$N^{\circ}$  d'ordre : 092

Année 2008

École Doctorale "Sciences pour l'Ingénieur et Microtechniques" Université de Franche-Comté Université de Technologie de Belfort-Montbéliard Université Abou-Bekr Belkaïd de Tlemcen

## THESE EN CO-TUTELLE

Présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE TECHNOLOGIE DE BELFORT-MONTBÉLIARD ET DE L'UNIVERSITÉ ABOU-BEKR BELKAID DE TLEMCEN

Par

## Abdellah BENYOUCEF

## DEVELOPPEMENT DE SURFACES A BASE DE DIOXYDE DE TITANE PAR PVD POUR UNE APPLICATION AUX CELLULES SOLAIRES

Soutenue publiquement le 28 Août 2008 devant la commission d'examen composée de :

#### Président

Monsieur C. CODDET, Professeur, Université de Technologie de Belfort Montbéliard **Rapporteurs** Monsieur B. KHELIFA, Professeur, Université d'Artois Monsieur E. TOMASELLA, HDR., Maître de conférences, Université Blaise Pascal **Examinateurs** Univ. de Tech.de Belfort Montbéliard. Monsieur D. KLEIN, Professeur, Monsieur N-E. CHABANE-SARI, Professeur, Univ. Abou-Bekr Belkaïd de Tlemcen. Univ. Abou-Bekr Belkaïd de Tlemcen. Monsieur **B. BENYOUCEF**, Professeur, Monsieur S. GHALEM, Professeur, Univ. Abou-Bekr Belkaïd de Tlemcen. Monsieur F. LAPOSTOLLE, Maître de conf., Univ. de Tech.de Belfort Montbéliard. Invité

Monsieur J-P. CHARLES, Professeur,

Université de Metz.

Les travaux présentés dans ce mémoire ont été réalisés principalement au Laboratoire d'Etudes et de Recherches sur les Matériaux, les Procédés et les Surfaces (LERMPS) de l'Université de Technologie de Belfort-Montbéliard. Je remercie vivement *Monsieur le Professeur Christian Coddet*, Directeur du LERMPS, de m'avoir accueilli au sein de son équipe en m'accordant sa confiance pour mener à bien mes recherches et d'avoir accepté de présider le jury.

Ce travail a été dirigé par *Monsieur le Professeur Didier Klein*, auquel j'exprime ma gratitude pour son encouragement et ses conseils précieux.

Une autre partie des travaux a été réalisée à l'Unité de Recherche Matériaux et Energies Renouvelables (URMER) de l'Université Abou-bakr Belkaid de Tlemcen. Mes remerciements s'adressent à *Monsieur le Professeur Boumédiène Benyoucef*, Directeur de l'URMER pour m'avoir intégré dans son équipe et pour avoir assuré la codirection des travaux.

Je tiens à remercier l'Agence Universitaire de la Francophonie (AUF) pour le financement de trois années de la thèse.

Que *Monsieur Brahim Khelifa*, Professeur à l'Université d'Artois, et *Monsieur Eric Tomasella*, HDR Maître de conférences à l'Université Blaise Pascal, trouvent ici l'expression de mes plus vifs remerciements pour l'intérêt qu'ils ont manifesté à l'égard de ce travail en acceptant d'en être les rapporteurs.

Je remercie également *Monsieur Nasr-Eddine Chabane-Sari*, Professeur à l'URMER de l'Université de Tlemcen, et *Monsieur Saïd Ghalem*, Professeur à l'université de Tlemcen pour avoir accepté de prendre part au jury.

Un remerciement tout particulier est adressé à *Monsieur Frédéric Lapostolle*, Maître de Conférences au LERMPS, pour m'avoir initié aux procédés de dépôt sous vide, pour avoir suivi mon travail de près et pour sa présence au sein du jury.

Mes remerciements s'adressent aussi à *Monsieur Jean-pierre Charles*, Professeur à l'Université de Metz, pour m'avoir fait l'honneur d'assister au jury.

## Remerciements

Ces remerciements s'adressent également à *Monsieur Alain Billard*, Professeur au LERMPS et Responsable de la plate-forme « dépôt-sous-vide »de Montbéliard, qui fût d'une aide précieuse à travers ses conseils, sa rigueur scientifique et sa disponibilité.

Je remercie également, *Messieurs F. Palmino* et *C. Rousselot* du FEMTO-ST/CREST de l'Université de Franche-Comté, pour les analyses d'AFM et de spectrophotométrie, ainsi qu'à *Madame Cécile Langlade*, Professeur au LERMPS pour les analyses Raman, et aussi à tous les membres du laboratoire qui ont pu contribuer de prêt ou de loin à la réalisation de ce travail : *S. Lamy, O. Rapaud, O. Ribet, K. Neffaa,*...

Mes remerciements vont aussi à mes collègues et camarades pour leur soutient et encouragements: *Rafik Nouar, Alexandre Morilhat, Salim Lamri, Mohammad Arab-pour-Yazdi, Mira Baraket, Bogdan Bocera, Ziguo Zhang...* 

Un spécial remerciement est adressé à toute ma famille et belle famille pour leur soutient moral infaillible et leur dévouement inconditionnel. Je ne peux terminer ces pages de remerciements sans remercier vivement ma femme et collègue *Amel* qui m'a encouragé et aidé tout au long de cette thèse.

## TABLE DES MATIÈRES

Introduction générale	
Chapitre I : Cellules solaires sensibilisées par colorant	)
I.1 Introduction	7
I.2 La conversion photovoltaïque	3
I.2.1 Le rayonnement solaire	3
<i>I.2.1.1 Le soleil</i>	3
I.2.1.2 Le spectre solaire et le nombre de masse d'air	3
I.2.2 Aperçu historique de la conversion photovoltaïque : Des origines à nos jours10	)
I.2.2.1 Premiers pas vers le photovoltaïque10	)
I.2.2.2 Age d'or du silicium10	)
I.2.2.3 Changement de stratégie : deuxième génération1	1
I.2.2.4 Troisième génération12	2
I.2.3 Rappel des notions de base12	2
I.2.4 Paramètres essentiels caractérisant une cellule solaire14	1
<i>I.2.4.1 Courant de court-circuit</i> 14	1
<i>I.2.4.2 Tension de circuit ouvert</i> 14	1
I.2.4.3 Facteur de forme1	5
I.2.4.4 Rendement de conversion d'énergie15	5
I.2.5 Caractéristique I-V d'une cellule solaire	5
I.2.5.1 Caractéristique I-V d'une cellule idéale10	5
I.2.5.2 Caractéristique I-V d'une cellule réelle16	5

I.3 Cellules solaires sensibilisées par colorant (CSSC)	18
I.3.1 Introduction aux CSSC	18
I.3.2 Matériaux utilisés dans une CSSC conventionnelle	20
I.3.2.1 Substrat de verre conducteur	21
I.3.2.2 Photo-anode de TiO <sub>2</sub>	21
I.3.2.3 Sensibilisateur	23
I.3.2.4 Electrolyte	25
I.3.2.5 Contre-électrode	26
I.3.2.6 Matériau d'étanchéité	26
I.3.3 Principe de fonctionnement	26
I.3.4 Différents types de transfert de charge dans une CSSC	
I.3.4.1 Processus d'injection d'électron	
I.3.4.2 Recombinaison de charge	29
I.3.4.3 Régénération du photosensibilisateur oxydé	29
I.3.4.4 Recombinaison entre les électrons injectés et les ions $I_3^-$	29
I.3.4.5 Transport électronique dans la couche de TiO <sub>2</sub>	31
I.4 Quelques problèmes technologiques posés dans les CSSC	31
I.4.1 Le procédé de dépôt des couches de TiO <sub>2</sub>	31
I.4.1.1 Le procédé sol-gel	
a) Choix du substrat	31
b) Morphologie de la couche de TiO <sub>2</sub>	32
I.4.1.2 Dépôts physiques en phase vapeur (PVD)	
I.4.2 Nature de l'électrolyte	
I.4.2.1 Liquides ioniques	
I.4.2.2 Électrolytes solides	34
I.4.2.3 Électrolytes quasi-solides	

I.5 Objectifs de la thèse	35
I.5.1 Substrats	36
I.5.2 Contrôle de la structure et de la morphologie des couches de TiO <sub>2</sub>	
I.5.3 Performances des CSSC obtenues	
I.6 Conclusion	
Références bibliographiques	

## 

II.1 Introduction	43
II.2 Pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive	44
II.2.1 Principe de la Pulvérisation cathodique magnétron (PCM)	44
II.2.2 Pulvérisation cathodique magnétron en mode réactif (PCMR)	45
II.2.2.1 Mécanismes	45
II.2.2.2 Instabilité électrique	47
II.2.2.3 instabilité du régime de pulvérisation	48
a) choix du paramètre de contrôle	48
b) contrôle par asservissement	49
II.3 Propriétés générales du dioxyde de titane (TiO <sub>2</sub> )	50
II.3.1 Structure cristalline	51
II.3.2Propriétés physiques et chimiques	52
II.4 Contrôle de la morphologie des couches	53
II.4.1 Introduction	53
II.4.2 Contrôle par la pression	53

II.4.2.1 Transport des espèces pulvérisées de la cible au substrat53
II.4.2.2 Condensation sur le substrat
a) Germination et croissance
b) microstructure de la couche55
II.4.3 Contrôle par l'inclinaison du substrat58
II.5 Procédure expérimentale
II.5.1 Préparation des couches de TiO <sub>2</sub> 59
II.5.1.1 Substrats
a) Verre
<i>b) Acier</i>
<i>c) PET-ITO</i>
d) Verre-ITO59
II.5.1.2 Dépôt du TiO <sub>2</sub> par PCMR60
a) Description de la machine60
b) Courbes d'étalonnage pour le TiO <sub>2</sub> 61
c) Paramètres de dépôt65
II.5.1.3 Dépôt du TiO <sub>2</sub> par PCMR-CEP66
a) Description du procédé66
b) Étalonnage68
c) Paramètres de dépôt68
II.5.2 Caractérisation des couches de TiO <sub>2</sub> 69
II.5.2.1 Structure et Morphologie69
a) Diffraction des rayons X (DRX)69
b) Microscopie électronique à balayage (MEB)70
c) Microscopie à force atomique (AFM)70
d) Profilométrie71

e) Mouillabilité	71
II.5.2.2 Propriétés optiques	71
a) Indice de réfraction et porosité	71
b) Énergie de gap	
c) Quantité de colorant adsorbée à la surface	72
II.5.3 Température du substrat	73
II.5.3 Montage et caractérisation des cellules solaires	73
II.5.3.1 Préparation des différentes composantes	73
a) Sensibilisation des couches de TiO <sub>2</sub>	73
b) Platinisation de la contre-électrode	74
c) Mise en place du système d'étanchéité	74
d) Injection de l'électrolyte	75
II.5.3.2 Mesure des caractéristiques I-V des cellules	75
II.5 Conclusion	76
Références bibliographiques	77
Chapitre III : Etude des propriétés morphologiques, structu optiques des couches de TiO <sub>2</sub> et caractérisatio cellules solaires	rales et n des 81
III.1 Introduction	
III.2 Étude des couches de TiO <sub>2</sub> déposées par PCMR	
III.2.1 Influence de la pression totale	
III.2.2 Influence de la température de la cible	
III.2.3 Influence du courant de la décharge	
III.2.4 Influence du rapport PO <sub>2</sub> /Pt	92

III.2.4.1 Vitesse de dépôt	92
III.2.4.2 Structure cristalline	94
III.2.4.3 Morphologie de surface	96
III.2.4.4 Propriétés optiques et porosité	100
a ) Indice de réfraction et porosité	100
b) Énergie de gap	
III.2.5 Influence de l'épaisseur des couches	105
III.2.5.1 Morphologie de surface	105
III.2.5.2 Propriétés optiques et porosité	106
III.2.6 Influence du substrat	107
III.3 Étude des couches de TiO <sub>2</sub> déposées par PCMR-CEP	
III.3.1 Influence de la pression totale	109
III.3.1.1 Structure et morphologie	
III.3.2 Influence de l'angle d'inclinaison	
III.4 Caractérisation photovoltaïque	117
III.4.1 Introduction	117
III.4.2 Propriétés des couches sous irradiation	117
III.4.2.1 Avant sensibilisation	117
III.4.2.2 Après sensibilisation	120
III.4.3 Performances des cellules solaires	121
III.4.3.1 Influence du rapport PO <sub>2</sub> /Pt	121
III.4.3.2 Influence de l'épaisseur de la couche	
III.4.3.2 Influence de l'inclinaison du substrat	
III.5 Conclusion	126
Références bibliographiques	129

Conclusion générale	132
Annexe I :	
Simulation de l'influence de l'inclinaison sur la morphologie (Modèle DB)	137
Annexe II :	
Méthodes de détermination de l'indice de réfrac et de la porosité des couches	<b>tion</b> 138
Glossaire	141

L'épuisement inéluctable des ressources énergétiques fossiles mondiales dans des horizons de plus en plus proches, les tensions géopolitiques qui en découlent ; le ressentiment de plus en plus partagé que le réchauffement climatique est une conséquence de l'activité humaine, obligent le monde entier à réfléchir à une stratégie globale et durable pour l'avenir énergétique de l'humanité.

Le développement des énergies renouvelables est devenue une priorité, sinon une nécessité de survie à l'échelle humaine pour se détourner de la course insensée vers le mur invisible des contraintes et du fini. La filière photovoltaïque a connue des bonds et rebonds significatifs en matière de performances et de coût ces dernières décennies puisqu'elle a profité, d'une part, comme les autres filières technologiques, des nouvelles connaissances acquises dans le domaine des matériaux, et d'autre part de la stimulation qu'elle provoque chez les chercheurs puisqu'elle leur pose un noble défit.

La rentabilité de la technologie photovoltaïque dépend fortement de l'ensoleillement annuel moyen. Dans ce sens, l'Algérie est un pays qui a un gisement solaire très important, de part sa grande surface et la puissance solaire reçue qui est d'environ 1700 kWh/m²/an dans le nord du pays et de 2263 kWh/m²/an dans les régions du Sud. Par comparaison, la France a une puissance reçue d'environ 900 kWh/m²/an au nord et de 1500 kWh/m²/an au sud. De ce fait, il est intéressant de développer cette technologie dans un cadre de partenariat entre la France et l'Algérie. Ce travail de thèse qui est mené en cotutelle, rentre bien dans cette perspective.

Les cellules solaires sensibilisées par colorant (CSSC) ont ouvert une nouvelle brèche à la communauté photovoltaïque. En s'inspirant des mécanismes de la photosynthèse et des avancées récentes en matière de mise en œuvre des matériaux, une équipe suisse de l'EPFL dirigée par le Professeur Grätzel a réussi en 1991 un pari qui voulait augmenter par un facteur d'environ dix les performances des vielles piles photo-électrochimiques, qui étaient à l'époque soit performantes mais très vite usées, soit stable mais avec un rendement très faible.

Le dioxyde de titane est le matériau principal utilisé pour la mise en œuvre des CSSC, il a connu son heure de gloire depuis la découverte en 1970 des japonais Fujishima et Honda sur sa capacité à électrolyser l'eau sous UV en produisant l'oxygène et l'hydrogène. Il est aussi

utilisé dans d'autres dispositifs comme purificateur d'air grâce à ces propriétés photocatalytiques ou comme surfaces auto-nettoyantes pour ses propriétés hydrophiles photoinduites, pour ne citer que les applications à connotation écologique.

Les performances des CSSC dépendent essentiellement de la capacité de la couche de  $TiO_2$  à absorber le colorant organique utilisé en ayant la plus grande surface spécifique possible, mais aussi de sa capacité à transporter les électrons photo-générés de la surface au circuit extérieur. Ces deux exigences sont souvent contradictoire, d'où la nécessité de bien contrôler la microstructure et la morphologie des couches pour réussir le bon compromis.

La voie colloïdale, notamment le procédé sol-gel, est la plus employée pour faire croître des couches nanostructurées avec une porosité contrôlée et une grande surface spécifique. Cependant, des contraintes inhérentes au procédé limitent les possibilités d'usages des substrats, ainsi que la qualité cristalline des couches. En effet, le traitement thermique des couches à 450°C est une étape nécessaire pour le frittage des nanoparticules pour assurer une connectivité électrique avec le substrat. Cependant, le prix à payer avec une telle étape est la non possibilité d'utiliser les substrats à faible coût de verres conducteurs à base d'oxyde d'indium dopé à la sérine (ITO) puisqu'ils perdent irréversiblement leur conductivité à cette température, et encore moins des substrats polymériques conducteurs (PET-ITO).

La pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive est une autre voie parmi d'autres pour élaborer des couches de TiO<sub>2</sub> nanocristallines qui a, elle aussi, ses avantages et ses inconvénients. Cette technique a le mérite d'être capable d'élaborer des couches cristallisées avec des températures de substrat ne dépassant que rarement les 150°C, d'où la possibilité d'utiliser les substrats qui ne sont pas permis par le sol-gel. Aussi, elle est bien adaptée à la production de surfaces à grande échelle industrielle. Cependant, ce procédé a aussi des contraintes qui sont due essentiellement aux phénomènes d'instabilités électriques et de régime de pulvérisation qui se répercutent sur la vitesse de croissance des couches ainsi que sur le domaine de son contrôle. Cependant, plusieurs de ces problèmes peuvent être contournés avec de simples améliorations du procédé en contrôlant par exemple quelques paramètres par des systèmes d'asservissements, etc.

L'objectif de ce travail de thèse consiste à développer des couches de  $TiO_2$  sur des substrats à faible coût (ITO-PET et ITO-verre) avec une structure et une morphologie visée par pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive en vue de leur usage dans les CSSC. Pour cela, un premier chapitre traitant des cellules solaires sensibilisées par colorant s'impose, et ce pour dresser d'abord un portrait du paysage des recherches effectuées dans la filière photovoltaïque, des origines à nos jours, et pour mieux situer ensuite la place actuelle des CSSC dans cette grande famille. Le principe de fonctionnement d'une CSSC sera détaillé en définissant les principales réactions se déroulant dans chacun de ses compartiments. Ensuite nous dresserons une liste des principales contraintes technologiques rencontrées lors de l'élaboration des CSSC, et ce pour mieux situer les obstacles à franchir et ainsi mieux définir l'objectif de notre thèse.

Dans le deuxième chapitre, nous commencerons par une description de la pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive en définissant son principe physique. Les principales sources d'instabilités seront définies en montrant les différentes voies pour y remédier. Ensuite, nous résumerons brièvement les principales propriétés du  $TiO_2$  qui nous seront utiles pour la suite. Quelques moyens de contrôle de la morphologie des couches seront abordés, notamment la pression totale et l'inclinaison des substrats. Viens enfin la partie expérimentale, dans laquelle nous donnerons les principales conditions d'élaborations et de caractérisation des couches de  $TiO_2$  ainsi que des CSSC.

Dans le dernier chapitre, nous donnerons les principaux résultats obtenus durant cette thèse. Pour cela, nous allons diviser notre étude en trois parties. Dans une première partie la plupart des paramètres de contrôle du procédé seront examinés pour étudier l'influence de chacun sur les propriétés morphologiques, structurale et optique des couches obtenue par PCMR classique. Une corrélation entre les propriétés optiques et morphologique s'avérera nécessaire pour avoir des informations complémentaires par les différentes techniques de caractérisations. Ensuite, une étape de sélection des paramètres qui donneront les propriétés désirées s'impose pour élaborer les cellules solaires dans ces conditions et mesurer par la suite leurs performances photovoltaïques. Dans la deuxième partie de ce travail, nous allons présenter les résultats obtenues de l'étude des couches élaborées par la technique de PCMR avec contrôle de l'émission plasma (PEM), en accentuant l'étude sur l'effet de l'inclinaison

des substrats sur les propriétés structurales, morphologiques et optiques. Enfin, dans la dernière partie, nous allons présenter les résultats des propriétés des couches sous irradiation avant et après sensibilisation. Ensuite les performances des CSSC obtenues avec ces couches seront présentées et commentées en mettant en exergue le rôle que pourra jouer le contrôle de l'émission plasma ainsi que l'inclinaison des substrats sur la production des CSSC à l'échelle industrielle. Des perspectives intéressantes seront données pour continuer les recherches dans cette voie.

# **Chapitre 1**

# **Cellules solaires sensibilisées par colorant (CSSC)**

## **I.1 Introduction**

La cellule solaire sensibilisée par colorant (CSSC) ou cellule de Grätzel (du nom de son précurseur), est un dispositif photo-électrochimique qui convertit la lumière solaire en électricité avec un coût relativement bas. Le but de ce chapitre consiste à se familiariser avec les concepts de bases de la conversion photovoltaïque, à montrer les avantages et les inconvénients des CSSC pour enfin définir le but de ce travail de thèse.

Une première partie sera consacrée à la conversion photovoltaïque. Le rayonnement solaire sera d'abord défini par rapport à ses principales caractéristiques et ses normes. Ensuite, un aperçu historique de la conversion photovoltaïque sera donné en passant en revue les différentes voies technologiques suivies depuis leurs origines jusqu'à nos jours. Enfin, un rappel des notions de la conversion photovoltaïque sera donné via la cellule solaire à jonction p-n, et ce pour mieux situer ses points de ressemblance et de divergence avec une CSSC.

La deuxième partie de ce chapitre sera consacrée à la cellule solaire sensibilisée par colorant. Une introduction à la CSSC sera donnée pour mieux connaître son contexte historique, son fonctionnement et sa place actuelle et future dans le marché photovoltaïque. Ensuite, les différents éléments composant la CSSC conventionnelle seront définis et leur choix justifié. Puis, le schéma de fonctionnement général des CSSC sera montré, en détaillant les principales réactions qui se déroulent dans chaque partie. Enfin, une description de tous les processus de transferts de charges dans la cellule sera donnée pour mieux identifier les paramètres qui conditionnent les pertes et les gains d'efficacité.

Dans la troisième partie, nous énumérons les principaux problèmes technologiques rencontrés lors de l'élaboration des CSSC, en montrant les différentes voies suivies pour les résoudre. Une attention particulière sera donnée à la contrainte du traitement thermique des couches pour les cristalliser ainsi qu'aux conséquences qui en découlent, notamment la restrictions dans le choix des substrats conducteurs utilisés.

Dans la dernière partie, le but de notre travail de thèse sera donné, et sera en relation avec le choix des substrats conducteurs utilisés dans les CSSC et avec l'utilisation de la pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive comme moyen d'élaboration des couches de TiO2 pour les CSSC.

## I.2 Conversion photovoltaïque

#### I.2.1 Le rayonnement solaire

#### I.2.1.1 Le soleil

Le Soleil est une étoile naine qui se compose actuellement de 74 % d'hydrogène, de 25 % d'hélium et d'une fraction d'éléments plus lourds. Il est de classe spectrale G2 dans la classification de Hertzsprung-Russell qui relie la luminosité d'une étoile à sa température de surface. Cette dernière est d'environ 5770 K pour le soleil qui lui confère une magnitude absolue de 4,8.

#### I.2.1.2 Le spectre solaire et le nombre de masse d'air

La distribution spectrale solaire est en première approximation celle d'un corps noir porté à une température de 5770 K. De cette distribution on peut calculer la puissance totale émise par le soleil (ou luminosité) qui est  $L_0=3,826.10^{26}$  W. Puisque la luminosité d'une étoile est supposée être uniformément répartie sur une sphère, la puissance solaire reçue sur terre par unité de surface ou éclairement hors atmosphère (E<sub>s</sub>) peut être déduite de sa puissance totale rayonnée et de la distance moyenne terre-soleil par la formule :

$$E_s = \frac{L_0}{4\pi D_{T-S}^2} \approx 1365 \text{ W.m}^{-2}$$
(I.1)

Le spectre solaire reçu sur terre a quelques parties manquantes dues à l'absorption atmosphérique de certaine longueurs d'onde (UV pour l'ozone, infrarouge pour la vapeur d'eau,...). Cette absorption est d'autant plus grande que la distance des rayons lumineux parcourue dans l'atmosphère est grande. Pour en tenir compte, on introduit la notion du « *nombre de masse d'air* » *AMy*, *y* étant défini en première approximation (en négligeant l'effet de la courbure de la terre) par le rapport de la distance des rayons parcourus dans l'atmosphère sur cette même distance au zénith:

$$y = \frac{1}{\cos \Theta} \tag{I.2}$$

 $\Theta$  étant l'angle entre la position du soleil et le zénith (Figure I.1). On définit ainsi les conditions *AM1* quand le soleil est au zénith et *AM2* quand le soleil est à 30° au-dessus de l'horizon. La condition hors atmosphère est représentée par la notation *AM0*.



Figure I.1: Définition et représentation schématique du nombre de masse d'air



Figure I.2 : Distribution spectrale pour AM0 AM1.5G et AM1.5D [1].

La condition *AM1.5* est satisfaite lorsque le soleil est à 48,19° du zénith, ce qui correspond globalement à la latitude d'un nombre important de pays occidentaux. C'est pour cette raison qu'elle a été considérée comme une condition standard pour le test des cellules solaires. Cependant, il faut bien distinguer AM1.5G (global) de AM1.5D (direct). La première condition est liée au spectre composé de la lumière directe et diffuse, tandis que la seconde ne prend en compte que la partie directe (figure I.2). Plusieurs groupes se réfèrent à AM1.5G en écrivant seulement AM1.5, ce qui peut entraîner une confusion puisque plusieurs références différentes de AM1.5 ont été utilisées dans le passé [1]. Il est à noter aussi que si l'on intègre

numériquement le spectre de AM1.5G on obtient une valeur de 963W.m<sup>-2</sup> avec une précision de 0,1% (selon la méthode d'intégration numérique utilisée) et non pas 1000 W.m<sup>-2</sup>. Cependant, la communauté photovoltaïque a employé arbitrairement le terme « one sun » pour désigner un éclairement de 1000W/m<sup>2</sup>. De ce fait l'Organisation Internationale de Standardisation (ISO 9845-1: 1992) et la Société Américaine de Test et Matériaux (ASTM E892-87: 1992) ont redéfinis en 1992 la signification de AM1.5G en considérant qu'elle se réfère à une distribution spectrale sur une surface inclinée de  $37^{\circ}$  et orientée face sud dans une latitude de  $48,19^{\circ}$  [1]. En effet, l'irradiance spectrale du spectre de référence global normalisée à 1000 W/m<sup>2</sup> de la figure I.2 excède légèrement l'irradiance spectrale de AM0 dans la partie infrarouge, ce qui est physiquement impossible sans concentration par inclinaison [1].

#### I.2.2 Aperçu historique de la conversion photovoltaïque : des origines à nos jours

#### I.2.2.1 Premiers pas vers le photovoltaïque

Le mémoire publié par Edmond Becquerel en 1839 sur « *les effets électriques produits sous l'influence des rayons solaires* » [2] a été le premier pas pour convertir l'énergie solaire en électricité. Cette première pile photogalvanique consistait à mettre en contact un halogénure d'argent (qui est identifié aujourd'hui comme un semiconducteur) avec un électrolyte liquide, mais sa durée de vie demeurait très faible suite à la photocorrosion du semiconducteur par l'électrolyte. La sensibilité à la lumière de ces sels était en même temps exploitée dans les travaux qui ont permis de développer la photographie. La première photopile solide a été fabriquée en 1877 avec du sélénium [3], mais le rendement de conversion était encore très faible (~1%).

## I.2.2.2 L'âge d'or du silicium

Ce n'est qu'à partir de l'année 1954 que la première cellule au silicium avec un rendement de 6% a vu le jour grâce à une équipe américaine des *Bell Telephone Laboratories* en exploitant l'effet de la barrière de potentiel d'une jonction p-n [4]. Ce fut le début de la dite « *première génération* » de cellules solaires fabriquées à partir d'un substrat de silicium massif issu de la technique du tirage en lingots et du découpage en plaquettes. La conquête spatiale a donné une grande impulsion au développement des cellules solaires par son besoin

urgent d'autonomie énergétique. Ainsi, le rendement d'une photopile au silicium a pu croître jusqu'à 14% même au détriment du coût de fabrication. Parallèlement, l'engouement de la filière microélectronique pour le silicium a dopé considérablement le marché du photovoltaïque, où le prix du watt crête (puissance maximale délivrée par la cellule pour un ensoleillement standard de 1000W/m<sup>2</sup> à 25°C) est passé de ~40\$ (1977) à ~3,5\$ (2003) [1].

Les limites théoriques de rendement pour une cellule au silicium sont estimées à 20% pour une structure à simple jonction et de 25% à 27% pour une structure complexe (avec champ répulsif arrière et un minimum de perte électrique en volume et en surface). Le record actuel est détenu par l'Australien M.A. Green avec un rendement de 23%, ce qui est très proche des limites théoriques. Cependant, les techniques mises en jeux pour arriver à ce rendement (plus de 32 opérations) induisent un coût final extrêmement élevé. Dans ce cas, la démarche suivie est uniquement axée sur le rendement, sans se soucier du coût de fabrication [1,5].

#### I.2.2.3 Changement de stratégie : deuxième génération

Après le choc pétrolier de 1973 les besoins en énergies renouvelables pour les applications terrestres se sont soudainement fait sentir. Le coût du watt crête issue de la technologie photovoltaïque de première génération était et reste encore plus cher que celui des énergies fossiles (3,5\$/Wc). C'est pour cette raison qu'un autre axe de recherche s'est créé à partir des années 1980, avec comme objectif prioritaire la réduction du coût de fabrication. C'est la filière technologique des couches minces dites de « deuxième génération » qui a remporté le pari. En effet, grâce au développement des procédés de dépôt sous vide, il est devenu possible d'utiliser un autre support que le silicium (verre ou polymère) sur lequel on ne dépose que quelques dizaines de micromètres de silicium ou d'autres semiconducteurs. Le prix d'une telle technologie s'est largement réduit puisque l'on a plus besoin de lingots purifiés de silicium si onéreux. Cependant, le dépôt de silicium en films minces pose d'autres problèmes, dont deux essentiels. Le premier est lié à la faible épaisseur du dépôt qui se répercute sur une faible absorption des photons [5]. L'une des voies suivies pour résoudre ce problème consiste alors à contrôler la texturation en maîtrisant la rugosité de surface pour augmenter l'absorption [6]. L'autre difficulté rencontrée provient de la faible cristallinité du dépôt sur un substrat amorphe (verre ou polymère) qui est loin de la

qualité d'une plaquette monocristalline et génère des centres de recombinaison pour les porteurs de charges. Dans ces conditions, la filière du silicium amorphe s'est imposée au détriment des performances, puisqu'elle est moins onéreuse [5]. Pour améliorer les performances, une première solution a consisté à passiver ces centres de recombinaison par traitement à l'hydrogène [7]. Cette solution n'est toutefois que temporaire puisque l'hydrogène se désorbe au cours du temps, réduisant ainsi la durée de vie à quelques mois seulement [8]. Ces deux problèmes majeurs se sont répercutés sur le rendement de conversion qui a dépassé difficilement les 10% pour le silicium et a pu atteindre 19% pour d'autres semiconducteurs plus onéreux (Cu(InGa)Se<sub>2</sub>, CdTe) [8]. Le prix moyen en 2003 du watt crête pour cette filière de deuxième génération se situe aux alentours d'un dollar [1,9].

## I.2.2.4 Troisième génération

Grâce à la sensibilisation croissante de l'opinion mondiale vis-à-vis du réchauffement climatique, les besoins en énergies renouvelables propres se sont de plus en plus fait sentir au cours de cette dernière décennie. Une pression croissante s'exerce sur les chercheurs pour obtenir de meilleurs résultats. Ceci a par conséquent conduit à l'émergence d'une *troisième génération* de cellules solaires, encore au stade de développement mais aux perspectives prometteuses pour l'avenir proche (d'ici 2020). L'un des objectifs principaux de ce programme de recherche est l'augmentation du rendement de conversion au-delà des limites théoriques calculées pour une structure à simple jonction, et ce en utilisant de nouvelles stratégies pour la capture des photons et la collecte des excitons (cellules multi-jonctions, thermophotovoltaïques,...). L'autre objectif de cette troisième génération est de réduire considérablement le prix de fabrication en utilisant des matériaux à très faible coût (matériaux organiques, polymères, CSSC...) [9].

#### I.2.3 Rappel des notions de base

Une cellule solaire a pour fonction principale de convertir l'énergie solaire en électricité. Même si les mécanismes physico-chimiques peuvent varier d'une cellule solaire à une autre (Cellule à jonction p-n, CSSC,...), le principe de fonctionnement d'une cellule solaire reste globalement le même. Il s'agit de photo-générer des électrons puis de les transporter jusqu'à un circuit extérieur. Pour bien comprendre le principe de fonctionnement d'une part la

majorité des cellules solaires commercialisées actuellement, et d'autre part ceci permettra de mieux cerner les points de ressemblances et de différences avec une CSSC qui seront abordées ultérieurement.

Considérons une jonction p-n (Figure I.3) recevant un rayonnement monochromatique de fréquence v, telle que hv soit supérieur à l'énergie de gap  $E_g$  du semiconducteur utilisé ( $E_g = 1,12$  eV pour Si). Si les photons incidents interagissent avec les électrons de la bande de valence en leurs communiquant leur énergie, ceux-ci passent dans la bande de conduction laissant des trous (manque d'électrons) dans la bande de valence. Le rayonnement incident excite des paires électron-trou. Les électrons créés dans la région p et les trous engendrés dans la région n diffusent. Seuls atteignent la zone de charge d'espace (ZCE) les porteurs libérés de part et d'autre de la jonction à une distance inférieure à leur longueur de diffusion L. Pris et accélérés par le champ électrique E ils traversent alors la ZCE. La région n reçoit des électrons et se charge négativement alors que la région p accepte des trous et devient positive. Par conséquent, *le rayonnement incident a pour effet de polariser la jonction en direct*.



Figure I.3 : Schématisation d'une jonction p-n éclairée et chargée d'une résistance Rc.

Lorsqu'on relie les deux cotés de la jonction à une charge R le courant *I* la parcourt et une différence de potentiel (d.d.p.) *V* apparaît à ses bornes, exprimée par  $V=V_P$  -  $V_N=RI$ 

Le courant traverse la jonction de *n* vers *p*, il est donc négatif. Son expression est donnée par :

$$I = I_{cc} - I_d (V)$$
 (I.3)

avec  $I_{cc}$ : courant de court-circuit et  $I_d(V)$ : courant d'obscurité de la diode.

Éclairer la jonction revient à la polariser en direct, ce qui se traduit par une injection de porteurs minoritaires (électrons dans la région p et trous dans la région n), tandis que la concentration des porteurs majoritaires n'est pas modifiée. Le courant I est dû à la diffusion

des porteurs minoritaires par rapport à l'équilibre. La jonction p-n éclairée est un convertisseur d'énergie électromagnétique en énergie électrique (Figure I.3).

#### I.2.4 Paramètres essentiels caractérisant une cellule solaire

#### I.2.4.1 Courant de court-circuit

Si les deux électrodes sont en court-circuit à travers un ampèremètre, les électrons drainés par le champ interne de la jonction vont donner naissance à un « *courant de court-circuit* »  $I_{cc}$  qui correspond au photocourant  $I_{ph}$  généré par le rayonnement. Pour une distribution spectrale donnée, ce photocourant est proportionnel à l'irradiance du rayonnement incident et à la surface active de captation. Il définit la quantité de paire électron-trou générée G qui traverse la jonction sans recombinaison entre les longueurs de diffusion  $L_n$  et  $L_p$ , donné par la relation :

$$I_{ph} = q G \left( L_n + L_p \right) \tag{I.4}$$

Où q est la charge électrique.

#### I.2.4.2 Tension de circuit ouvert

Si la cellule est laissée en circuit ouvert, les porteurs générés par le rayonnement et séparés par le champ interne vont s'accumuler de part et d'autre de la jonction, induisant une autopolarisation de la jonction dans le sens passant. Cette autopolarisation induit un courant de diode dans le sens direct égal et opposé au photocourant. La tension alors mesurée aux bornes des électrodes est appelée « *tension de circuit ouvert* »  $V_{co}$ . C'est la tension qu'il faudrait appliquer à la diode dans le sens passant pour générer un courant égal au photocourant, elle est donnée par la relation :

$$V_{CO} = \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{I_{cc}}{I_0} + 1\right)$$
(I.5)

où k est la constante de Boltzmann, q la charge électrique, T la température absolue et  $I_0$  le courant de saturation.

En somme, aussi bien en état de court-circuit où la tension est nulle, qu'en état de circuit ouvert où le courant est nul, aucune puissance ne peut être extraite de la photopile.

#### I.2.4.3 Facteur de forme

Le facteur de forme (FF) représente l'efficacité de la cellule et peut également renseigner du vieillissement de la cellule. C'est le rapport entre la puissance maximale débitée  $V_m.I_m$  et la puissance idéale  $V_{co}.I_{cc}$ , on le note :

$$FF = \frac{V_m I_m}{V_{co} I_{cc}} \tag{I.6}$$

#### I.2.4.4 Rendement de conversion d'énergie

Le rendement de conversion d'énergie est le rapport de la puissance générée à la puissance du rayonnement solaire incident  $P_{\theta}$ . On appelle rendement maximal, le rapport entre la puissance maximale débitée et la puissance  $P_{\theta}$ :

$$\eta_m = \frac{V_m I_m}{P_0} = FF \quad \frac{V_{co} I_{cc}}{P_0} \tag{I.7}$$

#### I.2.5 Caractéristique I-V d'une cellule solaire

Si l'on place maintenant une charge non nulle et non infinie aux bornes de la photodiode, on se trouve dans un cas intermédiaire entre la situation de court-circuit et celle de circuit ouvert. Le courant va se répartir entre la charge extérieure et la diode. Il en résultera une tension de travail inférieure à la tension de circuit ouvert.

Une caractéristique fondamentale des photodiodes est que, pour une irradiance et une température données, elles n'imposent ni le courant ni la tension de fonctionnement. Seule la courbe I(V) est fixée (Figure I.4). C'est la valeur de la charge R aux bornes de la photodiode qui va déterminer le point de fonctionnement. La figure I.4 montre en particulier que, fermée sur une charge de résistance  $R_I$ , la cellule ne cédera qu'une puissance  $P_{RI}$  bien inférieure à la puissance optimale  $P_{op}$  qu'elle pourrait débiter.



**Figure I.4 :** Caractéristique I-V d'une photopile débitant sur une charge  $R_1$  et sur une charge optimale  $R_{op}$ .

#### I.2.5.1 Caractéristique I-V d'une cellule idéale

La caractéristique courant-tension (I-V) d'une cellule idéale peut se mettre sous une forme simple :

$$I = I_{cc} - I_d(V) = I_{cc} - I_0 \left[ \exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) - 1 \right]$$
(I.8)

Dans ce modèle, nous considérons qu'il n'y a pas de résistance série, que la résistance shunt est infinie et que le facteur d'idéalité *n* est égale à 1 (pas de recombinaison).

#### I.2.5.2 Caractéristique I-V d'une cellule réelle

La valeur du courant total dans une cellule réelle est un peu différente de celle du cas idéale. Dans ce cas, il faut tenir compte des résistances série et shunt, ainsi que de la diminution de qualité de la diode suite au phénomène de recombinaison (les paires électrontrou ne participent pas toutes au photocourant). Il existe deux modèles pour décrire cette caractéristique [10]. Le premier, qui est le plus simple, consiste à introduire un facteur d'idéalité n dans le courant de diode. Le deuxième introduit une seconde exponentielle dans le courant de diode, prenant en compte la recombinaison [10].

#### a) Modèle à une exponentielle (S.E.M)

Dans ce modèle, la caractéristique courant-tension d'une cellule solaire est décrite par l'équation implicite suivant le schéma équivalent de la figure I.5-a.

$$I = I_{cc} - \frac{V + R_s I}{R_{sh}} - I_{01} \left[ \exp\left(\frac{q(V + R_s I)}{nkT}\right) - 1 \right]$$
(I.9)

Le courant de saturation  $I_{01}$  résulte des phénomènes de transport (diffusion - entraînement) et dépend de la structure de la cellule considérée. Rs et Rsh représentent, respectivement, la résistance série et la résistance shunt.

Une valeur du facteur d'idéalité *n* différente de l'unité est associée à un mécanisme de recombinaison prédominant et elle dépend de la nature et de la position des niveaux pièges.

• *n*=1 : la ZCE est dépeuplée (cas idéal)

• 1<*n*<2 : le niveau piège est peu profond dans la ZCE et *n* dépend de la polarisation.

• *n*=2 : les centres de recombinaison sont distribués uniformément dans la ZCE et sur un seul niveau au milieu de la bande interdite.

• 2<*n*<4 : les centres de recombinaison sont distribués de façon non uniforme avec une densité réduite au centre de la ZCE par rapport à la surface.

#### b) Modèle à deux exponentielles (D.E.M)

Dans ce modèle, dont le schéma équivalent est représenté sur la figure I.5-b, la caractéristique courant-tension se met sous la forme [10] :

$$I = I_{cc} - \frac{V + R_s I}{R_{sh}} - I_{01} \left[ \exp\left(\frac{q(V + R_s I)}{nkT}\right) - 1 \right] - I_{02} \left[ \exp\left(\frac{q(V + R_s I)}{kT}\right) - 1 \right]$$
(I.10)

L'apparition du courant de saturation  $I_{02}$  résulte des phénomènes de recombinaisons par centre de pièges dans la ZCE, avec un facteur de qualité *n*.



**Figure I.5 :** *Circuits équivalents d'une cellule solaire sous illumination avec le modèle a)* SEM et b) DEM

## I.3 Cellules solaires sensibilisées par colorant (CSSC)

#### I.3.1 Introduction aux CSSC

La cellule solaire sensibilisée par colorant est une variante des cellules solaires photoélectrochimiques (CSP). Ces dernières, composées d'une photo-électrode, d'un électrolyte redox, et d'une contre électrode ont largement été étudiées dans le passé. Les photoélectrodes utilisées sont des semiconducteurs (Si, GaAs, InP, CdS) qui absorbent la lumière visible et qui transportent en même temps les électrons photogénérés au circuit extérieur. Le rendement de conversion des CSP avoisine les 10% si l'électrolyte redox est approprié. Cependant leur défaut majeur est leur très courte durée de vie qui est due au mécanisme de photocorrosion des semiconducteurs en solution électrolytique. Pour résoudre ce problème, plusieurs recherches ont été menées pour trouver des semiconducteurs stables sous irradiation en solution, et les seuls candidats trouvés étaient des semiconducteurs sous forme d'oxydes (SnO<sub>2</sub>, ZnO, TiO<sub>2</sub>). Dans ce cas, l'inconvénient majeur de ces oxydes est lié à leur énergie de gap relativement élevée qui ne leur permet pas d'absorber la partie visible et majoritaire du spectre solaire [1].

Il y a un parallèle intéressant entre la photographie et la photo-électrochimie puisque tous les deux font une séparation de charge photo-induite à l'interface solide-liquide. Les halogénures d'argent utilisés en photographie ont une bande interdite de l'ordre de 2,7-3,2 eV, et sont donc également insensibles à une grande partie du spectre visible, d'où le contraste énorme entre le noir et le blanc dans les premiers clichés photographiques réalisés au XIX siècle. Le premier film panchromatique, capable de distinguer les nuances d'une scène réaliste en noir et blanc a vu le jour suite aux travaux de Vogel à Berlin en 1873 [11], dans lesquels il a associé des colorants avec les grains d'halogénures semiconducteurs. La première sensibilisation d'une photo-électrode a suivi peu après en utilisant une chimie similaire [12]. Cependant, la reconnaissance claire du parallélisme entre la photographie et la photo-électrochimie, la prise de conscience que les mêmes colorants peuvent en principe fonctionner dans les deux cas [13] et enfin la vérification que leur mécanisme de fonctionnement s'effectue par injection d'électrons à partir des molécules de colorant photo-excitées vers la bande de conduction des substrats semiconducteurs [14] ne datent que des

années 1960. Dans les années suivantes, l'idée que le colorant peut fonctionner plus efficacement s'il est chimisorbé sur la surface du semiconducteur s'est développée [15,16].

Cependant, le rendement de conversion des premières CSP utilisant le ZnO sensibilisé par des colorants organiques incluant le rose Bengale, la fluorescéine, et la rhodamine B [14,15] était très faible et ce pour deux raisons principales. La première, la plus importante, concerne la faible absorption en intensité de la lumière incidente. En effet, les matériaux monocristallins et polycristallins, qui ne peuvent absorber qu'une fraction limitée du colorant, ont été utilisés comme photoélectrodes. Ceci s'est traduit par un faible rendement de captage de lumière et, par conséquent, un faible rendement de conversion photovoltaïque. La deuxième raison est liée à un intervalle d'absorption étroit des colorants utilisés dans la lumière visible, ce qui a contribué également aux faibles performances. Ainsi, pour augmenter le rendement de captage de la lumière et donc les performances de la cellule, deux approches ont été proposées. La première concerne le développement des photoélectrodes avec de larges surfaces développées pouvant donc adsorber une grande fraction de colorant. La seconde propose de synthétiser des colorants avec des intervalles d'absorption étendus. Une amélioration conséquente des performances des CSSC (ou cellules de Grätzel) a été possible grâce au développement d'électrodes à bases de TiO<sub>2</sub> en couches minces nanoporeuses. Leur grande surface spécifique a permis d'adsorber une grande fraction du colorant. De plus, la synthèse d'un nouveau photosensibilisateur par un complexe métallique à base de Ru, capable d'absorber dans une large partie du visible et de l'infrarouge (400 à 800 voire 900 nm) a autorisé la synthèse de cellules à hautes performances.

Les complexes métalliques *Ru bipyridyl* sont les photosensibilisateurs convenables parce que la durée de vie de leur état excité est suffisamment longue et que le Ru(III) oxydé affiche une grande stabilité chimique. De ce fait, les complexes Ru bipyridyl ont été intensivement étudiés comme photosensibilisateurs pour les réactions photocatalytiques homogènes et les systèmes de sensibilisation par colorant. Un complexe Ru bipyridyl, bis(2,2'-bipyridine)(2,2'-bipyridine-4,4'-dicarboxylate) ruthenium(II), ayant des groupements carboxyles comme des ancres pour s'adsorber sur la surface du semiconducteur, a été synthétisé et utilisés pour la sensibilisation de photoélectrodes de TiO<sub>2</sub> monocristallin, étudiées de 1979 à 1980 [16, 17].

Des améliorations importantes des performances des CSSC ont été faites par Grätzel et ses collaborateurs de l'École Polytechnique Fédérale de Lausane (EPFL) en Suisse. Ils ont obtenus un rendement de conversion,  $\eta$  de 7 à 10% sous une irradiation AM1.5G en utilisant une CSSC composée d'une électrode ayant une couche mince de TiO<sub>2</sub> nanocristalline ayant une structure nanoporeuse avec une grande surface spécifique obtenue par voie sol-gel, un nouveau complexe métallique Ru bipyridyl, et un électrolyte à base du couple redox Iode/iodure (figure I.6) [18,19]. Ils ont également développé un autre complexe Ru terpyridine qui absorbe dans la région du proche l'infrarouge jusqu'à 900 nm. La cellule résultante a obtenue un rendement  $\eta = 10,4\%$  sous AM1.5G avec une densité de photocourant en court-circuit, *Jcc*, de 20,5 mA/cm<sup>2</sup>, un voltage en circuit ouvert, Vco, de 0,72 V; pour un facteur de forme (FF) de 0,70 [20,21].



**Figure I.6:** Représentation schématique de la structure et des composants de la cellule solaire sensibilisée par colorant développée par Grätzel et al. [18]

## I.3.2 Matériaux utilisés dans une CSSC conventionnelle

La figure I.6 montre les différents compartiments d'une CSSC conventionnelle. Nous allons maintenant décomposer et détailler chaque élément de la cellule afin de comprendre l'intérêt de leur choix respectif.

#### I.3.2.1 Substrat de verre conducteur

Dans une CSSC conventionnelle le substrat transparent conducteur utilisé pour la photo-anode à base de TiO<sub>2</sub> est un verre transparent sur lequel il y a une fine couche d'un oxyde conducteur transparent (TCO). Pour de bonnes performances, le substrat conducteur doit avoir une faible résistance électrique et une grande transparence à la lumière. De plus, dans le cas des CSSC conventionnelles, la résistance doit être indépendante de la température jusqu'à 500°C. En effet, un traitement thermique (entre 450 et 500°C) de l'électrode ayant une couche de TiO<sub>2</sub> généralement déposée par sol-gel est nécessaire pour le frittage des nanoparticules. L'oxyde d'indium dopé à l'étain (ou ITO pour l'appellation anglaise : Indium Tin Oxide) est l'un des matériaux TCO les plus utilisés actuellement dans les cellules solaires en couches minces. Cependant, malgré ses bonnes performances à température ambiante, la résistance de l'ITO augmente à haute température dans l'air, ce qui pose problème pour les CSSC conventionnelles. De ce fait, le TCO utilisé actuellement dans la plupart des substrats des CSSC est le SnO<sub>2</sub> dopé à la fluorine (e.g. Nippon Sheet Glass Co.,  $R = 8-10 \Omega$ /square) [1], mais qui reste relativement cher par rapport à l'ITO. Nous verrons plus loin que ces problèmes peuvent être contournés par l'usage de la pulvérisation cathodique magnétron comme moyen de dépôt des couches de TiO<sub>2</sub>.

#### I.3.2.2 Photo-anode de TiO<sub>2</sub>

Comme nous l'avons vu, les matériaux semiconducteurs sous forme d'oxyde résistent à la photocorrosion en milieu électrolytique. En particulier, le dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>) possède une bonne stabilité chimique, contrairement aux matériaux semiconducteurs comme le Si, le GaAs, le InP, ou encore le CdS. Le Dioxyde de titane présente en plus l'avantage d'être bon marché, abondant, biocompatible et non toxique pour l'environnement. Dans une CSSC conventionnelle la méthode utilisée pour obtenir une couche mince de TiO<sub>2</sub> sur la photoélectrode est le procédé sol-gel. Ce dernier a l'avantage d'être simple et très bien maîtrisé par les chimistes. Il exploite les propriétés des préparations colloïdales et permet ainsi de bien contrôler la porosité d'un dépôt. Néanmoins, il présente également des inconvénients qui se répercutent sur les performances des CSSC et sur le choix des substrats utilisés (voir §I.4).

La solution colloïdale de TiO<sub>2</sub> est déposée sur le substrat TCO soit par la méthode d'enduction centrifuge (spin-coating) ; d'immersion (dip coating) ou de pyrolyse par évaporation (spray pyrolysis). Elle est ensuite recuite à une température relativement élevée (de 450°C à 500°C) pendant environ une demi-heure. La couche de TiO<sub>2</sub> produite est d'environ 10  $\mu$ m d'épaisseur. Le facteur de rugosité *Rf*, qui est le rapport de la surface spécifique à la surface apparente du dépôt est autour de 1000. En effet, la taille des nanoparticules de TiO<sub>2</sub> est de l'ordre de 10-30 nm, et confère donc au dépôt une structure nanoporeuse (figure I.7). Les molécules de colorant sont supposées s'adsorber sur la surface suivant une seule monocouche. De ce fait, et puisque la couche de TiO<sub>2</sub> possède un grand *Rf*, une grande quantité de colorant peut s'adsorber (de l'ordre de 10<sup>-7</sup> mol.cm<sup>-2</sup>), permettant un rendement de captage des photons avoisinant les 100% à la longueur d'onde d'absorption maximale du colorant [1]. En comparaison, la fraction des colorants adsorbés à la surface d'un matériau dense à faible *Rf* est beaucoup plus faible, et donne un rendement de captage des photons de l'ordre de 1% à la longueur d'onde du pic d'absorption.



**Figure I.7 :** *Image de microscopie électronique à balayage d'une couche de TiO*<sup>2</sup> *nanocristalline (anatase) obtenue par voie sol-gel et utilisée dans les CSSC [22].* 

La porosité de la couche est aussi un paramètre important. L'électrolyte qui contient des ions redox doit être capable de pénétrer dans la couche pour réduire rapidement le colorant en lui redonnant un électron. La porosité appropriée, de 50 à 70%, est contrôlée lors du

traitement thermique du film par addition d'un polymère comme le polyéthylène glycol (PEG) et l'ethyl cellulose (EC) dans la solution colloïdale du  $TiO_2$ .

## I.3.2.3 Sensibilisateur

Le photosensibilisateur utilisé, adsorbé à la surface du  $TiO_2$ , est généralement un complexe métallique à base de Ru qui contribue au premier stade de l'absorption du photon et de l'injection de l'électron. La structure chimique des photosensibilisateurs typiques développés par le groupe de Grätzel est représentée dans la figure I.8.







**Figure I.8** : Structures moléculaires typiques des photosensibilisateurs à base de Ru (TBA est le cation tetrabutylammonium,  $(C_4H_9)_4N^+$ ) [1].

La figure I.9 montre les propriétés d'absorption des complexes en solution. L'axe des ordonnées représente l'absorbance (A) et le rendement de captage de lumière 1-T (=1-10<sup>-A</sup>), où T est la transmittance. Le spectre d'absorption est bien évidemment différent en fonction du colorant utilisé. Le cis-bis(4,4'-dicarboxy-2,2'-bipyridine) dithiocyanato ruthenium (II) (complexe RuL<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>), ou plus communément colorant rouge (ou colorant N3), peut absorber une grande partie du spectre visible (de 400 à 800 nm). Le trithiocyanato 4,4'4"tricarboxy-2,2':6',2''-terpyridine ruthenium (II), ou colorant noir, absorbe dans la région du proche infrarouge jusqu'à 900 nm. L'absorption par ces colorants dans les régions visible et proche infrarouge est attribuée à la transition du transfert de charge du métal au ligand (MLCT). L'orbitale moléculaire la plus élevée occupée (HUMO) est déduite principalement des orbitales d du Ruthénium et de l'orbitale  $\pi^*$  du ligand. Le ligand NCS décale le niveau HUMO négativement, conduisant à absorption préférentielle du complexe vers le rouge, et contribuant aussi à la réception d'un électron à partir de l'ion redox réduit (I<sup>-</sup>). Ces complexes Ru possèdent également des groupements carboxyle pour faciliter l'accrochage à la surface du TiO<sub>2</sub>, provoquant ainsi une grande interaction électronique entre le ligand et la bande de conduction du dioxyde de titane. Cette adsorption sur la surface du TiO<sub>2</sub> s'effectue via la coordination du carboxylate bidentate ou par la liaison ester (-C(=O)O-) [1]. La figure I.10 présente la structure en ancre du colorant N3 adsorbé à la surface (101) du TiO<sub>2</sub> anatase.



**Figure I.9 :** Spectre d'absorption du colorant N3 et du colorant noir représenté par l'absorbance et le rendement de captage de la lumière, 1-T(T : transmittance) [1].



**Figure I.10 :** *Structure en ancre du colorant N3 adsorbé sur la surface (101) du TiO<sub>2</sub> anatase* [1]

#### I.3.2.4 Electrolyte

L'électrolyte utilisé dans les CSSC contient des ions redox  $I^- / I_3^-$  qui relient les électrons entre la photoélectrode et la contre électrode. Des mélanges d'iodures comme LiI, NaI, KI, iodure de tetraalkylammonium (R4NI), et les iodures dérivés d'imidazolium avec une concentration de 0,1 à 0,5 M et 0,05 à 0,1 M I<sub>2</sub> dissout dans des solvents non-protoniques (e.g. acétonitrile, propionitrile, methoxyacétonitrile, carbonate de propylène, et leur mélange) sont employés. Les performances des CSSC dépendent des cations provenant des iodures comme Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, et R4 N<sup>+</sup> en raison de leurs différentes conductivités ioniques dans l'électrolyte ou leur adsorption variable sur la surface du TiO<sub>2</sub>. La viscosité des solvants affecte directement la conductivité ionique dans l'électrolyte, et par conséquent les performances des cellules. Pour augmenter ces dernières, une faible viscosité du solvant est recommandée. Des composés basiques tels que le tert-butylpyridine ont été ajoutés à la solution électrolytique pour améliorer les performances finales. Le couple Br/Br<sub>2</sub> et l'hydroquinone ont également été utilisés comme électrolyte dans les CSSC, cependant l'électrolyte à base d'iode/iodure donne les meilleurs performances.

## I.3.2.5 Contre-électrode

Les ions tri-iodure  $I_3^-$ , formés par la réduction des cations du colorant avec l'ion  $\Gamma$ , sont réduit à nouveau en ions  $\Gamma$  à la contre électrode. Pour ce faire, la contre électrode doit posséder une bonne activité élecrocatalytique. Le platine déposé sur le substrat TCO (5-10 µg.cm<sup>-2</sup> ou approximativement 200 nm d'épaisseur) ou encore le carbone sont usuellement utilisés comme contre électrode.

## I.3.2.6 Matériau d'étanchéité

Un matériau d'étanchéité est nécessaire pour éviter le débordement de l'électrolyte et l'évaporation du solvant. Ce matériau doit avoir une stabilité chimique et photochimique avec l'électrolyte. Le Surlyn (Du Pont), un copolymère de l'éthylène et de l'acide acrylique, répond à ces exigences [1].

## I.3.3 Principe de fonctionnement d'une CSSC

Contrairement à une cellule solaire à jonction *p-n* (cf. § I.2.3), une CSSC doit être composée d'un matériau pour la photogénération des électrons (colorant) et d'un second pour leur transport (TiO<sub>2</sub>). Aussi, dans ce type de cellules, le transport de charges entre la zone photoactive et la contre-électrode ne s'effectue pas par propagation immatérielle de trous de proche en proche mais par un transport réel des ions dans l'électrolyte.

Le cycle de travail régénératif d'une CSSC est représenté dans la figure I.11, montrant schématiquement les niveaux d'énergies relatifs d'une CSSC en fonctionnement. Un photon incident est absorbé par la molécule de colorant et un électron de la molécule dans l'état S<sup>0</sup> accède à l'état excité S\*(1). L'électron excité est injecté à la bande de conduction des nanoparticules de TiO<sub>2</sub> laissant les molécules de colorant dans un état oxydé S<sup>+</sup> (2). L'électron injecté traverse la structure nanocristalline poreuse jusqu'au substrat TCO (électrode négative ou anode) et finalement à travers le circuit extérieur jusqu'à l'électrode opposée (électrode positive ou cathode) (3).

A l'électrode opposée l'électron est transféré du  $I_3^-$  dans l'électrolyte au  $\Gamma$  (4), et le cycle est fermé par la réduction du colorant oxydé par le  $\Gamma$  dans l'électrolyte (5).
Le fonctionnement du cycle peut être résumé en terminologie des réactions chimiques comme suit:

Anode: 
$$S + hv$$
  $(1)$   $S^*$  Absorption (I.11)

$$S^* \longrightarrow S^+ + e^-(TiO_2)$$
 Injection d'électron (I.12)

$$2S^+ + 3 I^- \xrightarrow{(3)} 2S + I_3^-$$
 Régénération (I.13)

Cathode: 
$$I_3^- + 2 e^{-(Pt)} \xrightarrow{(4)} 3 I^-$$
 (I.14)

Cellule: 
$$e^{-}(Pt) + hv \xrightarrow{(5)} e^{-}(TiO_2)$$
 (I.15)

La position du niveau d'énergie dans le système (cf. figure I.11) fait que la cellule est capable de produire une tension entre ses électrodes et à travers le circuit extérieur. La valeur théorique maximale pour la tension en circuit ouvert est déterminée par la différence entre le bord de la bande de conduction du TiO<sub>2</sub> et le potentiel redox de la paire  $\Gamma/I^{3-}$  dans l'électrolyte. Le fonctionnement de la cellule est régénératif en nature, puisque aucune substance chimique n'est consommée ni produite durant le fonctionnement du cycle, comme indiqué dans la réaction (5) à la cellule (cf. Eq. I.15).



Figure I.11 : Principe de fonctionnement d'une cellule solaire sensibilisée par colorant.

### I.3.4 Différents types de transfert de charge dans une CSSC

Parmi tous les mécanismes de transferts de charge, il y a ceux qui sont nécessaires pour le fonctionnement de la cellule et ceux qui sont au contraire néfastes. La figure I.12 résume les différents processus de transfert électronique dans une CSSC.



Figure I.12 : Diagramme schématique des différents processus de transfert électronique dans une CSSC [1].

### I.3.4.1 Processus d'injection d'électron

L'injection des électrons du colorant excité à la bande de conduction du semiconducteur est l'un des processus primaires les plus importants pour le bon fonctionnement de la CSSC. Pour que ce transfert se réalise il faut d'abord que le niveau énergétique de l'état excité du colorant soit plus élevé que le niveau supérieur de la bande de conduction du semiconducteur. Ce transfert de charge doit aussi être le plus rapide de tous et surtout plus rapide que la durée de

vie de l'état excité du colorant. La vitesse d'injection dépend essentiellement du couplage électronique entre le colorant et le semiconducteur qui est attribué au recouvrement de la fonction d'onde de l'état excité du colorant avec la bande de conduction. L'autre facteur qui influence la vitesse de transfert est la densité d'état dans la bande de conduction du semiconducteur. Pour le colorant N3 adsorbé sur le  $TiO_2$ , le temps d'injection est de l'ordre de la femtoseconde.

#### I.3.4.2 Recombinaison de charge

Le processus de recombinaison de charges (Figure I.12) entre les électrons injectés et les colorants oxydés est un processus néfaste pour la CSSC. Il doit être plus lent que l'injection d'électron et leur transfert de l'ion I<sup>-</sup> aux colorants oxydés (régénération des colorants) pour accomplir une séparation de charge efficace. En effet, pour un colorant N3, la recombinaison de charge s'effectue dans un temps de l'ordre de la microseconde jusqu'à la milliseconde, beaucoup plus lente que l'injection d'électrons ultrarapide [1].

#### I.3.4.3 Régénération du photosensibilisateur oxydé

Le transfert électronique à partir de l'ion I<sup>-</sup> aux photosensibilisateurs oxydés (cations), ou régénération du photosensibilisateur (Figure I.12), est l'un des processus primaires pour assurer une séparation de charge efficace. La vitesse de transfert des électrons à partir de l'ion I<sup>-</sup> aux cations du colorant N3 est de l'ordre de 100 ns [1]. Cette vitesse de réaction est plus rapide que celle de la recombinaison de charge entre les électrons injectés et les cations du colorant. De ce fait, une régénération rapide du photosensibilisateur oxydé contribue aussi à une séparation de charge efficace.

#### I.3.4.4 Recombinaison entre les électrons injectés et les ions $I_3^-$ (courant d'obscurité)

La recombinaison des électrons injectés avec les ions tri-iodure  $(I_3)$  sur le semiconducteur (figure I.12), encore appelée courant d'obscurité, est l'un des processus primaires dans les CSSC (réaction 6).

$$I_3^- + 2e^-(TiO_2) \xrightarrow{(6)} 3I^-$$
 (I.16)

Cette réaction peut aussi se passer sur le substrat conducteur puisque le  $TiO_2$  ne recouvre pas complètement sa surface. Toutefois, elle est prédominante sur la surface de  $TiO_2$  à cause de sa

plus grande surface spécifique par rapport au substrat conducteur. Le courant d'obscurité contribue à la dégradation des performances photovoltaïques des CSSC, et est analogue dans une jonction *p-n* à l'injection des trous et des électrons dans la zone *n* et *p*, respectivement. La  $V_{co}$  dans une CSSC est obtenue en utilisant le courant d'injection,  $I_{inj}$ , comme représenté par l'équation suivante, par analogie à la jonction *p-n* (voir équation I.5) :

$$V_{CO} = \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{I_{inj}}{I_0} + 1\right)$$
(I.17)

 $I_0$  est le courant d'obscurité.  $I_{inj}$  et  $I_0$  sont obtenus par les équations suivantes :

$$I_{inj} = q \eta_q \Phi_0 \tag{I.18}$$

$$I_0 = q n_0 k_{et} [I_3^-]$$
 (I.19)

où  $\eta_q$  est le rendement quantique des électrons photogénérés,  $\Phi_0$  est le flux de photons incidents,  $n_0$  est la densité électronique de la bande de conduction du semiconducteur à l'obscurité,  $k_{et}$  est la constante du taux de recombinaison (réaction 6), et  $[I_3^-]$  est la concentration du médiateur redox oxydé dans la solution. À partir des équations, (I.17) à (I.19), nous obtenons l'équation suivante :

$$V_{CO} = \frac{kT}{q} \ln \left( \frac{\eta_q \Phi_0}{n_0 k_{et} [I_3^-]} + 1 \right)$$
(I.20)

Usuellement,  $\eta_q \Phi_0 >> n_0 k_{et} [I_3^-]$ , donc l'équation (I.20) peut être simplifiée comme suit :

$$V_{CO} = \frac{kT}{q} \ln \left( \frac{\eta_q \Phi_0}{n_0 k_{et} [I_3^-]} \right)$$
(I.21)

Le courant d'obscurité est supposé prendre place à l'interface TiO<sub>2</sub>/électrolyte où le photosensibilisateur n'est pas adsorbé. Pour supprimer ce courant, des dérivés de pyridine comme tert-butylpyridine(TBP) ont été utilisés en qualité de co-adsorbat sur la surface du TiO<sub>2</sub>, induisant ainsi une augmentation du photovoltage.

#### I.3.4.5 Transport électronique dans la couche de TiO<sub>2</sub>

Le transport des électrons dans la couche de TiO<sub>2</sub> est un processus important qui se répercute sur les performances des CSSC et a été étudié par plusieurs chercheurs [25-39]. Le transport électronique dans une couche de TiO<sub>2</sub> nanocristalline a été abordé selon différents mécanismes : un modèle de diffusion [25-28], un mécanisme qui fait appel à l'effet tunnel à travers les barrières de potentiels entre les particules [28], un mécanisme de piégeage/dépiégeage [30-33], et enfin un mécanisme de transition isolant-métal [34]. La conductivité électronique dans le TiO<sub>2</sub> est très faible, induisant ainsi une réponse lente du photocourant. Par exemple, des coefficients de diffusion des électrons dans une couche de TiO<sub>2</sub> ont été estimés à 1.10<sup>-7</sup> [25] et 1,5.10<sup>-5</sup> cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup> [26]. Dans les CSSC, la conductivité électronique des couches de TiO<sub>2</sub> est augmentée significativement à cause de l'injection d'électrons du photosensibilisateur sous irradiation de photons [27,28]. En plus, la conductivité et la réponse du photocourant augmentent avec l'intensité lumineuse [27, 28]. Il a été suggéré que lorsque les électrons injectés remplissent les sites de pièges et/ou les niveaux de surface dans les couches de TiO2, le coefficient de diffusion de l'électron augmente brutalement, conduisant à l'élévation de la conductivité et à un bon photocourant [1].

### I.4 Problèmes technologiques posés dans l'élaboration des CSSC

### I.4.1 Procédés de dépôt de revêtements de TiO2

#### I.4.1.1 Le procédé sol-gel

L'élaboration des couches de  $TiO_2$  pour les CSSC par le procédé sol-gel a des avantages reconnus (bonne porosité des couches, taille nanométrique des cristallites,...). Cependant, ce procédé impose quelques contraintes dans le choix des composants de la cellule, mais influence également le mécanisme de transport électronique dans les couches de dioxyde de titane.

#### a) Choix du substrat

Comme nous l'avons vu au § I.3.2.2, le traitement thermique à  $450^{\circ}$ C pendant environ une demi-heure de la couche de TiO<sub>2</sub> est nécessaire, d'une part pour fritter les nanoparticules entre elles et avec le substrat, mais aussi pour contrôler la porosité des couches. Cette étape

cruciale interdit l'usage des substrats de verres conducteurs à base d'ITO à cause de l'augmentation de sa résistivité électrique à haute température. Elle empêche surtout l'usage de substrats flexibles à base de polymères (PET/ITO). Toutefois, il reste possible d'obtenir des CSSC avec des substrats polymères en utilisant des pastilles de TiO<sub>2</sub> frittées au préalable à 450°C. Vient ensuite l'étape d'assemblage de la pastille avec le substrat qui peut se faire à une température de 150°C. Cependant, cette technique a des conséquences importantes sur le rendement de la cellule, et qui sont inhérentes à la mauvaise connexion de la pastille avec le substrat [24].

#### b) Morphologie de la couche de $TiO_2$

La nature désordonnée de la couche de TiO<sub>2</sub> mésoporeuse obtenue par sol-gel a un avantage certain de part son grand facteur de rugosité (~1000) et sa grande porosité (50-70%). Cependant, elle a aussi des conséquences néfastes et non négligeables sur le mécanisme de transport des électrons photogénérés. En effet, plusieurs travaux ont montré que le mécanisme de transport des électrons par percolation dans une couche mésoporeuse de TiO<sub>2</sub> dépend essentiellement du degré de connectivité des nanoparticules de TiO<sub>2</sub> [40,41]. Ce dernier est fonction, d'une part de la densité du milieu, puisqu'il faut un minimum de compacité pour que le mécanisme de percolation se déclanche [42-44], et d'autre part du degré d'ordre du milieu. En effet, pour une même porosité, une couche ayant un degré d'ordre élevé offre un meilleur chemin (plus court avec moins de recombinaisons) pour le transport des électrons qu'une couche désordonnée dans laquelle leur trajet est plus long (plus de recombinaisons) et où il y a plus de chemins sans issues (figure I.13).



Figure I.13 : Comparaison entre deux trajets électroniques dans des couches ayant la même porosité mais n'ayant pas le même degré d'ordre.

#### I.4.1.2 Dépôts physiques en phase vapeur (PVD)

Les procédés de dépôt sous vide et plus particulièrement les dépôts physiques en phase vapeur (PVD, voir chapitre II) peuvent résoudre les problèmes posés par les procédés sol-gel. En effet, il est possible d'avoir des couches de TiO<sub>2</sub> nanocristallines avec une morphologie colonnaire (donc moins désordonnée) par pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive (PCMR) avec une faible température atteinte en cours de dépôt (120-200°C).

En 2000, Gomez et ses collaborateurs [45,46] ont réalisé des CSSC avec des couches de TiO<sub>2</sub> déposées par PCMR sur un verre conducteur (SnO<sub>2</sub>:F, 8 ohm/carré) chauffé à 250°C pendant le dépôt pour la cristallisation. Les résultats obtenus sont très encourageants puisque le rendement de conversion de telles CSSC sous une irradiation de 10 mW/cm<sup>2</sup> est de l'ordre de 4% pour une épaisseur de 10 $\mu$ m. La surface photoactive était de 0,3 cm<sup>2</sup>, le photocourant de 0,7 mA, la tension en circuit ouvert de 0,4 V et le facteur de forme de 41,2% [45]. Avec un traitement des couches de TiO<sub>2</sub> à la pyridine après sensibilisation, le rendement de conversion est de 6,9% avec un FF de 46% [46].

Cependant, avec la PCMR d'autres contraintes apparaissent, notamment une faible vitesse de croissance et une faible porosité des couches obtenues. Ces problèmes sont liés essentiellement aux paramètres de contrôle du procédé (pressions, débits de gaz réactifs, facteurs géométriques...) et peuvent être contournés en les contrôlant judicieusement (voir §I.5).

#### I.4.2 Nature de l'électrolyte

L'électrolyte liquide reste actuellement le meilleur en termes de performances. En effet, sa faible viscosité permet une grande mobilité des ions redox. Cependant, il impose une limite à la durée de vie de la cellule à cause de l'évaporation avec le temps de son solvant organique, puisque le système d'étanchéité n'est pas sans limite d'efficacité, surtout dans les conditions de fonctionnements extrêmes. De plus, l'étape de mise en œuvre du système d'étanchéité complique d'avantage la procédure d'assemblage de la cellule. Il existe deux autres voies pour remplacer l'électrolyte liquide actuel : les liquides ioniques et l'électrolyte solide.

### I.4.2.1 Liquides ioniques

Des liquides ioniques à température ambiante (sels fondus) ont été massivement étudiés pour remplacer les solvants organiques volatiles dans les dispositifs électrochimiques comme les batteries à cause de leur grande conductivité ionique, leur stabilité électrochimique, et leur non volatilité. De ces propriétés, la non volatilité est la plus critique pour assurer une grande durée de vie des dispositifs électrochimiques. Quelques liquides ioniques à température ambiante ont aussi été utilisés et étudiés dans les CSSC à la place des électrolytes liquides [48,49], cependant les performances de telles CSSC sont inférieurs (de l'ordre de 1/5) à cause de la plus grande viscosité de tels électrolytes. Des recherches sont en cours pour essayer d'abaisser le plus possible cette viscosité. En effet, à viscosité identique, les liquides ioniques seraient plus performants que les électrolytes à base de solvant organiques. Ainsi, les CSSC auraient non seulement une durée de vie plus longue mais afficheraient aussi de meilleures performances [1]. Il est à noter le seul problème rencontré avec l'utilisation des liquides ioniques est leur écoulement et non l'évaporation du solvant. Dans ce cas, un système d'étanchéité plus simple est utilisé et consiste à entourer les bordures de l'électrode par un simple ruban Surlyn de 2 mm d'épaisseur et de faire une presse à chaud.

#### I.4.2.2 Électrolytes solides

Pour s'affranchir de l'étape délicate de l'injection de l'électrolyte par effet capillaire, le développement d'électrolytes solides serait une solution définitive au problème de l'étanchéité. De plus, la CSSC à l'état solide permettrait plus facilement l'interconnexion d'une cellule dans un module monolithique.

Plusieurs travaux ont œuvré dans ce sens pour obtenir des CSSC à l'état solide [50]. Grätzel et ses collaborateurs ont étudié une CSSC à base de colorant N3 en utilisant un matériau transporteur de trous. Le 2,2',7,7'-tetrakis(N,N-di-p-methoxyphenyl-amine)9,9'spirobifluorene (OMeTAD) a été utilisé comme électrolyte solide déposé sur la photoélectrode par voie sol-gel. Ensuite, la contre électrode fut réalisée en déposant de l'or par évaporation sous vide sur l'OMeTAD afin d'obtenir une CSSC de type sandwich. Le rendement de conversion de telles CSSC est relativement faible, de l'ordre de 0,7% pour une

intensité lumineuse de 9,4 mW/cm<sup>2</sup> [1], et ce à cause de la nature désordonnée de l'hétérojonction.

Tennakone est ses collaborateurs ont utilisé un matériau semiconducteur de type-p, CuI (énergie de gap 3,1 eV) comme conducteur de trous pour fabriquer une CSSC à l'état solide [51-53]. Une solution acétonitrile de CuI est déposée sur la couche de TiO<sub>2</sub> colorée avec N3 et chauffée à 60°C pour que la solution diffuse à l'intérieur. Après évaporation du solvant le CuI se dépose sur la couche de TiO<sub>2</sub>. Un substrat conducteur transparent avec une fine couche d'Au est pressé sur la surface de la couche TiO<sub>2</sub>/N3/CuI. Les performances de telles CSSC sont très encourageantes, puisque pour une intensité de 80 mW/cm<sup>2</sup> un rendement de conversion avoisinant 4,5% est obtenu.

#### I.4.2.3 Électrolytes quasi-solides

La quasi-solidification de l'électrolyte en utilisant un gélifiant est une autre méthode pour remplacer les électrolytes liquides dans les CSSC et donc remédier au problème de l'étanchéité. La gélification peut être obtenue en ajoutant un gélifiant sans variation de la composition de l'électrolyte. Yanagida et ses collaborateurs [54] ont étudié la gélification de l'électrolyte en utilisant des dérivés du L-valine comme gélatineur. Les performances des CSSC obtenues sont très intéressantes puisqu'elles sont égales à celles des CSSC à électrolyte liquide [1].

En 2001, Hayase et al. du groupe Toshiba ont construit une CSSC à haut rendement en utilisant un électrolyte gélifié avec un autre composé [55,56]. Un haut rendement de 7,3% (Jcc=17,6 mA.cm-2, Vco=0,6 V, et FF=0,68) a été obtenu pour une CSSC colorée avec N3 sous une radiation AM1.5, comparé à 7,8% pour la même CSSC à électrolyte liquide [1].

### I.5 Objectifs de la thèse

Dans ce travail de thèse, nous essayerons de démontrer que la pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive peut être une technique prometteuse pour l'élaboration des couches de  $TiO_2$  dans les CSSC en mettant en exergue des arguments complémentaires à ce qui a été démontré. Pour cela nous nous sommes fixé trois principaux objectifs.

### I.5.1 Substrats

Nous avons vu auparavant (cf. §I.4.1.2) que les substrats qui sont utilisés actuellement pour les CSSC réalisées par PCMR [45, 46] sont des verres conducteurs transparents à base de SnO2:F, plus coûteux que ceux à base d'ITO. Leur utilisation est liée à l'application d'un traitement thermique aux couches de TiO<sub>2</sub> pour les cristalliser. De ce fait, nous nous fixons comme premier objectif l'utilisation de substrats de verres et de polymères (PET) conducteurs à base d'ITO pour diminuer d'une part le coût des composants de la cellule et démontrer d'autre part la possibilité d'exploiter la flexibilité des substrats PET pour une production continue des CSSC par PCMR.

Ce premier objectif impose évidement une contrainte principale à notre travail, puisqu'il faut avoir des couches de  $TiO_2$  cristallisées sans traitement thermique au-delà de 200°C (pendant et après le dépôt). Ceci fera l'objet de notre deuxième objectif.

### I.5.2 Contrôle de la structure et de la morphologie des couches de TiO<sub>2</sub>.

Les performances de la CSSC dépendent fortement du degré de cristallinité de la couche de  $TiO_2$  et de sa morphologie. Afin d'éviter un traitement thermique à 250°C, il faut optimiser les paramètres de dépôt pour synthétiser une couche de  $TiO_2$  sous la forme anatase pendant la croissance avec une température de substrat comprise entre 150°C et 200°C afin que le PET ne se déforme pas beaucoup. Parallèlement, il faut une grande rugosité de surface et une bonne porosité.

#### I.5.3 Performances des CSSC obtenues

Une fois les photo-électrodes de  $TiO_2$  sensibilisées par le colorant N3 et le montage des CSSC réalisé avec les produits adéquats, nous testerons leurs performances photovoltaïques. Cette étape nous permettra de juger de l'utilité de la PCMR pour l'élaboration des couches de  $TiO_2$  pour les CSSC.

### **I.6 Conclusion**

Dans ce chapitre, nous avons d'abord présenté un aperçu général de la conversion photovoltaïque en retraçant son historique et ses concepts de bases. Ensuite, nous avons défini la cellule solaire sensibilisée par colorant en montrant ses points de ressemblances et de divergences avec une cellule solaire à jonction *p-n*. Une attention particulière a été donnée à chaque compartiment de la CSSC en définissant chaque matériau utilisé. Puis, le principe général de fonctionnement d'une CSSC a été donné en détaillant les réactions qui se déroulent dans chaque compartiment. Les différents transferts de charges ont été décrits. Ensuite, quelques problèmes technologiques lors de l'élaboration des CSSC ont été énumérés en montrant les principales voies suivies pour les résoudre. Une attention particulière a été donnée à la contrainte du traitement thermique des couches dans les travaux antérieurs (450°C pour les dépôt sol-gel et 250°C pour les dépôts de PCMR) qui se répercutait sur le choix des substrats conducteurs. Enfin, le but de notre thèse a été définit, et qui consiste à déposer des couches de TiO<sub>2</sub> cristallisées en phase anatase sur des substrats de verres et de polymères conducteurs à base d'ITO. De plus, la température du substrat doit être comprise entre 150°C et 200°C tout en ayant une morphologie poreuse et rugueuse.

### **Références bibliographiques**

- A. Luque and S. Hegedus, "Handbook of Photovoltaic Science and Engineering". *John Wiley* (2003).
- [2] A.E. Becquerel, « Mémoire sur les effets électriques produits sous l'influence des rayons solaires », C.R. Acad. Sci., Paris, 9 (1839) 561.
- [3] W.G. Adams, and R.E. Day, "The action of light on selenium", *Proc. Roy. Soc.* A25 (1877) 113.
- [4] P. Rappaport, "The photovoltaic effect and its utilization", *RCA Review* 20 (1959) 373.
- [5] M. Green, "Silicon Solar Cells", University of New South Wales, Sydney, Australia (1995).

- [6] E. Yablonovitch, G. Cody, *IEEE* ED-29 (1982) 300.
- [7] P.G. LeComber, A. Madan, and W.E.Spear, "Electronic transport and state distribution in amorphous Si films", J. Non Crystalline Solids 11 (1972) 219.
- [8] A.J. McEvoy and M. Grätzel, "Sustainable Energy Technologies: Photovoltaic cells for Sustainable Energy". Springer (2008).
- [9] M.A. Green, "Third Generation Photovoltaics: Advanced Solar Energy Conversion". Springer-Verlag, (2006).
- [10] J.-P. Charles, G. Bordure, A. Khoury and P. Mialhe, J. Phys. D: Appl. Phys., 18 (1985) 2261.
- [11] W. West, Proc. Vogel Centennial Symp., Photogr. Sci. Eng., 18 (1874) 35.
- [12] J. Moser, Monatsh. Chem., 8 (1887) 373.
- [13] S. Namba, Y. Hishiki, J. Phys. Chem., 69 (1965) 774.
- [14] H. Gerischer, H. Tributsch, Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem., 72 (1968) 437.
- [15] H. Tributsch, H. Gerischer, Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem., 73 (1969) 251.
- [16] S. Anderson, E.C. Constable, M.P. Dare-Edwards, J.B. Goodenough. A. Hamnett, K.R. Seddon and R.D. Wright, *Nature*, 280 (1979) 571.
- [17] M.P. Dare-Edwards, J.B. Goodenough, A. Hamnett, K.R. Seddon and R.D. Wright. *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, 70 (1980) 285.
- [18] B. O'Regan, M. Grätzel. *Nature*, 353 (1991) 737.
- [19] Md. K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Muller, P. Liska, N. Vlachopoulos, and M. Grätzel. J. Am. Chem. Soc., 115 (1993) 6382.
- [20] Md. K. Nazeeruddin, P. Pechy, and M. Grätzel, J. Chem. Commun., (1997) 1705.
- [21] Md. K. Nazeeruddin, J. Am. Chem. Soc., 123 (2001) 1613.

- [22] M. Grätzel. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 164 (2004) 3.
- [23] K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, "Metal Complexes as Photosensitizers in Photoelectrochemical Cells", in Kalyanasundaram K, Grätzel M, Eds, *Photosensitization and Photocatalysis Using Inorganic and Organometallic Compounds*, 247–271, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Netherlands (1993).
- [24] A.F. Nogueira, C. Longo, M.-A. De Paoli "Polymers in dye sensitized solar cells: overview and perspectives", *Coordination Chemistry Reviews*, 248 (2004) 1455.
- [25] F. Cao, G. Oskam, G. Meyer, P. Searson, J. Phys. Chem. B, 100 (1996) 17021.
- [26] A. Solbrand, H. Lindstrom, H. Rensmo, A. Hagfeldt, S.E. Lindquist and S. Södergen, J. Phys. Chem. B, 101 (1997) 2514.
- [27] A. Solbrand, A. Henningsson, S. Sodergren, H. Lindstrom, A. Hagfeldt, and S.-E. Lindquist, J. Phys. Chem. B, 103 (1999) 1078.
- [28] P.M. Sommeling, H.C. Rieffe, J.A.M. van Roosmalen, A. Schonecker, J.M. Kroon, J.A. Wienke and A. Hinsch. *Solar Energy Mater. Solar Cells*, 62 (2000) 399.
- [29] P. Hoyer, H. Weller, J. Phys. Chem. B, 99 (1995) 14096.
- [30] K. Schwarzburg, F. Willig, Appl. Phys. Lett., 58 (1991) 2520.
- [31] P. de Jongh, D. Vanmaekelbergh, Phys. Rev. Lett., 77 (1996) 3427.
- [32] P. de Jongh, D. Vanmaekelbergh, J. Phys. Chem. B, 101 (1997) 2716.
- [33] R. Könenkamp, R. Henniger, P. Hoyer, J. Phys. Chem., 97 (1993) 7328.
- [34] A. Wahl, J. Augustynski, J. Phys. Chem. B, 102 (1998) 7820.
- [35] J. Nelson, Phys. Rev. B, 59 (1998) 15374.
- [36] J. van de Lagemaat, N. Park, A. Frank, J. Phys. Chem. B, 104 (2000) 2044.

- [37] N. Kopidakis, E.A. Schiff, N.-G. Park, J. van de Lagemaat, and A.J. Frank, J. Phys. Chem., B 104 (2000) 3930.
- [38] J. van de Lagemaat, A. Frank, J. Phys. Chem., B 104 (2000) 4292.
- [39] S. Kambe, S. Nakade, T. Kitamura, Y. Wada and S. Yanagida., J. Phys. Chem., B 106 (2002) 2967.
- [40] N.-G. Park, J. van de Lagemaat, A.J. Frank, "Comparison of Dye-Sensitized Rutile- and Anatase-Based TiO<sub>2</sub> Solar Cells", *J. Phys. Chem.*, B 104 (2000) 8989.
- [41] A. J. Frank, N. Kopidakis, J. van de Lagemaat, "Electrons in nanostructured TiO<sub>2</sub> solar cells: transport, recombination and photovoltaic properties" *Coordination Chemistry Reviews*, 248 (2004) 1165.
- [42] Bernard Sapoval, « Universalités et fractales ». *Flammarion* (2001)
- [43] Paul Meakin, "Fractals, Scaling and Growth Far From Equilibrium", *Cambridge University Press; 1st edition* (1998).
- [44] A. Ofir, S. Dor, L. Grinis, A. Zaban, T. Dittrich, J. Bisquert, «Porosity dependence of electron percolation in nanoporous TiO<sub>2</sub> layers», *Journal of Chemical Physics*, 128 (2008) 064703.
- [45] M.M. Gómez, E. Magnusson, E. Olsson, A. Hagfeldt, S.-E. Lindquist, C.G. Granqvist, "Nanocrystalline Ti-oxide-based solar cells made by sputter deposition and dye sensitization: Effciency versus film thickness" *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 62 (2000) 259.
- [46] M.M. Gómez, J. Lu, E. Olsson, A. Hagfeldt, C.G. Granqvist, "High effciency dye sensitized nanocrystalline solar cells based on sputter deposited Ti oxide films" *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 64 (2000) 385.
- [47] M.M. Gómez, N. Beermann, J. Lu, E. Olsson, A. Hagfeldt, G.A. Niklasson, C.G. Granqvist, Solar Energy Materials & Solar Cells, 76 (2003) 37.

- [48] N. Papageorgiou, Y. Athanassov, M. Armand, P. Bonhôte, H. Pettersson, A. Azam and M. Grätzel. J. Electrochem. Soc., 143 (1996) 3099.
- [49] H. Matsumoto, T.Matsuda, T.Tsuda, R.Hagiwara, Y.Ito, and Y.Miyazaki, *Chem. Lett.*, 1 (2001) 26.
- [50] U. Bach, D. Lupo, P. Compte, J. E. Moser, F. Weissörtel, J. Salbeck, H. Spreitzer and. M. Grätzel, *Nature 395*, (1998) 583.
- [51] K. Tennakone, G. Kumara, I. Kottegoda, V. Perera, and P. Weerasundara, J. Photochem. Photobiol., A: Chem. 117 (1998) 137.
- [52] K. Tennakone, G. Kumara, I. Kottegoda, K. Wijayantha, and V. Perera, J. Phys. D: Appl. Phys., 31 (1998) 1492.
- [53] K. Tennakone, U. Perera, I. Kottegoda, G. Kumara, J. Phys. D: Appl. Phys., 32 (1999) 374.
- [54] W. Kubo, K. Murakoshi, T. Kitamura, Y. Wada, K. Hanabusa, H. Shirai and S. Yanagida, *Chem. Lett.*, 27 (1998) 1241.
- [55] S. Mikoshiba, H. Sumino, M. Yonetsu, S. Hayase, Proc. 16th European Photovoltaic Solar Energy Conference (2000).
- [56] S. Mikoshiba, H. Sumino, M. Yonetsu, S. Hayase, Japan Patent, 2001-160427 (2001).

# **Chapitre 2**

## Techniques d'élaboration et caractérisation des couches de TiO<sub>2</sub> et des CSSC

### **II.1 Introduction**

La pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive (PCMR) est un des procédés de dépôt physique en phase vapeur (PVD) offrant la possibilité d'élaborer une variété importante de couches d'oxydes, notamment en termes de compositions, structures cristallines ou encore de morphologies. Plus particulièrement, la PCMR convient bien à la synthèse de couches de TiO<sub>2</sub> utilisées dans des applications optiques et microélectroniques. En effet, ces dernières, qui demandent une grande densité du revêtement, afin d'obtenir un plus grand pouvoir réfractaire et une meilleure passivation, respectivement, sont aisément synthétisables par PCMR. D'autres domaines visent à utiliser des couches de TiO<sub>2</sub> mésoporeuses. Leur grande surface spécifique convient alors pour des applications telles que la photocatalyse, les surfaces auto-nettoyantes, ou encore le photovoltaïque. C'est ce domaine particulier qui sera au centre de ce travail de thèse. En PCMR, pour obtenir de telles caractéristiques morphologiques, il est impératif de travailler dans le domaine des hautes pressions. Des contraintes supplémentaires sur la vitesse de croissance et sur le contrôle de la structure cristallographique des couches viennent s'ajouter à celles classiquement rencontrées à basse pression. Dans ce travail, nous proposerons des solutions afin de nous affranchir de ces contraintes tout en arrivant au but recherché, à savoir avoir une grande surface spécifique et une structure cristalline contrôlée. Le but de ce deuxième chapitre consiste, dans un premier temps, à définir les principes physiques qui régissent la pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive. Puis il s'attachera à définir les conditions d'élaboration et de caractérisation des couches de TiO<sub>2</sub> ainsi que celles des CSSC.

Dans une première partie, nous aborderons la PCMR en rappelant d'abord les principes physiques de la pulvérisation magnétron (PCM). Nous décrirons également les phénomènes d'instabilité susceptibles d'apparaître avec l'ajout de gaz réactifs comme l'oxygène et enfin, nous énumérons les différentes voies pour y remédier.

Dans la deuxième partie, quelques informations sur les propriétés du TiO<sub>2</sub> massif seront données qui nous seront utiles pour la suite.

Une troisième partie dressera un état de l'art sur l'élaboration des couches de TiO<sub>2</sub> mésoporeuses par PCMR afin de mieux cerner l'état d'avancement dans ce domaine.

Dans la dernière partie, une attention particulière sera consacrée au dispositif de pulvérisation utilisé dans le cadre de cette étude, d'abord sans, puis avec un système de régulation en boucle fermée. Les conditions expérimentales utilisées pour l'élaboration des revêtements seront également décrites. Ensuite, les différentes techniques de caractérisation des couches de TiO<sub>2</sub> utilisées seront abordées. Enfin, la procédure de préparation et d'assemblage des composants de la CSSC ainsi que leurs méthodes de caractérisation seront détaillées.

#### **II.2** Pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive

Dans cette partie, un bref rappel des principes physiques de la pulvérisation cathodique magnétron sera donné. Ensuite la PCMR sera définie en montrant l'effet d'instabilité dû à l'ajout de gaz réactifs comme l'oxygène pour la synthèse de  $TiO_2$ . Les différentes voies pour supprimer cette instabilité seront également abordées. Enfin, l'influence des conditions de croissance sur la morphologie des couches sera étudiée, notamment via le diagramme de Thornton.

#### II.2.1 Principe de la pulvérisation cathodique magnétron

Le procédé de la pulvérisation cathodique consiste en une évaporation physique (non thermique) des atomes d'une surface par un transfert des moments à partir d'un bombardement de particules de taille atomique. La première observation de l'effet de pulvérisation cathodique remonte à Grove (1852) et Pulker (1858) [1] et se manifeste lorsqu'un plasma est créé dans une enceinte sous vide à partir d'un gaz neutre (Ar, Ne, Xe...) par l'application d'une haute tension négative à la cathode. Les ions Ar<sup>+</sup> du plasma s'accélèrent par l'effet du champ électrique appliqué et vont frapper violemment la cathode sur laquelle une cible métallique est fixée, provoquant ainsi la pulvérisation d'une émission d'électrons secondaires qui vont ioniser d'autres atomes d'argon par collision inélastique, entretenant ainsi la décharge (Figure II.1). Ce procédé n'a connu tout son essor industriel que pendant la deuxième moitié du XX<sup>ème</sup> siècle grâce aux besoins de sources d'évaporations stables dans le temps et reproductibles, au développement des systèmes de pompage et surtout grâce à l'avènement de la pulvérisation cathodique magnétron.

L'effet magnétron, quant à lui, consiste à piéger les électrons par un champ magnétique près de la cible (à cause de la force de Lorentz), ce qui conduit à une augmentation du taux d'ionisation dans cette zone et donc à un meilleur taux de pulvérisation. L'effet magnétron conduit également à une diminution de la pression d'amorçage et d'entretien de la décharge aux alentours de 0,1 Pa, ouvrant ainsi une plus large palette de contrôle du procédé [2]. Cependant, cet effet provoque une usure hétérogène de la cible, on parle alors de zone d'érosion de la cible.



Figure II.1 : Schéma général du procédé de pulvérisation cathodique magnétron.

#### II.2.2 Pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive (PCMR)

#### **II.2.2.1 Introduction**

Le dépôt de couches céramiques comme le dioxyde de titane par PCM peut être effectué par deux voies distinctes. La première consiste à pulvériser directement une cible céramique (TiO<sub>2</sub>). Cependant, la vitesse de croissance dans ce cas est relativement basse, et la stoechiométrie du dépôt n'est pas toujours conservée, d'où la nécessité d'ajouter de l'oxygène pour la contrôler [2]. La deuxième voie, qui est la plus adoptée, consiste à pulvériser une cible métallique. L'oxygène est mélangé avec le gaz neutre (Ar) au sein du plasma dans des

proportions contrôlées. L'oxygène va s'associer aux espèces métalliques (ici le titane) pour former des revêtements à caractère métallique ou céramique, en fonction de la pression partielle introduite. Cependant, l'ajout d'un gaz réactif induit deux types d'instabilités dans le procédé : l'instabilité électrique et l'instabilité du régime de pulvérisation. Pour chaque problème nous allons montrer les différentes approches adoptées pour s'en affranchir.

#### II.2.2.2 Instabilité électrique

L'intensité du bombardement ionique étant moindre dans la périphérie et le centre de la cible, la contamination par les produits de réaction avec le gaz réactif est plus importante que dans la zone de plus forte érosion du magnétron. Si ce contaminant est un isolant électrique, il y a une accumulation de charges électriques dans ces zones. Ceci peut amener à des claquages de la couche de diélectrique qui peuvent projeter des débris sur le substrat. Par ailleurs, il peut également y avoir formation d'arcs entre la zone diélectrique et la zone métallique de la cible projetant ainsi des gouttelettes fondues sur le substrat. Ces deux phénomènes conduisent le plus souvent à l'apparition de défauts de croissance dans le film. Pour remédier à ces problèmes, l'utilisation d'un générateur radiofréquence ou d'un courant continu pulsé à moyenne fréquence (10 à 100kHz) est efficace. Cependant la vitesse de dépôt est généralement diminuée puisqu'il y a une période de pulvérisation moins grande qu'en courant continu pur, l'autre période de temps permettant d'évacuer les charges de la cible. Dans le cas d'un dépôt de dioxyde de titane, les problèmes d'arcs ne sont pas très limitants dû au caractère peu isolant des contaminants [3]. Ainsi, l'utilisation d'un générateur à courant continu pur (DC) sans pulsation est préférable.

#### II.2.2.3 Instabilité du régime de pulvérisation

L'introduction dans l'enceinte d'un gaz réactif en plus du gaz neutre a des conséquences non négligeables sur le régime de fonctionnement du procédé. Les surfaces accessibles au gaz dans l'enceinte (parois+cible+substrat) vont interagir avec une fraction du gaz réactif, le reste étant évacué par le groupe de pompage. Les espèces réactives qui vont interagir avec la cible vont être rapidement pulvérisées par les ion  $Ar^+$  et être projetées sur le substrat et une partie des parois, ce qui a pour conséquence la diminution de la pression

partielle du gaz réactif en régime permanent par rapport à celle qui serait dans l'enceinte sans la décharge plasma (Figure II.2).



**Figure II.2 :** Courbes caractéristiques a) pression partielle de gaz réactif ( $P_R$ ) - débit de gaz réactif ( $D_{GR}$ ) et b) vitesse de dépôt ( $V_D$ )- débit de gaz réactif, dans le cas d'un système fortement réactif [4].

Une des caractéristiques principales du procédé de PCMR est l'effet d'hystérésis qui peut être observé dans l'évolution de la pression partielle des gaz réactifs en fonction du débit

injecté (Figure II.2 a). Cet effet est d'autant plus marqué, que la réactivité du gaz avec le métal est importante, ce qui est le cas de l'oxygène avec la plupart des métaux. Pour un débit donné, une fraction de l'oxygène va être piégée par « effet getter » dans les sites vacants des surfaces réceptrices et par la vapeur métallique, une autre va être évacuée par le groupe de pompage. Lorsque le débit augmente, la pression partielle augmente très lentement puisque l'oxygène continue à être « pompé » par effet getter. Ainsi, jusqu'au point 1 (Figure IIa), le régime de pulvérisation est qualifié de régime de pulvérisation élémentaire (RPE). Cependant à partir d'un certain débit critique D<sub>E-C</sub>, la pression partielle augmente brutalement à cause de la saturation de tous les sites récepteurs d'oxygène. Dans ces conditions, les paramètres électriques de la décharge sont modifiés et la vitesse globale de dépôt chute aussi brutalement à cause du plus faible taux de pulvérisation composés formés à la surface de la cible. On parle alors d'empoisonnement de la cible et on passe du régime de pulvérisation élémentaire (RPE) au régime de pulvérisation composé (RPC) (Figure II.2-a). Une fois la transition effectuée, l'évolution de la pression partielle avec le débit d'oxygène suit la courbe obtenue sans décharge. Une diminution ultérieure du débit d'oxygène n'entraîne pas un retour du système en RPE au même débit critique D<sub>E-C</sub> mais à un débit D<sub>C-E</sub> plus faible, décrivant ainsi une hystérésis. Ceci est lié au fait qu'il est plus difficile de pulvériser les produits de contamination à la surface de la cible, nécessitant donc une diminution plus importante de la pression partielle d'oxygène (point 3 Figure II.2-a).

De ce fait, l'utilisation d'un gaz fortement réactif comme l'oxygène, est susceptible de provoquer l'apparition d'une hystérésis dans les courbes pression-débit (Figure II.2a). Ce comportement est l'une des caractéristiques de l'instabilité du régime de pulvérisation. Dans ce cas, pour avoir des dépôts stoechiométriques, il est nécessaire de travailler avec un point de fonctionnement stable dans lequel la cible est complètement empoisonnée, donc avec une vitesse de dépôt très faible. Pour y remédier nous citerons deux approches principales qui visent à éliminer cette instabilité ou du moins à s'en accommoder.

#### a) Choix du paramètre de contrôle

Dans certains cas il est possible d'éliminer l'instabilité en choisissant convenablement le paramètre électrique de contrôle de la décharge. Ce choix est principalement conditionné par la nature des éléments constitutifs de la cible et du ou des gaz réactifs employés. Ainsi, à

pression constante, l'observation de l'évolution d'un paramètre électrique en fonction de l'autre peut permettre d'effectuer une discrimination. La figure II.3 présente l'évolution de la tension en fonction de l'intensité dans le cas du système titane – oxygène [2]. Dans ce cas, à chaque intensité correspond une valeur unique de la tension de décharge. Le système est donc stable si l'intensité est le paramètre de régulation. Si c'est la tension qui est régulée, le système bascule du point A au point B lorsque la tension croît et du point C au point D lorsqu'elle décroît. Le système est donc instable et décrit également une hystérésis. Au cours de ce travail,c'est évidemment l'intensité qui sera choisie comme paramètre électrique imposé. Cependant cette technique a des limites car elle n'est efficace que lorsque les deux paramètres sont contrôlables (paramètres directs).



**Figure II.3 :** Courbes courant-tension en présence d'une atmosphère  $Ar+O_2$  pour une cible de titane [2].

#### b) Contrôle par asservissement

Il a été démontré que l'évolution d'un paramètre indirect (pression partielle, vitesse de dépôt,...) en fonction d'un paramètre direct (débit) est une courbe d'équilibre dans le domaine instable (Figure II.4). Pour atteindre un point de fonctionnement de cette courbe, il est nécessaire de stabiliser le paramètre indirect par un système d'asservissement. Dans le cas de la pression partielle, il faut trouver un moyen pour la mesurer avec une grande précision (jauge absolue de précision ou spectromètre de masse), en fixant une consigne et en régulant le paramètre direct (le débit par exemple). La méthode PEM ( de l'anglais : *Plasma Emission* 

*Monitoring*) ou CEP (*Contrôle de l'Émission Plasma*) préconisée par Schiller et al. [5] semble la plus fiable dans de nombreux cas et consiste à ajuster le débit de gaz réactif de manière à maintenir constante l'intensité du signal d'émission optique d'une raie d'un élément métallique, sensiblement proportionnelle à la quantité de métal pulvérisé [5,6]. Dans une partie de notre travail, nous adopterons cette technique pour atteindre le bon point de fonctionnement et par la même occasion accroître considérablement la vitesse de dépôt.



Figure II.4 : Courbe d'équilibre des caractéristiques a)  $P_R$ - $D_R$  et b)  $V_P$ - $D_R$  [2].

#### II.3 Propriétés générales du dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>)

Avant d'entamer la procédure d'élaboration des couches de  $TiO_2$ , il est nécessaire d'avoir un aperçu sur les principales caractéristiques du matériau massif. De ce fait, ses structures cristallines et ses propriétés physico-chimiques principales à l'équilibre

thermodynamique seront tirées de la littérature. Il est important de noter que ses caractéristiques changent d'une manière conséquente lorsque le matériau est en couches minces avec une certaine morphologie de surface.

#### **II.3.1 Structure cristalline**

Dans la nature le dioxyde de titane cristallise dans trois structures polymorphiques : le rutile, l'anatase et la brookite [7,8,9]. Le TiO<sub>2</sub> peut aussi être observé sous d'autres structures cristallographiques comme la columbite (TiO<sub>2</sub>-II) [10], la baddeleyite (TiO<sub>2</sub> III) [11,12], la hollandite (TiO<sub>2</sub>-H) [13], la ramsdellite (TiO<sub>2</sub>-R) [14], et le bronze (TiO<sub>2</sub>-B) [15]. Plusieurs de ces phases apparaissent seulement dans des conditions très particulières, notamment dans le domaine des très hautes pressions. Les structures généralement synthétisées par PCMR sont l'anatase et le rutile (cf. figure II.5). Dans le domaine des CSSC, la structure idéale de la couche est l'anatase à cause de sa facilité d'adsorption du colorant (voir Chapitre I, partie I.3.2.3). Les cristaux naturels de rutile et d'anatase montrent majoritairement les surfaces (110) et (101), recpectivement. [16].



Figure II.5 : Structure cristalline du rutile (a) et de l'anatase (b).

Phase	Structure	Paramètres cristallins à 25°C (Å)
Rutile	Quadratique P4 <sub>2</sub> /mnm	a=4,593 c=2,959
Anatase	Quadratique I4 <sub>1</sub> /amd	a=3,785 c=9,514
Brookite	Orthorhombique Pcab	a=9,253 b=5,462 c=5,161

Tableau II.1 : Propriétés cristallographiques des 3 variétés principales de TiO<sub>2</sub>[3,8]

### II.3.2 Propriétés physiques et chimiques

Le tableau II.2 résume la plupart des propriétés physiques du TiO<sub>2</sub>.

	Tableau	II.2 :	propriétés	physiques	du	dioxyde	de t	titane
--	---------	--------	------------	-----------	----	---------	------	--------

	Rutile	Anatase	Brookite	
Température de fusion (°C) [3]	1870	-	-	
Densité à 20°C [3,8,17]	4,24	3,84	4,17	
Énergie de gap (eV) [17-19]	⊥ à l'axe c direct 3,04 // à l'axe c indirect 3,05	⊥ à l'axe c direct 3,42 // à l'axe c indirect 3,46	3,14	
Indice de réfraction : $n (\lambda = 600 \text{ nm}) [17]$	⊥ à l'axe c 2,60 // à l'axe c 2,89	⊥ à l'axe c 2,55 // à l'axe c 2,48	⊥ à l'axe c 2,57 // à l'axe c 2,69	
Constante diélectrique [17]	⊥ à l'axe c 89 // à l'axe c 173	⊥ à l'axe c 31 // à l'axe c 48	78	
Conductivité électrique ( $\Omega^{-1}$ .m <sup>-1</sup> ) à 20°C [3]	10 <sup>-8</sup> à 10 <sup>-15</sup>			

### II.4 Contrôle de la morphologie des couches

#### **II.4.1 Introduction**

La morphologie des couches de  $TiO_2$  (porosité, rugosité de surface, ...) est un paramètre très important qui se répercute fortement sur les performances des CSSC (voir chapitre I). Dans les procédés PVD, deux voies sont possibles pour atteindre la morphologie voulue. La première consiste à contrôler la pression totale pour réguler l'énergie des particules incidentes. La deuxième exploite l'*effet d'ombrage* lors du dépôt qui peut être contrôlé par l'angle d'incidence des atomes par rapport au substrat. Dans ce travail, nous allons explorer ces deux voies de contrôle en essayant de combiner les avantages de chacune afin d'obtenir la morphologie et la structure adaptées à notre application.

#### II.4.2 Contrôle par la pression totale

La pression totale est un paramètre de contrôle qui a des répercussions importantes sur la microstructure et la morphologie des couches. En effet, elle va fortement influencer l'énergie des espèces pulvérisées lors de leur transport en phase gazeuse.

#### II.4.2.1 Transport des espèces pulvérisées de la cible au substrat

Le mécanisme de transport des espèces pulvérisées dans la phase gazeuse dépend essentiellement du libre parcours moyen (*lpm*), qui définit la distance parcourue par une particule entre deux collisions successives. Il est donné par la relation :

$$lpm = \frac{k_B T_G}{\sqrt{2} (\pi r_g^2 + \pi r_M^2) P}$$
(II.1)

où  $k_B$  représente la constante de Boltzmann,  $T_G$ , la température du gaz (K),  $r_g$  et  $r_M$ , les rayons atomiques du gaz et du métal respectivement et P, la pression dans le réacteur (Pa).

De cette équation on peut déduire trois régimes pour le transport des espèces qui dépendent du domaine de pression totale. Le premier régime apparaît dans le domaine des basses pressions (en général inférieur à 0,1 Pa dans le cas du TiO<sub>2</sub>) et se caractérise par le fait

que le libre parcours moyen des espèces pulvérisées reste supérieur à la distance ciblesubstrat. Dans ce cas l'énergie des particules qui quittent la cible reste identique en intensité et en direction que lors de leur arrivée au substrat. Dans le deuxième régime, en général compris dans un domaine de pression entre 0,1 et 3 Pa, les espèces qui arrivent au substrat auront perdu une partie de leur énergie. De plus, leur direction sera légèrement modifiée à cause du mécanisme de diffusion. Enfin le dernier régime (au-delà de 3 Pa) se caractérise par un *lpm* assez faible devant la distance cible-substrat. Ceci a pour conséquence une thermalisation complète des espèces pulvérisée. Une grande partie de leur énergie a été cédée au gaz par collision, jusqu'à un certain équilibre thermique dans lequel leur énergie s'est ajustée à l'énergie thermique moyenne du gaz. Leur direction est devenue, comme celle du gaz, complètement aléatoire. On dit alors que le transport des espèces se fait par diffusion en phase gazeuse.

#### II.4.2.2 Condensation sur le substrat et croissance des couches

Les trois régimes que nous venons de citer ont une répercussion directe sur le mécanisme de condensation des espèces pulvérisées sur le substrat. La germination des espèces sur le substrat est la première étape importante qui va déterminer le cours de la croissance. Une fois le mode de croissance déclenché la microstructure finale dépendra des conditions de dépôt (température de substrat, énergie des espèces incidentes,...).

#### a) Germination et croissance

Les particules qui arrivent au substrat vont, dans une première étape, se physisorber et auront une certaine mobilité qui est caractérisée par la longueur de diffusion. Cette longueur dépend de leur énergie et de la température du substrat. Pendant ce stade, la particule est hors équilibre thermodynamique et est alors qualifiée d'adatome. Au bout d'un certain temps cet adatome va, soit se chimisorber dans un site énergétiquement favorable, soit retourner dans la phase gazeuse, sachant que ce processus de ré-évaporation dépend lui aussi de la température du substrat. Lorsque plusieurs atomes se rencontrent, il y a création d'un germe qui ne devient stable qu'à partir d'une certaine taille critique. Il augmente ensuite en dimensions avec l'arrivée d'autres atomes. Lorsque la densité des germes franchit un seuil critique, un

mécanisme de percolation se produit donnant naissance à un réseau de germes appelé cluster et qui va conditionner les propriétés futures du film.

On distingue trois modes de croissances selon les énergies de surfaces relatives du film et du substrat. Lorsque la liaison entre les atomes du film est plus stable que celle entre les atomes et le substrat, un mode de croissance par îlot est déclenché (mode Volmer-Weber). Dans le cas inverse, un mode de croissance de couches uniformes prend place (mode Frank-Van der Merwe). Entre ces deux cas extrêmes, un mode intermédiaire mixte existe appelé mode Stranski-Krastanov (Figure II.6) [20].



Figure II.6: Représentation schématique des trois modes de croissance des couches minces [20].

#### *b) Microstructure de la couche*

Lorsque la couche devient assez épaisse, sa microstructure va dépendre de la germination et du mode de croissance. L'un des modèles les plus connus pour prévoir la microstructure dans le cas de la pulvérisation cathodique est le modèle de Thornton (Figure II.7) [21].



Figure II.7: Modèle de Thornton [21]

Dans ce modèle, la température du substrat ainsi que la pression d'argon influencent fortement la microstructure qui se divise en plusieurs domaines. La microstructure de la zone 1 apparaît au faibles températures de substrats et est caractérisée par des colonnes séparées par des joints ouverts (vide) et dont les sommets sont en forme de dôme. Cette microstructure est due à la diffusion insuffisante des adatomes qui favorise l'effet d'ombrage dans lequel les sommets des clusters reçoivent un flux d'atomes plus important que les vallées. Cet effet est d'autant plus important que l'angle d'incidence des espèces incidentes est grand (cf. §II.4.3). De ce fait, la formation d'une telle morphologie est favorisée par la diffusion des particules en phase gazeuse, phénomène amplifié par une pression totale importante, par la rugosité du substrat ou par l'inclinaison du substrat qui stimulent l'effet d'ombrage. Les colonnes sont composées de nanograins équiaxes d'une taille comprise entre 5 et 20 nm. La morphologie de surface, à faible température de substrat, dépend fortement de la forme des grains initiaux à l'interface puisqu'aucun mécanisme de diffusion n'est mis en jeu dans ce cas.

La zone 2 (Figure II.7) se caractérise par une diffusion de surface importante et se traduit par des grains colonnaires séparés par des joints intercristallins denses. En effet, les effets d'ombrages sont atténués par la diffusion des atomes de surface en comblant les vides inter-colonnaire. Le sommet des colonnes est facetté.

Il existe une zone de transition située entre les zones 1 et 2, qui se caractérise par une morphologie dense et fibreuse. Le processus de croissance dans cette zone s'appelle « épitaxie granulaire » [22].

Dans la troisième zone, le substrat est tellement chaud que les mécanismes de diffusion volumique apparaissent au sein de la couche. Ceci se traduit par des réarrangements atomiques induisant une structure dense formée de grains équiaxes avec un grand degrés de cristallinité.

### II.4.3 Contrôle par l'inclinaison du substrat

L'inclinaison du substrat est l'un des moyens disponibles pour contrôler l'effet d'ombrage. Il a été démontré que la porosité des couches peut être contrôlée indépendamment des conditions de dépôt par ce paramètre [23-27]. La figure II.8 montre les résultat d'une simulation faite sur Matlab® par un modèle simpliste de déposition balistique (c.f. annexe 1) et montre bien l'influence de l'inclinaison sur la porosité des couches. Dans ce travail nous allons exploiter cette propriété pour ajuster la morphologie désirée avec la structure cristalline adéquate.



**Figure II.8 :** Simulation sur Matlab® montrant l'influence de l'inclinaison  $\alpha$  du substrat sur la porosité des couches. Les particules arrivent horizontalement au substrat de la droite vers la gauche en respectant une loi de croissance simple.

### II.5 Procédure expérimentale

Dans cette partie nous allons détailler les conditions de préparation des couches de TiO<sub>2</sub>. Le procédé utilisé sera décrit, notamment le système d'asservissement par contrôle de l'émission plasma. Les différents moyens pour caractériser les dépôts d'un point de vue structural, morphologique et optique seront énumérés. Ensuite, nous décrirons la procédure de sensibilisation des couches obtenues par colorant. Enfin, la méthode de préparation et

d'assemblage des différentes composantes de la CSSC ainsi que la technique de caractérisation des performances de la cellule seront données.

#### II.5.1 Préparation des couches de TiO<sub>2</sub>

#### II.4.1.1 Substrats

Dans ce travail nous allons utiliser quatre types de substrats pour déposer les couches de  $TiO_2$ : du verre classique, de l'acier, un verre transparent conducteur (verre-ITO) et un polymère transparent conducteur (PET-ITO). Le verre et l'acier seront utilisés principalement pour l'étape d'optimisation des caractéristiques recherchées. Le verre-ITO et le PET-ITO seront utilisés pour l'élaboration des couches de  $TiO_2$  pour l'assemblage des cellules solaires.

#### a) Verre

Le verre utilisé est une lame de verre standard utilisée en microscopie optique de dimensions 76x26x1 mm. Un simple rinçage à l'éthanol puis à l'acétone est suffisant pour dégraisser la surface.

#### b) Acier

Un lingot d'acier (Inox 304L) de 40mm de diamètre est découpé en rondelles de 5 mm d'épaisseur à l'aide d'une tronçonneuse. Chaque rondelle est polie en utilisant différents papiers abrasifs. Un bain ultrasonique est nécessaire pour déloger de la surface les particules du papier abrasif. Un polissage au feutre avec un lubrifiant à base de diamant (1 $\mu$ m) est utilisé pour obtenir un polissage miroir. Avant la fixation sur le porte échantillon, un deuxième bain à ultrasons est utilisé, suivi d'un dégraissage chimique et d'un séchage à l'air.

#### c) PET/ITO

Le polymère conducteur utilisé est un film épais de polyéthylène téréphtalate revêtu d'une fine couche de 200 nm d'ITO (oxyde d'indium dopé à l'étain). Sa résistance par carré est de 60 ohm/carré.

#### d) Verre/ITO

La résistance par carré de ce verre conducteur est de 18 ohm/carré.

### II.5.1.2 Synthèse des films de TiO<sub>2</sub> par PCMR

Dans cette partie nous décrirons le réacteur utilisé durant ce travail. Un étalonnage du procédé s'avère nécessaire pour pouvoir contrôler les paramètres indirects (pression totale, pression partielle d'oxygène,...). Enfin, les paramètres utilisés pour les dépôts réalisés durant cette étude seront donnés et leur choix justifié.

#### a) Description du réacteur

Durant cette étude, nous avons réalisé les dépôts sur une machine Alcatel SCM 650 alimentée par un générateur en mode DC (Figure II.9). Le volume de l'enceinte est d'environ 60 litres. La cible utilisée est du titane d'une pureté de 99,9 %, d'un diamètre de 20 cm et une épaisseur de 5 mm. La zone d'érosion de la cible forme un anneau concentrique avec la cible sur un diamètre de 13 cm environ pour une largeur moyenne de 2 cm. L'argon (Ar) et l'oxygène (O<sub>2</sub>) sont utilisés comme gaz neutre et réactif respectivement, pour une pureté commune de 99,98%. La vitesse de pompage peut être régulée suivant deux modes grace à une vanne de laminage. Les vitesses de pompage atteintes sont  $V_{M1}$ =200 l/s en mode 1et  $V_{M2}$ =50 l/s en mode 2.





Figure II.9 : Photo et schéma simplifié de la machine Alcatel SCM 650

#### b) Courbes d'étalonnage pour le système titane-oxygène

Une étape d'étalonnage de la machine est nécessaire pour maîtriser, d'une part les paramètres de dépôt et, d'autre part pour définir les points de passage entre les différents régimes de pulvérisation.

Avant d'introduire le gaz réactif il est utile de tracer l'évolution de la pression totale en fonction du débit de gaz d'argon introduit, sans courants de décharge (Figure II.10) et pour les deux modes de pompage. Nous vérifions par cette occasion que lorsqu'il n'y a pas de gaz réactif la pression totale ne dépend que du débit de gaz neutre injecté et de la vitesse de

pompage et est totalement indépendante des paramètres électriques de la décharge. Il est à noter que pour atteindre le domaine des hautes pressions ( $\sim$ 1- 3 Pa) il est préférable de mettre la vitesse de pompage dans le mode 2 (Vp<sub>2</sub>=50 l/s) puisque les débimètres sont limités par un débit maximum de 100 sccm.



**Figure II.10 :** *évolution de la pression totale en fonction du débit d'argon pour deux vitesses de pompages.* 

La figure II.11 montre les courbes d'hystérésis  $P_t=f(DO_2)$  pour les deux vitesses de pompages Vp<sub>1</sub> et Vp<sub>2</sub>. Lorsque l'on introduit le gaz réactif avec une décharge à courant constant (I=2,5 A), nous constatons que l'évolution de la pression totale en fonction du débit d'oxygène décrit une courbe avec une hystérésis. De plus, l'instabilité est légèrement atténuée par un fort pompage mais pas éliminée. Pour l'éliminer complètement il faudrait une vitesse de pompage beaucoup plus élevée. Notons qu'à haute pression (Vp<sub>2</sub>=50 l/s), le passage en régime de pulvérisation de composé s'effectue à un débit plus faible qu'à basse pression.


Chapitre 2 : Techniques d'élaboration et caractérisation des couches de TiO<sub>2</sub> et des CSSC

**Figure II.11** : Évolution de la pression totale (Pt) en fonction du débit d'oxygène ( $DO_2$ ) pour deux vitesses de pompage (Vp). Le trait plein indique l'évolution en augmentant  $DO_2$  et le trait discontinu en le diminuant.

Pour synthétiser un dépôt stoechiométrique dans des conditions stables, il est impératif de se positionner sur un point de fonctionnement qui se situe dans le RPC, en dehors de la zone d'hystérésis.

L'intensité de la décharge (*I*) influence fortement la zone d'instabilité (Figure II.12). En effet, puisque l'intensité de la décharge est proportionnelle au taux de pulvérisation, le débit critique du gaz réactif pour passer au RPC est d'autant plus élevé que l'intensité de la décharge est grande. De ce fait, pour conserver la stoechiométrie du dépôt il est nécessaire d'ajuster le débit d'oxygène avec l'intensité de la décharge. Notons aussi que la vitesse de dépôt dans le régime de pulvérisation de composé  $V_{DC}$  augmente sensiblement avec le courant de décharge.

Pour avoir un contrôle sur une plage de pression étendue, il est utile de réaliser les courbes d'hystérésis pour différents débits d'argon (figure II.13). La pression totale est un paramètre facilement contrôlable puisqu'on peut accéder à n'importe quelle pression en ajustant le débit d'argon et le débit d'oxygène. Toutefois, pour une pression donnée, si on veux accéder à un rapport de la pression partielle d'oxygène sur la pression totale  $(Po_2/Po_2+PA_T ou PO_2/Pt)$  fixe les champs de possibilités sont moindre puisqu'une bonne partie du DO<sub>2</sub> est dans la zone instable. Cette restriction n'est pas négligeable pour notre travail puisque le rapport PO<sub>2</sub>/Pt est un paramètre aussi crucial pour le contrôle de la microstructure que la pression totale [28]. Cependant, nous avons remarqué que dans certains cas il est possible de régler les paramètres avec un DO<sub>2</sub> inférieur au débit critique à condition d'avoir préalablement bien oxydé la cible en diminuant le DO<sub>2</sub> très lentement. Les paramètres des dépôts (tension de décharge, pression totale) réalisés dans de telles conditions sont stables durant tout le dépôt (de 3 à 4h).



**Figure II.12 :** Évolution de la pression totale (Pt) en fonction du débit d'oxygène (DO<sub>2</sub>) pour différents courants de décharge (I).



**Figure II.13 :** Évolution de la pression totale (Pt) en fonction du débit d'oxygène ( $DO_2$ ) pour différents débits d'argon ( $D_{Ar}$ ).

#### c) Paramètres de dépôt

Les conditions utilisées pour la synthèse des différentes couches de TiO<sub>2</sub> sont résumées dans le tableau II.3. Notons que l'intensité de décharge maximale de 2,5 A utilisée dans cette étude correspond à une densité de puissance d'environ 3,6 W /cm<sup>2</sup>. Cette limite est fixée pour pouvoir effectuer un dépôt sur le polymère PET pendant 3h. Au-delà, la température du substrat déforme irréversiblement le polymère [29-31]. Nous verrons par la suite l'influence de la nature du substrat sur les caractéristiques des dépôts.

Nature du substrat	Verre, acier ou PET-ITO
Pression totale Pt=PAr+PO <sub>2</sub> (Pa)	0,3-3
PO <sub>2</sub> /Pt (%)	3-26
Pression partielle d'argon PAr (Pa)	0,2-2,8
Pression partielle d'oxygène PO <sub>2</sub> (Pa)	0,025-0,4
Vitesse de pompage (l.s <sup>-1</sup> )	50 ; 200
Intensité de la cible (A)	1,5-2,5
Distance cible – substrat, D <sub>c-s</sub> (mm)	100
Distance à l'axe de la cible (mm)	0-80
Durée de décapage cible (min)	5

#### **Tableau II.3 :** Paramètres de pulvérisation utilisés

#### II.5.1.3 Dépôt des couches par PCMR-CEP

La synthèse de TiO<sub>2</sub> stoechiométrique impose de travailler dans le RPC, donc avec une vitesse de dépôt relativement faible. Pour obtenir un dépôt parfaitement oxydé avec une grande vitesse de dépôt, l'idéal est de se positionner dans la zone instable, sur l'hystérésis, ce qui est impossible avec le contrôle classique du procédé. Nous avons vu auparavant que le contrôle en boucle fermée par l'asservissement du signal d'émission du plasma (CEP) était une très bonne solution au problème de l'instabilité [5,6].

#### a) Description du procédé

La machine utilisée dans ce cas est toujours l'Alcatel SCM 650 mais dotée cette fois-ci d'un système de contrôle en boucle fermée (Figure II.14). Le système d'asservissement du débit d'oxygène est réalisé par la méthode CEP en mesurant le signal de la raie d'émission du

titane à 395,8 nm dans une zone proche de la cible par le biais d'une fibre optique reliée à un spectromètre (SpectraPro-500i) avec une fente (1200 Groove mm<sup>-1</sup>) et un tube photomultiplicateur (Hamamatsu R 636). Le signal récolté est traité par ordinateur et comparé avec la valeur de la consigne, l'écart à la consigne est corrigé par une commande sur le débitmètre d'oxygène. La consigne représente le pourcentage de l'intensité d'émission du titane dans le gaz réactif par rapport à son intensité d'émission dans le gaz d'argon pur. Le tableau 1 résume les paramètres de dépôt.





b)

**Figure II.14 :** *Système de régulation en boucle fermée par la méthode CEP a) schéma simplifié du dispositif, b) photos du procédé.* 

#### b) étalonnage

Dans ce procédé l'étalonnage se fait simplement en ajustant, pour une intensité de décharge donnée, l'intensité du signal optique à 100% lorsque la décharge est à l'argon pur, en réglant l'ouverture de la fente. Lorsque le courant de décharge est changé un nouvel étalonnage est nécessaire puisque les caractéristiques de la décharge auront changé. Les étalonnages de la pression, faits précédemment, serviront encore dans cette partie.

#### c) Paramètres de dépôt

Les conditions utilisées pour le dépôt des différentes couches de  $TiO_2$  réalisées par la PCMR-CEP, sont résumées dans le tableau II.4. Les substrats de verre normal sont utilisés pour la caractérisation des couches, et les substrats de verre et de polymère conducteurs (verre-ITO et PET-ITO) sont utilisés pour la fabrication des photo-anodes pour les CSSC. Dans cette deuxième partie de la procédure expérimentale, dans chaque condition de dépôt sept échantillons sont placé avec différentes inclinaisons (Figure II.15) et ce pour étudier l'influence de l'inclinaison des substrats sur les caractéristiques structurales et morphologiques des couches ainsi que sur les performances des CSSC.



Figure II.15 : Disposition des échantillons dans l'enceinte, a) vue de profil, b) vue de haut

Nature du substrat	verre, verre-ITO ou PET-ITO
Inclinaison du substrat α (°)	0-90
Pression totale Pt=PAr+PO <sub>2</sub> (Pa)	0,17-2
Débits Ar (sccm)	20-60
Consigne de l'émission plasma $E_{Ti}$ (%)	20-40
Pression partielle d'oxygène PO <sub>2</sub> (Pa)	0,025-0,4
Vitesse de pompage (l.s <sup>-1</sup> )	50 ou 200
Intensité de la cible (A)	1,5 - 2,5
Distance cible – substrat, $D_{c-s}$ (mm)	80
Distance à l'axe de la cible (mm)	0 ou 80
Durée de décapage cible (min)	5

Tableau II.4 : Paramètres de dépôts utilisés dans la PCMR-CEP

#### II.5.2 Caractérisation des couches minces de TiO<sub>2</sub>

#### II.5.2.1 Structure et Morphologie

#### a) Diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse par diffraction des rayons X des phases cristallines de tous les revêtements a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre de type D8 Focus (Bruker AXS) avec la radiation  $K_{\alpha}$  du cobalt ( $\lambda_{Co}=1,7889$  Å) dans un domaine angulaire de 20 à 80° en géométrie Bragg-Brentano. Le pas de balayage a été fixé à 0,02° avec un temps de comptage de 0,2 seconde par pas. L'identification des pics s'est faite à l'aide du logiciel EVA 13.0.0.2.

La taille des cristallites ( $\tau$ ) a été déterminée par la formule de Scherrer (équation II.1) à partir de la largeur à mi-hauteur du pic caractéristique de l'orientation préférentielle de la phase considérée.

$$\tau = \frac{k\lambda}{(H-S)\cos\theta}$$
(II.1)

Avec :

- $\tau$ : taille des cristallites en Å.
- $\lambda$ : longueur d'onde de la radiation utilisée ( $\lambda_{Co}=1,7889$  Å)
- H: largeur du pic à mi-hauteur (radian)
- $\theta$ : demi angle de la position du pic (radian)
- *k*: facteur de forme qui prend en général la valeur de 0,89.
- S: correction à apporter sur la largeur du pic. Elle est due aux défauts de l'optique instrumentale et prend une valeur de 0,048° pour nos mesures.

#### b) Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les morphologies de surface et en section des films a été étudiée par microscopie électronique à balayage (MEB). L'appareil utilisé est un JEOL JSM-5800LV, 25 keV équipé d'une sonde de microanalyse et d'imagerie X (analyse EDS) de type  $\gamma$ - Princeton, Gamma-Tech.

#### c) Microscopie à force atomique (AFM)

Quelques dépôts ont été analysés par microscopie à force atomique (AFM) en mode contact (Digital Instruments Nanoscope III) avec une échelle de balayage de 2 ×2 $\mu$ m et une résolution de 256×256. La rugosité quadratique moyenne (RMS) de la surface a été calculée à partir de la matrice des hauteurs Z par la formule :

$$RMS = \sqrt{\frac{\sum_{n=1}^{N} \sum_{m=1}^{M} z_{nm}^{2}}{NM}}$$
(II.2)

où n et m représentent respectivement le numéro de la ligne et de la colonne de la matrice Z. N et M représentent respectivement le nombre total de lignes et de colonnes.

#### d) Profilométrie

La profilométrie 3D a permis de mesurer l'épaisseur des couches et d'obtenir le profil 3D de la surface à une échelle de  $300 \times 300 \mu m$ . Un profilomètre de type Altisurf 500 – ALTIMET a été utilisé. Le mode de contact à force réduite et le mode optique ont été utilisés pour mesurer la hauteur de marche et le profil de surface, respectivement.

#### e) Mouillabilité

L'énergie de surface des couches a été estimée par la mesure de l'angle de goutte avec un appareil de type DIGITROP. L'erreur commise est inférieure à 1°. L'activité photocatalytique de la surface, qui est reliée à la surface spécifique, a pu être estimée par la mesure de l'effet hydrophile photo-induit, en soumettant les couches à un rayonnement UV et en mesurant l'évolution de l'angle de goutte en fonction du temps d'irradiation.

#### II.5.2.2 Propriétés optiques

Les mesures de transmittance et d'absorbance des couches déposées sur les substrats transparents on été effectuées par un spectrophotomètre IR-VIS-UV de type JASCO en incidence normale dans la gamme de longueurs d'onde 300-1100 nm avec un pas de 1 nm

#### a) Indice de réfraction et porosité

La porosité des couches est un paramètre important pour caractériser la morphologie des couches. L'un des moyens utilisés pour parvenir à cette information est la mesure de l'indice de réfraction des couches. En effet, il est possible de trouver une relation explicite entre la porosité et l'indice de réfraction effectif de la couche, tiré à partir de l'approximation du milieu effectif (EMA) [32-34] (c.f. annexe 2). L'indice de réfraction des couches est déduit des mesures de transmittance par la méthode de l'enveloppe, communément appelée méthode de Swanepoel [35-37] (c.f. annexe 2).

Pour la suite de l'étude, nous utiliserons l'équation (A2.3) (voir annexe 2) pour évaluer la porosité puisqu'elle a été sélectionnée comme la plus proche de la réalité dans le cas du  $TiO_2[33,34]$ .

#### b) Énergie de gap

L'énergie de gap direct des couches peut être déduite à partir des mesures d'absorbance, en projetant la partie linéaire de la courbe  $(\alpha hv)^2 = f(hv)$  [38,39].

#### c) Quantité de colorant adsorbée à la surface

La quantité de colorant adsorbée à la surface de  $TiO_2$  a pu être estimée en la désorbant de cette surface par une solution de KOH à 1mM dans l'eau et en mesurant son absorbance à la longueur d'onde d'absorption maximale, via l'utilisation de la loi de Beer-Lambert [40,41] :

$$A = -\varepsilon Ml \tag{II.3}$$

sachant que  $A = -\log T$ ,  $\log T = \varepsilon Ml$  et  $T = \frac{I}{I_0}$ ,

Avec :

*l* : longueur du chemin optique (cm)

M: concentration molaire (mol/L)

 $\varepsilon$ : coefficient d'absorption molaire (L·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>)

 $\epsilon$  est déterminé en étalonnant la mesure avec trois concentrations différentes connues du même colorant (Figure II.16).



**Figure II.16 :** *Représentation schématique de trois concentrations de colorant se traduisant par différentes valeurs d'absorbance.* 

#### II.5.3 Température du substrat

La température du substrat est relevée par des rubans autocollant gradués indicateurs de température (THERMAX®). Le changement irréversible des couleurs de chaque graduation permet de déterminer la température maximale atteinte lors du dépôt.

#### II.5.4 Montage et caractérisation des cellules solaires

Le montage des cellules solaires s'est effectué suivant le protocole d'assemblage indiqué par Solaronix® SA [42] qui a fourni tous les produits commerciaux utilisés. L'évaluation des performances des CSSC a été réalisée par la mesure de leurs caractéristiques I-V.

#### II.5.4.1 Préparation des différentes composantes

#### a) Sensibilisation des couches de TiO<sub>2</sub>

La solution du colorant est préparée en diluant le Ruthenium 535® (N3) dans de l'éthanol pur avec une concentration de 0,5 M.

Les couches de TiO<sub>2</sub> sont chauffées à 70°C afin d'évacuer l'humidité infiltrée dans les pores. Elles sont ensuite trempées immédiatement dans la solution du colorant, et ce pendant 24h, à l'obscurité et à température ambiante (Figure II.17). Le processus peut être accéléré en les laissant dans une étuve à 80°C pendant 2h. Une fois la sensibilisation terminée, un rinçage à l'éthanol s'avère nécessaire afin d'évacuer l'excédent de colorants non adsorbés.



Figure II.17 : Photos des différentes étapes de sensibilisation des couches de TiO<sub>2</sub>

#### b) Platinisation de la contre-électrode

La contre-électrode (verre-ITO ou PET-ITO) est platinisée par une solution de PLASTISOL® étalée sur la surface conductrice à l'aide d'un simple pinceau. Puis, un traitement thermique à 150°C pendant 30 min sous air évapore le solvant de la solution en laissant une fine couche de platine prête pour les réactions électrocatalytiques.

#### c) Mise en place du système d'étanchéité

Puisque l'on utilise un électrolyte avec un liquide ionique, le solvant ne s'évapore pas. De ce fait, le système d'étanchéité ne sert qu'à empêcher l'écoulement de l'électrolyte. Un film à bas point de fusion SX 1170-25® est par conséquent suffisant. Les bords de la photoanode sont recouverts par une bande d'environ 2 mm d'épaisseur en laissant deux petits orifices opposés pour l'injection de l'électrolyte. Ensuite, la contre-électrode est posée pardessus l'ensemble en respectant la configuration de la photoanode par rapport à la contreélectode montrée à la figure II.18. Une presse est finalement effectuée à 100°C faisant fondre le film.



Figure II.18 : Mise en place du système d'étanchéité.

#### d) Injection de l'électrolyte

La dernière étape consiste à injecter l'électrolyte Iodolyte PMI-50®, en déposant une petite goutte sur l'un des passages laissé lors de la mise du système d'étanchéité,. L'électrolyte va passer par effet capillaire entre la photo-anode et la contre-électrode pour sortir par le deuxième passage (figure II.19). Il faut veiller à réalimenter la goutte à l'entrée avant sa disparition pour prévenir la formation de bulles à l'intérieur, jusqu'au remplissage de tous les coins.



Figure II.19 : Injection de l'électrolyte dans les CSSC avec un substrat en a) verre, b) polymère

#### II.5.4.2 Mesure des caractéristiques I-V des cellules

Avant d'entamer la caractérisation de la cellule, un test de bon fonctionnement est nécessaire pour vérifier qu'aucune étape n'a été mal exécutée. Pour cela, on relie les deux bornes de la cellule à un multimètre pour vérifier que la cellule débite bien un courant et une tension. Durant cette étape, le *Icc* et le *Vco* de la cellule seront également mesurés dans les conditions standards (AM1.5G) (Figure II.20). Une fois la cellule solaire prête pour le test réel, elle est reliée au circuit présenté sur la figure II.21 en faisant varier la résistance de la charge entre 0 et 2000  $\Omega$  avec un pas de 50  $\Omega$ , tout en relevant les valeurs de tension et de courant. On obtient ainsi la caractéristique I-V de la cellule.



Figure II.20 : Mesure du courant de court-circuit et de la tension en circuit ouvert de la CSSC sous AM1.5G à midi.



Figure II.21 : Mesure de la caractéristique I-V des cellules solaires.

#### **II.6 Conclusion**

Dans ce chapitre nous nous sommes familiarisés avec la pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive en définissant son principe de base ainsi que les différents problèmes rencontrés avec ce type de procédé. Notamment les problèmes d'instabilités qui peuvent se traduire par un effet d'hystérésis dans la courbe de l'évolution de la pression totale

avec le débit du gaz réactif. Quelques moyens de suppression de l'instabilité ont été énumérés, parmi lesquels le procédé de contrôle en boucle fermée.

Les structures cristallines et les propriétés physiques et chimiques du TiO<sub>2</sub> massif ont été rappelées pour les exploiter par la suite. Nous avons rappelé que ces paramètres sont définis à l'équilibre thermodynamique, ce qui n'est pas toujours respecté dans les applications en couches minces.

L'ensemble des procédures expérimentales adoptées dans ce travail a été détaillé. Tout d'abord la procédure d'élaboration des couches de  $TiO_2$  a été donnée en définissant les différents substrats utilisés et en décrivant le procédé qui a servi pour le dépôt des couches. Ensuite, les différents moyens de caractérisation des films ont été présentés. Enfin, les étapes de montage et la technique de caractérisation des cellules solaires ont été détaillées.

#### **Références bibliographiques**

- D. M. Mattox, "Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing", *Noyes Publications* (1998).
- [2] A. Billard, F. Perry "pulvérisation cathodique magnétron", *Techniques de l'Ingénieur*, M 1 654 (2005).
- [3] F. Lapostolle, « Caractérisation de revêtements TiO<sub>x</sub>(0≤x≤2) élaborés sur métal ou sur verre par pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive », *Thèse INPL*, *Nancy*,(2001).
- [4] J. Musil et al, "Reactive magnetron sputtering of thin films: present status and trends", *Thin Solid Films* 475 (2005) 208.
- [5] S. Schiller, U. Heisig, K. Steinfelder, J. Strumpfel, R. Voigt, R. Fendler, G. Teschner, *Thin Solid Films* 96 (1982) 235.
- [6] A.G. Spencer, R.P. Howson, *Thin Solid Films* 186 (1990) 129.

- [7] V.E. Henrich and P.A. Cox, "The surface science of metal oxides. 1st ed.", *Cambridge University Press*, Cambridge (1994).
- [8] PDF-database. JCPDS, International centre for diffraction data (ICDD), 1601 Park Lane, Swarthmore, PA 19081, USA.
- [9] U. Diebold, "The Surface Science of Titanium Dioxide", Surface Science Reports, 48 (2003) 58.
- [10] P.Y. Simons and F. Dachille, Acta Cryst. 23 (1967), 334.
- [11] J. Tang and J. Endo, J. Am. Ceram. Soc. 76 (1993), 796.
- [12] J.S. Olsen, L. Gerward, and J.Z. Jiang, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 60 (1999), 229.
- [13] M. Latroche, R. Brohan, R. Marchand, and M. Tournoux, J. Solid State Chem. 81 (1989), 78.
- [14] J. Akimoto, Y. Gotoh, Y. Oosawa, N. Nonose, T. Kumagai, and K. Aoki, J. Solid State Chem. 113 (1994), 27.
- [15] R. Marchand, R. Brohan, and M. Tournoux, Mat. Res. Bull. 15 (1980), 1129.
- [16] S. Springer, "Free carriers in nanocrystalline titanium dioxide thin films" *Thèse EPFL*, Lausane (2004).
- [17] A. Bally, "Electronic properties of nano-crystalline titanium dioxide thin films" *Thèse* EPFL N°2094, Lausane (1999).
- [18] H. Tang: "Electronic properties of anatase TiO<sub>2</sub> investigated by electrical and optical measurements on single crystals and thin films", *Thèse EPFL N° 1311*, Lausanne (1994).
- [19] M. Grätzel and F. P. Rotzinger, Chemical Physics Letters 118 (1985), 474.

- [20] K. Wasa, M. Kitabatake, H. Adachi, "Thin Film Materials Technology: Sputtering of Compound Materials" Springer (2004).
- [21] J. A. Thornton, "The microstructure of sputter-deposited coatings", *J. Vac. Sci. Technol.* A 4 (1986) 3059.
- [22] C. R. M. Grovenor, H. T. G. Hentzell, D. A. Smith, "The development of grain structure during growth of metallic films", *Acta Metall.* 32 (1984) 773
- [23] T.G. Knorr and R.W. Hoffmann, Physical Review 113 (1959) 1039,
- [24] D.O. Smith, "Anisotropy in permalloy films", J. Appl. Phys. 30 (4) (1959) 264S.
- [25] A. G. Dirks, H. J. Leamy, "Colomnar microstructure in vapor-deposited thin films", *Thin Solid Films*, 47 (1977) 219.
- [26] L. Abelmann, C. Lodder, "Oblique evaporation and surface diffusion", *Thin Solid Films*, 305 (1997) 1.
- [27] K. Robbie, J. C. Sit, and M. J. Brett, J. Vac. Sci. Technol., B.16.3 (1998) 1115.
- [28] P. Zeman, S. Takabayashi, "Effect of total and oxygen partial pressures on structure of photocatalytic TiO<sub>2</sub> films sputtered on unheated substrate", *Surface and Coatings Technology* 153 (2002) 93.
- [29] L. Sirghi, G. Popa, Y. Hatanaka, "Heating of polymer substrate by discharge plasma in radiofrequency magnetron sputtering deposition" *Thin Solid Films* 515 (2006) 1334.
- [30] John A. Thornton, "substrate heating rates for planar and cylindrical post magnetron sputtering sources", *Thin Solid Films*, 119 (1984) 87.
- [31] C. Paturaud, G. Farges, M.C. Sainte Catherine, J. Machet, "Influence of particle energies on the properties of magnetron sputtered tungsten films", *Surface and Coating Technology*, 98 (1998) 1257.
- [32] B.E. Yoldas, Applied Optics 19 (1980) 1425.

- [33] P. Sudhagar, R. Sathyamoorthy, S. Chandramohan, "Influence of porous morphology on optical dispersion properties of template free mesoporous titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) films", *Applied Surface Science* 254 (2008) 1919.
- [34] A. Diaz-Parralejo, R. Caruso, A.L. Ortiz, F. Guiberteau, "Densification and porosity evaluation of ZrO<sub>2</sub>–3 mol.% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sol–gel thin films", *Thin Solid Films* 458 (2004) 92
- [35] A.P. Caricato, A. Fazzi, G. Leggieri, "A computer program for determination of thin films thickness and optical constants", *Applied Surface Science* 248 (2005) 440.
- [36] J. Sánchez-González, A. Díaz-Parralejo, A.L. Ortiz, F. Guiberteau, "Determination of optical properties in nanostructured thin films using the Swanepoel method", *Applied Surface Science* 252 (2006) 6013.
- [37] F. Lai, Y.Wang, M. Li, H. Wang, Y. Song, Y. Jiang, "Determination of optical constants and inhomogeneity of optical films by two-step film envelope method" *Thin Solid Films* 515 (2007) 4763
- [38] W.X. Cheng, A.L. Ding, P.S. Qiu, X.Y. He and X.S.H. Zheng, *Appl. Surf. Sci.*, 214 (2003)136.
- [39] A.A. Akl, H. Kamal and K. Abdel-Hady. Applied Surface Science, 252 (2006) 8651.
- [40] P.W. Atkins, "Éléments de chimie physique", De Boeck Université (1998).
- [41] M.M. Gómez, N. Beermann, J. Lu, E. Olsson, A. Hagfeldt, G.A. Niklasson, C.G. Granqvist, Solar Energy Materials & Solar Cells 76 (2003) 37.
- [42] www.solaronix.com.

# **Chapitre 3**

## Étude des propriétés morphologiques, structurales et optiques des couches de TiO<sub>2</sub> - Caractérisation des cellules solaires

### **III.1 Introduction**

Dans ce chapitre, les résultats de caractérisation des couches de  $TiO_2$  seront donnés en effectuant une étude de l'influence des paramètres de dépôt sur les propriétés morphologiques, structurales et optiques des couches pour l'application des CSSC. Ensuite les résultats des performances photovoltaïques sont donnés et reliés aux autres propriétés.

Une première partie de ce chapitrre sera donc consacrée à l'étude des couches de  $TiO_2$ élaborées par PCMR en montrant l'influence de la pression totale, du chauffage de la cible, de l'intensité de la décharge, de la pression partielle d'oxygène, de l'épaisseur de la couche ainsi que de la nature du substrat. Les corrélations entre les paramètres de dépôt et les caractéristiques des couches seront discutées à la lumière des autres travaux faits dans ce sens. Les paramètres qui donnent les meilleures caractéristiques seront sélectionnés pour élaborer des cellules solaires. Les performances de ces dernières seront alors données et reliées aux caractéristiques étudiées.

Dans une deuxième partie, nous étudierons les caractéristiques des couches de  $TiO_2$ élaborées par PCMR-CEP en insistant sur les effets de la pression totale, de la consigne d'intensité choisie en CEP et de l'inclinaison des substrats. Nous montrerons que ce dernier paramètre pourra être une solution prometteuse pour l'obtention de couches adaptées à notre application. Les performances des cellules solaires pour différentes inclinaisons du substrat seront ensuite présentées.

Enfin, une comparaison entre les deux procédés utilisés de PCMR (sans et avec CEP) sera faite, en montrant l'intérêt d'utiliser un système d'asservissement pour le dépôt des couches de  $TiO_2$  lors de la production des CSSC à une échelle industrielle.

### III.2 Étude des couches de TiO<sub>2</sub> déposées par PCMR

La connaissance de l'effet des paramètres de contrôle sur les propriétés des couches de  $TiO_2$  est une étape cruciale dans ce travail puisqu'elle permet d'atteindre les propriétés désirées pour l'application visée.

Dans cette première partie, les couches de  $TiO_2$  obtenues par PCMR dans les conditions décrites dans le chapitre précédent seront étudiées. Pour cela, nous mettrons en évidence l'influence de quelques paramètres de contrôle importants (Pt, PO<sub>2</sub>/Pt, I,...) sur les propriétés structurales, morphologiques et optiques des couches.

#### **III.2.1 Influence de la pression totale**

La pression totale est l'un des paramètres de contrôle les plus influents sur la structure cristalline et la morphologie des couches. La figure III.1 présente les diffractogrammes des rayons X, montrant l'évolution structurale des couches lorsque la pression totale varie, tout autre paramètre étant maintenu constant. Nous constatons que dans les conditions de dépôt choisies, la phase majoritaire à basse pression (0,3 Pa) est le rutile (R) et que la phase anatase (A) commence à apparaître dès 0,67 Pa pour devenir dominante à 0,84 Pa. Au-delà de 0,93 Pa la structure cristalline devient amorphe. L'évolution de la température du substrat maximale atteinte lors du dépôt est donnée figure III.2, tandis que l'évolution de la vitesse de croissance des couches en fonction de la pression totale est montrée sur la figure III.3. Nous observons une diminution sensible de la température du substrat ainsi que de la vitesse de croissance lorsque la pression augmente.

L'évolution de la structure, de la température du substrat et de la vitesse de dépôt en fonction de la pression est en accord avec la plupart des études de la littérature [1-5]. En effet, plus la pression totale augmente, plus le libre parcours moyen des espèces pulvérisées sera faible; donnant lieu à une plus grande déperdition de leur énergie par chocs successifs (voir chapitre II, §II.4.2.1).



**Figure III.1 :** *Diffractogrammes des rayons X montrant l'évolution structurale des couches de TiO*<sub>2</sub> *en fonction de la pression totale (Pt). I=1,5A - PO*<sub>2</sub>/*Pt=20% et d=500 nm.* 



**Figure III.2 :** Influence de la pression totale sur la température maximale atteinte du substrat ( $T_s$ ) lors du dépôt.  $I=1,5A - PO_2/Pt=20\%$  et d=500 nm.



Figure III.3 : Influence de la pression totale sur la vitesse de dépôt  $V_D$ .  $I=1,5A - PO_2/Pt=20\%$  et d=500 nm.

La corrélation entre la structure cristalline et l'énergie des espèces incidentes se fait en étudiant le diagramme de phase du TiO<sub>2</sub>, où il est clair que la phase rutile est la phase stable à haute température (à partir de 700°C) [6]. Cependant, il est important de noter que la formation du rutile dans les conditions de pulvérisation cathodique s'effectue avec un substrat à une température aussi faible que 150°C. Ceci parait en contradiction avec le diagramme de phase, mais c'est est en fait la conséquence directe de la croissance d'un film dans des conditions hors équilibre thermodynamique. En effet, dans ces conditions, la particule incidente n'aura pas le temps de s'équilibrer thermiquement avec tous les atomes du substrat. Au contraire elle ne va céder son énergie qu'aux atomes de la surface et sur une zone réduite, jusqu'à l'arrivé de la particule suivante et avant dissipation de cette énergie; favorisant ainsi une croissance locale de la phase rutile. Lorsque la particule incidente n'a pas l'énergie nécessaire pour activer la croissance du rutile, c'est l'anatase qui apparaît. Sachant que les particules incidentes ont une certaine distribution en énergie, il apparaît un mélange des deux phases à la pression de 0,67 Pa, puisque le rutile sera favorisé par les particules ayant l'énergie nécessaire et l'anatase par les autres.

L'apparition d'une structure amorphe pour les plus hautes pressions (au-delà de 0,93 Pa) s'explique encore par la perte plus importante de l'énergie des particules. Une thermalisation complète par le gaz favorise ainsi une croissance stochastique régie par un mécanisme de diffusion (voir Chapitre II, §II.4.2.1). Cependant, cette absence d'ordre révélée par la diffraction des rayons X peut cacher un ordre local à une échelle nanométrique, qui peut être mis en évidence par la spectroscopie Raman. Dans la figure III.4 nous avons rapporté les spectres de diffusion Raman des mêmes couches, où il apparaît clairement que la phase cachée dans le désordre global est bien de l'anatase.



**Figure III.4 :** Spectres de diffusion Raman des couches de  $TiO_2$  à différentes pressions.  $I=1,5A - PO_2/Pt=20\%$  et d=500 nm.

Pour ce qui est de la morphologie des couches, la figure III.5 montre des images de microscopie électronique à balayage pour deux pressions de 0,3 et 0,67 Pa. Il apparaît clairement que la rugosité de surface augmente avec la pression.



Figure III.5 : Images MEB montrant la morphologie de surface des dépôts réalisées à une pression totale de a) 0,3 Pa, et b) 0,67 Pa.

La morphologie de surface est, elle aussi, intimement liée à l'énergie des particules incidentes. En effet, lorsque la particule arrive au substrat avec une grande énergie, elle aura une grande longueur de diffusion superficielle. Ceci lui permet alors d'atteindre les sites énergétiquement favorables et donc de combler les éventuelles lacunes, réduisant ainsi les irrégularités de la surface. Dans l'autre cas extrême, lorsque les particules incidentes sont en équilibre thermique avec le gaz, en ayant perdu une grande partie de leur énergie par collision, leur longueur de diffusion superficielle sera très courte. Par conséquent, la morphologie de la surface sera le reflet, d'une part de la morphologie du substrat mais avec des irrégularités plus importantes dues à l'effet d'ombrage, et d'autre part de la nature stochastique de la déposition puisque le réarrangement atomique est faible.

#### III.2.2 Influence de la température de la cible

Pour une intensité de décharge donnée, la structure cristallographique des couches est dépendante de la pression totale. Par ailleurs, c'est dans le domaine des hautes pressions qu'il est possible d'obtenir une morphologie rugueuse, mais donnant lieu à des films à caractère amorphe. Nous avons donc agit sur un autre paramètre de contrôle qui est la température de la cible, via le système de refroidissement. Plusieurs travaux ont montré que la température de la cible avait un impact significatif sur le régime de pulvérisation [7]. Cependant, nous n'avons quantifié que la température du substrat et non de la cible après le changement du refroidissement. La figure III.6 montre l'impact d'une telle modification sur la structure des couches réalisées à 0,93 Pa. Nous constatons qu'il est possible d'obtenir de l'anatase cristallisée à cette pression en modifiant le refroidissement de la cible. Dans ce cas, la température du substrat n'a augmenté que d'environ 30°C, ce qui est compatible avec l'utilisation des substrats polymères.



**Figure III.6 :** Diffractogrammes des rayons X montrant l'impact du chauffage de la cible sur la cristallisation dans la phase. I=1,5A; Pt=0,93 Pa et d=500 nm.

#### III.2.3 Influence du courant de la décharge

Le domaine d'hystérésis dépend fortement du courant de la décharge (c.f. Chapitre II, Figure II.12). De ce fait pour diminuer cet effet, un faible courant de décharge est préférable. Cependant, si nous obtenons une structure amorphe à 0,93 Pa pour une décharge de 1,5 A ; il est inutile d'abaisser le courant, puisque la cristallinité de la couche et la vitesse de pulvérisation ne peuvent être que moindre.

Comme évoqué auparavant, une augmentation de la température de la cible mène à la cristallisation préférentielle de l'anatase à haute pression, pour un courant de décharge de 1,5 A. Essayons maintenant de voir dans ces conditions, l'impact du courant de décharge sur la structure des couches (Figure III.7), sur la vitesse de dépôt (Figure III.8), mais également sur la température du substrat (Figure III.9).



**Figure III.7 :** Influence du courant de la cible sur la cristallinité des couches de  $TiO_2$  avec chauffage de la cible. Pt=0.93 Pa ;  $PO_2/Pt=20\%$  et d=500 nm.

Nous constatons qu'en diminuant le courant de décharge à 1 A et 0,5 A, la cristallisation de l'anatase est toujours assurée (Figure III.7), mais la vitesse de dépôt chute considérablement (Figure III.8). Ceci est en accord avec les prévisions puisque le flux ionique sur la cible est directement relié à l'intensité de la décharge. De ce fait, afin d'obtenir une vitesse de dépôt réaliste avec des pressions de travail plus grandes, il est judicieux de travailler avec une intensité de décharge plus grande. Il est toutefois nécessaire de rester dans des valeurs d'intensités raisonnables afin que la température du substrat ne dépasse pas les 150°C (Figure III.9). Par conséquent, les couches étudiées par la suite sont réalisées à 2,5 A sans modification du système de refroidissement de la cible, afin de se maintenir dans ces conditions idéales.



Figure III.8 : Influence de l'intensité de la décharge sur la vitesse de dépôt ( $V_D$ ) avec et sans chauffage de la cible. Pt=0,93 Pa ; PO<sub>2</sub>/Pt=20% et d=500 nm.



**Figure III.9 :** Influence de l'intensité de la décharge sur la température maximale atteinte du substrat ( $T_S$ ) lors du dépôt avec et sans chauffage de la cible. Pt=0,93 Pa ;  $PO_2/Pt=20\%$ et d=500 nm.

#### III.2.4 Influence du rapport PO<sub>2</sub>/Pt

Le rapport de la pression partielle d'oxygène sur la pression totale  $(PO_2/P_t)$  est un autre paramètre de contrôle important. Il possède en effet une influence non négligeable sur la vitesse de dépôt, la structure mais également la morphologie des films. Dans cette partie, l'influence de ce paramètre sera étudiée dans des conditions de hautes pressions (Pt=2 et 3 Pa), afin de se rapprocher au mieux de la structure et de la morphologie désirées.

#### III.2.4.1 Vitesse de dépôt

La figure III.10 présente l'évolution de la vitesse de dépôt lorsque  $PO_2/P_t$  varie. Il apparaît clairement que la vitesse de dépôt augmentate lorsque  $PO_2/P_t$  diminue. Malheureusement dans ce cas, nous sommes limités par la zone instable (voir Chapitre II, Figure II.13 page...) qui nous empêche d'avoir des couches stoechiométriques pour des faibles  $PO_2/P_t$ .

Ce comportement s'explique par le fait que l'oxygène empoisonne la cible. Le degré d'empoisonnement dépend bien entendu du rapport  $PO_2/P_t$  [2]. Ainsi, il y a stabilisation de la vitesse de dépôt à des rapports  $PO_2/P_t$  élevés, puisque dans ces conditions la cible est complètement saturée par l'oxygène, en régime de pulvérisation composé.

Il est également intéressant d'étudier, dans la zone proche de l'hystérésis, l'évolution de la composition des couches afin de déterminer le rapport  $PO_2/P_t$  limite autorisant la synthèse de TiO<sub>2</sub> stœchiométrique. La figure III.11 montre l'évolution du rapport atomique O/Ti dans la couche mesuré par EDS. Il apparaît clairement que le rapport O/Ti commence à se stabiliser lorsque PO<sub>2</sub>/Pt=8,5%, valeur limite correspondant à une diminution brutale de la vitesse de dépôt (Figure III.10). Ceci confirme que cette zone est bien la zone de transition entre les deux régimes de pulvérisation.



**Figure III.10 :** Influence du rapport PO<sub>2</sub>/Pt sur la vitesse de dépôt (V<sub>D</sub>) pour deux pressions totales (Pt=2 Pa et Pt=3 Pa). I=2,5 A ; Ts=150°C.



**Figure III.11 :** Influence du rapport  $PO_2/Pt$  sur le rapport atomique O/Ti pour deux pressions totales (Pt=2 Pa et Pt=3 Pa). I=2,5 A ; Ts=150°C.

#### III.2.4.2 Structure cristalline

L'influence de  $PO_2/P_t$  sur la structure des couches pour deux pressions totales  $P_t=2$  et 3 Pa est montrée sur la figure III.12. Quelle que soit la pression, les revêtements cristallisent sous forme d'anatase. Toutefois l'épaisseur à mi-hauteur des pics semble être légèrement modifiée, traduisant un changement dans la taille moyenne des grains.

La figure III.13 montre l'évolution de la taille des grains déduite du pic A(101) à partir de l'équation de Scherrer (voir Chapitre II, § II.5.2.1) pour différents rapports  $PO_2/P_t$ . Plus ce rapport augmente, plus la taille moyenne des grains diminue. L'explication de ce comportement est donnée dans la partie suivante.



a)



b)

**Figure III.12 :** Diffractogrammes des rayons X montrant l'influence du rapport  $PO_2/Pt$  sur la structure cristalline des couches de  $TiO_2$  pour a) Pt=2 Pa et b)Pt=3 Pa.I=2,5A; d=1400 nm; Ts=150°C.



**Figure III.13 :** Taille moyenne des grains calculée à partir du pic (101) de l'anatase en fonction du rapports  $PO_2/Pt$ . I=2,5A; d=1400 nm; Ts=150°C.

#### III.2.4.3 Morphologie de surface

Les micrographies obtenues par MEB (Figure III.14) nous donnent un aperçu de l'état de surface ainsi que de l'épaisseur des colonnes pour différents rapports  $PO_2/P_t$ . Nous constatons qualitativement que la rugosité de surface augmente avec le rapport  $PO_2/P_t$ , tandis que la taille des colonnes semble diminuer. Le rapport  $PO_2/P_t$  a donc une influence sur la morphologie des couches.

Pour mieux quantifier la morphologie de surface, la microscopie à force atomique (AFM) a été utilisée pour balayer une surface de  $2\mu m \times 2\mu m$  des couches réalisées à 2 Pa (Figure III.15).







**Figure III.14 :** Photos MEB des couches réalisées à 2 Pa pour différents rapports  $PO_2/Pt : a$ ) en surface et b) en fracture. I=2,5A; d=1400 nm; Ts=150°C.



**Figure III.15 :** Images AFM de la surface des couches réalisées à 2 Pa pour différents rapports  $PO_2/Pt$  : a)9,5% ; b) 10,5% ; c)11,5% . I=2,5A ; d=1400 nm ;  $Ts=150^{\circ}C$ .

Lorsque les surfaces affichent une rugosité fortement dépendante de l'échelle de mesure, il est plus adéquat de quantifier la morphologie en calculant sa dimension fractale [9-11]. Une analyse a été effectuée par WSxM pour tirer la dimension fractale de la surface (D). Le logarithme du périmètre des colonnes a été tracé en fonction du logarithme de leur surface (Figure III.16). La pente de cette courbe est le facteur d'échelle  $\alpha = D/2$  [8,9] qui est donné par la relation :  $P = \mu S^{\alpha}$ 

#### (III.1)

où P est le périmètre, S la surface et  $\mu$  un paramètre d'emplacement [8].



**Figure III.16 :** Analyse fractale des surfaces pour les couches élaborées avec une pression totale de 2 Pa et d'un rapport  $PO_2/Pt$  de a) 9,5%; b) 10,5% et c) 11,5%. I=2,5A; d=1400 nm; Ts=150°C [8,9].

La rugosité quadratique moyenne (Rq), la rugosité arithmétique (Ra), la dimension fractale (D) ainsi que l'épaisseur moyenne des colonnes en surface (Ec) sont estimés à partir des données AFM par le logiciel WSxM 4.0 [8] et sont résumés dans le tableau III.1.
Tableau I	III.1 :	Paramètres	s de rugos	sité calcu	lés à part	ir des	données	AFM	par le	logiciel
WSxM 4.0	sur le	es surfaces (.	<i>2μm</i> ×2μm	n) de couc	hes élabor	·ées à	2 Pa à PO	$O_2/P_t$ va	ariables	5.

PO <sub>2</sub> /Pt (%)	Rq (nm)	Ra (nm)	D	$E_{C}(nm)$
9,5	6,99	22,21	1,334	250
10,5	12,39	38,03	1,417	180
11,5	22,23	72,58	1,435	100

La taille des colonnes débouchantes en surface est largement supérieure à la taille moyenne des grains. Ceci peut être expliqué par le fait que la taille des colonnes augmente avec l'épaisseur, mais aussi et surtout par le fait qu'une colonne peut contenir plusieurs nanograins qui ne peuvent être révélés qu'avec des techniques d'analyse à haute résolution.

Nous constatons que la rugosité de la surface augmente avec le rapport  $PO_2/P_t$  dans le domaine étudié, ce qui est en accord avec les observations effectuées au MEB. La proportion d'oxygène dans le plasma est par conséquent un paramètre déterminant pour la morphologie des couches.

L'explication de cette dépendance peut être donnée en mettant en évidence l'effet de la vitesse de dépôt sur la mobilité des atomes en surface. La vitesse de dépôt chute lorsque la proportion de l'oxygène augmente pour une même pression (Figure III.10). En supposant que la distribution d'énergie des particules incidentes ne change pas, il apparaît clairement que si plusieurs atomes arrivent l'un après l'autre avec la même énergie dans un temps court, ça n'aura pas les mêmes effets sur la mobilité que s'ils arrivent espacés par un temps plus long. En effet, lorsqu'une particule arrive à la surface, elle va chercher à s'équilibrer thermiquement avec le substrat en ayant une certaine mobilité. Si le temps séparant l'arrivé de deux particules est plus grand que le temps que met la particule pour s'équilibrer thermiquement avec le substrat, la mobilité ne dépendra que de l'énergie de la particule incidente. Par contre, si c'est l'inverse, la particule suivante va céder une partie de son énergie à la particule qui la précède

En conclusion avec le paramètre de contrôle PO<sub>2</sub>/Pt, nous sommes confrontés au même problème qu'avec la pression totale. Plus ce rapport est élevé, meilleure est la rugosité mais au détriment de la vitesse de dépôt.

#### III.2.4.4 Propriétés optiques

#### a) Indice de réfraction et porosité

La figure III.17 présente les spectres de transmittance pour deux rapports  $PO_2/P_t$  et ce pour deux pressions totales. Nous constatons que pour chaque pression totale, le spectre de transmittance est légèrement décalé vers le bas lorsque le rapport  $PO_2/P_t$  augmente. En appliquant la méthode de l'enveloppe à ces spectres nous obtenons les courbes de dispersion de l'indice de réfraction pour chaque cas (Figure III.18).

Il apparaît clairement que le rapport  $PO_2/P_t$  influence l'indice de réfraction et ce pour les deux pressions. Ceci confirme nos observations précédentes, puisque la porosité estimée (Figure III.19) augmente avec ce rapport. Lorsque le rapport  $PO_2/P_t$  augmentait de 9,5% à 11,5 ; la porosité passait de 48% à 50% pour une pression de 2 Pa et de 54% à 56% pour 3 Pa.

**Chapitre 3 :** Étude des propriétés morphologiques, structurales et optiques des couches de TiO<sub>2</sub> - Caractérisation des cellules solaires



**Figure III.17 :** Effet du rapport  $PO_2/Pt$  sur la transmittance des couches déposées à une pression de a) 2 Pa et b) 3 Pa. I=2,5A ; d=1400 nm ; Ts=150°C.



**Figure III.18 :** Courbes de dispersion de l'indice de réfraction calculé par la méthode de l'enveloppe pour différents rapports  $PO_2/P_t$  des couches déposées à une pression de a) 2 Pa et b) 3 Pa. I=2,5 A; d=1400 nm; Ts=150°C.



**Figure III.19 :** Porosité estimée pour différents rapports PO<sub>2</sub>/P<sub>t</sub> et pour deux pressions totales (2 et 3 Pa) . I=2,5 A; d=1400 nm; Ts=150°C.

#### b) Énergie de gap

L'énergie de gap direct est déduites des mesures d'absorbance des couches par la projection sur l'axe des abscisse de la zone linéaire de la courbe  $(\alpha hv)^2 = f(hv)$  (Figure III.20) [19,20]. Nous constatons que l'énergie de gap est légèrement modifiée par la pression totale et par le rapport PO<sub>2</sub>/Pt. En effet, il a été démontré par des mesures locales en surface de l'énergie de gap, que les zones ayant des lacunes d'oxygène avaient une énergie de gap inférieur à celle du TiO<sub>2</sub>. D'autre part, il a été démontré que l'énergie de gap dépend aussi de la taille des grains. De ce fait, nous pouvons interpréter les résultats obtenus (Tableau III.2) par la combinaison de ces deux effets antagonistes. Plus le rapport PO<sub>2</sub>/Pt augmente, moins il y aura de lacunes d'oxygènes donc plus l'énergie de gap augmente. D'un autre coté, nous avons vu que plus le rapport PO<sub>2</sub>/Pt augmente plus la taille des grains diminue ce qui induit une diminution de l'énergie de gap.



**Figure III.20 :** *Estimation de l'énergie de gap direct par projection de la zone linéaire de la courbe*  $(\alpha hv)^2 = f(hv)$ .

Pt (Pa)	PO <sub>2</sub> /Pt (%)	Eg <sub>d</sub> (eV)
	9,5	3,57
2	10,5	3,52
	11,5	3,56
	9,5	3,62
3	10,5	3,58
	11,5	3,61

**Tableau III.2 :** Energie de gap direct déduite du spectre d'absorbance.

#### III.2.5 Influence de l'épaisseur des couches

Dans cette partie, l'influence de l'épaisseur des couches sur les caractéristiques morphologiques et optiques seront abordées. Pour cela nous étudions trois couches de différentes épaisseurs (275 nm, 500 nm et 1100 nm) élaborées dans les mêmes conditions :  $P_t=3$  Pa, I=2,5A, PO\_2/P\_t=11,5%.

#### III.2.5.1 Morphologie de surface

La figure III.21 montre les images MEB des couches à différentes épaisseurs. Nous constatons clairement que la rugosité augmente avec l'épaisseur.



**Figure III.21 :** Images MEB de surfaces pour différentes épaisseurs : a) d=275 nm, b) d=500 nm et c) d=1100 nm .  $P_t=3$  Pa, I=2,5A,  $PO_2/P_t=11,5\%$ .

Ce comportement est très bien décrit par des modèles simples de croissances qui mettent clairement en évidence le fait que les fluctuations de surface augmentent linéairement avec l'épaisseur dans un certain domaine [9], avec des lacunes de plus en plus grandes.

Un modèle simpliste de croissance permet de mettre en évidence cette dépendance par le biais d'une simulation numérique (voir annexe 1). Le principe de cette simulation consiste à prévoir la position finale de la particule incidente sur le substrat en suivant la règle de comportement suivante : tant qu'il n'y a aucune particule avoisinant la particule incidente, cette dernière avance au niveau suivant ; si elle rencontre une particule à coté ou en dessous d'elle, elle s'arrête à ce niveau.

L'analyse détaillée de ce comportement explique très bien l'augmentation avec l'épaisseur de la rugosité de surface et des vides en volume [9].

#### III.2.5.2 Propriétés optiques et porosité

Dans la figure III.22 sont donnés les spectres de transmittance pour différentes épaisseurs. La distance entre deux maxima ou minima diminue avec l'épaisseur. Ce phénomène est généralement utilisé pour mesurer l'épaisseur des couches, si l'on connaît leur indice de réfraction effectif. Cette raréfaction des extremum vers les grande longueurs d'onde lorsque l'épaisseur diminue s'explique par le fait que cette dernière représente le chemin optique de l'onde, et que plus ce chemin est court moins il y aura de longueurs d'ondes qui vérifierons la condition d'interférence (constructive ou destructive).



**Figure III.22:** Influence de l'épaisseur d sur le spectre de transmittance.  $P_t=3$  Pa, I=2,5A,  $PO_2/P_t=11,5\%$ .



**Figure III.23:** Indices de réfractions pour deux épaisseurs d avec leur porosité p calculée.  $P_t=3 Pa, I=2,5A, PO_2/P_t=11,5\%$ .

Les courbes de dispersion des indices de réfraction calculées par la méthode de Swanepoel pour différentes épaisseurs sont représentées sur la figure III.23. Il apparaît clairement que plus l'épaisseur augmente plus la porosité augmente puisqu'il y a un changement conséquent de l'indice de réfraction, ce qui conforte les observations du MEB. Il est à noter que le spectre de transmittance de la couche ayant une épaisseur de 275 nm n'a pas assez de points extremum pour pouvoir effectuer correctement la méthode de l'enveloppe, mais on s'attendrait théoriquement à ce qu'il possède un indice plus élevé que les autres.

#### III.2.6 Influence du substrat

La nature du substrat a une influence sur les propriétés structurales et morphologiques des couches déposées. La figure III.24 montre les structures cristallines de trois couches déposées dans les mêmes conditions mais sur des substrats différents. Nous avons choisi d'étudier des substrats en verre classique, verre-ITO et ITO-PET, puisqu'ils sont utilisés pour la suite du travail.



**Figure III.24:** Diffractogrammes des rayons X montrant l'influence de la nature du substrat sur la structure cristalline des couches.  $P_t=2$  Pa, I=2,5A,  $PO_2/P_t=11,5\%$ ; d=2000 nm.

Les résultats montrent un changement dans les intensités des pics de diffractions de la phase anatase. En effet, nous constatons la disparition des pics A(211) et A(204) et la diminution de l'intensité du pic A(101) dans les substrats à base d'ITO au profit d'autres pics tels que A(004), A(200) et A(105). Il est à noter, cependant, que les pics A(101) et A(105) ne sont pas identifiables dans le diffractogramme du substrat ITO-PET à cause des grands pics du PET.

#### **III.3** Étude des couches de TiO<sub>2</sub> déposées par PCMR-CEP

Dans cette deuxième partie, les couches sont élaborées par PCMR avec contrôle du procédé en boucle fermée via l'émission du plasma (CEP). Les films ainsi obtenus sont étudiés d'un point de vue morphologique, structural et optique. La vitesse de dépôt obtenue avec cette technique est beaucoup plus élevée qu'avec la PCMR classique.

Cette technique de dépôt est légèrement différente de la précédente, dans le sens où le point de fonctionnement du procédé se trouve dans la zone instable. Le contrôle du débit d'oxygène s'effectue en fonction de l'émission optique du plasma. Il est intéressant d'étudier

d'abord l'influence de la pression totale sur les propriétés des couches en fixant la consigne de l'émission plasma du Ti  $(E_{Ti})$  constante,.

Nous étudierons par la suite les effets de l'inclinaison du substrat sur les propriétés structurales, morphologiques et optiques des films déposés.

#### **III.3.1 Influence de la pression totale**

#### III.3.1.1 Structure et morphologie

L'évolution de la structure des couches de  $TiO_2$  déposées en face du centre de la cible avec une inclinaison nulle est donnée sur la figure III.25, en fonction de la pression totale. La phase rutile est dominante à la pression de 0,17 Pa, tandis que la phase anatase est nettement distinguée à partir de 0,32 Pa.

L'évolution de la taille moyenne des grains en fonction de la pression est montrée sur la figure III.26. Dans le domaine des pressions où la phase anatase est dominante (entre 1,84 et 0,32 Pa), nous constatons que plus la pression diminue plus la taille des grains augmente. Ceci est dû à une augmentation du libre parcourt moyen des particules pulvérisées, donc à une plus grande énergie cinétique à leur arrivé au substrat [2,5]. Les images MEB (figure III.27) confirment cette tendance, en supposant que l'épaisseur moyenne des colonnes en surface est proportionnelle à la taille moyenne des grains dans l'épaisseur. Nous constatons toutefois que pour une pression plus basse (0,17 Pa), qui donne naissance à la phase rutile, la taille des grains est beaucoup plus petite (35 nm et 12 nm calculé pour R(211) et R(110) respectivement) que celle de la phase anatase à 0,32 Pa (184 nm pour A(101)).

#### III.3.2 Influence de l'angle d'inclinaison

Pour une pression donnée, l'évolution structurale est montrée sur les figures III.28-a et III.29-b, en fonction de l'angle d'inclinaison du substrat par rapport au flux de vapeur. Nous constatons que cet angle n'a pas une grande répercussion sur la nature de la phase cristalline (figure III.28), mis à part l'apparition d'un faible pic d'anatase (101) (figure III.28-a) uniquement dans les dépôts réalisés à 0,17 Pa avec une inclinaison de 30 et 45°.



**Figure III.25 :** *Diffractogrammes des rayons X montrant l'évolution structurale des couches élaborées en face du CC en fonction dePt avec une inclinaison nulle. I=2,5 A ; E\_{Ti}=20%.* 



Figure III.26 : Évolution de la taille des grains en fonction de la pression totale.



b)

**Figure III.27** : images MEB en surface et en fracture pour des dépôts réalisés à différentes pressions : a) en face du centre de la cible avec  $\alpha = 0^\circ$ , et b) en face de la zone d'érosion de la cible avec  $\alpha = 90^\circ$ . I = 2,5 A;  $E_{Ti} = 20\%$ .



**Figure III.28 :** Évolution structurale en fonction de l'angle d'inclinaison pour a) Pt=0,17Pa et b) Pt=1,32 Pa. I=2,5 A ;  $E_{Ti}=20\%$ .

La configuration des portes échantillons utilisés impose une distribution inévitable de l'épaisseur en fonction de l'angle d'inclinaison (figure III.29), où le maximum d'épaisseur se situe vers 45°, et ce pour toute pression de travail.



**Figure III.29 :** Distribution de la vitesse de dépôt en fonction de l'angle d'inclinaison pour différentes pressions. I=2,5 A;  $E_{Ti}=20\%$ .



**Figure III.30 :** Évolution de la taille des grains en fonction de la pression pour différentes inclinaisons du substrat. I=2,5 A;  $E_{Ti}=20\%$ .

La figure III.30 montre l'évolution de la taille moyenne des grains, déterminée par la formule de Scherrer à partir du pic lié à l'orientation préférentielle : (101) pour l'anatase et (110) pour le rutile. Dans le domaine de pressions de 0,32-1,84 Pa, où l'anatase est la phase majoritaire, la taille des grains diminue avec l'augmentation de la pression, ce qui est conforme aux prévisions théoriques, à cause de la diminution du libre parcourt moyen. L'effet de l'inclinaison semble influencer la taille des grains à cause principalement de la différence d'épaisseurs entre les couches, puisque nous avons vu que la vitesse de dépôt change avec l'inclinaison.

La morphologie des dépôts est fortement modifiée par l'angle d'inclinaison (figure III.31 et III.35). En effet, nous constatons que les dépôts de TiO<sub>2</sub> rutile réalisés à une pression de 0,17 Pa (figure III.31) ont une morphologie dense pour une faible inclinaison. A forte inclinaison, leur morphologie est nettement plus poreuse. Les figures III.32 et III.33 confirment cette tendance pour les dépôts de TiO<sub>2</sub> anatase réalisés à 0,32 Pa et 1,84 Pa respectivement, où l'augmentation de la porosité est évidente. Le mécanisme qui explique cet effet a été largement étudié [21-25]. Il est relié à l'augmentation de l'effet d'ombrage (shadowing effect) avec l'angle d'incidence des particules sur le substrat. De ce fait, l'inclinaison du substrat est un paramètre important pour le contrôle de la porosité des dépôts de TiO<sub>2</sub>. Il est donc possible d'atteindre de grandes porosités, et ce même à basse pression. Ceci ouvre des perspectives intéressantes pour l'élaboration des couches de TiO<sub>2</sub> pour les CSSC, puisque il est possible d'atteindre une grande gamme de porosité tout en conservant la structure cristalline désirée.



**Figure III.31 :** Comparaison morphologique entre deux dépôts de  $TiO_2$  réalisés à 0,17 Pa (*Rutile*) avec une inclinaison de 15° et 90°. I=2,5 A;  $E_{Ti}=20\%$ .



**Figure III.32 :** Évolution de la morphologie de surface en fonction de l'angle d'inclinaison des dépôts de  $TiO_2$  réalisés à une pression de 0,32 Pa (anatase). I=2,5 A;  $E_{Ti}=20\%$ .



**Figure III.33 :** Évolution de la morphologie de surface en fonction de l'angle d'inclinaison des dépôts de TiO<sub>2</sub> réalisés à une pression de 1,84 Pa (anatase). I=2,5 A;  $E_{Ti}=20\%$ .

Les dépôts réalisés sur le verre conducteur à base d'ITO pour l'élaboration des CSSC ont une structure cristalline très proche de ceux réalisés sur le verre standard, à part une apparition du pic (101) de la phase rutile à une inclinaison de 45° et 60° (c.f. Figure III.34).



**Figure III.34** : Structure cristalline des couches de  $TiO_2$  sur verre-ITO à différentes inclinaisons pour une épaisseur de 5µm et une pression de 1,84 Pa. I=2,5 A ;  $E_{Ti}$ =20%.

#### **III.4 Caractérisation photovoltaïque**

#### **III.4.1 Introduction**

La caractérisation des performances photovoltaïques se fera en deux étapes; d'abord nous caractérisons la surface des couches sous irradiation avant et après sensibilisation, ensuite nous mesurons leurs performances dans la cellule solaire.

#### III.4.2 Propriétés des couches sous irradiation

#### III.4.2.1 Avant sensibilisation

La propriété hydrophile photo-induite de la surface de  $TiO_2$  est une propriété intéressante des couches de  $TiO_2$ . Lorsqu'un photon UV est absorbé par la surface du  $TiO_2$ , une paire électron-trou est générée induisant ainsi une cascade de réactions qui aboutissent à la désorption d'un atome d'oxygène de la surface laissant ainsi un site vacant pour l'ancrage de la molécule d'eau. Cette propriété est souvent exploitée pour fabriquer des surfaces autonettoyantes. La mesure de cette propriété peut nous révéler des informations utiles sur l'état de surface et sur la cristallinité de la couche, car le mécanisme de l'effet hydrophile résulte d'un effet de synergie entre la surface spécifique et la cristallinité des couches. De ce fait, la mesure de l'angle de goutte en fonction du temps d'irradiation UV est un moyen simple mais efficace pour sélectionner les surfaces ayant une bonne surface spécifique tout en ayant une bonne cristallinité.

Les figures III.35 et III.36, montrent l'évolution de l'angle de goutte avec le temps d'irradiation UV pour des couches élaborées à différentes pressions et pour d'autres élaborées à différents rapports PO<sub>2</sub>/Pt (tableau III.3).

Les résultats montrent que pour les couches élaborées à différentes pressions (0,3-0,97 Pa) la propriété hydrophile photoinduite maximale est pour la couche élaborée à une pression de 0,868 Pa qui correspond à la phase anatase (voir partie III.2.1, Figure III.1). L'explication de ce comportement réside dans le fait que la propriété photoinduite résulte d'un effet de synergie entre la cristallinité des couches et leur rugosité de surface. La pression 0,868 Pa est

justement intermédiaire entre les dépôts denses et cristallins et les dépôts poreux et amorphe, cette double appartenance lui donne des privilèges quand à la propriété étudiée.

Les résultats des couches élaborées à différents rapports  $PO_2/Pt$  montrent clairement une augmentation de la propriété hydrophile avec ce rapport. Ceci peut être corrélé avec les résultats de caractérisation morphologiques et structurales de ces mêmes couches (voir §III.2.4). En effet, l'augmentation de  $PO_2/Pt$  entraîne, d'une part, une augmentation de la porosité et d'autre part, une diminution de la taille des colonnes tout en conservant leur cristallinité. La conjugaison de ces deux effets entraîne une augmentation de la surface spécifique sensible à la réaction hydrophile photoinduite.

**Tableau III.3 :** Paramètres d'élaboration des couches utilisées pour la mesure de l'angle degoutte.

N°	PO <sub>2</sub> /Pt (%)	Pt (Pa)	I (A)	d (nm)	
01	20	0,30	1,5		
02	20	0,67	1,5	500	
03	20	0,87	1,5	500	
04	20	0,97	1,5		
05	9,5	2	2,5		
06	10,5	2	2,5	1400	
07	11,5	2	2,5		



**Figure III.35 :** Images de l'évolution de l'angle d'une goutte en fonction du temps d'irradiation UV pour la surface réalisée à 2 Pa et ayant un  $PO_2/Pt=11,5\%$ .



**Figure III.36 :** Evolution de l'angle de goutte en fonction du temps d'irradiation UV pour différentes pressions et PO<sub>2</sub>/Pt.

#### III.4.2.2 Après sensibilisation

Les couches sensibilisées ont une bande d'absorbance avec un pic maximal caractéristique du colorant utilisé (Figure III.37).

La fraction de colorant adsorbée à la surface des couches déposées sur le substrat ITO-PET a été déduite par des mesures d'absorbance à une longueur d'onde de 530 nm sur une solution dans laquelle le colorant a été désorbé de la surface de TiO<sub>2</sub> par une solution KOH (voir chapitre II, § II.5.2.2-c) [26]. Les mesures ont été effectuées sur neuf échantillons, en faisant une combinaison de trois épaisseurs et de trois PO<sub>2</sub>/Pt. Les résultats des mesures sont donnés dans le tableau III.4.



**Figure III.37 :** Absorbance de la couche de TiO<sub>2</sub>/ITO-PET avant et après sensibilisation. **Tableau III.4 :** Fraction de colorant adsorbée à la surface pour différents PO<sub>2</sub>/Pt et pour différentes épaisseurs.

Fraction de colorant adsorbée à la surface (mM/cm <sup>3</sup> )		Epaisseur (nm)				
		1400	2100	3000		
PO <sub>2</sub> /Pt	9,5	0,06	0,11	0,17		
(%)	10,5	0,08	0,12	0,2		
(, 0)	11,5	0,09	0,14	0 ,22		

#### **III.4.3** Performances des cellules solaires

Dans cette partie, nous présentons les résultats de caractérisation I-V des CSSC réalisées en déduisant leurs performances.

Une première étude concerne les CSSC ayant une couche de TiO<sub>2</sub> élaborée à différents rapport PO<sub>2</sub>/Pt . Ensuite, une seconde étude consiste à voir l'influence de l'épaisseur sur les performances des CSSC. Les couches utilisées dans ce cas ont été réalisées par PCMR-classique.

Enfin, les performances des CSSC réalisées avec des couches de  $TiO_2$  obtenues sous différentes inclinaisons du substrat sont étudiées. Les couches de  $TiO_2$  ont été déposées sur des substrats de PET-ITO et de verre-ITO par PCMR-CEP. Pour étudier l'influence, sur les performances photovoltaïques, de l'inclinaison, chaque échantillon a été réalisé indépendamment des autres avec un temps de dépôt ajusté de sorte à obtenir une épaisseur identique de 5µm pour chaque inclinaison.

#### III.4.3.1 Influence du rapport PO<sub>2</sub>/Pt

Les résultats des mesures I-V pour les CSSC ayant des couches de  $TiO_2$  faites à différents rapport PO<sub>2</sub>/Pt sont donnés à la figure III.38. Les performances de la cellule sont regroupées dans le tableau III.5.

Nous constatons que le photocourant augmente avec le rapport  $PO_2/Pt$ . Cette évolution conforte nos observations précédentes qui montraient une augmentation de la fraction du colorant adsorbée à la surface avec le rapport  $PO_2/Pt$ . Nous avons montré que c'était due à l'augmentation de la rugosité et de la porosité.

Nous remarquons aussi que lorsque PO<sub>2</sub>/Pt augmente, une diminution du Vco, est observé qui est généralement liée à une augmentation du taux de recombinaison des électrons photogénérés. En supposant que les centres de recombinaisons sont plus nombreux aux joins de grains, il est possible de faire une corrélation entre l'évolution de la taille des grains et celle du Vco. En effet, plus la taille moyenne des grain est petite, plus la densité des joints de grains, donc des centres de recombinaisons, est grande, d'où l'effet observé.

Le rendement de conversion diminue puis augmente avec PO<sub>2</sub>/Pt puisqu'il dépend à la fois du courant et de la tension.



**Figure III.38 :** Caractéristiques I-V sous AM1.5G des CSSC réalisées avec des couches de  $TiO_2$  déposées sur ITO-PET pour différents rapports  $PO_2/Pt$ . Pt=2 Pa ; I=2,5A ; d=1400 nm.

**Tableau III.5 :** Performances photovoltaïques des CSSC réalisées avec des couches de  $TiO_2$ déposées sur ITO-PET en fonction du rapport  $PO_2/Pt$ . Pt=2 Pa ; I=2,5A ; d=1400 nm.

PO <sub>2</sub> /Pt (%)	9,5	10,5	11,5
Jcc (mA/cm2)	1,93	2,03	2,15
Voc (volt)	0,652	0,638	0,627
FF(%)	56,83	54,69	54,51
η(%)	0,71	0,70	0,73

#### III.4.3.2 Influence de l'épaisseur de la couche

L'influence de l'épaisseur sur la caractéristique I-V est montrée sur la figure III.39. Nous constatons une nette augmentation du photocourant avec l'épaisseur. Ceci est évident dans le sens où une augmentation de l'épaisseur augmente la quantité de colorant adsorbée. Le Vco diminue suite à l'augmentation de la probabilité de recombinaison des électrons photogénérés avec l'épaisseur. Cependant, le *Vco* n'a diminué que faiblement, cela veut dire qu'il est plus avantageux d'augmenter l'épaisseur puisqu'elle n'a qu'un faible effet sur la perte de la tension alors que sur le photocourant son effet est significatif. Le rendement de conversion confirme cela (voir tableau III.6) puisqu'il dépend à la fois du courant et de la tension délivrés et donc il apparaît clairement que c'est l'augmentation du courant qui va influencer le plus son évolution.



**Figure III.39 :** *Caractéristiques I-V sous AM1.5G des CSSC réalisées avec des couches de différentes épaisseurs. Pt=2 Pa ; I=2,5A ; PO<sub>2</sub>/Pt=11,5%.* 

**Tableau III.6 :** Performances des cellules solaires avec un substrat PET-ITO pour différentes épaisseurs. Pt=2 Pa ; I=2,5A ;  $PO_2/Pt=11,5\%$ .

d (nm)	1400	2100	3000
Jcc (mA/cm <sup>2</sup> )	2,15	3,22	4,6
Vco (v)	0,627	0,611	0,598
FF(%)	54,51	54,60	50,52
η(%)	0,73	1,07	1,39

#### III.4.3.3 Influence de l'inclinaison des substrats

Les résultats des caractéristiques I-V des CSSC pour des films réalisés à différentes inclinaisons sont montrés à la figure III.40. Les performances des cellules sont résumées dans le tableau III.7.

Nous constatons que l'inclinaison a une répercussion directe sur les performances photovoltaïques. En effet, le photocourant augmente de 3,78 à 9,53 mA/cm<sup>2</sup> avec l'augmentation de l'inclinaison (de 0 à 60°) puis diminue au-delà. Ceci peut être expliqué par le fait qu'il y a une porosité optimale pour l'adsorption du colorant qui correspond à la plus grande surface spécifique. En effet, si on considère la surface totale développé comme la somme des surfaces de chaque colonne, l'espacement des colonnes et leurs taille sont des paramètres critiques qui déterminent cette surface. Si l'espacement entre les colonnes est trop petit (dépôt dense), la pénétration du colorant dans la profondeur de la couche sera difficile. Dans l'autre cas extrême, si l'espacement est trop grand, il n'y aura pas assez de sites d'adsorption.

Il est à remarquer que la cellule ayant la couche de  $TiO_2$  faite à une inclinaison nulle en face du centre de la cible a un photocourant nettement plus élevée que celui de la cellule ayant une couche faite à une même inclinaison mais en face de la zone d'érosion de la cible. Aussi, nous constatons que cette même cellule a un photocourant comparable à celui de la cellule réalisée avec une couche déposée avec une inclinaison de 45°. Ces deux constatations

s'expliquent par le fait que l'échantillon placé en face du centre de la cible reçoit un flux de vapeur issus de la zone d'érosion, avec un angle constant d'environ 43°.



**Figure III.40 :** *Caractéristiques I-V des cellules ayant des couches de TiO*<sub>2</sub> *élaborées à différentes inclinaisons par PCMR-CEP avec Pt=1,84 Pa, I=*2,5 A et  $E_{Ti}=20\%$ ..

**Tableau III.7:** Performances photovoltaïques des cellules réalisées avec des couches de  $TiO_2$ élaborées à différentes inclinaisons par PCMR-CEP avec Pt=1,84 Pa, I=2,5 A et  $E_{Ti}=20\%$ ..

position du substrat	En face du centre de la cible	En face de la zone d'érosion de la cible						
α(°)	0	0	15	30	45	60	75	90
Jcc (mA/cm²)	8,19	3,78	4,10	4,80	8,21	9,53	7,02	5,26
Vco (volt)	0,58	0,61	0,602	0,59	0,593	0,62	0,634	0,64
FF(%)	43,07	60,49	54,44	52,37	50,68	51,09	54,80	55,47
η(%)	2,04	1,39	1,34	1,48	2,46	3,02	2,44	1,87

#### **III.5** Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté les résultats de l'étude des propriétés morphologiques, structurales et optiques des couches de  $TiO_2$  déposées par PCMR (sans et avec système d'asservissement). Ensuite, une caractérisation photovoltaïque de ces couches a été menée.

Uune première partie a été consacrée à l'étude de l'influence de la pression totale, où il est apparu qu'elle avait un impact certain sur aussi bien la structure cristalline que sur la morphologie. La morphologie de surface est fortement influencée par la pression, où une surface lisse apparaît à basse pression tandis qu'une surface rugueuse est observée en haute pression. La cristallinité des couches est inversement proportionnelle à la pression totale. De ce fait, un compromis de pression est nécessaire pour concilier cristallinité et rugosité.

Nous avons vu aussi qu'une modification du refroidissement de la cible avait une influence non négligeable sur la cristallinité des couches. La structure qui est amorphe en

haute pression sans chauffage de la cible se cristallise en anatase avec chauffage, et ce sans une grande augmentation de la température du substrat. Cependant puisqu'il est apparue qu'il était plus judicieux d'augmenter le courant de décharge à 2,5 A pour augmenter la vitesse de dépôt, le chauffage de la cible ne s'est pas avérée nécessaire pour avoir la phase anatase puisqu'il augmente alors inutilement la température du substrat.

Le rapport de la pression partielle d'oxygène sur la pression totale (PO<sub>2</sub>/Pt) est un autre paramètre de contrôle aussi crucial que la pression totale puisqu'il se répercute fortement sur la vitesse de dépôt, sur la taille des grains ainsi que sur la morphologie de surface. Les mesures optiques ont permis de voir l'impact d'un tel paramètre sur la porosité des couches et ce pour deux pressions totales différentes.

L'épaisseur de la couche est un paramètre déterminant pour la morphologie. Plus le dépôt est épais, plus la rugosité de surface et la porosité augmentent.

L'étude de l'effet de la nature du substrat sur la structure cristalline a révélé une légère modification dans les orientations cristalline mais sans changement de phase.

Une étude comparative a été menée sur l'influence de la pression totale et de l'inclinaison des substrats sur les propriétés structurales et morphologiques pour savoir quel est, des deux paramètres, celui qui est le plus adéquat pour les contrôler. Le procédé de PCMR-CEP a été utilisé pour cette étude.

L'effet de la pression totale sur la morphologie et la structure a pu être identifié plus clairement, où il apparaît une augmentation claire de la rugosité et de la porosité avec la pression. Cependant, pour la structure, à basse pression la phase rutile est observée comme dans la première étude, tandis qu'en haute pression la phase anatase n'a pas basculé vers l'amorphe à cause de l'intensité de décharge plus grande que dans la première étude.

L'étude de l'inclinaison du substrat sur la structure n'a pas révélé un changement conséquent de la phase. Cependant, la configuration des porte-échantillons impose une certaine distribution d'épaisseur avec l'angle d'inclinaison avec un maximum se situant à 45°.

La morphologie des couches est grandement modifiée par l'inclinaison sans aucun changement de la phase. Pour le dépôt réalisé à 0,17 Pa correspondant à la phase rutile, la morphologie de surface est très dense pour une inclinaison nulle alors qu'elle est assez poreuse et rugueuse à forte inclinaison. Pour la phase anatase obtenue à 0,32 Pa, l'effet de l'inclinaison a été estimé pour différentes inclinaisons où il apparaît une évolution claire de la morphologie, de la plus dense à la plus poreuse.

Lors de l'élaboration des couches à différentes inclinaisons sur les substrats conducteurs, pour l'étude de l'effet d'inclinaison sur les performances des CSSC, chaque couche a été élaborée indépendamment des autres afin d'avoir la même épaisseur pour tous en réglant le temps de dépôt adéquat pour chaque inclinaison. La structure cristalline des couches n'est pas trop modifiée en présence du substrat conducteur.

La caractérisation photovoltaïque des CSSC obtenue a été effectuée en deux étape : une étape de mesures des couches avant leur intégration dans la cellule, et une autre avec la CSSC entière. Pour la première étape, une mesure de l'effet hydrophile photo-induit s'est révélée une méthode efficace pour sélectionner les couches qui donnent le meilleur compromis entre surface spécifique et cristallinité. Aussi des mesures d'absorbance d'une solution dans laquelle on avait désorbé le colorant de la couche a permis de quantifier sa quantité exact dans la couche donnant ainsi une information indirect sur la surface photo-active. Dans la deuxième tape, les mesures de la caractéristique courant-tension ont permis d'évaluer les performances photovoltaïques, où il apparaissait clairement une évolution en accord avec les caractérisations morphologiques et structurales observées tout au long de l'étude. L'effet de l'inclinaison s'est révélé cruciale sur les performances photovoltaïques où nous avons pu identifié une inclinaison optimale des substrats (60°) correspondant à une porosité optimale.

La PCMR-CEP nous a permis d'avoir des performances comparables à celles obtenues avec les autres techniques (sol-gel), sans oublié que nous n'avons effectué aucun traitement thermique aux couches après les dépôts et que les substrats utilisés étaient beaucoup moins chers puisqu'ils étaient à base d'ITO et non pas à base de SnO<sub>2</sub>:F.

#### **Références bibliographiques**

- D. M. Mattox, "Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing", Noyes Publications (1998).
- [2] P. Zeman, S. Takabayashi, Surface and Coatings Technology 153 (2002) 93.
- [3] F. Lapostolle, « Caractérisation de revêtements TiO<sub>x</sub>(0≤x≤2) élaborés sur métal ou sur verre par pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive », Thèse INPL, 2001, Nancy.
- [4] E. Aubry, « Etude des relations entre les propriétés physicochimiques et photocatalytiques de revêtements nanostructurés de dioxyde de titane synthétisés par pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive », *Thèse INPL*, 2007, Nancy.
- [5] F. Lapostolle, A. Billard, J. von Stebut, "Structure/mechanical properties relationship of Titanium-oxygen coatings reactively sputter-deposited" Surface and Coatings Technology 135 (2000) 1.
- [6] "Binary Alloys Phase Diagrams", American Society for Metals, ISBN 0-87170-264-4 (1986) 1789.
- [7] D. Mercs, « Effet de la température de la cible ou d'une modulation à basse fréquence de l'intensité de la décharge sur l'instabilité du processus de pulvérisation réactive du titane ou du zirconium par un plasma Ar/N<sub>2</sub> ou Ar/O<sub>2</sub>», Thèse INPL, 2001, Nancy.
- [8] I. Horcas, R. Fernández, J. M. Gómez-Rodríguez, J. Colchero, "WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology" Rev. Sci. Instrum., 78 (2007) 013705.
- [9] A.-L. Barabási, H.-E. Stanley, "Fractal concepts in surface growth", *Cambridge University Press*, (1995).

- [10] L. Vázquez, R. C. Salvarezza, P. Ocón, P. Herrasti, J. M. Vara, and A. J. Arvia, "Selfaffine fractal electrodeposited gold surfaces: Characterization by scanning tunneling microscopy", *Phys. Rev. E* 49, (1994) 1507.
- [11] Joo-Young Go and Su-Il Pyun<sup>,</sup> "Fractal Approach to Rough Surfaces and Interfaces in Electrochemistry" Modern Aspects of Electrochemistry Vol. 39 (2007) Springer.
- [12] W.D. Kingery, H.K. Bowen, D.R. Uhlmann, "Introduction to Ceramics", John Wiley and Sons, New York, 1976.
- [13] B.E. Yoldas, Applied Optics 19 (1980) 1425.
- [14] P. Sudhagar, R. Sathyamoorthy, S. Chandramohan, "Influence of porous morphology on optical dispersion properties of template free mesoporous titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) films", *Applied Surface Science* 254 (2008) 1919.
- [15] A. Diaz-Parralejo, R. Caruso, A.L. Ortiz, F. Guiberteau, "Densification and porosity evaluation of ZrO<sub>2</sub>–3 mol.% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sol–gel thin films", *Thin Solid Films* 458 (2004) 92
- [16] A.P. Caricato, A. Fazzi, G. Leggieri, "A computer program for determination of thin films thickness and optical constants", *Applied Surface Science* 248 (2005) 440.
- [17] J. Sánchez-González, A. Díaz-Parralejo, A.L. Ortiz, F. Guiberteau, "Determination of optical properties in nanostructured thin films using the Swanepoel method", *Applied Surface Science* 252 (2006) 6013.
- [18] F. Lai, Y.Wang, M. Li, H. Wang, Y. Song, Y. Jiang, "Determination of optical constants and inhomogeneity of optical films by two-step film envelope method" *Thin Solid Films* 515 (2007) 4763
- [19] W.X. Cheng, A.L. Ding, P.S. Qiu, X.Y. He and X.S.H. Zheng, *Appl. Surf. Sci.* 214 (2003), p. 136.
- [20] A.A. Akl, H. Kamal and K. Abdel-Hady. Applied Surface Science, 252 (2006) 8651

- [21] T.G. Knorr and R.W. Hoffmann, Physical Review 113 (1959) 1039-1046,
- [22] D.O. Smith, Anisotropy in permalloy films, J. Appl. Phys. 30 (4) (1959) 264S-265S.
- [23] A. G. Dirks, H. J. Leamy, Colomnar microstructure in vapor-deposited thin films, Thin Solid Films 47 (1977) 219
- [24] L. Abelmann, C. Lodder, Oblique evaporation and surface diffusion, Thin Solid Films 305 (1997) 1-21.
- [25] K. Robbie, J. C. Sit, and M. J. Brett, J. Vac. Sci. Technol. B 16.3., (1998) 1115
- [26] M.M. Gómez, N. Beermann, J. Lu, E. Olsson, A. Hagfeldt, G.A. Niklasson, C.G. Granqvist, Solar Energy Materials & Solar Cells 76 (2003) 37.

# **Conclusion générale**

### **Conclusion générale**

L'objectif de cette thèse était d'élaborer des couches de  $TiO_2$  par pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive (PCMR) sur des substrats en verre et polymère conducteur à faible coût en vu de l'amélioration du rapport performances/coût des cellules solaires sensibilisées par colorant (CSSC). Pour cela, après avoir souligné les problématiques qui se posaient dans l'élaboration des couches de  $TiO_2$  pour les CSSC, le but de la thèse a été définit à savoir : élaborer des couches avec une grande surface spécifique tout en gardant une bonne cristallinité et ce pour des température de substrat ne dépassant pas trop les 150°C.

L'étude a été menée sur des couches élaborées par le procédé de PCMR sans et avec système de contrôle de l'émission plasma (CEP). Avec le premier procédé, les couches ont été élaborée en faisant varier la pressions totale, la température de la cible, le courant de décharge, la pressions partielles d'oxygène, l'épaisseur, ainsi que la nature du substrat, et ce pour voir l'impact de chacun sur la structure et la morphologie des couches. Par le second procédé (PCMR-PEC) une étude comparative a été menée entre l'influence de la pression totale et l'influence de l'inclinaison des substrats sur les propriétés structurales et morphologiques pour savoir quel est, des deux paramètres, celui qui est le plus adéquat pour les contrôler.

La pression totale s'est révélée être très influente sur la morphologie et la structure cristalline. Cependant, plus la pression augmentait, plus la rugosité de surface augmentait mais au détriment de la structure cristalline qui tendait vers l'amorphe en haute pression, ce qui est un handicap pour l'application désirée. Nous avons vu qu'une modification du refroidissement de la cible avait une influence non négligeable sur la cristallinité des couches, puisque la structure qui était amorphe en haute pression sans chauffage de la cible se cristallisait en anatase avec chauffage, et ce sans une grande augmentation de la température du substrat. Aussi, avec une telle modification la phase anatase a été obtenue sur une large gamme de courant de décharge. Cependant, la vitesse de dépôt chutait considérablement en diminuant le courant de décharge ce qui nous a obligé a travaillé avec un courant de décharge de la cible pour ne pas dépasser la température limite autorisée du substrat.

Le rapport de la pression partielle d'oxygène sur la pression totale  $(PO_2/Pt)$  a été un paramètre de contrôle aussi important que la pression pour le contrôle de la structure et de la

### **Conclusion générale**

morphologie. La vitesse de dépôt s'est révélé être fortement diminué lorsque PO2/Pt augmentait dans un certain domaine en se stabilisant pour des valeurs plus grande, et ce pour deux pressions (2 et 3 Pa). Les mesures EDS ont révélé une diminution significative de la stoechiométrie en dessous de PO<sub>2</sub>/Pt=8,5% dans les conditions choisies, ce qui nous a obligé à fixer une limite inférieur de 9,5% à ne pas dépasser. L'effet de PO<sub>2</sub>/Pt sur la structure cristalline n'a pas révélé un changement de la phase (anatase) mais la taille des grains diminuait significativement lorsqu'il augmentait. Ce comportement s'est répercuté sur la morphologie où il apparaissait qualitativement au MEB que la rugosité et la porosité devenaient plus grandes. Pour mieux quantifier le changement de rugosité de surface, la microscopie à force atomique a confirmé ce changement en mesurant la rugosité moyenne quadratique et la dimension fractale des surfaces. Pour la porosité, son estimation a été possible en la reliant aux propriétés optiques de la couche au moyen de l'approximation du milieu effectif. Pour mesurer l'indice de réfraction, les mesures de transmittance ont été effectuées en le déduisant par la méthode de l'enveloppe. Les résultats ont révélée une augmentation de la porosité avec le rapport PO<sub>2</sub>/Pt. Lorsque ce dernier augmentait de 9,5% à 11,5, la porosité passait de 48% à 50% pour une pression de 2 Pa et de 54% à 56% pour 3 Pa. La mesure de l'énergie de gap (direct et indirect) a pu être estimé à partir des mesures d'absorbances pour différents rapports PO<sub>2</sub>/Pt et pressions.

L'épaisseur des couches s'est révélée être un paramètre très influent sur les propriétés morphologiques et optique de la couche. Les images MEB ont clairement montré une augmentation apparente de la rugosité et de la porosité. Ceci a été confirmé par les mesures optiques.

L'étude de l'effet de la nature du substrat sur la structure cristalline a révélé une légère modification dans les orientations cristalline mais sans changement de phase.

L'effet de la pression totale sur la morphologie et la structure a pu être identifié plus clairement sur les couches élaborées avec la PCMR-CEP, où il apparaissait une augmentation claire de la rugosité et de la porosité avec la pression. La taille des grains diminue lorsque la pression totale augmente à cause de la diminution du libre parcourt moyen, ce qui est en accord avec l'apparition de la structure en hautes pressions.
### **Conclusion générale**

L'étude de l'inclinaison du substrat sur la structure n'a pas révélé un changement conséquent de la phase. Cependant, la configuration des porte-échantillons impose une certaine distribution d'épaisseur avec l'angle d'inclinaison avec un maximum se situant à 45°.

La morphologie des couches a été drastiquement modifiée par l'inclinaison sans aucun changement de la phase. Pour le dépôt réalisé à 0,17 Pa correspondant à la phase rutile, la morphologie de surface était très dense pour une inclinaison nulle alors qu'elle est devenue assez poreuse et rugueuse à forte inclinaison. Pour la phase anatase obtenue à 0,32 Pa, l'effet de l'inclinaison a été estimé pour différentes inclinaisons où il apparaît une évolution claire de la morphologie, de la plus dense à la plus poreuse.

Pour l'étude de l'effet de l'inclinaison uniquement sur les performances des CSSC, lors de l'élaboration de couches à différentes inclinaisons sur les substrats conducteurs, chaque couche a été élaborée indépendamment des autres afin d'avoir la même épaisseur pour tous en réglant le temps de dépôt adéquat pour chaque inclinaison. La structure cristalline des couches n'était pas trop modifiée en présence du substrat conducteur.

La caractérisation photovoltaïque des CSSC obtenue a été effectuée en deux étape : une étape de mesures des couches avant leur intégration dans la cellule, et une autre avec la CSSC entière. Pour la première étape, une mesure de l'effet hydrophile photo-induit s'est révélée une méthode efficace pour sélectionner les couches qui donnent le meilleur compromis entre surface spécifique et cristallinité. Aussi les mesures d'absorbance d'une solution dans laquelle on avait désorbé le colorant de la couche, ont permit de quantifier sa quantité exacte dans la couche donnant ainsi une information indirecte sur la surface photo-active. Dans une deuxième étape, les mesures de la caractéristique courant-tension ont permis d'évaluer les performances photovoltaïques, où il apparaissait clairement une évolution en accord avec les caractérisations morphologiques et structurales observée tout au long de l'étude. L'effet de l'inclinaison s'est révélé cruciale sur les performances photovoltaïques où nous avons pu identifié une inclinaison optimale des substrats (60°) correspondant à une porosité optimale.

La PCMR-CEP nous a permis d'avoir des couches de  $TiO_2$  ayant des performances dans la CSSC comparables à celles obtenues avec les autres techniques (sol-gel), sans oublié que nous n'avons effectué aucun traitement thermique aux couches après les dépôts et que les substrats utilisés étaient beaucoup moins chers puisqu'ils étaient à base d'ITO et non pas à base de SnO<sub>2</sub>:F.

En guise de perspective, nous pouvons dire que puisque l'utilisation du procédé de PCMR-CEP nous a ouvert la possibilité de déposer des couches de  $TiO_2$  avec une épaisseur suffisante dans un temps réaliste en utilisant des substrats à faible coût, et que l'inclinaison des couches s'est avérée être très influente sur les performances de la CSSC, il serait nécessaire de poursuivre les études dans ce sens afin de mieux contrôler la morphologie par l'inclinaison tout en ayant un dépôt homogène. Ceci est possible avec une amélioration de la configuration du porte-échantillon, qui doit être à la fois inclinée et rotatif (GLAD). Il serait donc envisageable de faire une étude d'industrialisation de ce type de produits puisque le procédé est adapté à l'échelle industrielle et puisque le coût de la cellule devrait être moins cher grâce à l'ITO. Enfin, cette thèse en cotutelle nous a permis d'acquérir les compétences nécessaires pour un éventuel transfert technologique de ce type de cellules vers l'Algérie.

### Annexe I Simulation de l'influence de l'inclinaison sur la morphologie (Modèle DB)

### ✓ Modèle simpliste de déposition balistique (DB)



Au temps *t*, la hauteur de l'interface du site *i* est h(i,t). À t=0, l'interface est lisse, donc h(i,t)=0 pour i=1,...,L. À tout autre moment t nous choisissons aléatoirement un sire *i* dans le réseau et augmentons h(i,t) à h(i,t+1)=max[h(i-1,t), h(i,t)+1, h(i+1,t)].

#### ✓ Programme sur Scilab® ou Matlab®

clear; a=5.00; b=0; T=20000; Z=300; L=300; q=L/2;W=1; l=[1:L]; h=((a\*(1-150))+b); k=rand(1000,1000,1); p=(k\*0); for t=1:T-1, tt=t+1;i=2+fix((L-2)\*rand()); m=i-1; n=i+1; h1=h(m);h2=h(i)+1;h3=h(n);h(i) = (max(h1,h2,h3));if h(i) > 0, H=h(i);V=1+fix(H);p(i,V)=5;end; end for x=1:L, for y=1:Z, A(x,y)=p(x,y);end end Matplot(A)

### Annexe II Méthodes de détermination de l'indice de réfraction et de la porosité des couches

#### a) Approximation du milieu effectif (EMA)

Le principe de cette méthode consiste à considérer la couche comme un mélange de deux phases (TiO<sub>2</sub> et air dans notre cas) et le but consiste à trouver une fonction du paramètre effectif F(n) qui obéit à cette équation :

$$F(n) = [1 - p]F(n_d) + pF(n_p)$$
(AII.1)

*p* représente la fraction volumique des pores,  $n_d$  et  $n_p$  sont les indices de réfraction du matériau massif (TiO<sub>2</sub>) et du milieu présent dans les pores (air dans notre cas,  $n_p=1$ ), respectivement.

Pour remonter à la porosité, il existe trois équations (A2.2) à (A2.4) utilisées dans la littérature, correspondant respectivement à des fonctions  $F(n_i) = n_i$ ,  $F(n_i) = n_i^2 - 1$  et  $F(n_i) = \frac{n_i^2 - 1}{n_i^2 + 2}$  injectées dans l'équation (A2.2):

$$p = \frac{n - n_d}{1 - n_d} \tag{AII.2}$$

$$p = \frac{n - n_d}{1 - n_d} \frac{n + n_d}{1 + n_d} = 1 - \frac{n^2 - 1}{n_d^2 - 1}$$
(AII.3)

$$p = 1 - \frac{n^2 - 1}{n_d^2 - 1} \frac{n_d^2 + 2}{n^2 + 2}$$
(AII.4)

La figure AII.1 représente la porosité calculée par ces trois équations dans le cas du TiO<sub>2</sub> (en supposant  $n_d=2,7$ ) et ce pour différents indices de réfraction n.

## Annexe II Méthodes de détermination de l'indice de réfraction et de la porosité des couches



**Figure AII.1 :** Porosité en fonction de l'indice de réfraction calculée à partir des équations. (III.3) à (III.6) dans le cas du TiO<sub>2</sub> en supposant  $n_d=2,7$ .

#### b) Méthode de l'enveloppe (Swanepoel)

Le principe de la méthode consiste à identifier dans le spectre de transmittance, les coordonnées des points maxima  $T_M(\lambda_M)$  et minima  $T_m(\lambda_m)$ , de les interpoler pour en déduire, respectivement, l'enveloppe des maxima  $T_M(\lambda)$  et des minima  $T_m(\lambda)$  pour toute longueur d'onde  $\lambda$  du domaine de transparence (Figure AII.2).

L'indice de réfraction  $n(\lambda)$  peut être facilement calculé pour chaque longueur d'onde par la relation suivante :

$$n = \left[N + (N^2 - s^2)^{1/2}\right]^{1/2}$$
(AII.5)

où

$$N = 2s \frac{T_M - T_m}{T_M T_m} + \frac{s^2 + 1}{2},$$
 (AII.6)

s est l'indice de réfraction du substrat.

## Annexe II Méthodes de détermination de l'indice de réfraction et de la porosité des couches



**Figure AII.2 :** *Spectre de transmittance typique d'une couche de TiO*<sub>2</sub> *déposée sur verre avec son enveloppe de Swanepoel.* 

### Liste des symboles

α:	coefficient d'absorption	$[cm^{-1}]$
:3	coefficient d'absorption molaire	$[L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}]$
η:	rendement de conversion photovoltaïque	[%]
$\eta_q$ :	rendement quantique des électrons	[%]
$\Phi_0$ :	flux de photons incident	$[W/m^2]$
<i>A</i> :	absorbance	
<i>D</i> :	débit de gaz	[sccm]
<i>Dc-s</i> :	distance cible-substrat	[mm]
<i>Es</i> :	éclairement hors atmosphère	$[W/m^2]$
$E_{Ti}$ :	consigne d'émission plasma du titane	[%]
<i>Eg</i> :	énergie de gap	[eV]
FF:	facteur de forme	[%]
<i>G</i> :	quantité de paires électrons-trous générées	
<i>I</i> :	courant de la cible	[A]
$I_0$ :	courant de saturation	[A]
Icc :	courant de court circuit	[A]
$I_d$ :	courant d'obscurité de la diode	[A]
I <sub>inj</sub> :	courant d'injection	[A]
Iph :	photocourant	[A]
J:	densité de courant	[A/cm <sup>2</sup> ]
$k_B$ :	constante de Boltzmann	[J/K]
<i>k</i> <sub><i>et</i></sub> :	constante du taux de recombinaison	[cm <sup>3</sup> /s]
<i>l</i> :	longueur du chemin optique	[cm]
<i>Lp</i> :	longueur de diffusion des trous	[cm]

# Glossaire

lpm :	libre parcourt moyen	[cm]
Ln :	longueur de diffusion des électrons	[cm]
<i>M</i> :	concentration molaire	[mol/L]
<i>n</i> :	indice de réfraction	
<i>n</i> :	facteur d'idéalité	
$n_0$ :	densité électronique de la bande de conduction	
<i>Pt</i> :	pression totale	[Pa]
$Po_2$ :	pression partielle d'oxygène	[Pa]
P <sub>Ar</sub> :	pression partielle d'argon	[Pa]
<i>q</i> :	charge électrique	
<i>Rs</i> :	résistance série	[ohm]
Rsh :	résistance shunt	[ohm]
<i>T</i> :	transmittance	[%]
<i>T</i> :	température	[K]
<i>Ts</i> :	température du substrat	[°C]
Vco:	tension en circuit ouvert	[Volt]
$V_D$ :	vitesse de dépôt	[nm/min]
<i>Vp</i> :	vitesse de pompage	[l/s]

### Abréviations

AM :	nombre de masse d'air
CC :	centre de la cible
CEP :	contrôle de l'émission plasma
CSP :	cellules solaires photo-électrochimiques
CSSC :	cellules solaires sensibilisées par colorant
DC :	courant continue

## Glossaire

ITO : oxyde d'indium dopé à l'étain

N3 : *cis*-bis(4,4'-dicarboxy-2,2'-bipyridine) dithiocyanato ruthenium (II)

- PCMR : pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive
- PET : polyéthylène téréphtalate
- PVD : dépôt physique en phase vapeur
- RPE : régime de pulvérisation élémentaire
- RPC : régime de pulvérisation composé
- TCO : oxyde transparent conducteur
- TBP : tert-butylpyridine
- ZCE : zone de charge d'espace
- ZEC : zone d'érosion de la cible

#### Résumé

Les cellules solaires sensibilisées par colorant ont été intensivement étudiées ces dernières décennies du fait de leur coût relativement bas. Cependant, la principale voie utilisée actuellement pour déposer la couche de dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>) nécessite un traitement thermique à 450°C ce qui empêche l'usage des substrats transparents conducteurs à faible coût. Le travail présenté concerne l'élaboration des couches à base de TiO<sub>2</sub> par pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive en optimisant la structure et la morphologie pour les meilleurs performances photovoltaïques et pour la possibilité d'utiliser des substrats à faible coût (PET-ITO et Verre-ITO). Deux voies de contrôle des paramètres du dépôt ont été utilisée : une voie classique par contrôle du débit de gaz et une autre par système d'asservissement de l'émission plasma. La couche idéale recherchée est celle ayant la plus grande surface spécifique tout en ayant une bonne cristallinité. Les résultats ont montrée que le domaine des hautes pressions favorise la morphologie désirée au détriment de la structure cristalline, un compromis était donc nécessaire. Le rapport de la pression partielle d'oxygène sur la pression totale (PO<sub>2</sub>/Pt) s'est avérée être un paramètre aussi crucial sur les propriétés des couches. La porosité des couches a pu être estimée par des mesures optiques, où il est apparue qu'elle augmentait à la fois avec la pression totale, le rapport PO<sub>2</sub>/Pt et l'épaisseur des couches. L'inclinaison des substrats s'est imposée comme paramètre alternatif à la pression pour le contrôle de la morphologie. Les performances photovoltaïques ont été corrélées aux propriétés structurales et morphologiques. L'inclinaison des substrats s'est répercutée fortement sur les performances de la cellule, où une inclinaison optimale (60°) a été mise en évidence.

**Mots clés :** Pulvérisation cathodique magnétron réactive; TiO<sub>2</sub> ; PEM ; Cellules solaires sensibilisées par colorant; Rugosité ; Porosité ; Cristallinité ; PET ; ITO.

#### Abstract

Dye sensitized solar cells have been widely studied this last decade because of their relatively low cost. However, the principal way used for coating the titanium dioxide films (TiO<sub>2</sub>) requires a sintering step at 450°C, witch forbid the use of the low cost transparent conductive substrates. In this work, we optimise the structure and morphology of the TiO<sub>2</sub> magnetron sputtered films for the best photovoltaic performances and also for the possibility to use the low cost substrates (PET-ITO and Glass-ITO). For process control, two methods are used, the classical flow rate control and the plasma emission monitoring (PEM). The ideal film must have the best surface area and the highest cristallinity. The results have shown that the high pressure range promotes the desired morphology to the detriment of the cristallinity, so a compromise between them has been necessary. The oxygen partial pressure to total pressure ratio  $(PO_2/Pt)$  seemed to be a crucial parameter on the properties of films. The film porosity has been estimated by optical measurements, where it appeared that it increases with the total pressure, the PO<sub>2</sub>/Pt ratio and the layer thickness. The substrate tilt was imposed as an alternative parameter to the pressure for controlling the morphology. The photovoltaic performances have been correlated to the structural and morphological properties. The tilt substrate parameter had heavily changed the cell performances, with optimal performances at a tilt angle of 60 °.

Key words : Reactive magnetron sputtering;  $TiO_2$ ; PEM; Dye sensitized solar cells; Roughness; Porosity; Cristallinity; PET; ITO.