant donné à cette technique. Il est composé de : spray et pyrolyse.

<u>Spray</u> : est le mot anglais qui indique un jet de fines particules liquide déchargé d'un atomiseur ou d'un autre dispositif pour une application directe sur une surface [45].

Pyrolyse : vient de pyrolytique et indique le chauffage du substrat. La pyrolyse est un processus par lequel un solide (ou un liquide) subit, sous l'effet de la chaleur et sans interaction avec l'oxygène ou tous autres oxydants une dégradation des produits chimiques à des plus petites molécules volatiles. [46]

II-1-2 Principe général

Une solution de différents composés réactifs est vaporisée puis projetée, à l'aide d'un atomiseur, sur un substrat chauffé. La température du substrat permet l'activation de la réaction chimique entre les composés. L'expérience peut être réalisée à l'air, et peut être préparée dans une enceinte (ou bien dans une chambre de réaction) sous un vide, environ, de 50 Torrs (6666,1 Pa). Cette méthode basée sur le transfert de la chaleur et de la masse, dans des conditions instables, génère le déplacement des gouttelettes vers le substrat. Ces

phénomènes ont comme conséquences, des changements de la taille et de la composition de gouttelettes, ce qui compose la réaction des précurseurs [47].



II-1-3 Dispositif expérimental

Figure II-1 : schéma du dispositif expérimental [48]

II-1-4 ELEMENTS DU MONTAGE :

Les principaux éléments du dispositif sont :

* **Un compresseur :** qui permet de comprimer le gaz porteur (dans notre cas c'est l'air) sous une pression contrôlable. Celle-ci assure la poussée de la solution jusqu'au bec.

* **Une enceinte :** Etanche et calorifugée qui constituent la porte solution. Elle est formée d'un cylindre (d'une capacité de 250 ml) ayant deux trous. L'un, relié au compresseur, assure l'arrivée de l'air et l'autre c'est un **collecteur** qui est relié au bec d'éjection des gouttelettes.

L'ensemble est placé sur un **élévateur** réglable afin de contrôler la distance bec-substrat. Pour éviter l'augmentation de la pression interne, ce qui risque d'empêcher la volatilisation des gouttelettes, un petit trou fermé par une vis, joue le rôle d'une valve. * Un atomiseur ou un nébuliseur (bec), qui, sous l'effet de la pression, permet de transformer la solution de départ en jet de gouttelettes très fines.

* Un chronomètre ou une minuterie qui permet de vérifier la durée du dépôt.

* Une porte substrat qui est formé par une plaque chauffante (résistance électrique) dont la température peut être régulée à l'aide d'un thermorégulateur et un thermocouple.

* Les autres éléments sont : matériels (équipement) de contrôle et de mesures, obturateur, transformateur, contacteur et un circuit électrique pour l'alimentation du système.

II-2 Elaboration des dispositifs photovoltaïques

La structures des dispositifs photovoltaïques est la suivante :

Substrat de vert / ITO/ ZnO/ P3HT: PCBM / PEDOT: PSS/ Ag

L'ITO (oxyde d'étain et d'indium) est utilisé comme anode. Le ZnO (oxyde de zinc) est la couche qui transporte les électrons. La couche active est obtenue par une méthode de centrifugation sur ZnO. Le PEDOT : PSS poly (3,4-éthylène-dioxy-2,4- thiophène : poly(styrène sulfonate) est une couche qui transporte les trous généré dans la couche active. Enfin, l'aluminium est déposé par évaporation sous vide et jouera le rôle de cathode.

II-2-1-L'élaboration des cellules en cinq étapes fondamentales

- Préparation des substrats.
- Dépôt de ZnO
- Dépôt de la couche active.
- Dépôt de PEDOT : PSS
- Dépôt de la cathode Ag

Il est à noter dans ce travail que notre objectif reste l'étude de la performance des cellules solaires inversé par rapport ZnO préparé par spray dans différentes températures. Ce travail nécessitera des élaborations de ZnO dans différentes températures suivant cette méthode.

II_2_1_1 Préparation des substrats ITO

Le substrat de verre est recouvert d'une couche transparente d'ITO caractérisé par une résistance superficielle de 16Ω Comme électrodes transparentes dans les PSC, les substrats de verre revêtus d'ITO ont été nettoyés avec un spécial détergent suivi d'ultrasons dans de l'eau

désionisée, dans l'acétone et dans l'alcool isopropylique puis maintenu dans un four 100°C pendant plusieurs heures pour éliminer les résidus Solvants [49].



Figure 10:II-2 Dépôts d'ITO sur le substrat de verre.

II-2-1-2 le ZnO préparé par spray pyrolyse.

La fabrication de PCS inversée commence par le dépôt de couches ZnO sur ITO nettoyé par la méthode de spin-on à base de sol-gel et par spray pyrolyse. Pour fabriquer une cellule de référence, le ZnO a été fabriqué par spin –on en se basant sur une méthode de sol- Gel à l'aide d'une solution d'acétate de zinc 0,75 M dans 96% de 2-méthoxy éthanol et 4% d'éthanolamine suivie d'un traitement thermique à 150 ° C pendant 10 min dans l'air comme publié ailleurs [5]. La solution sol-gel ZnO a été d'avantage diluée avec du 2-méthoxyéthanol sous la forme d'un rapport en volume de 1/6 pour une utilisation comme solution de revêtement en spray pyrolyse. Le dépôt de la solution de ZnO par spray pyrolyse sur substrats chauds a été réalisée dans l'état ambiant en utilisant un gaz N₂ avec un taux de flux de 40 cc / min. Ici, la distance entre le pulvérisateur et le substrat était fixée à10 cm et la vitesse de déplacement a été optimisée à 3cm/ s.



<u>FigureII-3</u>: Dépôt de la solution de ZnO par spray pyrolyse sur substrat chauffé [49] II_2_1_3 Dépôts de la couche photoactive

Ensuite, ZnO revêtis de ITO a été transféré dans une boîte à gants remplie d'azote pour le dépôt de la couche photoactive. Les mélanges P3HT et PCBM ont été effectuer par centrifugation à partir d'une solution de rapport 1 : 1/2 en volume dans du chlobenzène (15

mg de P3HT / ml et 7,5 mg de PCBM / ml) à 2000 tr / min et thermiquement supérieur recuit à 110 ° C pendant 7 min pour induire l'organisation de P3HT.

II-2-1-4 Dépôts de la couche de transport de trous (HTL)

Par la suite, PEDOT : PSS comme couche de transport de trous (HTL) a été déposés par revêtement centrifuger sur les couches actives suivis d'un traitement thermique à 120°C pendant 10min dans l'air. Des études ont montrés que le dispositif PEDOT : PSS, présentant une meilleure stabilité thermique avec le temps dans l'ordre inverse [50]. Pour la formation réussie de la couche PEDOT : PSS uniforme sur la couche active hydrophobe, PEDOT : PSS a été mélangé avec du n-butanol et d'alcool isopropylique avec un rapport en volume de 1 : 2 : 2.

II-2-1-5 Dépôt de la cathode en argent (Ag)

L'élaboration du dispositif a été accomplie par évaporation thermique d'une électrode supérieure argent (Ag) à 80nm dans le vide de l'ordre de 10⁻⁶ Torr.



Figure II-4 : Une cellule solaire polymère inversé (PCS inverti) [49]

II-3 Formation de cellule unique

La performance de la cellule a été mesurée en utilisant un instrument Keithley 2400 sous illumination (100 mW / cm²) utilisant une source de lumière au xénon et un filtre global de 1.5 AM. Une cellule solaire de référence certifiée par Système d'unités l'International (SI) (SRC-1000-TC-KG5-N, normes VLSI, Inc.) a été utilisée pour la mesure précise. Pour étudier la stabilité des dispositifs inversés avec la couche de transport d'élections (ETL) ZnO, les changements de performance de la cellule ont été enregistré en fonction du temps d'exposer dans l'air en utilisant la même configuration instrumentale sans aucun processus d'encapsulation. Ici le dispositif conventionnel normale avec une configuration de ITO / PEDOT : PSS / couche active / métal la cathode a également été fabriquée pour comparer la

stabilité à long terme. Au cas où la structuré normal de SCP a une fonction de travail faible Ca / Al (20 nm / 100 nm a été évaporé. Les propriétés structurales de ZnO ont été caractérisées par diffraction des rayons X (XRD, Bruker M18XCE) et l'électron de balayage par émission de champ Microscope (FE-SEM, Hitachi S-4800) mesurable. Les propriétés optiques de ETL ZnO ont été étudiées par spectrophotomètre UV-vis (Varian AU / DMS-100S) et les changements dans les fonctions de travail d'ITO par l'utilisation de ETL ZnO ont été mesurés en utilisant la sonde Kelvin (Sonde Kelvin numérique KP 6500, McAllister Technical Services Co.



Figure II-5 : Un instrument Keithley 2400[51]

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons utilisé la technique de spray pyrolyse pour déposer la couche mince de ZnO pour une couche de transport d'électron dans la cellule solaire polymère inversé. En effet, elle est simple à faire et peu couteuse. Pour caractériser cette couche, nous allons utiliser des techniques d'analyses pour la couche de ZnO dans la cellule et tous ceci dans le chapitre suivant.

<u>CHAPITRE III</u> : Résultats des analyses et interprétations

Introduction

L'étude de la performance d'une cellule solaire polymère inversé(PSCs) nécessite un certain nombre d'outil d'analyse. Bien que de nombreux efforts de recherche ont été consacré à une démonstration et une entière élaboré des SCP inversé, dans la fabrication de couche active est relativement épais allant de 100 à 200 nm. Il est difficile d'élaborer de façon très mince une couche de transport d'une charge interfaciale d'une épaisseur de peu de nanomètre (nm) ou plusieurs dizaines de nm. Nous allons présenter les résultats des analyses enfin de les interprétés.

III-1-Analyse par microscopie à balayage électronique(SEM)

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour *Scanning Electron Microscopy* en anglais) est une technique de microscopie électronique capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électrons-matière[52]. On peut l'observer dans la figure III-1 :



III-1-1 schéma du dispositif d'analyses



Le processus est prometteur pour fabriquer une couche mince de ZnO comme couche de transport d'électron (ETL) qui sert dans les SCP inversés ; nous nous sommes concentrés sur la méthode spray pyrolyse due au contrôle facile de l'épaisseur à l'échelle nanométrique dans les conditions optimisées [53]. Par ailleurs, spray pyrolyse permet la formation de couches minces cristallines sur une large surface dans des conditions atmosphériques à l'aide de produits chimiques sans production de masse et potentiellement pour tous les SCP inversé imprimable. Pour confirmer le potentiel de ZnO comme ETL produite par spray pyrolyse, nous avons fabriqué des SCP inversé contenant une ETL de ZnO préparé par spray, comme le montrent les schémas du dispositif structurent dans la Figure II-4 (a). Ici, pour observer l'effet de la température sur les propriétés structurales et optiques de ZnO ainsi que les performances des SCP invertis, une pulvérisation directe de la solution de précurseur d'acétate a été effectuée sur les substrats chauds fixés à des températures variées. Pour un contrôle plus précis de l'épaisseur et de la morphologie, les couches de ZnO ont été fabriquées sur un substrat à partir ITO en utilisant un équipement de pulvérisation mobile montré dans la figure

II-3 (b). Le rôle de la température du substrat sur la morphologie de la couche de ZnO comme ETL a été étudié par des images de surface SEM Figues III-2 et III-3. Dans le cas de la production ZnO par un procédé sol-gel à base de spin-on largement utilisé, une couche de ZnO homogène a été formée comme montré dans la figure III-2 (a).



<u>Figure III-2</u> : Image d'une MEB de ZnO par spin-on baser sur le processus de sol gel (a) et ZnO pyrolysé à 150°C (b), 250°C (c) et 350°C (d) [49]

III-1-2 Résultats et interprétations

Contrairement au ZnO lisse traité par sol-gel, le ZnO fabriqué par spray pyrolyse à 150, 250 et 350°C a montré différentes caractéristiques sur forme des gouttelettes avec différentes épaisseurs et diamètres dus à des modèles multisprayés tels que la superposition fusionnée, anneau de dépôt connu comme anneau de tache de café, et sphériquement solidifié [54]. Lorsque la solution de précurseur a été pulvérisée à 150°C, de plus grosses gouttelettes, résultant en une surface rugueuse microscopique, ont été formées en raison de temps suffisamment pour se répandre après pulvérisation directe sur le substrat. Des gouttelettes plus petites et plus minces ont été formées par augmentation de la température du substrat. En particulier, le ZnO pulvérisé à 350°C ayant peu de marques minces de gouttelettes montre une surface très uniforme semblable à celle du processus de sol-gel de ZnO.

En général, la morphologie de la surface d'une couche de transport de charges interfacial peut affecter de façon critique les paramètres d'une cellule tels que la résistance shunt (Rsh) et la résistance série (Rs). Étant homogène et entièrement recouverte, la morphologie du film interfacial peut induire des Rsh plus élevés et des Rs faibles ; pour l'amélioration des performances dans les PSCs, il est important de contrôler la qualité de la morphologie de surface des ETL sur ITO. Des études complémentaires sur l'effet de la température du substrat a été effectué à travers les images MEB de haute résolution du films ZnO à l'échelle nanométrique. Comme le montre la Figure III-3 (a), on peut observer une densité granulaire d'ITO composée de nombreux grains ayant des formes et des tailles différentes. Cela signifie que l'étude des ITO commercialisés a été réalisée par la méthode de pulvérisation cathodique. Dans le cas de ZnO fabriqué par le procédé de spin-on basé sur la méthode de sol-gel, la densité et la couche homogène et intense constituée de très fines nanoparticules de ZnO a été observée, ce qui en accord avec des résultats très tôt révélés. Comme on peut le voir sur la Figure III-3 (c), un film de ZnO pulvérisé à 150°C présente des surfaces lisses à caractéristiques amorphes. Lorsque la température du substrat a été augmentée à 250 ° C, il s'est formé un Film ZnO avec des cristallites, ce qui donne des surfaces nanoscopiquement observable. Cela pourrait être attribué à augmentation de la température pendant le spray induisant la formation de cristallites de ZnO en nanoscale. Le film homogène ZnO constitué de nanocristallites plus grandes que celle formée à 250 ° C, a été obtenue par la méthode spray d'une solution de précurseur d'acétate de zinc sur un substrat fixé à 350 ° C. Disparition d'une structure granulaire irrégulière d'ITO par modification des ETL ZnO est également prometteur pour les PCSs ayant une très fine couche active de ~ 100 nm.



Mémoire de master Bassirou Kaing / labo solmats



<u>Figure III-3</u>: Image du MEB de ITO (a), de ZnO par spin-on basé sur le processus de sol-gel (b) et ZnO pyrolisé à 150°C (c), 250°C (d) et 350°C (e)[49]

III_2 Analyse par diffraction de rayon X (XRD)

La diffraction des rayons X (XRD) est l'un des outils non destructifs les plus importants pour analyser toutes sortes de matières, allant des fluides aux poudres et aux cristaux. De la recherche à la production et à l'ingénierie, la DRX est une méthode indispensable pour la caractérisation des matériaux et le contrôle qualité [2]. Les propriétés structurales décrites cidessus ont également été observées à partir de microscopie XRD de ZnO fabriqué par spray pyrolysé à différentes températures du substrat. Dans les diagrammes XRD illustrés dans la Figure III-4,

III-2-1 Diagramme



<u>Figure III-4</u> : Diagramme de XRD d'une pyrolyse de ZnO en fonction de la variation de la température [49]

III -2-2Analyses et interprétations

Il n'y a pas de pics évidents observés lorsque la pulvérisation a été effectuée à 150°C, indiquant la formation de l'amorphe comme ZnO en raison d'une insuffisance d'énergie thermique pour une pyrolyse complète du précurseur de l'acétate de zinc. D'autre part, trois

pics de ZnO cristallin typique à 31,8°, 34,3° et 56,6° correspondant respectivement à (100), (002) et (110), ont été observés comme l'augmentation de la température du substrat à 250°C. La pyrolyse de ZnO à 350°C montre une qualité de cristalline supérieure à celle préparée à une basse température comme il vient d'une énergie thermique suffisante pour une pyrolyse complète de l'acétate de zinc sans groupe de carbonate et d'hydrocarbure non volatil résiduel, résultant d'un défaut de cristallographique et en désordre.

Ces images SEM et les schémas XRD démontrent que la formation réussie des ETL ZnO sont composé de nanocristallins denses et uniformes il est possible par spray pyrolyse simple d optimisée sans aucun traitement thermique préalable. Pour démontrer le rendement très élevé des PSCs, nous dirons que s'est un excellent transporteur de supports photogénérés qui est l'une des exigences les plus importantes en tant que couche de transport d'une charge interfaciale. Par conséquent, l'excellent de la qualité cristalline du ZnO fabriqué à 350°C est considérée comme des candidats prometteurs pour les ETL dans les PSCs inversés.

III-3 Etudes de la dépendance de la température du substrat

Avant d'appliquer le ZnO comme ETL, d'autres études de dépendance de la température du substrat ont été effectué pour la performance des variations de la fonction de travail et de la transmission optique qui affectent la performance globale des cellules solaires. En premièrement, la fonction travail de l'ITO enduit de ZnO comme fonction de la température du substrat pendant que le spray pyrolyse a été étudiée en utilisant Kelvin comme unité. Comme le montre la figure III-5 (a),



<u>Figure III-5</u> : la fonction travail de l'ITO enduit de ZnO comme fonction de la température substrat [48]

La fonction de travail de ITO propre a été mesurée à 4,78 eV et dont la valeur est en bon accord avec les autres rapports. Après la modification par ZnO comme ETL la pyrolyse à varier de température, les fonctions de travail ont été réduites et atteintes ~ 4,4 et 4,2 eV pour le ZnO pyrolyse à 150°C et d'autres (ZnO par la méthode de spin-on basé sur le processus solgel et ZnO par spray pyrolyse à 250°C et 350°C), respectivement. Cela indique que le ZnO produit facilement par spray, de façon rapide, modifie avec succès la fonction de travail de l'ITO, et en particulier la fonction de travail modifiée avec ZnO effectué par spray à 250 et 350°C est plus proche de la baisse d'énergie orbitale moléculaire inoccupée (LUMO) (4.2 eV) de PCBM. Par conséquent, l'efficacité de transport et la collecte d'électrons d'ITO à l'aide de ZnO comme ETLs peuvent être attendues sous l'éclairage de la lumière.

Une autre exigence importante en tant que PSCs est la transmission optique qui affecte fortement le photocourant des PSC invertis. Tous les ETL sont très transparents dans la gamme de 500-600 nm avec une valeur de transmittance allant jusqu'à 85% sur la base de l'air. La transmittance a été légèrement diminuée lorsque le spray pyrolyse a été effectué à une température plus élevée en raison de la surface plus rugueuse induite par la formation d'une large cristallite, mais ces ETL ne modifient pas de manière significative la transparence de l'électrode d'ITO. Le ZnO comme ETLs montre un début d'absorption à environ 380 nm, correspondant à une bande interdite optique de -3,2 ev.



<u>Figure III-6</u> : le spectre de transmittance d'ITO induit de ZnO comme ETL en fonction de la longueur d'onde [49]

III-4 Etude de la caractéristique J-V et de la performance du dispositif

Pour étudier le potentiel de ZnO par une méthode simple et rapide d'une pulvérisation de la solution de précurseur comme CTE dans les CSP inversés, nous avons fabriqué des dispositifs inversés avec PEDOT : PSS comme HTL et d'argent (Ag) comme électrode supérieure. La figure III-7 présente les caractéristiques J-V.



FigureIII-7 : caractéristique J-V du dispositif avec ou sans la couche ZnO [49]

	$V_{oc}(v)$	$J_{sc} (mA/cm^2)$	F.F (%)	PCE (%)
Sans ZnO	0.13	5.49	27.45	0.19
ZnO par sol-gel	0.63	8.55	60.52	3.26
ZnO à 150°C	0.56	4.33	38.40	0.94
ZnO à 250°C	0.62	8.25	58.78	2.99
ZnO à 350°C	0.63	8.41	60.78	3.22

<u>Tableau III-1</u> : représentant la performance de cellule solaire avec une variation de la couche transport d'électron (ITO) [49]

En intégrant tous les CTE de ZnO, la performance du dispositif, en particulier la tension en circuit ouvert (Voc), a été améliorée par rapport aux appareils sans ZnO. Cela indique que ZnO peut modifier efficacement la fonction de travail d'ITO pour le transport d'électrons et la collecte d'ITO. CEP de PSCs avec ZnO ETL fabriqué à 150°C a montré un rendement plus élevé de 0,94% que le dispositif sans CTL ayant 0,19% de CEP.

Bien que le Voc ait augmenté jusqu'à 0,56 V, il en résulte une modification de la fonction de travail d'ITO, la densité de courant de court-circuit (Jsc) faible et le facteur de remplissage (F.F.) est de 4,33 mA / cm² et 38,40% ont été obtenus. La faiblesse de Jsc et F.F. peut être

attribuée à la surface rugueuse microscopique avec un anneau de dépôt important connue comme anneau de café qui provoque de graves problèmes de contact entre couches active et CTE. En outre, un transfert inefficace de charge de ZnO et PCBM résulte d'une petite modification de la fonction de ITO que celle des autres (ITO avec ZnO préparé par la méthode de spin-on basé sur le procédé sol-gel et spray pyrolyse à 250 et 350°C) causés par la faiblesse F.F. Et Jsc. D'autre part, une meilleure adéquation entre la fonction de travail cathodique et LUMO de PCBM (4.2 eV), résultant d'une réduction supplémentaire de la fonction de travail de l'ITO grâce à l'utilisation des ETL ZnO préparé par un procédé sol-gel à base de spin-on et pyrolyse à 250 et 350°C avec une extraction améliorée des supports photoactivité. Par conséquent, PSCs avec ZnO ETL pyrolizé à 250 et 350°C, qui ont des superficies morphologies denses et homogènes, est bien adapter à une fonction de travail bien équilibrée de 4,2 eV, qui ainsi a montré une augmentation spectaculaire de l'efficacité, en particulier F.F. portée environ 60%.

PSC comportant le ZnO fabriqué à 350°C montre la meilleure efficacité de 3,22%, qui a une valeur similaire avec les PSCs avec ZnO revêtu de spin montrant une efficacité de 3,26%. Pour une amélioration des propriétés structurales et changer la fonction de travail du ZnO fabriqué à une température plus élevée peuvent diminués la résistance de contact entre couche active et ETL, et ainsi le F.F. peut considérablement augmentées. Un autre facteur de contribution est que la diminution de Rs résultant d'une cristallinité des ETL de ZnO fabriqués à température plus élevée. Compte tenu de l'état actuel de la technologie, montrant une continuité de l'augmentation de l'efficacité, l'amélioration de la longueur de la stabilité a été une question importante pour accélérer la réalisation de coût des cellules solaires. Comme mentionnés ci-dessus, du point de vue de la stabilité, les PSC inversés ont contenu une électrode métallique de haute considérée qui est comme une architecture prometteuse. Étudier la stabilité de la CFP avec ZnO fabriqué facilement de façon rapide par spray pyrolyse, nous avons observé le changement d'efficacité des dispositifs incorporés avec le ZnO de la méthode sol-gel et ZnO pyrolyse à 350 ° C montrant la meilleure efficacité. Pour un dispositif référence, les PSC normalisés structure avec une configuration de ITO / PEDOT : PSS / couche active / LiF / Al, présentant 3,6% de PCE, a été également étudiée.

III-5 Etude de la stabilité de la cellule

En fait, la stabilité de la cellule invertie dans l'air a été significativement améliorée en comparé avec les cellules conventionnelles. Comme le montre la fig.7,



<u>Figure III-8</u> : La performation du dispositif PCS normal et inverse en utilisant ZnO exposé pendant 9 jours dans l'aire. [49]

Contrairement à la baisse spectaculaire de l'efficacité de cellules solaire conventionnelle normale, les rendements des cellules solaires inverties avec tous les ETL ZnO ont été conservés au-dessus de 80% pendant 9 jours sans aucun processus d'encapsulation dans des conditions ambiantes

Conclusion

L'interprétation de l'analyse de la couche de ZnO nous a permis de bien comprendre ses propriétés et son mode de fonctionnement dans la PCS inversé. L'inversion du dispositif a permis de rallonger la durée de vie de la cellule.

Conclusion Générale

Dans ce travail nous avons présenté une étude théorique des cellules solaire polymère inversé avec la couche ZnO comme couche de transport d'électron. Au cours de cette étude nous avons présenté des couches de ZnO fabriqué par la méthode spray pyrolyse.

Dans le chapitre I, partant de l'étude sur une généralité des couches minces qui nous a conduites à différentier les cellules solaires avec des rendements différents suivant le nombre de jonctions dans la cellule. Dans une de ces cas, nous avons les cellules solaires organiques avec des propriétés intéressantes (optique, électronique et transport de charges). Nous avons inverti la cellule solaire organique pour mieux améliorer la dure de vie des cellules solaires organiques. Nous avons aussi porté atteinte aux différentes propriétés de la couche de ZnO (structurales, électroniques et optiques) considéré comme couche de transport d'électrons.

Dans la partie expérimentale de notre étude, nous avons explicité une méthode de dépôts de couche mince appelé spray pyrolise. Cette méthode nous a permis obtenir une couche de ZnO qui a contribué à l'élaboration de la cellule solaire organique invertie. Une fois le dispositif élaboré, il a été analysé par des appareils de mesures en fin de les interpréter. Pour étudier ce dispositif nous avons utilisé d'abord un instrument Keithley 2400 sous illumination (100 mW / cm²) utilisant une source de lumière au xénon et un filtre global pour comparer la stabilité à long terme entre dispositif conventionnel et celle inverti il nous a permis de déterminer la performance de la cellule. Les changements dans les fonctions de travail d'ITO par l'utilisation de ETL ZnO ont été mesurés en utilisant la sonde Kelvin (Sonde Kelvin numérique KP 6500, McAllister Technical Services Co). On a utilisé la microscopie électronique à balayage(MEB) et la diffraction des rayons X (XRD) pour analyser la couche de ZnO préparé par spray.

Ces études nous ont montré que le PSCs avec ZnO préparé par spray pyrolyse à 150°C présentait un faible rendement de conversion de puissance (PCE) de 0,94% en raison du niveau d'énergie incompatible et de la rugosité microscopique d'ETL ZnO. D'autre part, l'amélioration de 2,99% et 3,22% ont été obtenus en utilisant du ZnO préparé par pyrolyse respectivement à 250 et 350°C. En plus la cellule solaire de ZnO inversée a été conservée au-

dessus de 80% pendant 9 jours dans une atmosphère ambiante sans aucune encapsulation, tandis que les cellules solaires classiques diminués d'efficacité.

En effet cette étude que nous venons d'effectuer sur les cellules solaires polymères invertis ouvre de nouvelles perspectives prises en compte et nous a permis de montrer que le rendement peut passer de 3.2 % vers 13 % pour améliorer la rugosité microscopique dans la cellule. En plus on doit améliorer la couche d'ITO pour le bon fonctionnement de la cellule solaire polymère inversé.

Bibliographie

[1] Edmond Becquerel. Mémoire sur les effets électriques produits sous l'influence des rayons solaires. Comptes Rendus, 9 :561–567, 1839.Octobre 2017.

[3] D. M. Chapin, C. S. Fuller, and G. L. Pearson. A new silicium p-n Junction photocell for converting solar radiation into electrical power. Journal of Applied Physics,

25(5):676-677, 1954.

[5] K.Vandewal ,K vingsteds A.Gadisa, O.Inganas & J.V.Manca on the origin of the open circuit voltage of polymere-fullerence solar-czll ,Nat.Mater, 2009,8,904-909

[6] C. W. Tang. Two-layer organic photovoltaic cell. Applied Physics Letters, 48(2):183-

185, 1986.

[7] Thèse Laure Biniek 'polymère semi-conducteur a faible largeur de bande interdit : synthèse au dispositif photovoltaïque organique. Page 6/231

[8] THESE alain Kassine EHEMBA « « détermination de la longueur des porteurs minoritaire par mesure de photo-courant capacitance et détermination des paramètres électrique d'une cellule solaire à base de couche mince ce CuInSe₂ électrodéposition substrat flexible de kapton. » » 2014

[9] Maouedj Rachid, "Application de l'énergie photovoltaïque au pompage hydraulique sur les sites de Tlemcen et de Bouzareah", Mémoire De Magister soutenue en 2005.

[11] mémoire de master M. Oumar Diallo Sadio ''effet du sodium sur la qualité des matériaux et les dispositifs de dépôts du Cu(InGa)Se₂ à basse température''

[15, 18] Shirakawa H. Louis E. J Macdiarmad A. G Chiang C. K and Heeger A. J Synthese of electrically conduction organic polymere halogene derivative of polyacetylene (CH)x J.Chem Soc chem commun 1977, 578-580

[20] Coropceanu V., Cornil J., da Silva Filho olivier Y Silbey R and Jean-Luc Bredas J.L charge transport in organic semiconductors chem. Rev, 2007, 107, 926-952

[21] Thèse Laure Biniek 'polymère semi-conducteur a faible largeur de bande interdit : synthèse au dispositif photovoltaïque organique. Page 33/231 13 Décembre 2010

[22] THESE « Réalisation et caractérisation des cellules photovoltaïques organiques » de Zouhair El Jouad 23 Janvier 2017 63/213

[23] THESE « Réalisation et caractérisation des cellules photovoltaïques organiques » de Zouhair El Jouad PAGE 69/213 13 Janvier 2017

[24] E.A.D.F.N.Noh electronic Process en uncrystalline materiels 2ed Ed London : oxfort universitt press1979

[25] A.-J. Attias, Tech. Ing., Mater. Fonct, E1862 (2002) « Impression par jet de matière de transistors organiques sur support souple » Micka^eel Barret 7Avril 2010 31/250

[26] Thèse « PROPRIETES ET STABILITE DE L'INTERFACE ISOLANTPENTACENE DANS LES TRANSISTORS ORGANIQUES A EFFET DE CHAMP » de Romain MACABIES 24octobre 2011 26/199

[29] Zouhair EL JOUAD « Réalisation et caractérisation des cellules photovoltaïques organiques » Page 55/213 mémoire de thèse.

[27] mémoire de thèse « Conception, caractérisation et durée de vie de cellules photovoltaïques organiques tandems à base de PCDTBT » de Pierre, Balthazar LECHÊNE page 23/236

[28] F.Z. Sun, A.L. Shi, Z.Q. Xu, H.X. Wei, Y.Q. Li, S.T. Lee, J.X. Tang. Applied Physics

Letters, 102, 133303 (2013) et A.S. Yapi, L. Toumi, Y. Lare, G.M. Soto, L. Cattin, K. Toubal, A. Djafri, M. Morsli, A.

Khelil, M.A. Del Valle, J. C. Bernède. The European Physical Journal Applied Physics, 50, 30403 (2010)

[30] I. Ali, B. CHIKH-Bled.'' Etude de la jonction PN d'un sémi conducteur à l'équilibre thermique '', Journale of electron devices, Vol (5), (2007), pp (122-126)

[31] N. S. Sariciftci; L. Smilowitz; A. J. Heeger; F. Wudl, Science, 1992, 258, 1474-1476.

[32] 38. G. Yu; A. J. Heeger, J. Appl. Phys., 1995, 78, 4510-4515 « Séparation de charge et conversion photovoltaïque dans des composites polymères avec hétérojonctions donneur / accepteur interne »

[33] J. J. M. Halls ; C. A. Walsh ; N. C. Greenham ; E. A. Marseglia ; R. H. Friend; S. C. Moratti; A. B. « Photodiodes efficaces à partir de réseaux polymères interpénétrés »

[34] M. Hiramoto, Fujiwara, H. & Yokoyama, M., J. « p-i-n like behavior in three-layered organic solar cells having a co-deposited interlayer of pigments »

[35] mémoire de master « élaboration et caractérisation des couches minces de ZnO élaboré par methode spray pyrolyse » 31/O5/2016 page 31/69

[36 37 38] Saâd RAHMANE « ELABORATION ET CARACTERISATION DE COUCHES MINCES PAR SPRAY PYROLYSE ET PULVERISATION MAGNETRON » 18/12 / 2008 page 18/158

[39 40] mémoire de master « élaboration et caractérisation des couches minces de ZnO élaboré par méthode spray pyrolyse » GUEDRI Almane 31/O5/2016 page 33/69

[40,42,43] mémoire de master « élaboration et caractérisation des couches minces de ZnO élaboré par méthode spray pyrolyse » GUEDRI Almane 31/O5/2016 page 34/69

[41] Thèse « Elaboration ET CARACTERISATION DE LA COUCHE MINCE D'OXYDE DE ZINC » Ammar MOSAH 14/07 /2009 page 46/150

[44] thèse « ELABORATION ET CARACTERISATION DES COUCHES MINCES D'OXYDE DE ZINC ET SULFURE DE ZINC PREPAREES PAR SPRAY ULTRASONIQUE » Lilia Baghriche 30 / 09 / 2015 page 43/129

[46] Thèse « ELABORATION ET CARACTERISATION DES COUCHES MINCES D'OXYDE DE ZINC ET SULFURE DE ZINC PREPAREES PAR SPRAY ULTRASONIQUE » Lilia Baghriche 30 / 09 / 2015 page 9/116

[47] F. Cauillaud, A.Smith&J-F.Baumard, Jour.Of Europ.Ceram.Societ.9 (1992) 477-452.

Et I.Wuled Lenggoro, T. Hata, F. Iskander, M. M. Lunden and K.Okuyama, Journal of

Material Research, 15 (3), (2000) 733-743.

[48] Thèse de Saâd RAHMANE « « ELABORATION ET CARACTERISATION DE COUCHES MINCES PAR SPRAY PYROLYSE ET PULVERISATION MAGNETRON » » page 57/158

[49] Yong-Jin Noh, Seok-In Na, Seok-Soon Kim « Inverted polymer solar cells including ZnO electron transport layer fabricated by facile spray pyrolysis » mai 2013

[50] « L'effet de la couche de transport de trous sur la stabilité thermique des cellules solaires polymères inversées » Ming-Chih Lin Yu-Ching Huang Chia-Te Yen Cheng-Si Tsao Yee-Wen Yen

[52] D Vak, S.S. Kim, J. JO, S.H. Na, J.kim, D.Y. Kim, Fabrication of organic bulk heterojunction solar cells by a spray deposition method for low-cost power generation, Applied Physics Letters 91(2007)

[54] K. Young-jin, C. Woon-Seop, Electrohydrodynamic jet spraying technique for oxide thin-film transistor, IEEE Electron Device Letters 34(2013)

Webographie

[2] <u>http://web.ihep.su/owa/dbserv/hw.part2?s_c=EINSTEIN+1905</u> janvier 2017 10H

[4] NREL PV record efficiency chart http://www.nrel.gov/ncpv/. Ff fevrier 2017

[10] <u>http://www.lechodusolaire.fr/cellules-solaires-lete-2017-a-ete-marque-pluie-de-records-rendements-de-conversion/</u> 4/09/2017 11H

[12] //www.csem.ch/Doc.aspx?id=47026&name=CP17-08-NREL-CSEM-FR.pdf 17octobre 2017 11H

[13] <u>http://lenergeek.com/2016/02/17/cellules-solaires-organiques-heliatek-atteint-un-</u> rendement-record 20 octobre 2017 11H

[14]www.techniques-ingenieur.fr/actualite/articles/avancees-photovoltaique-organique-40248/ 25 Octobre 2017 10H30

[16]www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/materiaux-th11/applications-des-plastiques-42141210/polymeres-conjugues-et-electronique-organique-e1862/232017

[17]<u>http://bordeaux.udppc.asso.fr/telechargement/2014%20-%20Journee%20de%20l'UdP</u> 25octobre<u>11H</u>

[19] <u>https://www.memoireonline.com/07/08/1433/m_etude-effet-temperature-parametres-</u> <u>cellule-solaire-organique1.html</u> 31 Janvier 2018 10H

[45] <u>http://www.dictionary.com/browse/spray 15Decembre 2017</u> janvier 2018 11H

[51] <u>https://www.atecorp.com/ATECorp/media/ProductImages/Keithley-2400.jpg</u> décembre 2017 12H

[52] https://fr.wikipedia.org/wiki/Fichier:JEOL_JSM-6340F.jpg 09/02/2018 20H

[53]<u>http://www.rigaku.com/en/products/xrd?gclid=Cj0KCQiAh_DTBRCTARIsABIT9MZzK</u> egda5M4J1-Yn_nbaxNTLc-rC0yEqu0OMvPzF6ZSBT5YBWcSougaAv18EALw_wcB 09/02/2018 21H

[54] <u>https://www.ecosources.info/dossiers/Types_de_cellules_photovoltaiques_13/01/2019</u> à 21H 30