



HAL
open science

Réalisation de cellules solaires nanostructurées à base de nanofils de ZnO. Matériaux et propriétés

Sylvia Sanchez

► **To cite this version:**

Sylvia Sanchez. Réalisation de cellules solaires nanostructurées à base de nanofils de ZnO. Matériaux et propriétés. Autre. Université de Grenoble, 2012. Français. NNT : 2012GRENI016 . tel-00745270

HAL Id: tel-00745270

<https://theses.hal.science/tel-00745270>

Submitted on 25 Oct 2012

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Matériaux, Mécaniques, Génie Civil, Electrochimie**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Sylvia SANCHEZ-SCARINGELLA

Thèse dirigée par **Valentina IVANOVA**

préparée au sein du **Laboratoire** : CEA-Léti, MINATEC Campus
dans l'**École Doctorale** : Ingénierie – Matériaux, Mécanique,
Environnement, Energétique, Procédés, Production

Réalisation de cellules solaires nanostructurées à base de nanofils de ZnO

Matériaux et Propriétés

Thèse soutenue publiquement le « **10/09/2012** »,
devant le jury composé de :

M. Daniel BELLET

Professeur à l'INP Grenoble, Président

Mme. Elisabeth CHASSAING

Directrice de Recherche CNRS (IRDEP, Chatou), Rapporteur

M. Serge PALACIN

Directeur de recherche au CEA Saclay, Rapporteur

Mme. Valentina IVANOVA

Expert au CEA Grenoble, Directrice de thèse

Mme. Claude LEVY-CLEMENT

Directrice de recherche CNRS (ICMPE, Thiais), Examineur

Mme. Solenn BERSON

Ingénieur-Chercheur au CEA/INES, Examineur

M. Peter REISS

Expert senior au CEA/INAC, Examineur



"La Science sert à repousser les limites du savoir"

P. Reynaud

Remerciements

Cette page est dédiée aux personnes sans qui cette thèse n'aurait pu être réalisée. Je tiens, tout d'abord, à remercier M. Thierry Billon chef du laboratoire L2MA, M. Sylvain Maitrejean chef de laboratoire LDJ, ainsi que M. Laurent Vandroux chef du service SDEP pour m'avoir accueillie en thèse dans leur équipe où j'ai passé trois années très enrichissantes tant sur le plan scientifique qu'humain.

Je souhaite remercier tous les membres du jury de ma soutenance : M. Daniel Bellet, professeur à l'INP Grenoble, d'avoir accepté de présider mon jury de thèse. Mme Elisabeth Chassaing, directrice de recherche CNRS/IRDEP, et M. Serge Palacin, directeur de recherche au CEA Saclay, d'avoir bien voulu être mes rapporteurs et pour leurs conseils sur le manuscrit.

Mme Claude Lévy-Clément, directrice de recherche au CNRS, d'avoir participé à mon jury de thèse et pour ses conseils avisés.

Mme Solenn Berson, ingénieur-chercheur au CEA/INES, pour avoir participé à mon jury et pour sa collaboration sur les cellules à polymères qui a donné de très beaux résultats. Et enfin, merci à M. Peter Reiss, expert senior au CEA/INAC et chef du laboratoire LEMOH, d'avoir participé à mon jury de thèse et pour la belle collaboration sur la photosensibilisation des nanofils de ZnO avec des nanoparticules de CIS pré-synthétisées.

Mes prochains remerciements iront à ma directrice de thèse Mme Valentina Ivanova, experte au CEA/LETI. Je la remercie de son enthousiasme pour me faire partager ses connaissances et son savoir et pour son aide précieuse durant ma thèse. Ce fut un plaisir de travailler à ses côtés.

Merci également aux membres de notre équipe :

Raul Salazar pour les trois années où nous avons travaillé main dans la main.

Cyril Chappaz pour son aide sur la réalisation et la caractérisation des cellules à polymères à base de nanofils de ZnO sur PET/ITO.

Hervé Muguerra pour ses différents conseils.

Je remercie Jean-Pierre Badiali et Florence Desvages pour la relecture et les corrections de mon manuscrit.

Je voudrais remercier les personnes avec qui nous avons collaboré :

Stéphane Guillerez, chef du laboratoire LMPV de l'INES pour le travail effectué sur les cellules à polymères.

Dmitry Aldakov, chercheur CNRS à l'INAC, pour la synthétisation du MEPA, MUPA et des nanoparticules de CIS, ainsi que pour sa démonstration de l'effet photovoltaïque dans les cellules eta.

Je remercie aussi toutes les personnes qui m'ont aidé pour la caractérisation de mes matériaux :

Denis Rouchon (Spectroscopie Raman) qui nous a permis de caractériser le CZTS, Frédéric Fillot (DRX), Laëtitia Rapenne (MET), Laurent Terrier (Spectroscopie UV-Visible), Jean Guerrero (Traitement thermique) et Marc Veillerot (SIMS).

Ainsi que mes collègues qui ont eu la gentillesse de me consacrer du temps :

Amélie Salaün (DRX et AFM), Emeline Souchier (DRX), Céline Jayet (zone WEA), Edrisse Arbaoui (AFM), Sébastien Desplobain (EDX) et Alexandru Delamoreanu (STEM-EDX).

Je remercie Véronique Robert du bureau des propriétés intellectuelles de son aide, de ses remarques pertinentes et de sa gentillesse lors de la rédaction des brevets, ainsi que Jean-Jacques Aubert pour ses conseils avisés.

J'ai pu travailler dans un cadre particulièrement agréable, grâce à l'ensemble des personnes du L2MA et LDJ, notamment mes collègues et amis :

Bureau 337 : Cédric (et son rhum arrangé), Kavita, Giada, Raul et Bilel.

Bureau A208 : Emeline pour le sport, Edrisse et Claire pour leurs bons gâteaux, Olivier (super DJ) pour ses bonnes remarques sur mes présentations, Emilie, Caroline, Alain Bruno et Cyril.

Et les autres : Amélie et Mathieu pour les soirées bretonnes et le caramel au beurre salé, Emeline Saracco et Jérémie, Séb et Katia, Céline, Cécile, Cuzz, Loubs et Céline, Yohann, Loïc, Richard, Florent, Sander et enfin Audrey et Eric pour leur aide pour le pot de thèse et les bonnes adresses restos.

Merci à tous pour votre bonne humeur, pour toutes ces séances de rires, et pour toutes ces discussions autour d'un café où, comme il se doit, nous avons refait le monde...

Ces remerciements ne seraient pas complets sans une pensée pour mes amis de longue date qui ont contribué à mon bien être : Emilie, Jérôme, ma petite filleule Eléanore, John, Julia, Hkan, Pic, Céloche, Charlotte, Carole, Clarisse, Flo, et Martha pour mon EVJF, Eric (pour ses citations et SMS), Zan, Luc (le dragon furieux), Bibi, Isa et Lucie.

Merci pour nos week-ends et nos soirées arrosées qui m'ont changé les idées quand j'en avais besoin. A tous nos bons moments et ceux à venir.

Un grand merci à toute ma famille pour leur soutien et leurs pensées positives.

Plus particulièrement à ma maman qui a toujours été là pour moi, dans les bons moments comme dans les moins bons, sans elle, ses conseils et son amour je n'aurais pas réalisé tout cela...

Une pensée pour ma sœur et mon petit keizo.

Pour finir, Geoffrey, maintenant mon mari pour le bonheur que tu m'apportes au quotidien. Merci d'avoir su trouver les bons mots pour me faire avancer. Ton amour m'a permis de surmonter les journées difficiles.

A tous ceux que je ne puis citer ici mais qui savent combien, d'avoir croisé leur route, m'a apporté.

Tables des Matières

Introduction Générale	11
Chapitre I. Introduction aux cellules solaires nanostructurées à base de nanofils de ZnO	13
1. Le photovoltaïque : des cellules solaires initiales aux architectures nanostructurées	15
1.1. Le photovoltaïque : histoire et fonctionnement	15
1.2. La problématique du coût et des performances	19
1.3. Nouveau challenge « réduire le cout en maintenant les performances des cellules » avec les cellules solaires nanostructurées.....	23
2. Le ZnO	26
2.1. Propriétés physiques	26
2.2. Nanostructures de ZnO.....	28
2.3. L'électrodépôt de ZnO.....	29
2.4. Intégration de couches 2D et de nanofils de ZnO dans deux types de cellules solaires nanostructurées	31
2.4.1. Les cellules solaires ETA (ExtremelyThin Absorber)	31
2.4.2. Les cellules solaires à polymères	32
3. Les absorbeurs dans les cellules solaires ETA	33
3.1. Les différents absorbeurs utilisés dans les cellules « eta »	34
3.2. Le choix du CuInS_2	35
3.2.1. Propriétés physiques	35
3.2.2. Les méthodes de dépôt.....	36
3.3. Vers un nouveau matériau composé d'éléments abondants et non toxiques : le $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$	38
3.3.1. Propriétés physiques	39
3.3.2. Méthodes de préparation.....	41
Chapitre II. Techniques expérimentales	43
1. Le substrat	45
1.1. Les différents substrats utilisés	45
1.2. Nettoyage des substrats.....	45
2. Techniques de dépôt	46
2.1. Le dépôt électrochimique	46
2.1.1. Couches 2D et nanofils de ZnO.....	47
2.1.2. Films minces de CuInS_2	48
2.1.3. Films minces de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$	48
2.1.4. Couches de CuSCN	49
2.2. Successive Ion Layer Adsorption and Reaction (SILAR)	49
2.2.1. Films minces de CuInS_2	50
2.2.2. Films minces de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$	51

2.2.3. Couches de CuSCN	52
2.2.4. Films minces de CdS	52
2.3. Synthèse et dépôt de nanoparticules de CuInS ₂	52
2.3.1. Synthèse des nanoparticules	52
2.3.2. Fonctionnalisation du ZnO	53
2.3.3. Dépôt des nanoparticules	54
2.4. Imprégnation de CuSCN	54
2.5. Fabrication des cellules solaires	56
2.5.1. La cellule « eta »	56
2.5.2. La cellule à polymère	57
3. Techniques de caractérisation des films	58
3.1. Caractérisation de la morphologie	58
3.1.1. Microscope Electronique à Balayage (MEB)	58
3.1.2. STEM (Scanning Transmission Electronic Microscope)	59
3.2. Composition chimique des films	60
3.2.1. Energie de Dispersion des rayons X (EDX)	60
3.2.2. Spectroscopie des photoélectrons (XPS)	60
3.3. Caractérisation structurale	61
3.3.1. Diffraction des rayons X (DRX)	61
3.3.2. Spectroscopie Raman	64
3.4. Caractérisation optique	67
3.4.1. Spectrophotométrie UV-Visible	67
3.5. Caractérisation électrique	69
3.5.1. Mesure des performances et du rendement photovoltaïque de la cellule	69
Chapitre III. Réalisation de couches 2D et de nanofils de ZnO par électrodéposition	73
1. Réalisation de couches 2D de ZnO	75
1.1. Voltamétrie cyclique	75
1.2. Influence de la concentration de l'électrolyte support et de la température du bain	76
1.2.1. Analyse de la morphologie	76
1.2.2. Propriétés structurales et composition chimique	78
1.2.3. Propriétés optiques	82
1.3. Influence d'un recuit à 500°C	84
1.3.1. Propriétés structurales et composition chimique	85
1.3.2. Propriétés optiques	87
2. Croissance d'un réseau de nanofils de ZnO sur les couches 2D	89
2.1. Influence de la couche tampon	89
2.2. Influence de la concentration de l'électrolyte support ([KCl])	90
2.3. Influence de la densité de charge passée durant l'électrodépôt	91
2.4. Discussions sur les dimensions des nanofils de ZnO	93
2.5. Propriétés structurales et composition chimique	95

2.6. Propriétés optiques.....	96
3. Réalisation de films de ZnO pour les cellules à polymères.....	98
3.1. Optimisation des conditions de dépôt selon les substrats	98
3.2. Propriétés structurales.....	101
4. Etude de la croissance de réseaux de nanofils de ZnO sur différents types de substrats ...	102
5. Fonctionnalisation du ZnO	107
6. Conclusion	112
Chapitre IV. Structure cœur (nanofils de ZnO)/coquille (absorbeur) pour les cellules solaires eta	113
1. Structure cœur nanofils de ZnO / coquille CuInS₂	115
1.1. CuInS ₂ réalisé par la méthode SILAR	115
1.1.1. Morphologie des films de CuInS ₂ déposé par SILAR sur nanofils de ZnO	116
1.1.2. Caractérisation physico-chimique des films de CuInS ₂ réalisés par SILAR	119
1.1.3. Caractérisation optique.....	123
1.1.4. Conclusion.....	125
1.2. Réalisation d'une couche de nanoparticules de CuInS ₂ pré-synthétisées	126
1.2.1. Morphologie et caractérisation physico-chimique de la structure nanofils de ZnO / nanoparticules de CuInS ₂	126
1.2.2. Caractérisation optique de monocouche et de multicouches de nanoparticules de CuInS ₂ sur un réseau de nanofils de ZnO	129
1.3. Réalisation d'une couche de CuInS ₂ électrodéposée sur une structure nanofils de ZnO / CdS	130
1.3.1. Préparation de la sous-couche de CdS par la méthode SILAR.....	130
1.3.2. CuInS ₂ réalisé par voie électrochimique sur l'empilement ZnO/CdS	133
2. Structure cœur nanofils de ZnO / coquille Cu₂ZnSnS₄.....	142
2.1. Cu ₂ ZnSnS ₄ réalisé par voie électrochimique.....	142
2.1.1. Voltamétrie cyclique.....	142
2.1.2. Morphologie des films de CZTS et composition chimique	144
2.1.3. Propriétés structurales	145
2.1.4. Propriétés optiques.....	147
2.2. Cu ₂ ZnSnS ₄ réalisé par la méthode SILAR.....	147
2.2.1. Morphologie et composition chimique de la coquille de CZTS.....	148
2.2.2. Propriétés structurales	151
2.2.3. Propriétés optiques des films de CZTS.....	155
2.2.4. Conclusion.....	158
3. Conclusion	158
Chapitre V. Réalisation de cellules solaires nanostructurées	161
1. La cellule solaire « eta ».....	163
1.1. Réalisation du semi-conducteur de type p : CuSCN.....	163

1.1.1. Infiltration dans la nanostructure (ZnO / absorbeur).....	163
1.1.2. Propriétés structurales.....	167
1.2. Caractérisation électrique des cellules « eta »	169
1.3. Conclusion	170
2. La cellule solaire inverse à polymères	171
2.1. Les performances des cellules solaires en fonction des substrats utilisés.....	171
2.2. Stabilité des cellules solaires	174
2.3. Nouvelles voies étudiées pour améliorer les propriétés des cellules solaires à polymères..	175
2.3.1. Intégration des nanofils de ZnO dans les cellules solaires à polymères.....	176
2.3.2. Fonctionnalisation du ZnO	178
2.4. Conclusion	179
3. Conclusion	180
<i>Conclusion Générale et Perspectives.....</i>	<i>181</i>
<i>Références bibliographiques.....</i>	<i>185</i>
<i>Annexes.....</i>	<i>203</i>
<i>Acronymes</i>	<i>217</i>

Introduction Générale

En Europe, comme dans le reste du monde, le solaire apparaît comme un espoir pour faire face à la croissance de la demande énergétique, dans un contexte de raréfaction des sources d'énergies fossiles et de lutte contre le réchauffement climatique. En outre, l'essor de l'énergie solaire peut permettre de nombreuses créations d'emplois. Dans les années à venir, la filière photovoltaïque française pourrait ainsi créer plus de 15000 postes. Enfin, cette ressource, disponible localement, contribue à l'indépendance énergétique des Etats, lorsqu'elle est utilisée comme énergie complémentaire aux énergies importées. Préféré par les populations, le développement du secteur est porté à la fois par les pouvoirs publics et par les acteurs économiques de l'industrie du bâtiment. 90% du marché photovoltaïque est dominé par les panneaux en silicium. Ces cellules ont atteint un pic de conversion énergétique (~ 25 %) et il reste très peu de marge d'amélioration. Pour rendre l'énergie solaire plus attractive, il faudrait que les chercheurs proposent des cellules plus efficaces pour convertir les rayons solaires en électricité avec des coûts de production moins élevés.

Ingénieurs et chercheurs conjuguent leurs efforts pour perfectionner les matériaux photovoltaïques existants, pour en développer de nouveaux et pour proposer de nouvelles structures. Ainsi, des compétences dans divers domaines doivent être mises en commun telles que la chimie, la science des matériaux, la physique du solide...

Les scientifiques explorent différentes pistes :

- développement de nouveaux absorbeurs constitués d'éléments abondants sur la Terre et non toxiques
- utilisation de nouveaux procédés peu coûteux tels que les voies chimiques et électrochimiques
- nanostructuration des cellules et utilisation de nanomatériaux
- développement de cellules hybrides

Sur ces différents principes, une nouvelle génération de cellules solaires a été proposée : les cellules solaires nanostructurées.

Cette thèse a comme objectif de contribuer au développement de cette nouvelle génération de cellules solaires. Nous nous sommes concentrés sur la préparation des matériaux pour la cellule solaire à absorbeur ultra-mince (Extremely Thin Absorber, « eta », Solar cell) et la cellule hybride à polymères. La réalisation par voie électrochimique de films 2D et de réseaux

de nanofils de ZnO est proposée. Les nanostructures ont été photo-sensibilisées par différents absorbeurs. Pour cela, des techniques (chimiques et électrochimiques) peu coûteuses ont été employées. Différentes techniques de caractérisation sont venues à notre aide pour déterminer les propriétés physico-chimiques des matériaux.

Ce manuscrit est divisé en cinq chapitres :

Le premier chapitre présente le but de la thèse. L'histoire, le fonctionnement et les enjeux du photovoltaïque sont résumés. Dans l'optique de réduire les coûts, les cellules solaires nanostructurées à base de nanofils de ZnO sont présentées. Pour cela, les propriétés du ZnO et des absorbeurs (CuInS_2 et $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$) qui font l'objet de la thèse sont décrites.

Dans le deuxième chapitre sont présentées les conditions expérimentales et les techniques de réalisation et de caractérisation des matériaux utilisées lors de ce travail.

Le troisième chapitre est consacré à la réalisation de couches 2D et nanofils de ZnO par voie électrochimique. Une étude sur l'optimisation des conditions de préparation des couches 2D et nanofils sur différents substrats est effectuée. Une petite partie concerne la fonctionnalisation du ZnO.

Dans le quatrième chapitre, la réalisation de la structure cœur (nanofils de ZnO) / coquille (absorbeur) afin de fabriquer une cellule solaire « eta » est discutée. Les nanofils de ZnO sont photo-sensibilisés avec deux types d'absorbeurs : CuInS_2 (CIS) et $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS). Ces matériaux ont été préparés par différentes méthodes : SILAR, électrodépôt et dépôt de nanoparticules de CIS.

Le dernier chapitre présente la fabrication et la caractérisation de la cellule « eta » à base de différentes nanostructures (cœur / coquille) et de la cellule à polymères. La stabilité des cellules solaires hybrides avec une couche 2D de ZnO électrodéposée est étudiée.

Enfin, dans la partie Conclusion Générale et Perspectives nous avons résumé l'ensemble des résultats obtenus et présenté quelques pistes pour le futur.

*Chapitre I. Introduction aux cellules solaires
nanostructurées à base de nanofils de ZnO*

1. Le photovoltaïque : des cellules solaires initiales aux architectures nanostructurées

1.1. Le photovoltaïque : histoire et fonctionnement

Histoire

L'effet photovoltaïque (PV) a été découvert en 1839 par Alexandre Edmond Becquerel le fils d'un autre grand physicien Antoine Becquerel. Le PV réalise la transformation directe de l'énergie solaire en électricité. Lorsque une pile formée de deux électrodes, l'une de platine et l'autre de cuivre oxydé, plongées dans une solution électrolytique acide est soumise au rayonnement solaire, on s'aperçoit que ses propriétés électriques sont modifiées. Nous devons une explication du phénomène à Albert Einstein qui a publié ses résultats le 1^{er} Mars 1905. En 1954, trois chercheurs américains C. S. Fuller, G. L. Pearson et M. B. Prince, ont annoncé la mise au point d'une cellule dont le rendement de conversion énergétique atteint 6 %. Puis en 1959, les Américains ont lancé un satellite « Vanguard » qui a été alimenté par des piles photovoltaïques. En 1960, en France, M. Rodot et H. Valdmanont ont réalisé la première cellule photovoltaïque au Centre National de la Recherche Scientifique (C.N.R.S.). Ainsi, une industrie de production de panneaux solaires est lancée et la production mondiale en 1978 atteint 1 Mégawatt ^[1-3]. L'énergie solaire commence à se développer considérablement dans le monde car elle répond particulièrement bien aux enjeux sociétaux: raréfaction des gisements fossiles et nécessité de lutter contre le changement climatique. L'énergie solaire est inépuisable, disponible partout dans le monde et ne produit ni déchet, ni gaz à effet de serre. La Figure I.1 montre qu'en 2009, 86,8% de la production énergétique mondiale provenait d'énergie non renouvelable et la part de l'énergie solaire était inférieure à 0,8 % alors que les ressources en pétrole, charbon, gaz, uranium sont minimes par rapport à l'énergie solaire (Figure I.1.b).

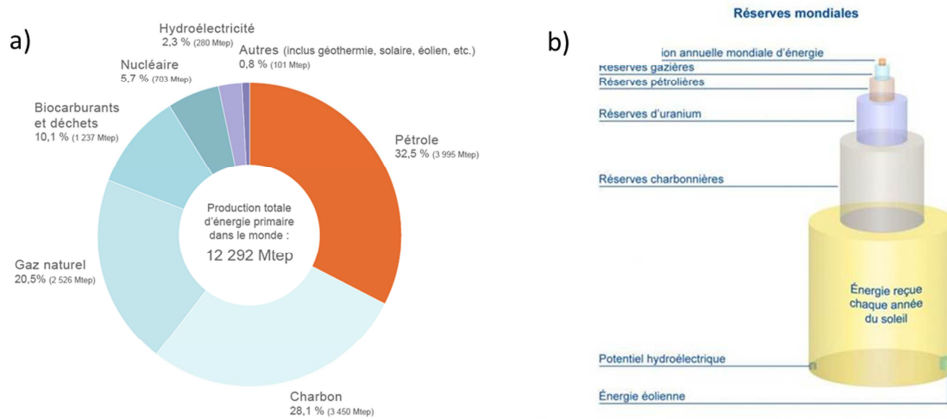


Figure I.1 Part de la production énergétique mondiale par source en 2009 et ressources énergétiques totales en 2010 ^[4, 5].

La production d'énergie solaire a augmenté d'un ordre de grandeur au cours de cette dernière décennie, affichant, depuis 2000, un taux de croissance annuel de plus de 35 %. Fin 2010 la capacité totale installée était évaluée vers 40 GW contre 1,5 GW en 2000. Cette puissance correspond à celle que fournissent toutes les cellules solaires installées actuellement et fonctionnant dans les conditions standard, soit un flux solaire AM1,5 de $1\ 000\ \text{W}\cdot\text{m}^{-2}$ à $25\ ^\circ\text{C}$ (Figure I.2.a). Le rythme d'installation de nouvelles capacités de production, en constante augmentation, a désormais dépassé les 12 GW par an. Les premières centrales solaires de grande capacité (plusieurs dizaines, voire centaines de MW) ont vu le jour et leur nombre se multiplie. En termes économiques, le marché mondial de l'industrie solaire photovoltaïque a représenté environ 50 milliards de dollars en 2010. L'association européenne du photovoltaïque (EPIA), prévoit que le parc installé pourrait atteindre environ 1 800 GW en 2030, pour une production représentant 14% de la consommation mondiale d'électricité. A cette date, le solaire photovoltaïque pourra fournir de l'électricité à plus de 4,5 milliards d'individus, dont 3,2 milliards dans les pays en développement où le photovoltaïque constitue un mode économique de production d'électricité dans les zones éloignées des réseaux (Figure I.2.b) ^[6, 7].

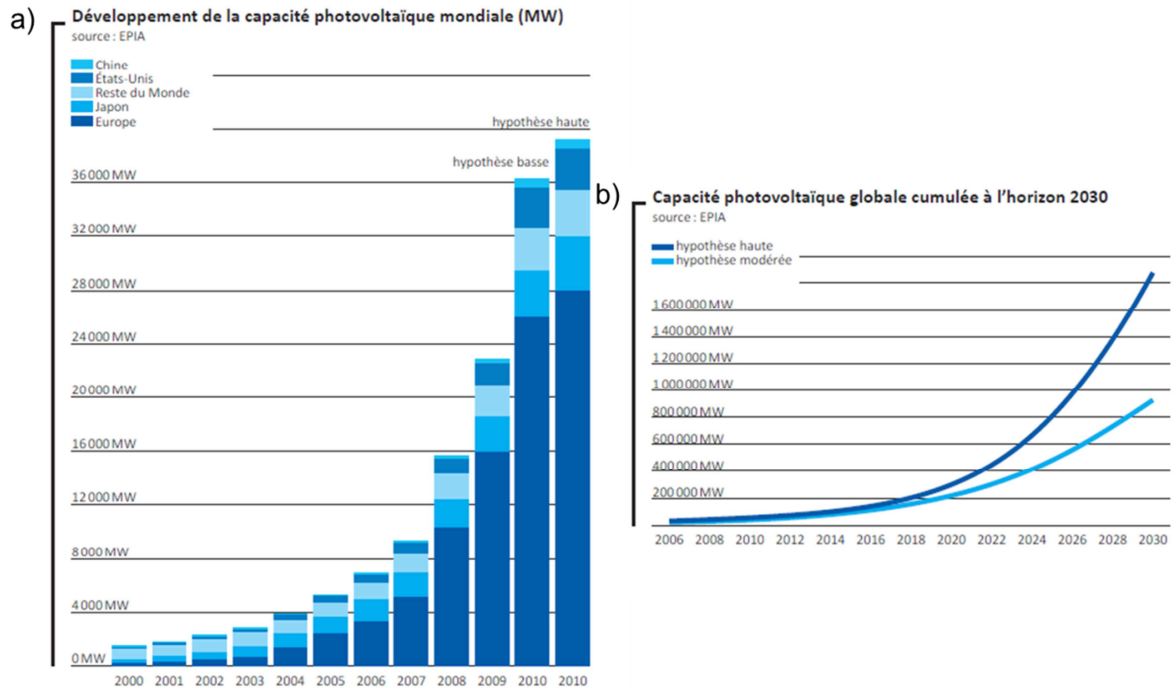


Figure I.2 Développement de la capacité mondiale (MW) (a), Capacité photovoltaïque globale cumulée à l'horizon 2030 (b).

Fonctionnement

L'effet photovoltaïque provient de la faculté de certains matériaux de pouvoir convertir l'énergie des photons en énergie électrique. Si un photon possède une énergie ($h\nu$) supérieure ou égale à la bande interdite (E_g) d'un matériau semi-conducteur, il peut arracher un électron à un atome situé dans la bande de valence. Cet électron aura ainsi l'énergie nécessaire pour occuper un état libre de la bande de conduction. Une autre conséquence de cette interaction est la création d'une lacune électronique dans la bande de valence aussi appelée trou (Figure I.3.a). Si aucune précaution spécifique n'est prise, le trou positif ainsi créé va rapidement se recombiner avec un électron libre du réseau afin de dissiper le surplus d'énergie lié à la création de cette paire électron libre/trou. Un dispositif photovoltaïque est un système permettant de limiter au maximum cette recombinaison et de récupérer les électrons arrachés pour produire du courant. Les dispositifs photovoltaïques sont très souvent basés sur l'utilisation d'une jonction p-n. Si l'on place en contact un semi-conducteur de type n (excédentaire en électrons libres) et un semi-conducteur de type p (excédentaire en trous positifs) alors une zone appelée zone de charge d'espace, va spontanément se créer à l'interface des deux matériaux, comme illustré sur la Figure I.3.b. Une différence de potentiel se forme alors entre les deux extrémités des zones p et n. Ainsi, le champ électrique induit dans la zone de charge d'espace va permettre de séparer efficacement les électrons arrachés

par les photons incidents et les trous positifs créés. Les électrons arrachés peuvent ainsi être collectés et participer à la génération du courant photo-induit.

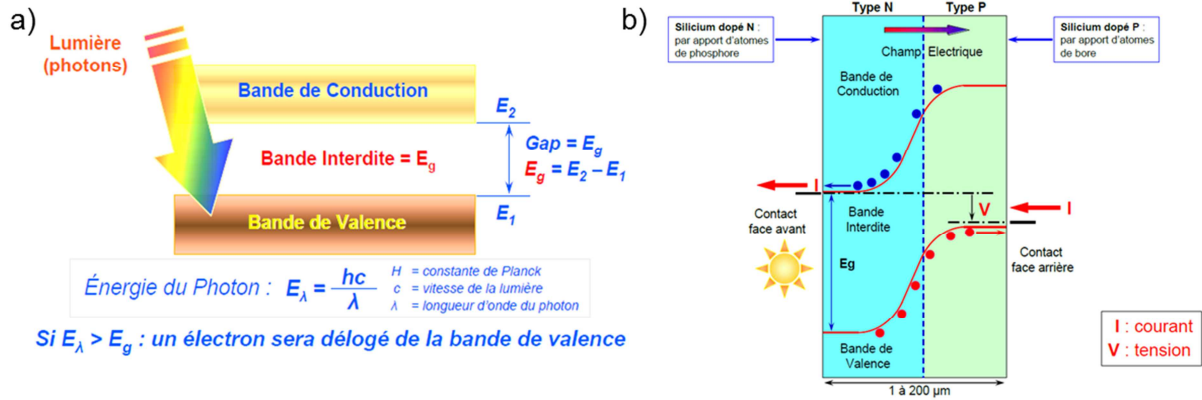


Figure I.3 Schéma du principe de base de l'effet photovoltaïque (a) et d'une jonction p-n (b) [1].

La Figure I.4. montre la réalisation et la caractéristique de fonctionnement I(V) d'une cellule photovoltaïque homojonction en silicium cristallin. Cette cellule est composée de deux semi-conducteurs dopés p et n pour créer la jonction p-n, de contacts face avant et arrière et d'une couche face avant antireflet afin d'augmenter la probabilité d'absorption des photons. Sans illumination, la cellule se comporte comme une diode (Figure I.4.b courbe I(V) dans l'obscurité). Lorsque la cellule est illuminée, les électrons arrachés vont produire un photocourant (Figure I.4.b courbe I(V) sous illumination).

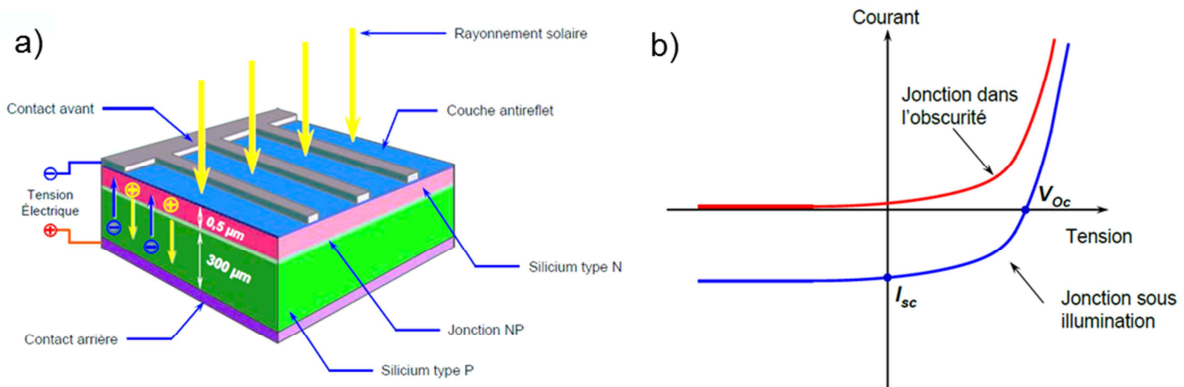


Figure I.4 Structure de base d'une cellule photovoltaïque en Si cristallin (a), caractéristique courant-tension d'une jonction p-n sans et avec illumination (b).

1.2. La problématique du coût et des performances

L'augmentation de la demande mondiale en énergie et la limitation des énergies fossiles de la planète nécessitent le développement de nouvelles sources d'énergie comme nous l'avons souligné dans le paragraphe 1.1. Parmi les différentes technologies disponibles, le photovoltaïque apparaît comme l'une des voies les plus propres et utilise la source la plus disponible pour atteindre ce but. Cependant, des efforts sont nécessaires pour rendre le coût du photovoltaïque compétitif par rapport à celui des autres méthodes de production d'énergie. Historiquement, il existe trois générations de cellules photovoltaïques ^[3] (Figure I.5) :

- Première génération : Ce sont les cellules réalisées en technologie dites « silicium massif ». La part de marché la plus importante des modules PV est assurée par cette première génération de modules à base de plaquettes (150-300 μm d'épaisseur) en silicium cristallin (Si), monocristallin (sc-Si), multicristallin (mc-Si) ou ruban (*ribbon*). Cette génération de modules doit son succès à la disponibilité du silicium, à la maîtrise des procédés de fabrication et à l'automatisation des étapes. Elle permet d'obtenir un rendement de conversion d'énergie de 20 à 27 % en laboratoire et de 15 à 20 % en production industrielle, suivant la cristallographie du silicium (Figure I.5). Cependant, ces technologies restent onéreuses (Figure I.6).
- Deuxième génération : Le reste du marché est occupé par les modules à base de couches minces de silicium polycristallin ou amorphe, de CdTe, de CuInS(e)_2 (CIS) ou de CuInGaS(e)_2 (CIGS). Ces dernières années, des progrès importants ont été réalisés pour cette deuxième génération tant sur le rendement de conversion (de 12 à 20 % en laboratoire, et environ 15% en industrie) que sur la fiabilité, et en parallèle ceci a été accompagné par le développement d'équipements appropriés à cette filière (Figure I.5). Compte tenu du peu de matière utilisée et des technologies associées, le coût rendement/puissance généré est fortement orienté à la baisse (moins de 1 €/W) par rapport à la première génération. Par contre, il faut prendre en compte le fait que certaines de ces cellules sont composées d'éléments rares sur la terre tels que l'indium ou le tellure (Figure I.6).

- Troisième génération : Elle est associée à de nouveaux concepts en rupture technologique par rapport à ce qui se faisait précédemment. Elle a donné naissance aux cellules organiques (à polymères), aux cellules photo-électrochimiques à colorant, aux cellules à multi-jonctions (GaInP₂/GaAs, GaInP/GaAs/Ge, etc.)... Cette nouvelle génération, associée éventuellement à la deuxième, a la prétention d'atteindre de très hauts rendements (> 30 %) et de réduire le coût à 0,5 €/W. Sur la Figure I.6 est représenté le lien entre le coût et le rendement suivant les générations de cellules PV. Cette troisième génération peut être divisée en deux catégories : a) les cellules multi-jonctions et à concentration avec un rendement record en laboratoire de 43,5% (Figure I.5) ; d'un coût élevé ces cellules sont surtout destinées aux applications spatiales et b) les cellules émergentes à bas coût. La première apparition a lieu en 1990 avec les cellules à colorants dites Grätzel [8], puis en 2001 sont apparues les cellules organiques. Ces cellules atteignent aujourd'hui un rendement d'environ 11,4%.

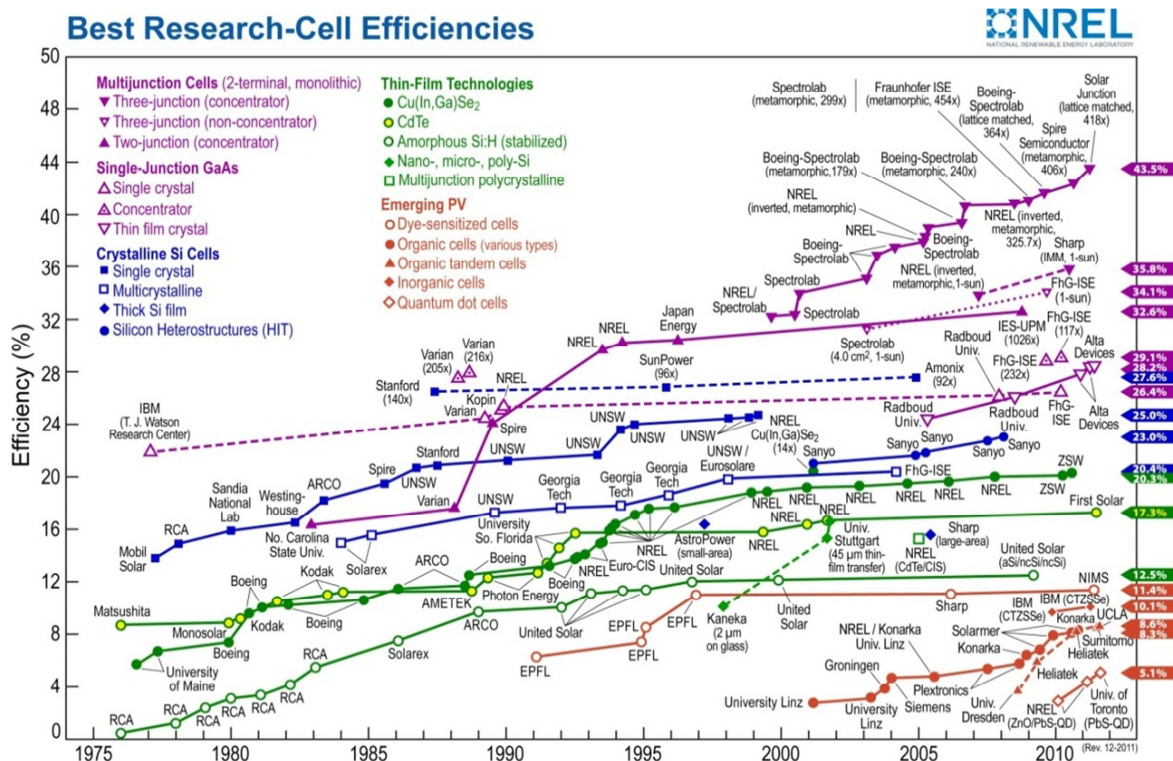


Figure I.5 Evolution des records de rendement de conversion énergétique des cellules photovoltaïques suivant le type de technologies [3].

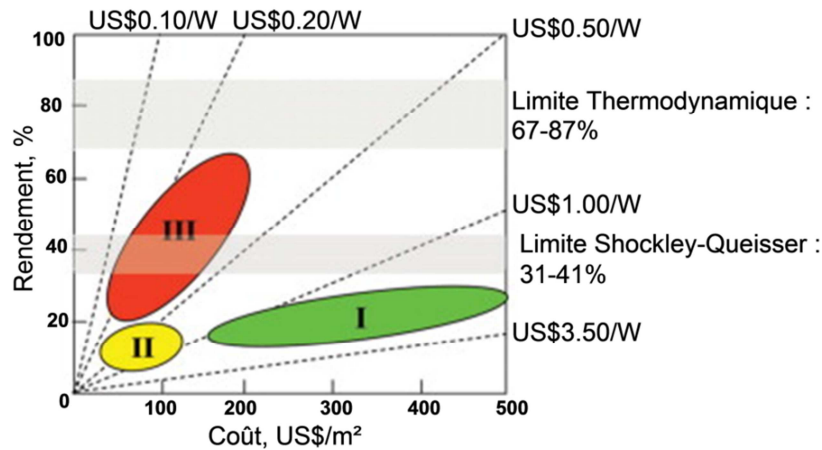


Figure I.6 Graphique du rendement photovoltaïque en fonction du coût pour les différentes générations de cellules solaires^[9-11].

Le spectre solaire est composé de rayons de longueur d'onde compris entre 100 et 3000 nm, il couvre les radiations infra-rouge, visibles et ultra-violettes. Plus de 90% du spectre solaire qui atteint la surface de la terre provient des radiations visibles et du proche infra-rouge (entre 300 et 1500 nm, Figure I.7). Plusieurs facteurs limitent le rendement des cellules photovoltaïques. Il y a ceux inhérents à l'architecture de la cellule (ombrage par grille) et à ses contacts (pertes ohmiques) et il y a ceux intrinsèques au matériau semi-conducteur utilisé. Deux types de pertes essentielles sont présents dans les cellules solaires à simple jonction (un seul absorbeur = une seule bande interdite)^[11, 12]:

- les photons dont l'énergie est inférieure à E_g ne sont pas absorbés (ils sont perdus pour la conversion) ;
- les photons d'énergie supérieure à E_g ne transfèrent qu'une partie de leur énergie (égal à E_g) pour la conversion PV et le reste est cédé en des temps très brefs ($\approx 10^{-12}$ s) au réseau atomique sous forme de chaleur. Par exemple, un photon ayant une énergie de 2 eV ne va donner qu'1,1 eV d'énergie électrique dans une cellule à silicium ($E_g \sim 1,1$ eV).

En tenant compte uniquement de ces deux considérations, le rendement de conversion théorique limite, établi par Shockley et Queisser en 1961^[13], a été estimé à 31 % pour une cellule constituée d'un seul absorbeur sans concentration du rayonnement solaire. Aujourd'hui, le rendement de conversion d'énergie des dispositifs à base de Si atteint 27 %. Ce rendement est très loin de la limite thermodynamique de Carnot (85 %) que l'on pourrait

atteindre pour un système idéal en supposant que le soleil se comporte comme un corps noir à 6000 K (Figure I.6).

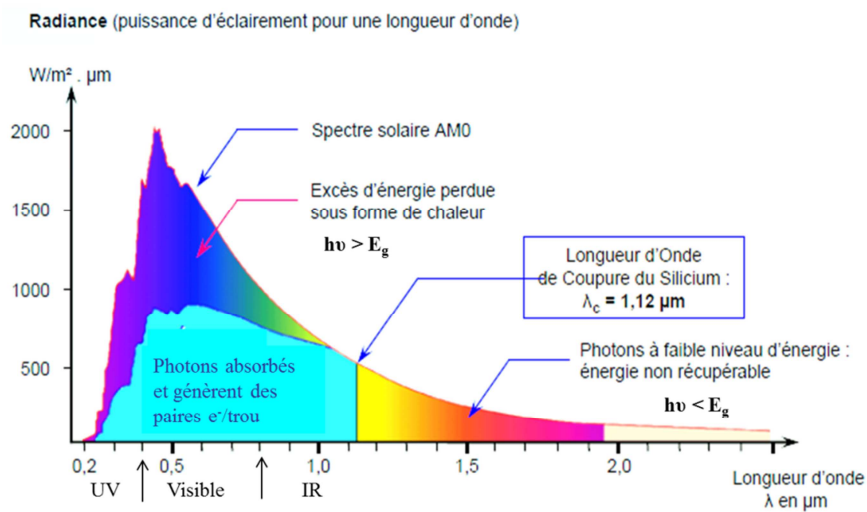


Figure I.7 Energie utilisable et perdue pour un dispositif à base de Si avec un $E_g = 1,12$ eV.

Pour atteindre des rendements de conversion aussi importants, le dispositif photovoltaïque doit contourner la limite théorique de Shockley-Queisser.

Actuellement, plusieurs approches appliquant des mécanismes spécifiques, optiques ou électriques cherchent à limiter fortement les pertes [11, 12].

- l'empilement de plusieurs matériaux possédant des bandes interdites décroissantes permettant ainsi de collecter une plus large partie du spectre solaire. C'est ce qui est fait actuellement avec les cellules à multi-jonctions pour lesquelles des rendements dépassant la limite de 31 % ont été obtenus. Elles sont cependant difficiles à mettre en œuvre technologiquement et leur prix élevé est justifié par les applications visées (spatiale, centrale solaire);
- la modification du matériau absorbant par l'introduction de sous niveaux d'énergie dans la bande interdite, servant à convertir efficacement les photons de faibles énergies. C'est le principe de la cellule à bande intermédiaire (IBC) [14];
- la modification du spectre solaire avant son interaction avec la cellule : les photons incidents sont convertis en photons dont l'énergie correspond à la bande interdite du matériau utilisé pour créer des paires électron-trou. Par exemple, deux photons de l'infrarouge donnent un photon avec une énergie dans le visible (principe appelé *up conversion*), ou un photon dans le bleu donne deux photons dans le jaune (principe appelé *down conversion DC*) ;

- la génération de plusieurs électrons à partir d'un seul photon (cellules à génération multiple d'excitons (MEG))^[15];
- la collecte directe de l'énergie des photons sans pertes (cellule à porteurs chauds (HCC)).

Ainsi, le développement de cellules solaires avec une production peu coûteuse, une conversion énergétique élevée et une faible consommation des matériaux est nécessaire. Pour cela, les nanomatériaux et la nanostructuration sont introduits.

1.3. Nouveau challenge : « réduire le coût en maintenant les performances des cellules » avec les cellules solaires nanostructurées

Dans cet axe des cellules solaires nanostructurées ont été développées depuis une vingtaine d'années. Elles sont d'un grand intérêt dû à leur large surface d'interface qui présente des avantages significatifs pour l'absorption de la lumière et la séparation des charges. De plus, ces cellules peuvent être réalisées par des procédés à bas coût (chimique ou électrochimique), elles utilisent des matériaux et substrats peu coûteux et pourraient atteindre des rendements allant jusqu'à 15-20%^[16].

Les premières cellules solaires nanostructurées ont été réalisées en 1991 par M. Grätzel et B. O'Regan^[8]. Ces cellules à colorant sont également appelées « Dye Sensitized Solar Cell » (DSSC). Elles sont composées d'un semi-conducteur nanostructuré (avec une grande bande interdite), photosensibilisé avec une molécule organométallique. Un rendement photovoltaïque de 11% a été obtenu en laboratoire pour une cellule photo-électrochimique avec un couple redox (I_3^-/I^-) à base d'une forme anatase de TiO_2 sensibilisée avec un complexe de ruthénium (N3)^[17].

Ces cellules sont basées sur la photo-excitation des molécules de colorants adsorbées sur des nanoparticules d'oxyde de titane (TiO_2 , type n, $E_g = 3,2$ eV - Figure I.8.a). Dans la Figure I.8.b le transport des charges dans les cellules à colorant est schématisé. Le colorant C, après avoir absorbé un photon, se retrouve dans un état excité (C^*) (réaction A). Dans cet état, il peut transférer les électrons vers la bande de conduction du TiO_2 puis par diffusion, les électrons sont transférés à l'électrode de TCO pour passer dans le circuit externe. Les charges positives (C^+) résultantes de la réaction B sont réduites par les ions I^- de l'électrolyte (réaction C), tandis que les ions I_3^- générés diffusent vers l'électrode de Pt pour être réduits en I^- (réaction D).

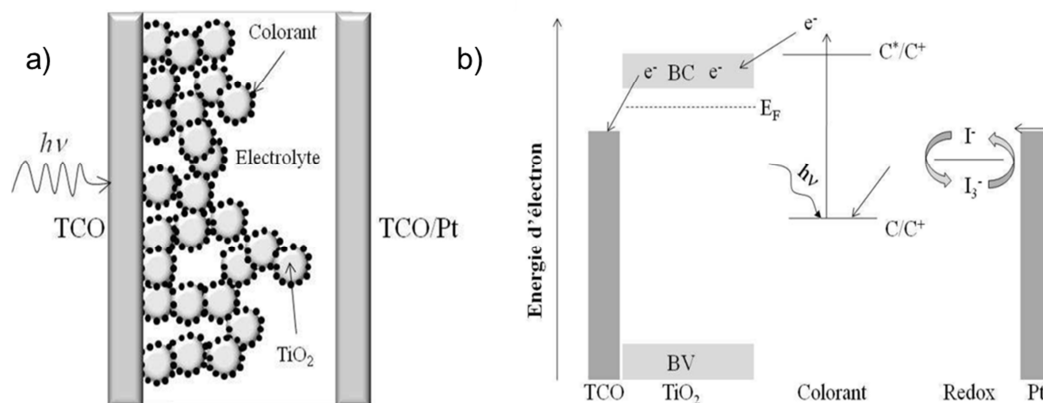
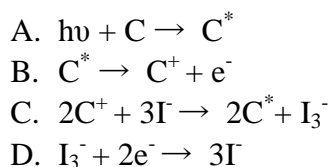


Figure I.8 Schéma de la cellule solaire à colorant basée sur les nanoparticules de TiO₂ (a) ; schéma énergétique de la cellule solaire à colorant (b).

Cependant pour une application commerciale, des problèmes liés à la fiabilité, au manque de stabilité à long terme et à l'intégration du composant doivent être résolus.

Afin d'éviter ces problèmes, il existe une variante de la cellule Grätzel, dans laquelle le colorant est remplacé par un semi-conducteur inorganique. Dans cette version, l'électrolyte est également remplacé par un accepteur de trous à l'état solide tel qu'un semi-conducteur de type p avec une large bande interdite ^[18]. Le concept de la cellule « eta » (ExtremelyThin Absorber Solar Cell) a été créé par Könenkamp et al. en 1996 ^[19]. La cellule « eta » consiste en une couche nanostructurée de type n et transparente ($E_g > 3$ eV) déposée sur un substrat de verre conducteur, d'un absorbeur ($1,1 < E_g < 1,8$ eV) ultra mince déposé uniformément sur la couche nanostructurée, d'un matériau de type p transparent et d'un contact face arrière métallique (Figure I.9.a). En 1998, Tennakone et al. ^[20] ont proposé une autre configuration TiO₂/Se/CuSCN. Ce dernier dispositif, basé sur les nanoparticules de TiO₂, a donné un rendement de conversion photovoltaïque de ~ 0,13%. Depuis des rendements de l'ordre de 2 à 5% ont été obtenus démontrant la validité du concept de la cellule « eta » ^[21, 22].

Le principe de la cellule « eta » repose sur l'absorption des photons et la création de paires électron/trou dans l'absorbeur et la séparation des charges se fait grâce à la jonction p-n.

Cette structure permet de réduire les recombinaisons dans l'absorbeur. En effet, les porteurs négatifs et positifs étant produits à proximité de la couche n et p, respectivement, sont donc injectés instantanément après la photogénération. Les études théoriques de Taretto et Rau ^[16]

ont montré que lorsque l'épaisseur de l'absorbeur atteint 15 à 20 nm les recombinaisons diminuent et le rendement de conversion d'énergie augmente. De plus, la nanostructuration permet d'augmenter le chemin optique dû à des effets de diffusion sur les surfaces internes et d'augmenter ainsi l'absorption des photons.

D'autre part, le choix des semi-conducteurs est important pour permettre une bonne séparation des charges. Comme il est indiqué sur le diagramme de bandes (Figure I.9.b), à l'interface semi-conducteur de type n/absorbeur, il faut que le champ généré par la jonction et l'alignement des bandes soit tel que : a) le transfert d'électrons ne puisse se faire que de la bande de conduction (BC) de l'absorbeur à celle du semi-conducteur n ; b) le transfert des trous soit bloqué dû à la grande différence entre les bandes de valences (BV). La BC du semi-conducteur de type p devra être à un niveau énergétique plus élevé que celui du semi-conducteur de type n. Donc le transport des trous sera seulement de la bande de valence (BV) de l'absorbeur vers celle du semi-conducteur de type p. Ainsi, l'alignement de bande d'un tel dispositif favorise la séparation des charges conduite par le champ électrique interne.

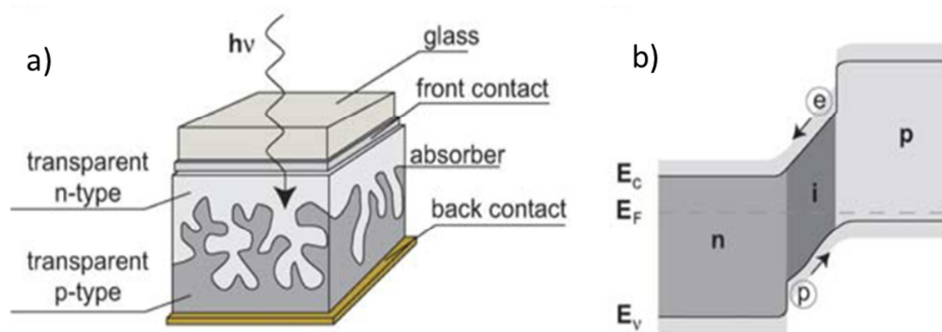


Figure I.9 Schéma de la cellule solaire « eta » (a) ; diagramme de bandes d'une cellule « eta » avec un absorbeur idéal (b).

Jusqu'à présent deux semi-conducteurs de type n sont utilisés ^[18] et dans le Tableau I.1 on compare les propriétés du ZnO à celles du TiO₂. Ces semi-conducteurs sont choisis par leur bande interdite similaire et par la possibilité de les préparer en nanostructures (ZnO en nanofils et TiO₂ en nanoparticules). Les réseaux de nanofils de ZnO ont un facteur de rugosité (F_R) inférieur à celui des couches de nanoparticules de TiO₂. Cependant, la géométrie ouverte des nanofils de ZnO est plus avantageuse que celle des nanoparticules de TiO₂ car elle permet d'obtenir un bon recouvrement de l'absorbeur et une facilité de l'imprégnation du semi-conducteur de type p. De plus, la mobilité des électrons est nettement supérieure dans le ZnO par rapport au TiO₂. Et cela est d'autant plus important dans le cas des nanofils de ZnO qui sont monocristallins. En effet, ils représentent un chemin direct pour la conduction des

électrons rendant leur transport plus facile et minimisant les éventuelles recombinaisons rencontrées dans les couches de nanoparticules de TiO_2 [23].

Matériau	ZnO	TiO_2
Bande interdite E_g	3,35 eV	3,23 eV
Facteur de rugosité F_r	10	100-1000
Mobilité des électrons μ_e	$200 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [24]	$10 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
Géométrie/structure	Nanofils Moins de joints de grains donc meilleur transport Structure ouverte plus facile à remplir	Poreux Plus de joints de grains

Tableau I.1 Comparaison des propriétés des semi-conducteurs de type n TiO_2 et ZnO.

Grâce à ses propriétés, récemment, les nanofils de ZnO ont été intégrés dans les cellules à colorant [25] ainsi que dans les cellules organiques [26]. Dans la partie 2 de ce chapitre, un plus grand nombre de détails seront donnés sur l'intégration des nanofils de ZnO dans les cellules nanostructurées.

2. Le ZnO

2.1. Propriétés physiques

Les premiers travaux sur ZnO sont apparus en 1930 [27]. Les difficultés aussi bien pour l'obtention de cristaux massifs que pour son dopage en type p ont ralenti son développement durant plusieurs années. La renaissance du ZnO a eu lieu à partir de 1995 lors de l'obtention des émissions laser UV dans des couches minces de ZnO à température ambiante [28] et elle a également été poussée par l'intérêt technologique pour ses couches minces et ses nanostructures. Le ZnO présente une large énergie de liaison excitonique (60 meV), une bonne conduction électronique, des effets piézoélectriques et il est biocompatible. Il se caractérise par une transmission optique d'environ 90 % dans le spectre visible. Sa masse volumique est de $5,675 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ et son point de fusion est à $1975 \text{ }^\circ\text{C}$. Le Tableau I.2 rassemble les propriétés physico-chimiques du ZnO. Le ZnO comporte d'autres avantages : l'absence de toxicité de ses composants et son abondance sur Terre. Ce dernier point représente un atout indéniable pour permettre de réduire les coûts de production des cellules solaires.

Propriétés	Valeurs
Structure cristalline	Wurtzite
Groupe d'espace	P6 ₃ mc
Paramètres de maille à 300 K	a = 0,32495 nm c = 0,52069 nm
Densité volumique à 300 K	5,675 g.cm ⁻³
Valeur de bande interdite	3,35 eV
Energie de liaison d'exciton	60 meV
Enthalpie de formation	6,5 10 ⁵ J.mol ⁻¹
Mobilité des électrons à 300 K	205 cm ² .V ⁻¹ .s ⁻¹ [29]
Module de cisaillement	44 GPa
Constante diélectrique	8,47 [30]
Indice de réfraction	2,008 [31]

Tableau I.2 Les différentes propriétés du ZnO.

Le ZnO cristallise dans une structure hexagonale de type Wurtzite appartenant au groupe spatial P6₃mc et possédant des paramètres de maille a = 0,32495 nm et c = 0,52069 nm. Les anions d'oxygène avec les cations de zinc forment une unité tétraédrique. La structure du ZnO peut être décrite comme une alternance des plans composés des tétraèdres coordonnés par les ions O²⁻ et Zn²⁺, empilés alternativement selon l'axe c (Figure I.10). Les plans (0001) sont formés avec des terminaisons Zn et les plans (000 $\bar{1}$) sont formés d'atomes d'O. Cette structure ne possédant pas de centre de symétrie elle conduit à l'existence d'un moment dipolaire entre ces deux plans. Dans la mesure où l'énergie de surface de ces plans {0001} est plus élevée que celles des plans {10 $\bar{1}$ 0} et {11 $\bar{2}$ 0} la vitesse de croissance selon l'axe c est plus élevée. En conséquence la structure de ZnO favorise une croissance anisotropique selon l'axe c. Ceci constitue un avantage pour l'obtention de nanostructures unidimensionnelles de ZnO [32].

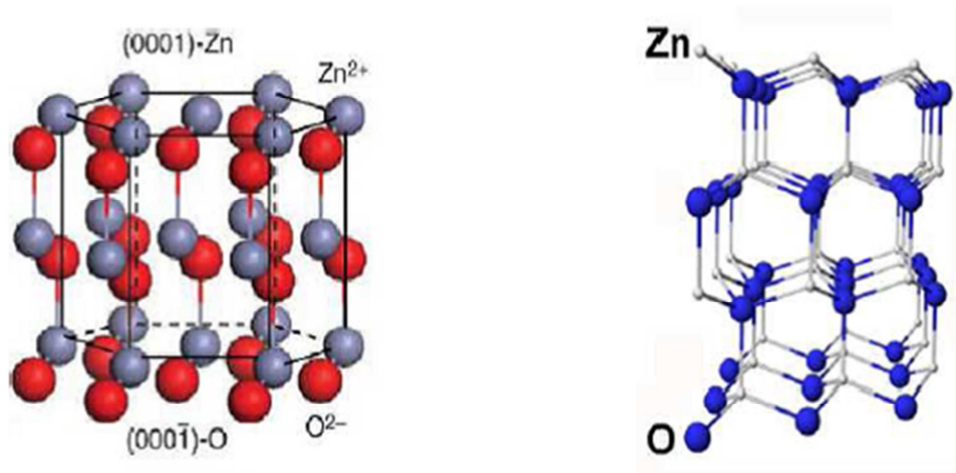


Figure I.10 Structure cristalline du ZnO (wurtzite) [33].

2.2. Nanostructures de ZnO

Depuis quelques années, les nanostructures 1D attirent beaucoup l'attention à cause de leurs propriétés physiques, optiques et électriques uniques résultant de leurs dimensions nanométriques. Par comparaison aux couches compactes, une caractéristique spécifique des nanostructures 1D est le fait que leur rapport surface-sur-volume est relativement élevé.

Même si à l'état massif, le ZnO peut déjà être considéré comme un matériau multifonctionnel [34], la morphologie particulière des réseaux de nanofils peut aider à exalter certaines de ses propriétés. En conséquence, les réseaux de nanofils de ZnO ont été utilisés dans de nombreuses applications tels que les transducteurs piézoélectriques [35-37], les transistors à effet de champ [35, 36, 38], les capteurs de gaz [39], les diodes électroluminescentes [40], les guides d'ondes optiques [41], les mémoires résistives [42], les nanogénérateurs [43], les cellules solaires [25, 44-50] etc. Le contrôle des dimensions des nanofils est un point majeur pour améliorer la performance des dispositifs.

Certains groupes ont également préparé le ZnO sous forme de nanotubes [32, 51-54]. Deux méthodes sont employées : la croissance directe de nanotubes [53, 54], ou la gravure sélective du cœur des nanofils [32, 51, 52]. La première méthode donne lieu à des dépôts de nanotubes de ZnO avec des dimensions et une homogénéité peu contrôlables, dues à l'influence des conditions locales telles que l'état de surface, les concentrations... [53]. La deuxième méthode semble plus prometteuse car dans ce cas-là, une attaque chimique localisée sur le cœur du nanofil est réalisée grâce aux différentes réactivités chimiques de son cœur et de ses parois. Cependant cette méthode est longue pour une éventuelle industrialisation car après la

croissance des nanofils, il faut environ 3h pour dissoudre leur cœur et former les nanotubes [32, 52].

L'avantage des nanotubes est l'augmentation du rapport surface sur volume par rapport aux nanofils pour des propriétés optoélectroniques identiques. Ce qui permet par exemple pour les cellules solaires « eta » de diminuer l'épaisseur de l'absorbeur en ayant les mêmes propriétés optiques (absorption des photons) et le même rendement photovoltaïque [32].

Des structures encore plus originales ont été réalisées dans le but d'augmenter le rapport surface/volume comme des forêts (arbres) de ZnO [55, 56], des oursins [51, 57]....

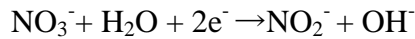
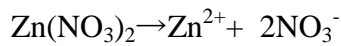
2.3. L'électrodépôt de ZnO

Différentes méthodes physiques pour la préparation du ZnO ont été explorées telles que : Vapeur Liquide Solide [58], évaporation thermique [59], dépôt chimique en phase vapeur (CVD) [60], épitaxie à jet moléculaire [61], Métal-Organique CVD [62] et pulvérisation [23]. Normalement, ces méthodes sont effectuées à des températures élevées comprises entre 400 et 1000°C et cela conduit à des coûts de production élevés. Ainsi la réalisation de ZnO sous forme de nanofils est onéreuse. D'autre part, des méthodes de préparation par voies humides sont également utilisées, telles que : réalisation par un bain chimique (CBD) [44, 63, 64], procédé hydrothermique [50], pyrolyse d'aérosol liquide [45, 49, 65] et électrodépôt [46, 66-77].

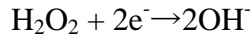
Ces techniques sont à bas coûts et facilement adaptables pour une application à grande échelle. Ainsi, la préparation du ZnO par voie humide paraît plus attractive et cela correspond à la demande de réduction des coûts dans l'industrie photovoltaïque.

Parmi ces méthodes, nous avons choisi de réaliser le ZnO par voie électrochimique car cette technique permet un meilleur contrôle des propriétés et de la morphologie du ZnO [78, 79]. En effet, grâce à cette méthode, il est possible de jouer sur différents paramètres de dépôt tels que la concentration des précurseurs, la température du bain, la densité du courant, le potentiel appliqué, la charge passée durant le dépôt... Typiquement, le ZnO est déposé de façon galvanostatique ou potentiostatique à des températures inférieures à 100°C à partir de solutions aqueuses de sels de Zn et en présence d'anions OH⁻. Ces anions proviennent d'une source d'oxygène qui peut être un peroxyde d'hydrogène [71], un nitrate de zinc [77] ou de l'oxygène moléculaire [66, 67, 69, 70, 74, 75, 80-82]. Les réactions de réduction de l'oxygène, provenant des précurseurs cités précédemment, passent par la formation des ions hydroxyde (OH⁻) sur la surface de l'électrode de travail. Pour les trois cas, ces réactions sont les suivantes :

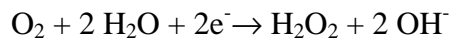
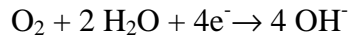
- Source de nitrate de zinc :



- Source de peroxyde d'hydrogène :



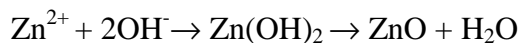
- Source d'oxygène moléculaire :



Comme précurseurs de cations Zn^{2+} de nombreux sels sont utilisés : ZnCl_2 , $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ (précurseurs de zinc et d'oxygène), ZnSO_4 , $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ et $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$.

Dans les solutions pour l'électrodépôt, dans le but d'augmenter la conductivité, différents sels neutres dits électrolytes support sont rajoutés. Ils peuvent être choisis parmi : KCl , NaCl , LiCl , K_2SO_4 , Na_2SO_4 , KCH_3COO , NaCH_3COO , LiClO_4 , NaClO_4 , KClO_4 [32, 75, 83].

Lorsqu'un potentiel ou un courant est appliqué à l'électrode de travail, les ions OH^- sont formés par les réactions de réduction décrites ci-dessus. Une fois produits, ces anions s'accumulent à la surface de l'électrode ce qui provoque une augmentation du pH local. Ensuite, les ions Zn^{2+} présents dans la solution réagissent avec les ions OH^- sur la cathode pour précipiter sous forme d'hydroxyde de zinc ($\text{Zn}(\text{OH})_2$). Ce composé est instable et se déshydrate rapidement pour former de l'oxyde de zinc (ZnO) dû à la supersaturation et la précipitation chimique sur l'électrode de travail, comme le décrit la réaction ci-dessous [67] :



Dans notre étude, nous avons choisi la méthode basée sur la réduction de l'oxygène moléculaire. Celle-ci a été proposée pour la première fois en 1996, en France, par Peulon et Lincot [66, 67]. Le principe est schématisé en Figure I.11 [32]. Dans cette méthode, il est important de saturer l'électrolyte avec de l'oxygène moléculaire (provenant d'une bouteille d'oxygène). Les molécules d' O_2 migrent par diffusion vers la cathode. Elles peuvent s'adsorber sur la surface de l'électrode sur un ou deux sites. Puis, la réduction de l'oxygène moléculaire génère, par une réaction à deux ou quatre électrons, des ions hydroxyde (OH^-), qui formeront par la suite le ZnO , comme il a été décrit juste ci-dessus.

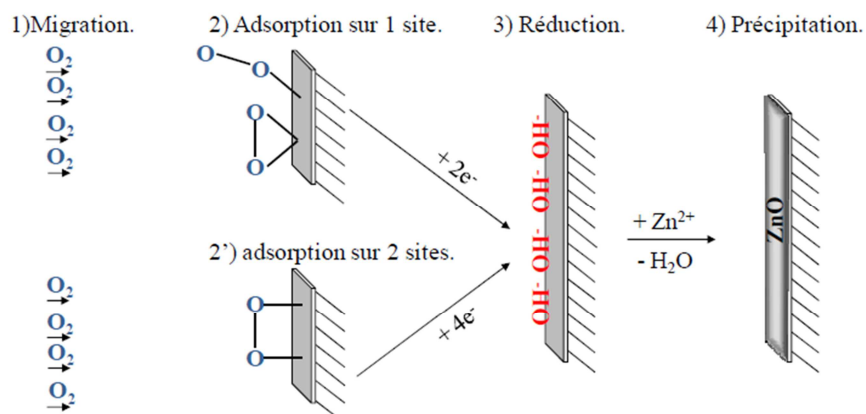


Figure I.11 Schéma des différentes étapes de croissance du ZnO à partir de la réduction de l'oxygène moléculaire ^[84].

2.4. Intégration de couches 2D et de nanofils de ZnO dans deux types de cellules solaires nanostructurées

Les propriétés physico-chimiques de ZnO et la possibilité de le réaliser sous différentes formes ouvrent les portes de son intégration dans le domaine des cellules solaires nanostructurées. Ainsi, des cellules solaires « eta » à absorbeurs ultra-minces à base de nanofils de ZnO ont été proposées ^[21]. De plus, des nanofils de ZnO ont été intégrés dans d'autres types de cellules solaires nanostructurées telles que les cellules à polymères ^[26] et les cellules Grätzel (Dye Sensitized Solar Cells) ^[25]. Durant la thèse, deux cellules solaires sont étudiées : la cellule « eta » et la cellule hybride à polymère.

2.4.1. Les cellules solaires ETA (Extremely Thin Absorber)

Dans notre laboratoire, ce sujet de recherche était nouveau et un développement de tous les matériaux était nécessaire. Ainsi, la plus grande partie du travail a été consacrée à la réalisation des différents matériaux constituant la cellule « eta ».

Un procédé de réalisation par voie électrochimique de couches 2D de ZnO a été développé. Ces couches ont été utilisées comme couches électroniques bloquantes dites couches tampons dans les cellules « eta ». Sur cette couche, des nanofils de ZnO ont été électrodéposés. Ces nanofils ont été photo-sensibilisés avec des absorbeurs qui seront présentés dans la partie 3 de ce chapitre. Les cellules ont été complétées par du CuSCN (semi-conducteur de type p), qui est décrit dans le chapitre V.

Le principe de fonctionnement de la cellule solaire « eta » a été discuté dans la première partie de ce chapitre. Ici, nous allons présenter la cellule à polymère.

2.4.2. Les cellules solaires à polymères

Malgré les récents progrès des technologies du photovoltaïque organique (OPV), les cellules solaires basées sur ces technologies contribuent peu à la production d'énergie du fait de leur faible rendement de conversion énergétique et de leur manque de stabilité dans le temps. Préparées à partir de semi-conducteurs organiques tels que des films polymères ou moléculaires, elles offrent l'avantage prometteur de réaliser des cellules solaires à bas coûts, flexibles et légères [85, 86]. Les recherches intensives de ces dernières années sur les cellules solaires à hétérojunctions de volume (BHJ : BulkHeteroJunction) à base de polymère-fullerène permettent la réalisation de composants avec un rendement de conversion énergétique (PCE : power conversion efficiency) compris entre 4 et 5 % pour le poly(3-hexylthiophene) et phényle C61 butyrique acideméthyle ester (P3HT: PCBM) [87, 88] et de plus de 8% pour les nouvelles générations de polymères à petite valeur de bande interdite [89]. Ces composants photovoltaïques sont sur le marché depuis les années 2000 et leur importance croît progressivement (Figure I.5). Ceci est dû à la possibilité de les préparer par des procédés par voie humide sur des substrats flexibles et légers, ainsi ils présentent un réel intérêt pour la fabrication à grande échelle et bas coûts [90, 91]. Différentes voies d'amélioration des performances de ces cellules (rendement et stabilité) ont été explorées : i) changer le système donneur-accepteur photo-actif [92] ou ii) proposer de nouvelles architectures. La configuration la plus étudiée est la cellule solaire BHJ à polymère, avec une couche active comprise entre une cathode d'aluminium à basse fonction de travail et une couche conductrice de trous de poly(3,4-éthylendioxylenethiophene) : poly(styrenesulfonicacid) (PEDOT: PSS), déposée sur un substrat d'ITO. Cette cellule soumise à une exposition prolongée à la lumière souffre néanmoins d'une rapide réduction de ces performances. Une méthode très efficace a été proposée pour dépasser ce problème il s'agit de l'architecture inverse [91, 93, 94]. En prenant l'avantage de pouvoir inverser la polarité de la collection des charges (dans la configuration inverse), un métal stable à l'air et à haute fonction de travail tel que l'argent remplace l'aluminium, pendant que des oxydes métalliques tels que TiO_x et ZnO agissent comme une interface électro-active à l'interface avec l'ITO. Ainsi, pour obtenir des bonnes performances de ces cellules à polymères, un paramètre clé important est la sélection appropriée de la couche transportant les électrons (ETL : Electron Transporting Layer). Le rôle de cette couche est d'être capable de bloquer les trous et d'être un chemin peu résistif pour une efficace extraction des électrons. Une exploration de la littérature montre que l'intégration d'une couche de ZnO comme couche conductrice d'électron permet d'augmenter la stabilité des

cellules solaires à polymères inverses ^[95]. Des études sur la nanostructuration de cette ETL (avec des nanofils de ZnO ^[26, 96-98]) afin d'améliorer le transport des électrons dans les cellules solaires BHJ ont été effectuées (Figure I.12). Inspiré par ces premiers travaux, des rendements de plus de 4% ont été rapportés récemment (mais sur des surfaces actives de 0,06 cm²) sur des substrats de verre/ITO avec une couche interfaciale de ZnO électrodepositée et une couche active de P3HT : PCBM ^[99, 100]. Cependant, même avec des rendements aussi impressionnants, il y a toujours le challenge qui consiste à développer des cellules solaires à polymères sur des substrats flexibles avec de bonnes performances et une longue stabilité sur des surfaces plus importantes.

Nous avons intégré les couches 2D et nanofils électrodeposités dans les cellules à polymères. Nos résultats montrent que ces couches permettent d'améliorer significativement la stabilité de ces cellules réalisées sur verre et plastique.

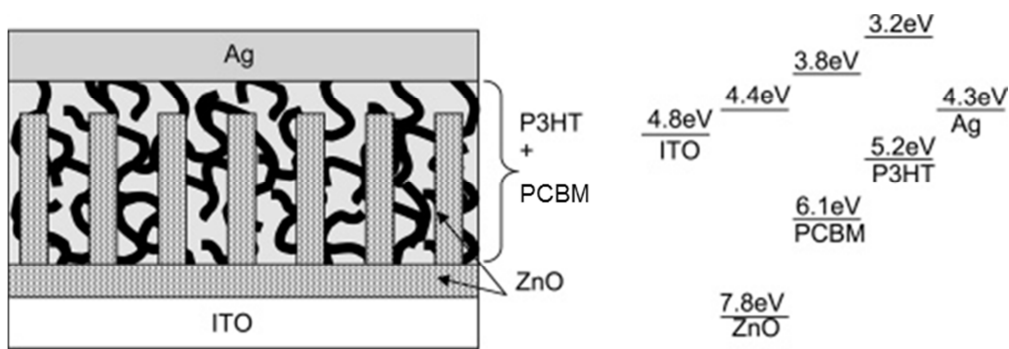


Figure I.12 Structure d'une cellule solaire à polymères à base de nanofils de ZnO ^[96].

3. Les absorbeurs dans les cellules solaires ETA

Un matériau qui absorbe les photons de la partie visible du spectre solaire est appelé un absorbeur. Pour la réalisation de cellules solaires, les absorbeurs les plus utilisés ont une bande interdite comprise entre 1,1 et 1,8 eV avec un optimum à 1,5 eV. Dans les technologies à couche mince, l'absorbeur a une épaisseur de quelques μm tandis que dans les cellules « eta » il a une épaisseur de quelques dizaines de nm.

3.1. Les différents absorbeurs utilisés dans les cellules « eta »

Plusieurs familles de matériaux absorbeurs ont été étudiées :

- Le groupe II-VI : CdSe [21, 48, 101, 102], CdTe [46, 64, 103-107], CdHgTe [106], CdS ($E_g > 2$ eV) [104, 108]
- Le groupe IV-VI : PbS (E_g entre 0,42 et 1,63 eV) [109, 110], PbSe
- Le groupe IV : silicium amorphe a-Si:H [79]
- Divers : CuInS₂ [22, 23, 111-115], CuInSe₂, Cu_xS (E_g entre 1,2 et 2,35 eV) [116, 117], In₂S₃ ($E_g > 2$ eV) [63, 118-121], CIGSS [122, 123], Sb₂S₃ [124], Se [20]

Le Tableau I.3 résume les résultats obtenus pour les cellules “eta” réalisées avec différents absorbeurs sur ZnO et TiO₂ nanostructurées. Un rendement maximum de 4,17% a été atteint avec un absorbeur de CuInS₂ sur ZnO et un rendement de 5% avec le même absorbeur sur TiO₂. Quelques groupes utilisent un matériau intermédiaire entre le semi-conducteur de type n et l’absorbeur. Ce matériau peut par exemple permettre d’améliorer l’alignement des bandes, réduire les recombinaisons d’interface ou protéger le ZnO d’une attaque acide lors du dépôt de l’absorbeur.

Empilement	J _{sc} (mA.cm ⁻²)	Voc (V)	FF (%)	PCE (%)
Verre/SnO ₂ :F/ZnO _{2D} /ZnO _{nanofils} /CdSe/CuSCN/Au [48]	3,9	0,49	42	2,3
Verre/SnO ₂ :F/ZnO _{2D} /ZnO _{nanofils} /CdTe/CuSCN/Au [103]	0,03	0,2	28	
Verre/SnO ₂ :F/ZnO _{2D} /ZnO _{nanofils} /In ₂ S ₃ /CuSCN/Au [119]	11	0,58		3,2
Verre/TCO/ZnO _{nanofils} /In ₂ S ₃ /CuInS ₂ [112]	15,7	0,44	60,4	4,17
Verre/FTO/TiO ₂ /In(OH) _x S _y /PbS/PEDOT:PSS/Au [110]	7,4	0,28	0,4	0,83
Verre/FTO/TiO _{2dense} /TiO _{2poreux} /In _x (OH) _y S ₂ /Sb ₂ S ₃ /CuSCN/Au [124]	14,1	0,49	0,49	3,37
Verre/FTO/TiO _{2dense} /TiO _{2porous} /In _x (OH) _y S ₂ /CuInS ₂ /graphite [22]	17	0,53	0,55	5
Verre/SnO ₂ :F/TiO _{2dense} /TiO _{2porous} /In ₂ S ₃ /CuInS ₂ /Au [115]	18	0,49	0,44	4

Tableau I.3 Caractéristique électrique, sous 100 mW/cm² AM1,5, de cellules solaires “eta” avec différents absorbeurs.

Parmi les matériaux présentés ci-dessus, le silicium amorphe est le moins intéressant du fait de sa bande interdite indirecte tandis que les absorbeurs à base de Pb et Cd posent le problème de la toxicité.

3.2. Le choix du CuInS_2

Aujourd'hui, les cellules à films minces à base d'absorbeurs de CdTe , CuInSe_2 , Cu(In,Ga)Se_2 (CIGS) ^[125, 126] ont atteint des rendements de conversion énergétique supérieurs à 17% sous illumination à AM 1,5 et sont développés industriellement. Pour les cellules solaires à films minces à base de CuInS_2 des rendements moins importants (de l'ordre de 11%) ont été mesurés ^[127, 128], alors que le rendement de conversion théorique est compris entre 27 et 32% selon l'épaisseur du film de CIS et de sa qualité ^[129-131]. Malgré des rendements moins élevés, le semi-conducteur CuInS_2 est moins cher que les matériaux ci-dessus et présente des propriétés physiques similaires. De plus, d'après des études théoriques menées par le groupe de Taretto, le coefficient d'absorption du CuInS_2 est sept fois supérieur à celui du CdTe . Ainsi, pour obtenir un rendement de 15% dans une cellule « eta », une plus petite quantité de CIS sera nécessaire par rapport à une cellule à base de CdTe ^[16].

Il nous a donc semblé intéressant d'étudier la photosensibilisation des nanofils de ZnO avec cet absorbeur.

3.2.1. Propriétés physiques

Le CuInS_2 est un matériau ternaire avec une structure chalcopyrite (Figure I.13) et une bande interdite directe autour de 1,55 eV. Des variations dans la bande interdite entre 1,3 et 1,6 eV sont mesurées pour le CIS polycristallin. Ce matériau présente également une bonne stabilité aux radiations, il est compatible avec l'environnement et a un coefficient d'absorption de 10^5 cm^{-1} , ce qui devrait permettre aux composants à base de CuInS_2 de bien fonctionner dans différentes conditions ^[132].

Le semi-conducteur CIS peut être déposé de type n ou p suivant la composition du film. Il sera de type n s'il est riche en cuivre ou en soufre et de type p s'il est riche en indium ^[133].

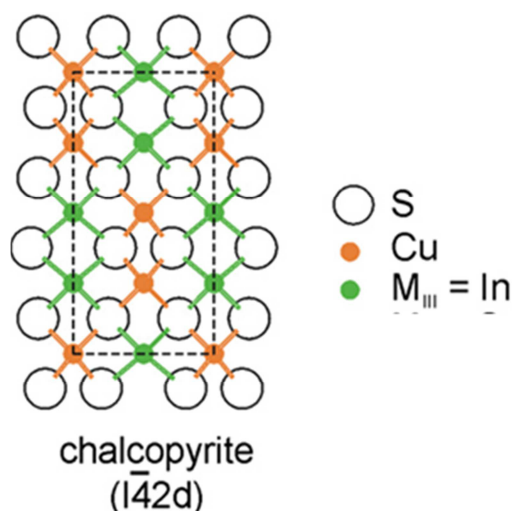


Figure I.13 Structure cristallographique d'un matériau chalcopyrite tel que le $CuInS_2$ [134].

3.2.2. Les méthodes de dépôt

Les films de $CuInS_2$ peuvent être préparés par des techniques sous vide telles que l'évaporation d'une seule source [135], la co-évaporation [136], la pulvérisation [137] ou par des voies humides : le spin-coating [138-141], le bain chimique [142, 143], la pyrolyse d'aérosol liquide [112, 113, 144-147], l'électrodéposition [132, 148-153], le SILAR (Successive Ion Layer Adsorption and Reaction) [154, 155] et le dépôt de nanoparticules [156-158].

Les méthodes sous-vide sont onéreuses et requièrent la plupart du temps une étape de sulfuration. Ces techniques ne sont pas compatibles avec l'objectif de réaliser des cellules solaires bas coûts et par elles, il est difficile de former une couche uniforme autour des nanostructures.

Dans le tableau ci-dessous sont récapitulées les différentes méthodes en solution utilisées pour préparer des films de CIS. Dans le cadre de la thèse, nous avons choisi de photosensibiliser les nanofils de ZnO avec une couche mince de $CuInS_2$ préparée par trois méthodes : dépôt de nanoparticules, SILAR et électrodépôt.

La première méthode a été effectuée en collaboration avec le laboratoire LEMOH du CEA/INAC. Elle est basée sur la synthèse et le dépôt de nanoparticules de CIS.

La seconde méthode (SILAR) a été choisie car elle est très simple de mise en œuvre et permet de déposer des films minces et très uniformes autour des nanofils de ZnO.

La dernière méthode explorée est l'électrodéposition, technique très intéressante. Comme discuté précédemment, le contrôle des propriétés des films est effectué grâce à la possibilité de varier différents paramètres de dépôt. Cependant le dépôt de CIS par cette technique,

s'effectue en milieu acide et le ZnO est instable dans ce milieu. Pour préparer le CIS par cette méthode, il sera donc nécessaire de protéger les nanofils de ZnO. Cela peut s'effectuer par l'introduction d'une sous-couche : d'oxyde (TiO_2 , Al_2O_3 , $\text{In}(\text{OH})_x\text{S}_y$), ou d'un autre semi-conducteur (In_2S_3 , InS) [111, 112, 159] ou aussi de polymère de type polyméthacrylate de méthyle (PMMA) [160].

Dépôt de CuInS_2	substrat	Précurseurs	pH	Recuit	Référence
électrodépôt	Plaque d'acier ou verre/ITO	Solution tampon dans de l'eau DI pour maintenir pH, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ et LiCl , bain chauffé à 30°C	3,2	250, 300, 350 et 400°C , 1h sous N_2	[149]
	Verre/FTO	Solution aqueuse de CuSO_4 , $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$, Na_2SO_3 , pH ajusté avec H_2SO_4 , température ambiante	1,3	200°C , 30 min sous N_2	[151]
spray	Verre/TCO	InCl_3 , CuCl_2 , $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ Substrat chauffé à $300\text{-}360^\circ\text{C}$	3	500°C , 20 min sous vide	[145]
bain chimique	Verre/ITO	CuSO_4 , InCl_3 , $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$, solution d'ammoniaque, acide citrique et TMAOH, bain chauffé à 40°C	11	150°C , 30 min à l'air	[142]
	Verre/ITO	Solution aqueuse de CuSO_4 , InCl_3 , $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, pH ajusté avec HCl et thioacétamide, bain chauffé à 45°C	4	450°C , 2h dans un mélange d'Ar et S (sulfuration)	[143]
SILAR	Verre/ITO	(CuSO_4 , $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$, H-H, TEA) / Na_2S	10, 12	200°C , 2h à l'air	[154]
	Verre/TCO	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, pH ajusté avec HCl / Na_2S	2, 12	500°C , sous Ar	[155]

Tableau I.4 Description des différentes techniques en solution utilisées pour déposer le CuInS_2 .

3.3. Vers un nouveau matériau composé d'éléments abondants et non toxiques : le $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$

Les cellules solaires à films minces à bases de CdTe, CIS, CIGS sont déjà commercialisées, cependant des restrictions sur les métaux lourds comme le Cd et les limitations dans les ressources de Te et In soulèvent des questions sur la capacité de production de ces dispositifs photovoltaïques. Pour résoudre ce problème, il est nécessaire de développer des absorbeurs alternatifs qui sont non toxiques et composés d'éléments facilement accessibles. Dans ce contexte, ces dernières années, les sociétés technologiques et scientifiques ont orienté leur recherche vers un nouveau semi-conducteur quaternaire le $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS). Tous les éléments constituant le CZTS ne sont pas dangereux pour l'environnement et sont disponibles dans la nature. La Figure I.14 illustre la quantité et le prix au niveau mondial de chaque élément constituant les absorbeurs CdTe, CIS et CZTS (une échelle logarithmique est utilisée pour la clarté). Il est évident que l'abondance du Zn et de Sn sur Terre est 1500 et 45 fois supérieure à la quantité d'In, respectivement. Le prix de l'In est d'environ deux ordres de grandeur supérieur à celui du Zn et de Sn ^[161]. En 1988, pour la première fois, Ito et Nakazawa ont montré que CZTS a des propriétés photovoltaïques en l'intégrant dans une hétéro-diode ^[162]. Depuis, de nombreux groupes ont étudié CZTS comme couche absorbante. En 1996, Katagiri et al. ont préparé une cellule solaire avec un rendement de conversion énergétique de 0,66 %. Dans ce cas, le CZTS a été préparé par sulfuration des couches de Cu, Zn, Sn évaporées précédemment ^[163, 164]. Récemment, à IBM ^[165], un rendement de plus de 9,6% a été atteint avec une cellule à base de $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Se}, \text{S})_4$ préparé par voie chimique. Ce résultat a conduit à intensifier la recherche sur ce matériau. Ainsi, nous avons décidé de mettre en œuvre nos compétences acquises sur la technique SILAR et l'électrodépôt pour réaliser le CZTS.

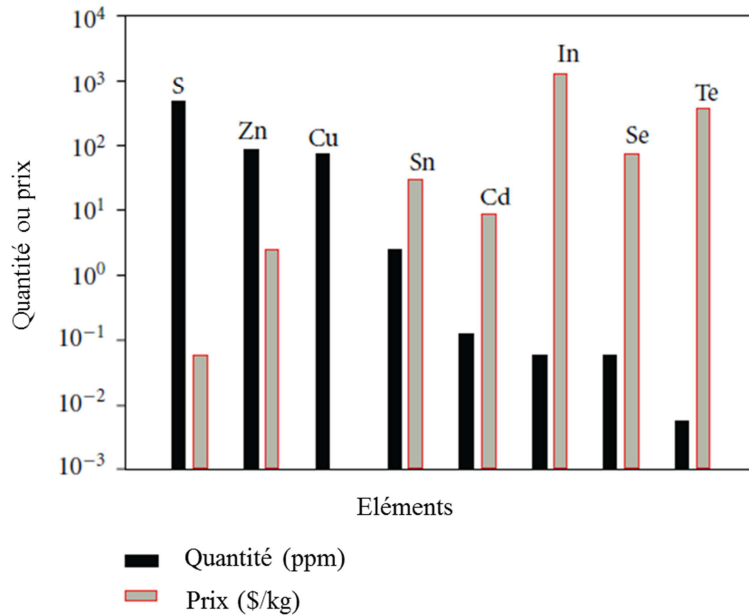


Figure I.14 Quantité et prix au niveau mondial des éléments utilisés dans les absorbeurs : CdTe, CuInSe₂, Cu₂ZnSnS₄...^[161].

3.3.1. Propriétés physiques

Le Cu₂ZnSnS₄ est un semi-conducteur de type p avec une bande interdite à transition directe autour de 1,5 eV et un coefficient d'absorption supérieur à 10⁴ cm⁻¹, ce qui le rend très attractif pour les applications optoélectroniques^[165, 166]. Il fait partie de la famille des composés chalcogénures avec une stœchiométrie de type Cu₂(M_{II})(M_{IV})(S, Se)₄ (avec M_{II}=Zn; M_{IV}=Sn). De plus, il existe dans la nature sous forme de minéral^[167]. Pour comprendre cette structure complexe, nous pouvons partir de la structure chalcopyrite ternaire de type CuM_{III}(S, Se)₂ (avec M_{III} = In). Le CZTS présente une structure cristalline similaire à celle du CuInS₂, avec l'indium (In) remplacé à moitié par le zinc (Zn) et l'autre moitié par l'étain (Sn). La Figure I.15 présente la structure chalcopyrite ternaire et sa transformation en deux formes cristallographiques possibles du quaternaire. Ces deux formes sont la structure kesterite et stannite. La structure kesterite correspond à une alternance des atomes Cu et M_{IV} aux plans z = 0 et 1/2 (z = coordonnée fractionné dans l'axe c) et une alternance des atomes Cu et M_{II} aux plans z = 1/4 et 3/4. Tandis que la structure stannite correspond à une alternance des atomes M_{II} et M_{IV} aux plans z = 0 et 1/2 et les atomes Cu restent aux plans z = 1/4 et 3/4. Alors que la structure kesterite a la même organisation Cu/S que la structure chalcopyrite, la structure stannite demande une réorganisation du sous-réseau du Cu^[134]. Le CZTS cristallise plus souvent dans sa phase kesterite parce que celle-ci est plus stable thermodynamiquement que la phase stannite^[168].

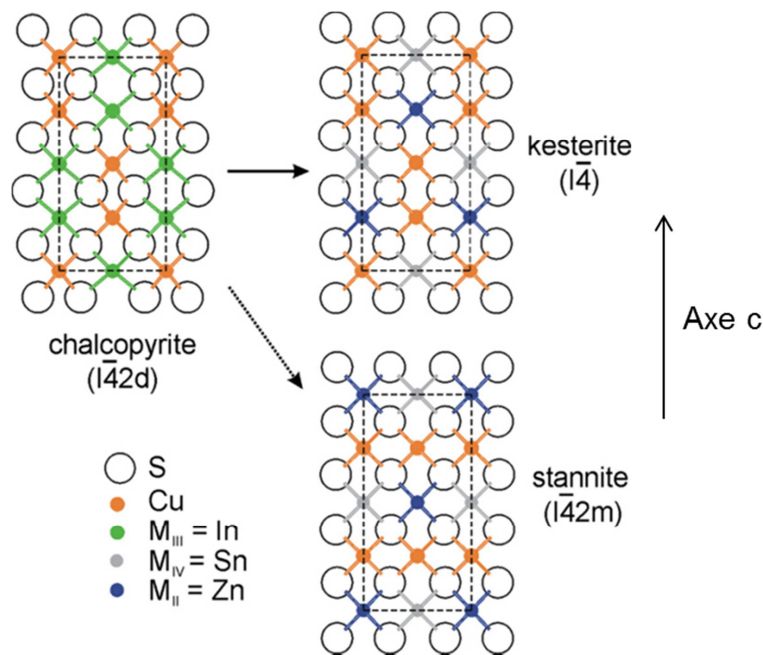


Figure I.15 Schéma de la structure chalcopyrite (dessinée avec $M_{III} = In$), et sa transformation en phase kesterite ou stannite (avec $M_{II} = Zn$, $M_{IV} = Sn$). Les limites de la cellule unitaire sont dénotées avec des lignes en pointillées et le groupe d'espace de chaque structure est également donné ^[134].

Le CZTS peut être synthétisé par des réactions chimiques à partir des composés solides ZnS, Cu₂S and SnS₂. L'étude du diagramme des phases du système a montré que la phase Cu₂ZnSnS₄ peut être formée dans une toute petite région (Figure I.16) ^[169]. A partir du diagramme de phase, nous pouvons voir que des impuretés telles que les composés ternaires et binaires sont plus faciles à former que le CZTS.

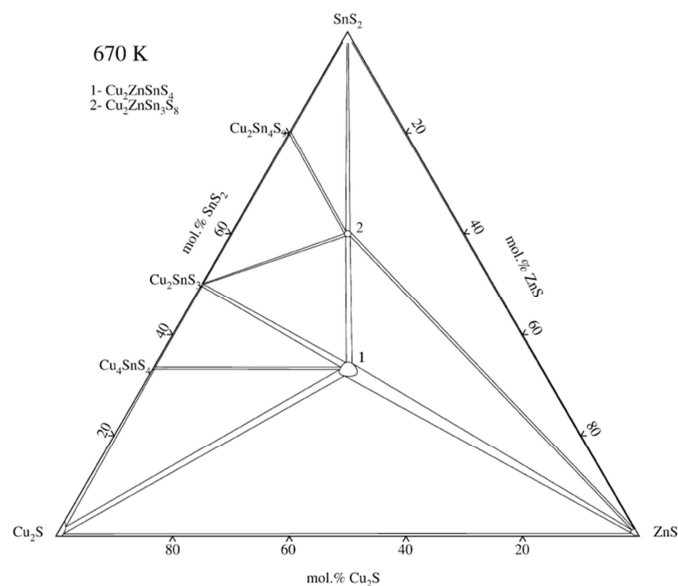


Figure I.16 Diagramme de phases du SnS-Cu₂S-ZnS ^[169].

3.3.2. Méthodes de préparation

Techniques physiques

Le CZTS a été réalisé par des techniques physiques utilisant une pression et température contrôlées. Par ces méthodes, la composition chimique de même que le profil de phases dans le film sont maîtrisés et une bonne reproductibilité est obtenue. Les techniques utilisées sont essentiellement la pulvérisation ^[162, 170] et l'évaporation ^[163, 171]. La plupart du temps, le film est réalisé par une sulfuration de l'empilement des différents métaux constituant le matériau. Par exemple, Seung Wook Shin et al. ont préparé par pulvérisation sur un substrat de verre différents empilements tels que : Cu/SnS₂/ZnS/verre, ZnS/Cu/SnS₂/verre, SnS₂/ZnS/Cu/verre. Ces empilements ont été par la suite recuits à 550°C sous une atmosphère contenant 95% N₂ et 5% H₂S ^[172]. Les films ainsi obtenus sont composés de CZTS mais également de phases secondaires.

Ces méthodes permettent donc d'obtenir le matériau mais la qualité est réduite par la présence de ces phases secondaires. De plus, ces techniques consomment beaucoup d'énergie et sont donc onéreuses, c'est pourquoi les méthodes chimiques et électrochimiques méritent d'être explorées.

Techniques en solution

Ces méthodes ont été employées afin de réduire le coût de production des dispositifs photovoltaïques. Ainsi des méthodes telles que la pyrolyse d'aérosol liquide ^[173], l'électrodéposition ^[174-176], le spin-coating ^[165, 177], le sol-gel ^[178, 179], le bain chimique ^[180], la synthèse de nanoparticules ^[181-183], SILAR ^[184] etc. ont été étudiées pour réaliser des films de CZTS. Nous avons choisi d'étudier la préparation des couches de CZTS par électrodépôt et par SILAR. Le paramètre clé de l'électrodéposition est de trouver une fenêtre de potentiels où tous les éléments constituant le matériau se réduisent ensemble pour obtenir le CZTS. Notre expérience avec la méthode SILAR nous a motivés à l'utiliser pour réaliser des couches minces de CZTS.

Conclusion

Durant la thèse, deux types de cellules solaires nanostructurées à base de nanofils de ZnO ont été étudiés : la cellule solaire « eta » et la cellule solaire à polymères.

Pour la cellule solaire « eta », nous avons fait le choix de sensibiliser les nanofils de ZnO avec deux types d'absorbeurs : CuInS_2 (CIS) et $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS). Le premier (CIS) est un matériau largement étudié et intégré dans les cellules solaires à couches minces. L'intérêt du second absorbeur, le CZTS, est apparu en 2010, lorsqu'IBM a publié un rendement de 9,6% avec ce matériau ^[165]. Ces constatations nous ont poussés à poursuivre les études sur ces deux matériaux en parallèle.

Chapitre II. Techniques expérimentales

1. Le substrat

1.1. Les différents substrats utilisés

Les différents dépôts de ZnO sont effectués sur des substrats de plastique ou verre recouverts d'une couche d'oxyde transparent et conducteur appelé TCO (Transparent Conductive Oxide). Différents types de TCO ont été utilisés lors de la thèse. Pour les cellules solaires « eta », un substrat de verre recouvert d'une couche d'oxyde d'étain dopé au fluor ($\text{SnO}_2 : \text{F}$) a été utilisé. Ces substrats ont été produits par AGC Fabritech Co., Ltd Japon et leur résistance carrée est de $10 \Omega/\text{carré}$. En ce qui concerne les cellules à polymères, le ZnO a été déposé sur des substrats qui nous ont été fournis par l'INES. Ces substrats sont de types:

- verre recouvert d'une couche d'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO)
- polyéthylène téréphtalate (PET) avec une couche d'oxyde d'ITO
- verre recouvert d'une couche d'oxyde de zinc dopé à l'aluminium (AZO)
- polyéthylène naphthalène (PEN) avec une couche d'oxyde de zinc dopé au gallium (GZO)

La résistance carrée du verre/ITO est de $10 \Omega/\text{carré}$ et de $15 \Omega/\text{carré}$ pour le PET/ITO. Le PEN/GZO et le verre/AZO ont également une résistance carrée autour de $10\text{-}15 \Omega/\text{carré}$. Quelques dépôts de nanofils de ZnO ont également été effectués sur du silicium recouvert d'une couche fine de 100 nm de cuivre, de nickel et de platine et sur des rubans de cuivre.

1.2. Nettoyage des substrats

Avant de réaliser les différents dépôts sur le TCO, ce dernier est soumis à une technique de nettoyage spécifique pour éliminer les impuretés superficielles (graisse, poussière...) collectées après leur fabrication et pendant leur stockage. Les substrats verre/FTO ont une surface de $1 \times 2,5 \text{ cm}^2$ et le dépôt s'effectue sur une surface de 1 cm^2 . Ces substrats sont tout d'abord nettoyés avec du savon commercial puis ils sont rincés avec de l'eau déionisée (DI) chauffée à 90°C . Ensuite les substrats sont passés aux ultrasons avec la séquence suivante : 15 min dans l'éthanol, 15 min dans l'acétone et 15 min dans l'isopropanol. Entre chaque bain de solvant, les substrats sont rincés avec de l'eau DI chauffée à 90°C et séchés.

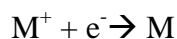
En ce qui concerne les différents substrats utilisés pour réaliser les cellules à polymères, ceux-ci ont une surface active de $1,7 \text{ cm}^2$ et l'INES nous les fournit nettoyés. Les substrats sont passés dans un bain à ultrasons, deux fois 5 min dans l'isopropanol et trois fois 5 min dans de l'eau DI.

2. Techniques de dépôt

2.1. Le dépôt électrochimique

L'électrodéposition est un procédé électrochimique qui consiste à déposer, par l'action d'un courant électrique, un métal, un oxyde de métal, un polymère ou un composé moléculaire sur un support conducteur utilisé comme électrode de travail.

Dans le cas de l'électrodéposition d'un métal, une charge négative est appliquée à l'électrode qui est immergée dans une solution contenant un sel métallique M^+A^- . Les ions M^+ , qui sont chargés positivement sont donc attirés à la cathode. Lorsqu'ils arrivent à l'électrode chargée négativement et si l'énergie fournie est suffisante, les électrons fournis réduisent en métal les cations métalliques à la surface de la cathode par la réaction :



Durant la thèse, tous les dépôts électrochimiques ont été effectués avec un potentiostat-galvanostat PARSTAT 2273 (Princeton Applied Research) piloté par le logiciel POWERSUITE et connecté à la cellule électrochimique à trois électrodes (Figure II.1).

Plusieurs expériences peuvent être effectuées :

- La voltammétrie cyclique. Elle permet d'obtenir des courbes densité de courant-potentiel J (V). Grâce à ces courbes, il est possible de déterminer les différents potentiels de réduction et d'oxydation des espèces en solution. Pendant la voltammétrie cyclique, le potentiostat permet d'appliquer un potentiel à l'électrode de travail par rapport à l'électrode de référence. Le potentiel, V , varie avec une vitesse de balayage constante. Le courant passe de l'électrode de travail à la contre-électrode.
- L'électrodépôt. Il permet de déposer un matériau sur une surface conductrice. Deux modes de travail sont possibles. Le mode potentiostatique où l'électrode de travail est maintenue à un potentiel donné par rapport à la contre électrode. Ainsi le courant entre la contre électrode et l'électrode de travail va fluctuer dans le temps. Le second mode est le mode galvanostatique. Dans ce cas-là, le courant entre la contre électrode et l'électrode de travail est maintenu à une valeur constante. Dans ce mode, il est donc possible de s'affranchir de l'électrode de référence.

Electrode de travail (ET). Nous avons utilisé différentes électrodes de travail : verre/ITO, verre/FTO, verre/AZO, PET/ITO, PEN/GZO, Si/Ni, Si/Cu, Si/Pt... Les plus utilisées sont celles utilisant les substrats verre ou plastique avec une couche de TCO car pour la fabrication de la cellule solaire, le substrat doit être nécessairement transparent à la lumière visible. Le substrat conducteur est connecté au potentiostat par l'intermédiaire d'une tige métallique.

Electrode de référence (ER). Nous avons utilisé une Electrode au Calomel Saturée (ECS), dont le potentiel par rapport à l'Electrode Normale à Hydrogène (ENH) est +0,246 V.

Lors de son utilisation, cette électrode est isolée de la solution par l'intermédiaire d'un pont (Figure II.1) pour éviter d'éventuelles précipitations sur son fritté.

Contre électrode (CE). Un fil de platine spiralé est utilisé comme contre électrode.

Cellule électrochimique. Des ballons à trois cols de 100 ou 250 cm³ sont utilisés. La cellule est plongée dans un bain d'huile thermostaté qui est équipé d'un système d'agitation faisant tourner un barreau aimanté introduit dans la cellule, si nécessaire.

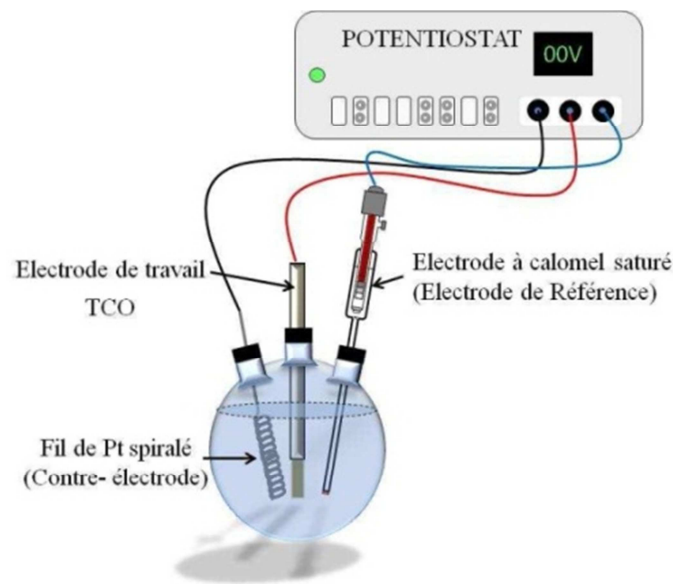


Figure II.1 Schéma d'une cellule électrochimique.

2.1.1. Couches 2D et nanofils de ZnO

L'électrodépôt de ZnO s'effectue sur un substrat de verre ou plastique couvert d'un TCO où la surface active est fixée à 1 cm² pour les cellules « eta » et 1,7 cm² pour les cellules à polymères. Pour la réalisation de cellules solaires les nanofils seront nécessairement déposés sur une couche tampon de ZnO pour éviter tout court-circuit entre le TCO et la couche de type p, qui sera du CuSCN dans le cas des cellules « eta »^[185]. Quelques dépôts de nanofils ont également été effectués sur des métaux de type Cu, Ni et Pt avec une surface active de 1 cm².

Les couches 2D de ZnO sont déposées à partir d'une solution aqueuse contenant 5 mM de ZnCl₂ (Fluka, pureté > 98%) et 0,1 M ou 1 M de KCl (Fluka, pureté > 99,5%). Toutes les expériences sont effectuées avec des électrolytes saturés en oxygène moléculaire, pour ce faire, un bullage intensif d'une heure est effectué avant chaque dépôt. Nous avons constaté qu'un bullage de deux heures conduit aux mêmes résultats. Le dépôt est réalisé à potentiel constant de -1,0 V vs ECS. La température du bain peut varier de 25 à 85°C. On a étudié l'influence de la charge passée durant le dépôt, elle peut varier entre 0,1 C.cm⁻² et 0,8 C.cm⁻². Les nanofils de ZnO sont déposés potentiostatiquement à -1,0 V vs ECS dans la même configuration de cellule que pour les couches 2D de ZnO à partir d'une solution aqueuse contenant 0,5 mM de ZnCl₂ et 0,1 M ou 1 M de KCl. Toutes les solutions sont préparées avec de l'eau milliQ. La température du bain est fixée à 80°C et la solution est saturée en oxygène moléculaire (O₂). La solution est agitée avec un barreau magnétique et changée après deux dépôts de couche 2D ou de nanofils [67, 68, 74].

2.1.2. Films minces de CuInS₂

L'électrodépôt s'effectue dans une cellule électrochimique à trois électrodes. L'électrode de travail est composée d'un substrat de verre/FTO avec une couche et des nanofils de ZnO. Les nanofils sont recouverts d'une fine couche (~20 nm) de CdS afin de protéger les nanofils du bain acide utilisé pour l'électrodépôt de CuInS₂. Le bain électrolytique est préparé comme suit : une solution tampon est réalisée en dissolvant un « pH hydriion buffer reagent » dans de l'eau DI pour maintenir un pH de 3. A cette solution est ajoutée 0,0125 M de chlorure de cuivre (CuCl₂, Sigma-Aldrich (pureté > 97%)), 0,0125 M de chlorure d'indium (InCl₃, Sigma-Aldrich, 97%), 0,125 M de thiosulfate de sodium (Na₂S₂O₃, Sigma-Aldrich, 99%) et 0,25 M de chlorure de lithium (LiCl, Sigma-Aldrich, > 99%). Le dépôt potentiostatique est effectué à -1,0 V vs ECS et à une température de 30°C sans agitation. La densité de charge a été variée de 0,2 à 2 C.cm⁻². Quelques dépôts et voltammétries cycliques ont été effectués sur verre/TCO [149].

2.1.3. Films minces de Cu₂ZnSnS₄

L'électrodépôt s'effectue dans une cellule électrochimique à trois électrodes. Le film de ZnO précédemment déposé est utilisé comme électrode de travail. Le matériau a été déposé à partir d'une solution aqueuse contenant 20 mM de CuSO₄.5H₂O (Aldrich, pureté 99,995%), 10 mM de ZnSO₄.H₂O (Sigma-Aldrich, ≥ 99,9%), 20 mM SnSO₄ (Sigma-Aldrich, ≥ 95%), 20 mM de Na₂S₂O₃ (Sigma-Aldrich, 99%), 0,2 M de tri sodium citrate (C₆H₅Na₃O₇.2H₂O, Sigma, >

99%) comme agent complexant et 0,1 M d'acide tartrique ($C_4H_6O_6$, Aldrich, 99%) afin d'ajuster le pH à 4,5-5. Le film de CZTS est déposé potentiostatiquement à -1,05 V vs ECS et à température ambiante; seule la densité de charge a été variée entre 0,1 et 0,5 $C.cm^{-2}$. Quelques dépôts et voltammétries cycliques ont été effectués sur verre/TCO^[174-176].

2.1.4. Couches de CuSCN

Les films de CuSCN sont déposés sur l'empilement verre/TCO/ZnO/absorbeur dans une cellule électrochimique à trois électrodes. Ils sont déposés à partir d'une solution aqueuse contenant 12 mM de $CuSO_4.5H_2O$ (Aldrich, pureté 99,995%), 60 mM de KSCN (sigma-Aldrich) et 120 mM de triéthanolamine (TEA, sigma-Aldrich). Ces couches sont déposées potentiostatiquement à -0,5 V et -0,4 V vs ECS et à température ambiante. La densité de charge a été fixée à 0,45 $C.cm^{-2}$.

2.2. Successive Ion Layer Adsorption and Reaction (SILAR)

La méthode SILAR a été introduite dans les années 80s par Nicolau du département optoélectronique de notre institut^[186, 187]. La méthode a été utilisée pour faire croître des composés II-VI, essentiellement, CdS, ZnS, et des multi couches CdS/ZnS. Dans cette méthode, le substrat est immergé séparément dans deux solutions de précurseurs et rincé à l'eau DI entre chaque solution pour s'affranchir des espèces mal liées. Ainsi, un cycle SILAR consiste en l'adsorption des précurseurs cationiques, rinçage à l'eau (DI), adsorption des précurseurs anioniques et le cycle est terminé par un rinçage à l'eau DI (Figure II.2). Les cations et anions adhèrent à la surface du substrat et réagissent entre eux pour former le produit final. Ce cycle est répété un certain nombre de fois afin d'obtenir l'épaisseur désirée. La concentration des précurseurs et le temps de trempage dans chaque solution sont des paramètres clés que l'on peut faire varier afin d'obtenir la composition et l'épaisseur de matériaux désirés.

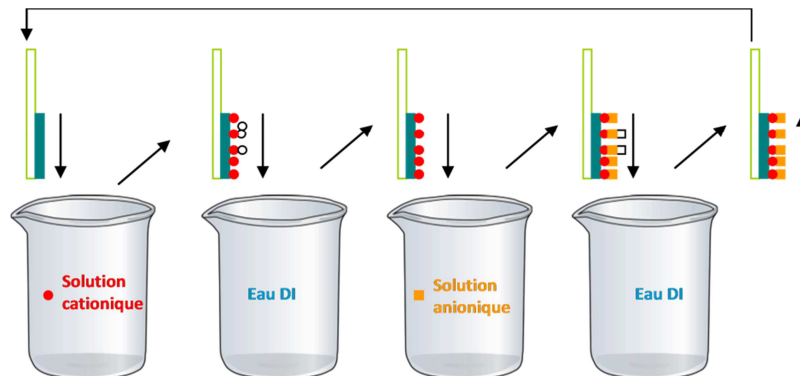


Figure II.2 Schéma descriptif de la méthode SILAR.

2.2.1. Films minces de CuInS₂

Pour le dépôt de CuInS₂, nous nous sommes appuyés sur les articles de Roh et al. et Shi et al. [154, 155]. Différentes solutions ont été essayées afin de trouver la bonne stœchiométrie, les solutions seront notées comme décrit dans le Tableau II.1. Après chaque trempage dans une solution cationique ou anionique, le substrat est rincé dans un b cher d’eau DI.

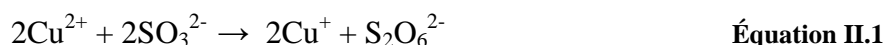
Deux cas se présentent :

- Une solution cationique : solution cationique 1 / eau DI / solution anionique / eau DI
- Deux solutions cationiques : solution cationique 1 / eau DI / solution anionique / eau DI / solution cationique 2 / eau DI / solution anionique / eau DI

Procédé	Solution cationique 1		Solution cationique 2	Solution anionique
P1	10 mM CuCl ₂	10 mMInCl ₃		5 mM Na ₂ S
P2	5mM CuCl ₂	10 mMInCl ₃		10 mM Na ₂ S
P2AC*	5mM CuCl ₂	10 mMInCl ₃		10 mM Na ₂ S
	+ 0,2 M TEA			
P3	10 mM CuCl ₂	10 mMInCl ₃		10 mM Na ₂ S
P3AC*	10 mM CuCl ₂	10 mMInCl ₃		
	+ 0,2 M TEA			
P5	10 mM CuCl ₂		10 mMInCl ₃	10 mM Na ₂ S
P6	12,5mM CuCl ₂	10mMInCl ₃		10 mM Na ₂ S
P7	10 mM CuCl ₂	10mMInCl ₃		10 mM Na ₂ S
	+ 20mMNa ₂ S ₂ O ₃			

Tableau II.1 Description des différents procédés utilisés pour le dépôt de CIS par voie SILAR. *AC = Agent Complexant.

Toutes ces solutions sont des solutions aqueuses, les solutions cationiques ont un pH d’environ 4, environ 5 pour la solution contenant Na₂S₂O₃ (Sigma-Aldrich, 99%), et 9 pour la solution comportant le triéthanolamine (TEA) (Sigma-Aldrich) et un pH de 12 pour la solution anionique. Le TEA est un agent de couplage et le Na₂S₂O₃ permet la réduction des ions Cu²⁺ en Cu⁺ par l’équation suivante :



Le temps de trempage et de rinçage est de 20 s sauf pour le procédé P5 où il est de 10 s. Les précurseurs utilisés sont du Na₂S·9H₂O (Sigma-Aldrich (ACS reagent, ≥ 98%), CuCl₂ (Sigma-Aldrich, pureté > 97%), InCl₃ (Sigma-Aldrich), In₂(SO₄)₃(Sigma-Aldrich) et CuSO₄·5H₂O (Aldrich, 99,995%). Les solutions sont changées après 15-20 cycles.

2.2.2. Films minces de Cu_2ZnSnS_4

Au début de cette étude, aucune publication n’existait dans la littérature concernant la réalisation de CZTS par voie SILAR. En se basant sur la solution utilisée pour l’électrodépôt de CZTS et les conditions utilisées pour les autres matériaux, nous avons développé différentes solutions en les optimisant suivant les résultats obtenus. Le Tableau II.2 récapitule les différents procédés étudiés. Après chaque trempage dans une solution cationique ou anionique, le substrat est rincé dans un bécher d’eau DI. Trois cas se présentent :

- Une solution cationique : solution cationique 1 / eau DI / solution anionique / eau DI
- Deux solutions cationiques : solution cationique 1 / eau DI / solution anionique / eau DI / solution cationique 2 / eau DI / solution anionique / eau DI
- Trois solutions cationiques : solution cationique 1 / eau DI / solution anionique / eau DI / solution cationique 2 / eau DI / solution anionique / eau DI / solution cationique 3 / eau DI / solution anionique / eau DI

Procédé	Solution cationique 1			Solution cationique 2	Solution cationique 3	Solution anionique
P1	10 mM $CuSO_4$	10 mM $SnSO_4$	5 mM $ZnSO_4$			5 mM Na_2S
P2	5 mM $CuSO_4$	5 mM $SnSO_4$	10 mM $ZnSO_4$			10 mM Na_2S
P2AC*	5 mM $CuSO_4$	5 mM $SnSO_4$	10 mM $ZnSO_4$			10 mM Na_2S
	+ 0,2 M tri sodium citrate					
P3	10 mM $CuSO_4$	5 mM $SnSO_4$	10 mM $ZnSO_4$			10 mM MNa_2S
P4	10 mM $CuSO_4$	5 mM $SnSO_4$	5 mM $ZnSO_4$			10 mM Na_2S
P5	10 mM $CuSO_4$	10 mM $SnSO_4$	10 mM $ZnSO_4$			10 mM Na_2S
P6	10 mM $CuSO_4$	5 mM $SnSO_4$		10 mM $ZnSO_4$		10 mM Na_2S
P6bis	20 mM $CuSO_4$	5 mM $SnSO_4$		10 mM $ZnSO_4$		10 mM Na_2S
P6AC*	10 mM $CuSO_4$	5 mM $SnSO_4$		10 mM $ZnSO_4$		10 mM Na_2S
	+ 0,1 M tri sodium citrate					
P7	10 mM $CuSO_4$			5 mM $SnSO_4$	10 mM $ZnSO_4$	10 mM MNa_2S

Tableau II.2 Description des différents procédés utilisés pour le dépôt de CZTS par voie SILAR. *AC = Agent Complexant.

Toutes ces solutions sont des solutions aqueuses, les solutions cationiques ont un pH d’environ 4-5 et la solution anionique a un pH de 12. Le temps de trempage et de rinçage est de 20 s sauf pour les procédés P6, P6bis, P6AC et P7 où il est de 10 s. Les précurseurs utilisés sont du $Na_2S \cdot 9H_2O$ (Sigma-Aldrich, ACS reagent, $\geq 98\%$), $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (Aldrich, 99,995%), $ZnSO_4$ (Sigma-Aldrich, 99,9%), $SnSO_4$ (Sigma-Aldrich $\geq 95\%$) et tri sodium citrate (Sigma). Les solutions sont changées après 15-20 cycles.

2.2.3. Couches de CuSCN

Le dépôt de CuSCN est réalisé à partir d'une solution aqueuse cationique de pH ~ 5 composé de 50 mM de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (99,995% Sigma-Aldrich) et 100 mM de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (Sigma-Aldrich, 99%) pour réduire les ions Cu^{2+} en Cu^+ (Equation II.1). La solution aqueuse anionique de pH ~ 5 est composée de 50 mM de KSCN (Sigma-Aldrich). Le temps de trempage est de 40 s et le temps de rinçage est de 5 s ^[188]. Les solutions sont changées après 25 cycles.

2.2.4. Films minces de CdS

Le dépôt de CdS s'effectue à partir d'une solution aqueuse cationique de Cd^{2+} à base de 50 mM de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Acrosorganics, pureté 99%) avec un pH de 5 et d'une solution aqueuse anionique de S^{2-} à base de 50 mM de $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, ACS reagent, pureté $\geq 98\%$) avec un pH de 12. Le temps de trempage est de 20 s et le temps de rinçage est également de 20 s ^[108]. Les solutions sont changées après 40 cycles.

2.3. Synthèse et dépôt de nanoparticules de CuInS_2

2.3.1. Synthèse des nanoparticules

Ce travail a été effectué en collaboration avec le laboratoire LEMOH du Dr Peter REISS de l'institut INAC (CEA/DSM). La synthèse est inspirée de celle réalisée par le groupe de Panthani ^[156]. Tout d'abord, 1 mM de cuivre (II) acétylacétonate (Aldrich, 99.99%) et 1 mM d'indium (III) acétate (Aldrich, 99.99%) dans 3500 μl de 1,2 dichlorobenzène (Aldrich, 99%) sont déposés dans un ballon. Dans un second ballon on introduit de 2 mM de soufre (Aldrich, 99%) dans 1500 μl de 1,2 dichlorobenzène (Aldrich, 99%). Ensuite, les deux solutions sont agitées à température ambiante sous vide pendant 30 min. Puis, la température est augmentée à 60°C sous un flux d'Ar et les ballons sont laissés ainsi pendant 30 min. Après, 500 μl d'oleylamine C18 (Acrosorganics, 80-90%) est ajouté dans le premier ballon contenant le cuivre et l'indium. Les deux ballons sont chauffés à 110°C. Puis, le contenu du deuxième ballon est versé dans le premier et le tout est chauffé à 240°C pendant 4h. Une fois ramenées à température ambiante, les nanoparticules sont transvasées dans un flacon avec un excès d'éthanol et l'étape de purification peut commencer.

Les particules dispersées dans l'éthanol sont donc passées à la centrifugeuse et l'excès de solvant est ensuite jeté (les nanoparticules sont dans le précipité). Puis les nanoparticules sont dispersées dans 10 mL de chloroforme, puis passées à la centrifugeuse et le résidu est jeté (dans ce cas les particules sont dans la phase liquide). Après cela 0,2 mL d'oleylamine est

ajouté afin de passiver la surface. Ensuite, ces étapes (éthanol et chloroforme) sont répétées environ 2-3 fois afin d'obtenir des nanocristaux purifiés dans du chloroforme.

Les nanocristaux de CuInS_2 obtenus ont un diamètre d'environ 15-20 nm et sont assez homogènes. Ils sont solubles dans les solvants non-polaires et ont comme surfactant l'oleylamine. Ils sont bien cristallisés et présentent une structure cubique (Figure II.3).

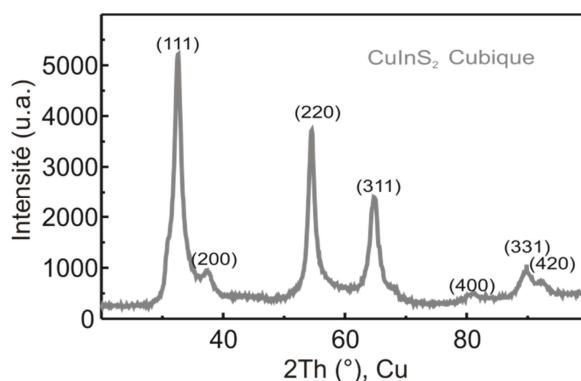


Figure II.3 Diffraction des rayons X avec source Cu des nanoparticules de CIS.

2.3.2. Fonctionnalisation du ZnO

Les substrats de ZnO (couches 2D ou nanofils) sont rincés à l'eau DI puis à l'éthanol. Ensuite ils sont séchés sous Ar et exposés au UV/O₃ pendant 10 min. Immédiatement après ils sont trempés dans les solutions 2mM d'acide mercaptopropionique (MPA, acide commerciale), ou d'acide mercaptoéthylphosphonique (MEPA, synthétisé au CEA/INAC) ou enfin d'acide mercaptoundécylphosphonique (MUPA synthétisé au CEA/INAC) dans l'éthanol pendant 1h. A la fin du trempage les substrats sont rincés à nouveau avec de l'éthanol frais et séchés sous Ar. La Figure II.4 représente les formules des trois agents de couplages utilisés. La fonction thiol (SH) s'attachera aux nanoparticules et la fonction acide carboxylique ou phosphonique s'attachera au ZnO. La différence entre le MEPA et le MUPA est la longueur de la chaîne alkyle qui est composée de deux carbones pour le MEPA et 10 carbones pour le MUPA.

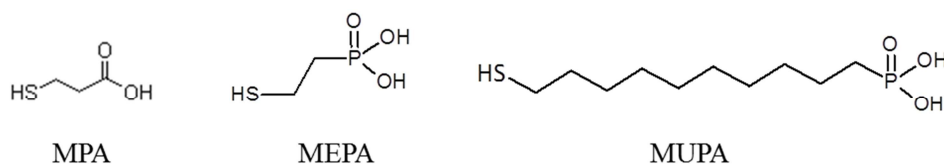


Figure II.4 Formule des agents de couplage utilisés.

2.3.3. Dépôt des nanoparticules

Les substrats de ZnO fonctionnalisés sont immergés dans la solution concentrée de nanocristaux de CuInS_2 dans du chloroforme pendant 12h. Ensuite ils sont rincés avec du chloroforme frais et séchés sous Ar. La Figure II.5 montre les étapes de dépôt de nanocristaux de CIS. Premièrement, les nanofils de ZnO sont fonctionnalisés avec un agent de couplage, puis ils sont trempés dans la solution de nanocristaux qui s'attache à l'autre fonction de la molécule de couplage. Finalement l'épaisseur de la couche de nanocristaux (NCx) déposée peut être contrôlée par le dépôt successif couche-par-couche en utilisant une molécule bifonctionnelle symétrique adaptée aux nanocristaux. Dans notre cas, la molécule sera composée de deux fonctions thiol (SH, 1,2-éthanedithiol).

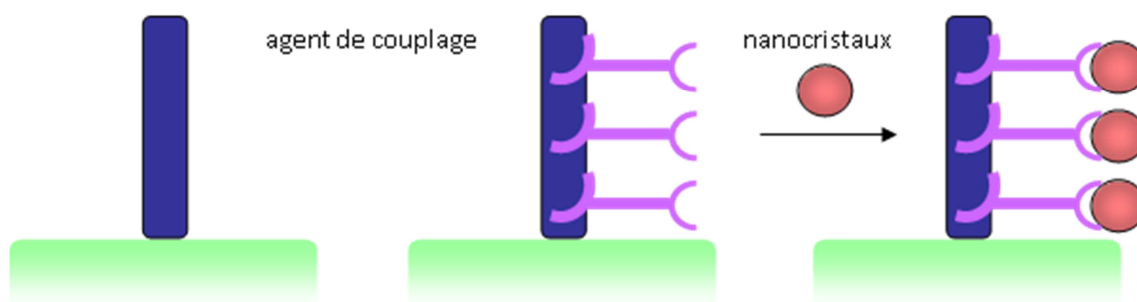


Figure II.5 Schéma de la méthode de dépôt des nanocristaux.

2.4. Imprégnation de CuSCN

Le principe de cette méthode a été repris de l'étude faite par les groupes d'O'Regan et de Lévy-Clément ^[32, 103, 185].

Une solution de CuSCN ($\sim 5,75 \cdot 10^{-2} \text{M}$, Aldrich, pureté $\sim 99\%$) dans le n-propylsulfide ($(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{S}$, Aldrich, pureté $\sim 97\%$) est utilisée pour le dépôt de CuSCN . Après mélange, la solution est agitée pendant 6h, puis laissée à décanter pendant moins d'une heure.

Une pipette de 0,5 ml est remplie avec la partie qui surnage dans la solution de CuSCN (surnageant). La pipette est munie d'un tuyau en silicone fermé par une vis de serrage ce qui permet de régler le débit de liquide sortant. La pipette est maintenue verticalement par une pince à mâchoires sur un statif. Ensuite, le substrat est placé sur une plaque chauffante munie d'un thermocouple et préchauffée à 100°C . La pipette est placée à ~ 1 mm au-dessus de la partie de substrat où doit avoir lieu le dépôt, comme indiqué dans le schéma de la Figure II.6. Ensuite, la vis de serrage est ouverte de façon à ce que le liquide s'écoule le plus lentement

possible sur l'échantillon. A l'instant où la solution commence à s'écouler, il convient de déplacer la pipette (les flèches dans la Figure II.6) de façon à ce que le liquide soit réparti sur la totalité de la surface où va avoir lieu le dépôt. Cette opération est répétée plusieurs fois jusqu'à obtention de l'épaisseur de dépôt souhaitée ($0,06-0,1 \text{ ml.cm}^{-2}$). D'après une étude effectuée par le groupe de Lévy-Clément, l'épaisseur optimum de CuSCN au-dessus des nanofils de ZnO est de $1,5 \mu\text{m}$. Ils ont établi une formule qui permet de calculer le volume de la solution nécessaire pour obtenir l'épaisseur désirée de CuSCN sur n'importe quelle longueur de réseaux de nanofils. La formule est la suivante :

$$V_{\text{CuSCN}} = 0,027 \times L + 0,035 \times E_{\text{CuSCN}} \quad \text{Équation II.2}$$

Avec :

- V_{CuSCN} : le volume de la solution de CuSCN en ml.cm^{-2} .
- L : la longueur des nanofils en μm
- E_{CuSCN} : l'épaisseur de CuSCN au-dessus des sommets des nanofils en μm .

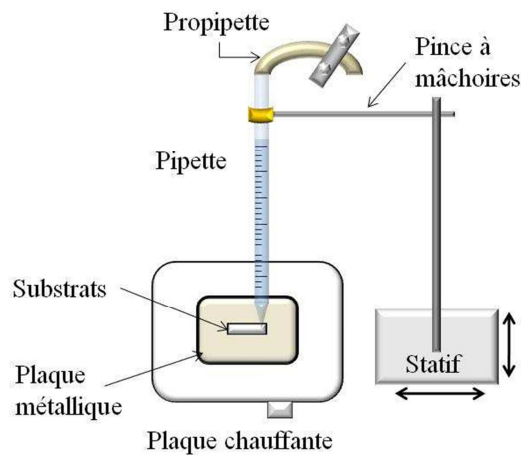


Figure II.6 Schéma du dispositif de dépôt du CuSCN par imprégnation.

2.5. Fabrication des cellules solaires

2.5.1. La cellule « eta »

La cellule solaire « eta » est représentée en Figure II.7 et les étapes de réalisation sont les suivantes :

- Substrat commercial de verre recouvert d'une couche de $\text{SnO}_2 : \text{F}$.
- Electrodeposition d'une couche 2D de ZnO appelée couche tampon. Elle permet d'éviter les courts-circuits dans la cellule mais également de contrôler les dimensions des nanofils de ZnO . Son épaisseur, sa morphologie et sa structure ont été modifiées avec la température du bain et la densité de charge passée durant l'électrodépôt.
- Electrodeposition de nanofils de ZnO afin d'augmenter la surface de contact et d'améliorer l'absorption des photons et la séparation des charges. Les dimensions des nanofils peuvent être modifiées en jouant sur différents paramètres tels que : la couche tampon de ZnO , la concentration de l'électrolyte support, la densité de charge...
- Réalisation d'une couche d'absorbeur qui peut être du CuInS_2 déposé par SILAR, électrodépôt et dépôt de nanoparticules ou du $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ par SILAR et électrodépôt. Dans certains cas, une sous couche de CdS déposée par SILAR, a été utilisée pour protéger les nanofils et également augmenter l'absorption de la cellule.
- Remplissage de la cellule avec un semi-conducteur de type p, transparent, qui sera du CuSCN préparé par trois techniques : SILAR, imprégnation et électrodépôt.
- Finalisation de la cellule avec un contact supérieur d'or évaporé.

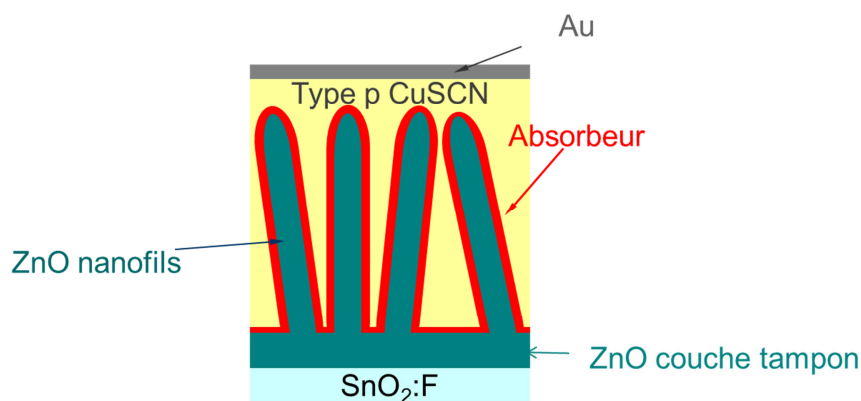


Figure II.7 Schéma de la cellule solaire ETA.

2.5.2. La cellule à polymère

La cellule inverse à polymère, réalisée en collaboration avec le laboratoire LMPV de l'INES, est représentée sur la Figure II.8 et les étapes de fabrication sont les suivantes :

- Substrat commercial de verre ou plastique recouvert d'une couche de TCO.
- Gravure chimique de la couche d'ITO ou AZO ou GZO afin de déterminer la surface active.
- Evaporation des électrodes de chrome/or.
- Electrodeposition de couches 2D de ZnO ou couches 2D et nanofils de ZnO sur les différents substrats (PET/ITO, Verre/ITO, Verre/AZO, PEN/GZO). Préparation des couches de ZnO à différentes températures (entre 50 et 85°C) et à différentes densités de charge passée durant l'électrodeposition entre 0,1 et 0,8 C.cm⁻².
- *Spin coating* dans une boîte à gant à température ambiante de la couche BHJ (Bulk HeteroJunction) à partir d'une solution de poly(3-hexylthiophène) (P3HT) et de phényle C61 butyrique acide méthyle ester (PCBM) avec un rapport de 1:0,6 sur la couche de ZnO précédemment déposée. Cette couche a une épaisseur d'environ 200 – 250 nm.
- *Spin coating* à l'air et à température ambiante de la couche transportant les trous (HTL : hole transporting layer) qui est composée de (3,4-éthylènedioxylenethiophène) : poly(styrenesulfonicacide) (PEDOT:PSS). Cette couche d'environ 50 nm peut-être préparée soit par du PEDOT : PSS dans de l'isopropanol soit par du Plextronics OC1200. Elle permet d'améliorer le contact ohmique entre la couche BHJ de polymère et l'électrode supérieure d'Ag.
- Recuit dans la boîte à gant à 120°C pendant 10 min sur une plaque chauffante.
- Evaporation des électrodes supérieures d'argent.

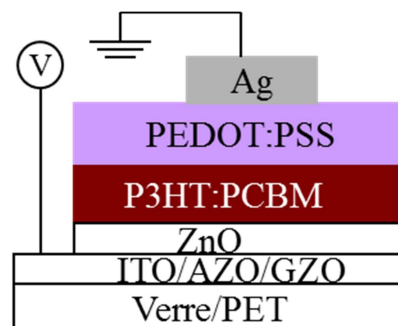


Figure II.8 Schéma de la structure d'une cellule hybride inverse à base de polymères.

3. Techniques de caractérisation des films

3.1. Caractérisation de la morphologie

3.1.1. Microscope Electronique à Balayage (MEB)

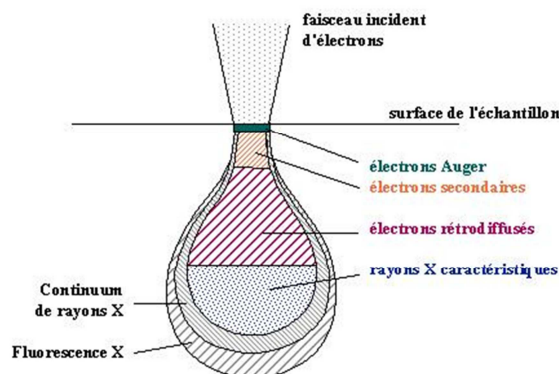


Figure II.9 Illustration de la poire de diffusion.

Le MEB (technique basée sur l'interaction électron-matière) permet d'obtenir des images de la surface de l'échantillon de très haute résolution, révélant des détails d'une taille de 1 à 5 nm. Un faisceau d'électron vient frapper la surface de l'échantillon et un spectre de particules et de rayonnement sont émis incluant des électrons secondaires, les électrons rétrodiffusés et les rayons X (Figure II.9).

Les électrons secondaires sont des électrons de basse énergie ($< 50\text{eV}$). Ils ont été éjectés de l'orbite-K d'un atome de l'échantillon par une dispersion inélastique du faisceau d'électron. Ils proviennent d'une profondeur limitée d'environ 100Å et ils donnent des informations sur la topographie de surface.

Les électrons rétrodiffusés (back-scattered electron) ont une plus haute énergie, proche de celle du faisceau d'électron primaire. Ceux-ci sont des électrons du faisceau qui ont réagi élastiquement avec les atomes de l'échantillon. Ils proviennent d'une profondeur plus importante de la cible, allant de 1000 à 2000Å . L'intensité du signal émis par ces électrons est fortement liée au numéro atomique (Z) de l'échantillon, ainsi les images peuvent fournir des informations sur la distribution des différents éléments de l'échantillon.

Les rayons X sont émis lorsque le faisceau d'électrons éjecte un électron des couches profondes, ainsi un électron des couches supérieures vient remplir cette lacune et perd donc de l'énergie. La désexcitation se produit avec émission de rayons X. Ces rayons X sont utilisés pour identifier la composition chimique et l'abondance des éléments dans l'échantillon. Il est possible d'obtenir une cartographie d'un élément dans une couche superficielle d'environ $1\text{ }\mu\text{m}$ d'épaisseur.

Un MEB est essentiellement composé d'un canon à électrons et d'une colonne électronique dont la fonction est de produire une sonde électronique fine sur l'échantillon, d'une platine porte-objet permettant de déplacer l'échantillon dans les trois directions et de détecteurs permettant d'analyser les rayonnements émis par l'échantillon. En outre, l'appareil doit nécessairement être équipé d'un système de pompes à vide (Figure II.10).

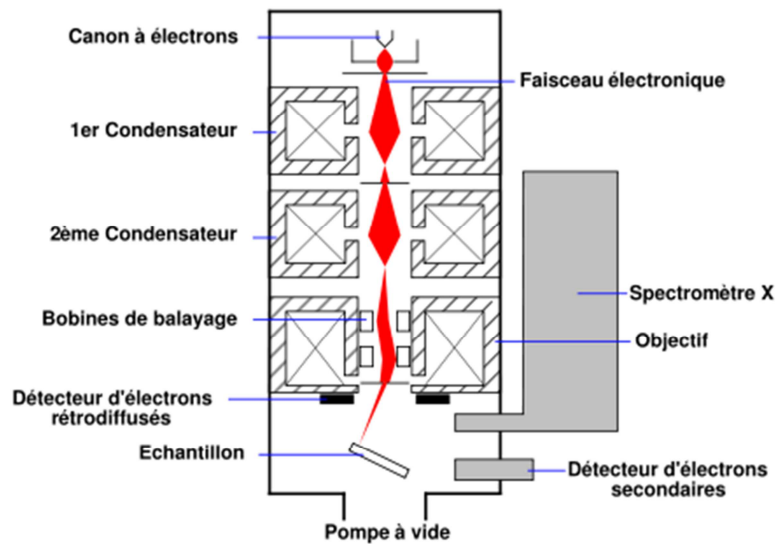


Figure II.10 Schéma d'un Microscope Electronique à Balayage.

La morphologie des couches minces a été observée en coupe transverse, à 45° et en vue plane par le microscope Hitachi S4100 qui est installé au sein du CEA/LETI (dans la plateforme nanocaractérisation). La tension d'accélération est de l'ordre de 30 kV. Les diamètres ainsi que les longueurs des nanofils et l'épaisseur des différentes couches sont mesurés à partir des photographies prises en coupe transverse. La densité des réseaux est estimée à partir des photographies des vues planes. Pour chaque dimension (diamètre ou longueur) une vingtaine de nanofils sont mesurés afin d'obtenir des valeurs moyennes. Concernant la densité des réseaux, environ 5 endroits de la surface d'un échantillon donné sont analysés, puis une moyenne est effectuée.

3.1.2. STEM (Scanning Transmission Electronic Microscope)

Le MEB a également été utilisé en mode STEM, c'est à dire en mode transmission afin d'observer des structures plus complexes. La détection des électrons diffusés élastiquement donne lieu à des contrastes qui dépendent des angles de collection (pour les faibles angles l'information sera un contraste en champ clair (Bright Field) et pour des angles élevés, le

contraste sera en fond noir (Dark Field). Enfin, l'interaction inélastique des électrons du faisceau incident avec l'échantillon nous informe sur la nature chimique des éléments. Ceci grâce à la spectroscopie dispersive des photons X (STEM EDX).

Pour les analyses STEM, un MEB plus performant, le Hitachi S5500 a été utilisé pour analyser les structures cœur : nanofils de ZnO / coquille : absorbeur. Pour cela, les nanofils ont été détachés de leur substrat et transférés sur une grille d'or ou de cuivre avec une membrane carbone.

Ainsi, il sera possible d'examiner un nanofil seul et de pouvoir déterminer l'épaisseur de l'absorbeur. Quelques-unes de ces préparations ont été également étudiées au Microscope Electronique à Transmission (MET) afin d'analyser la structure des matériaux (Annexe 1). Plus de précisions sur les différents modes d'observations (champ clair, champ sombre) sont apportées dans l'annexe 1.

3.2. Composition chimique des films

3.2.1. Energie de Dispersion des rayons X (EDX)

Le MEB Hitachi S5500 a également été utilisé pour réaliser des analyses EDX sur les différents matériaux fabriqués afin de déterminer les différents constituants de ces films.

Dans cette méthode, les atomes ionisés par les électrons du faisceau incident se retrouvent dans un état excité après avoir perdu un électron du niveau de cœur. Afin de retrouver sa structure électronique fondamentale, l'atome ionisé se désexcite en émettant soit un électron Auger, soit un photon X dont l'énergie est égale à la différence d'énergie de liaison des deux niveaux de cœur impliqués dans la transition. Ces photons X possèdent l'énergie caractéristique de l'espèce chimique interceptée et donnent une information sur la nature chimique des éléments présents dans l'échantillon.

Cette analyse reste qualitative et non quantitative et nous permettra seulement de comparer les différents échantillons.

3.2.2. Spectroscopie des photoélectrons (XPS)

Cette technique d'analyse de surface est basée sur l'interaction entre un faisceau de rayons X et les électrons du matériau à analyser. Elle ne permet qu'une analyse de surface de l'échantillon car même si la poire d'interaction entre le faisceau X et le film atteint 100 nm de profondeur, les photoélectrons qui parviennent à s'extraire du film ne peuvent provenir que d'une profondeur maximale de 10 nm.

L'énergie cinétique des photoélectrons détectés vaut :

$$E_{\text{cinétique}} = h\nu - E_{\text{liaison}} \quad \text{Équation II.3}$$

Avec :

- $h\nu$: l'énergie des photons X incidents
- E_{liaison} : l'énergie de liaison du photoélectron émis

Le calcul de l'énergie de liaison des électrons détectés permet de connaître la nature de l'atome émetteur du photoélectron (sauf pour l'hydrogène et l'hélium) ainsi que l'orbitale d'où provient cet électron. La mesure des aires des pics détectés permet de déterminer les concentrations relatives de ces espèces présentes dans le matériau étudié. La mesure du déplacement chimique (écart par rapport à l'énergie de liaison de référence pour l'atome en question) fournit des informations concernant les groupements chimiques présents dans le film (premiers voisins des atomes émetteurs). Ainsi la décomposition d'un pic XPS permet de calculer les concentrations des différents groupements chimiques et d'avoir une idée de la structure du matériau.

Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre SSI S-Probe d'Euroscan Instrument muni d'une source AlK_α (1,487 keV) et d'un monochromateur, en détectant les photoélectrons émis à 35° par rapport à la surface de l'échantillon. L'épaisseur sondée est de l'ordre de 5 nm et la surface analysée est d'environ 2-3 mm.

Pour les études de compositions des matériaux, la mesure n'est que qualitative, il n'est possible que de comparer un échantillon à un autre du fait de la faible épaisseur d'analyse. En effet, la mesure, d'une part, ne reflète pas la structure globale de l'échantillon et d'autre part, les espèces absorbées en surface comme le carbone, l'oxygène etc. prennent une part non négligeable à la quantification des éléments.

3.3. Caractérisation structurale

3.3.1. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique utilisée pour déterminer la structure et les orientations cristallographiques des matériaux.

Dans cette méthode, l'échantillon est irradié par un faisceau monochromatique de rayons X sous un certain angle par rapport à la surface de l'échantillon (angle incident). La radiation de rayons X incidente excite les atomes du cristal (nuage électronique), et ils relaxent en émettant des radiations d'ondes sphériques. Lorsque l'échantillon présente une structure cristalline, il peut avoir diffraction quand les ondes associées aux rayons X sont en phase (interférence constructive). Ceci arrive lorsque la condition de Bragg suivante est vérifiée :

$$\sin \theta = \frac{n \cdot \lambda}{2 \cdot d_{(h,k,l)}} \quad \text{Équation II.4}$$

Avec:

- $d_{(h,k,l)}$, la distance entre les plans réticulaires (hkl) du réseau cristallin.
- θ , l'angle incident des rayons X par rapport à la surface de l'échantillon
- λ , la longueur d'onde du faisceau incident
- n , un entier représentant l'ordre du mode de diffraction

Cette condition dépend de la distance entre les plans réticulaires du réseau cristallin. Ainsi chaque famille de plans de distance interréticulaire $d_{(h,k,l)}$ est à l'origine d'un faisceau diffracté sous un angle d'incidence unique.

L'intensité de l'onde diffractée est mesurée par un compteur Geiger disposé symétriquement à la source X par rapport à la normale à l'échantillon (Figure II.11).

La mesure peut s'effectuer avec différentes configurations géométriques suivant l'information que nous souhaitons obtenir.

Nos mesures ont été effectuées sur un diffractomètre Siemens X-ray Brucker Diffraktometer D5000 en utilisant la géométrie Bragg-Brentano (θ - 2θ scans). Les rayons-X ont été produits à partir d'une source de radiation $K\alpha$ du cuivre ($\lambda=0,154056$ nm), avec une tension d'accélération de 40 kV et un courant de 20 mA. Les scans sont réalisés entre 25 et 60° avec un pas de 0,02°. Le principe du diffractomètre θ - 2θ est de fixer la source de rayons X et de faire tourner le compteur d'un angle 2θ lorsque le goniomètre qui porte l'échantillon tourne d'un angle θ . Un balayage des angles θ est alors effectué. Lorsqu'un angle correspondant à une famille de plans (h,k,l) dans les conditions de Bragg est atteint, le compteur enregistre une augmentation de l'intensité réfléchie. Ainsi, la position des pics sur un diagramme de l'intensité réfléchie en fonction de l'angle d'incidence θ est caractéristique du réseau cristallin. Lors de l'analyse des absorbeurs d'une épaisseur d'environ 20 nm, les échantillons ont été également analysés en mode incidence-rasante pour avoir une meilleure information sur le matériau de surface.

Les positions des pics, leurs intensités, leurs largeurs et leurs formes fournissent des informations importantes concernant les propriétés structurales et microstructurales du matériau (taille des grains, défauts...). Les principales informations étudiées pendant la thèse sont les suivantes :

- L'identification des phases et l'orientation cristalline, en comparant le diffractogramme expérimental (positions et intensités des raies diffractées) avec des

spectres de phases connues de composés de référence stockés dans la base de données JCPDS-ICDD.

- Les orientations préférentielles, en comparant les coefficients de texture (TC_{hkl}) des différents pics du spectre. Si le film ne présente pas d'orientation préférentielle dans la direction considérée alors TC_{hkl} est proche de l'unité. S'il y a une orientation préférentielle des grains alors TC_{hkl} sera supérieur à l'unité. Dans certains cas, le TC_{hkl} sera normalisé afin de pouvoir comparer différents échantillons plus facilement. TC_{hkl} est calculé par la relation suivante :

$$TC_{hkl} = \frac{I_{hkl}/I_{0,hkl}}{(1/n)\sum_1^n I_{hkl}/I_{0,hkl}} \quad \text{Équation II.5}$$

Avec :

- I_{hkl} est l'intensité du pic étudié pour un plan (hkl) donné
- $I_{0,hkl}$ est l'intensité du pic du composé de référence stocké dans la base de données (JCPDS)
- n est le nombre de réflexions considéré pour l'analyse du spectre

- Les paramètres de mailles, par connaissance des positions des pics.
- La taille des cristallites, en calculant les largeurs des pics à mi-hauteur ou FWHM (Full Width at Half Maximum) et en l'introduisant dans la formule de Scherrer (en supposant que les cristallites sont sphériques), qui est définie par :

$$d = \frac{0,9 \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos(2\theta)} \quad \text{Équation II.6}$$

Avec :

- d est la taille des cristallites
- β est la largeur du pic à mi-hauteur
- λ est la longueur d'onde des rayons-X incidents
- θ est l'angle de Bragg.

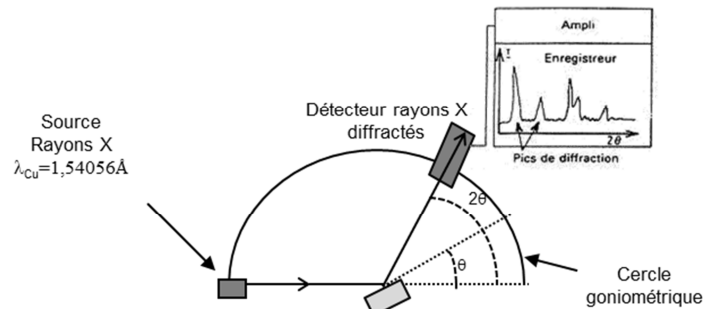


Figure II.11 Schéma d'un diffractomètre à compteur.

3.3.2. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est basée sur l'interaction élastique entre les constituants d'un matériau et les photons d'une radiation lumineuse incidente de fréquence définie. De par son excellente résolution spatiale définie par la taille d'un spot laser focalisé, cette technique est un outil très puissant de contrôle des matériaux semi-conducteurs et métalliques. En effet, les informations obtenues concernent la position et le profil des bandes caractéristiques des semi-conducteurs. Elles permettent ainsi de déduire la distribution spatiale de nombreuses grandeurs physiques telles que les contraintes et les orientations cristallographiques dans des volumes d'échantillons comparables aux dimensions des grains, ce que ne permet pas la diffraction X.

De plus, la spectroscopie Raman étant sensible aux modes vibrationnels du matériau analysé, elle nous permet d'obtenir des informations telles que :

- identification de phases ou de composés chimiques
- caractérisation des matériaux
- détermination de la structure moléculaire
- étude des systèmes amorphes et cristallins.

L'effet Raman résulte de l'interaction des modes vibrationnels et/ou rotationnels des atomes ou molécules avec une radiation électromagnétique. Le matériau analysé, excité par une source lumineuse monochromatique de type laser, réémet une radiation qui est collectée puis analysée à travers un monochromateur. Cette radiation comporte deux types de signaux. Le premier, très majoritaire, correspond à la diffusion Rayleigh : la radiation incidente est diffusée élastiquement sans changement d'énergie, donc sans changement de longueur d'onde. Toutefois, dans un nombre très limité de cas, des photons peuvent interagir avec la matière. Celle-ci absorbe (ou cède) de l'énergie aux photons incidents produisant ainsi une nouvelle radiation appelée radiation Stokes (ou anti-Stokes). La variation d'énergie observée sur le photon renseigne sur les niveaux énergétiques de rotation et de vibration de la molécule concernée.

L'effet Raman peut être situé dans un diagramme énergétique issu de la théorie quantique qui fait appel à un niveau « virtuel » pour rappeler que le phénomène de diffusion est le résultat d'une interaction entre les photons et les molécules hors des conditions de résonance. Il importe en effet de bien différencier le mécanisme d'excitation moléculaire, tel qu'il apparaît

ici, de celui mis en jeu lors de l'absorption d'un photon car les deux phénomènes n'obéissent pas aux mêmes lois. Si la molécule ne peut pas se trouver dans un état énergétique stable, sous l'action d'un photon $h\nu_0$, trois types de désexcitation sont possibles comme montré en Figure II.12:

- Retour au niveau initial par diffusion d'un photon $h\nu_0$. C'est la diffusion Rayleigh.
- Retour à un niveau d'énergie supérieur en émettant un photon $h\nu_1 < h\nu_0$. C'est la diffusion Raman Stokes.
- Retour à un niveau d'énergie inférieur en émettant un photon $h\nu_2 > h\nu_0$. C'est la diffusion Raman anti-Stokes.

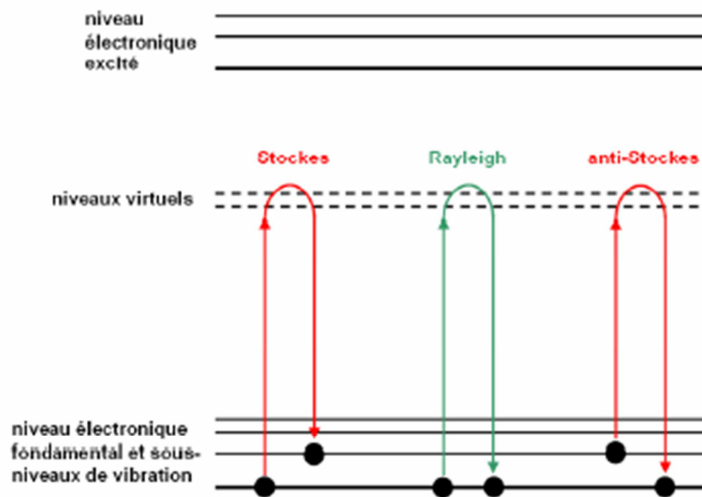


Figure II.12 Les trois phénomènes de désexcitation mis en jeu dans l'effet Raman : la diffusion Rayleigh, la diffusion Stokes et la diffusion anti-Stokes.

On voit apparaître ici la symétrie en fréquence de la diffusion Raman par rapport à la fréquence de la raie excitatrice puisque le déplacement Raman $\Delta\nu = \nu_0 - \nu_1 = \nu_2 - \nu_0$. Un spectre diffusé est symétrique en fréquence par rapport à la raie excitatrice, c'est-à-dire avec les raies $-\Delta\nu_1$ et $+\Delta\nu_1$ symétriques par rapport à ν_0 . En revanche la symétrie en intensité n'existe pas, les raies $+\Delta\nu_1$ (anti-Stokes) sont moins intenses que les raies $-\Delta\nu_1$ (Stokes).

La dissymétrie en intensité ne peut être expliquée qu'à travers l'approche quantique, en faisant intervenir les niveaux de population de départ qui sont différents selon la statistique de Maxwell-Boltzmann. Ainsi, en faisant le rapport des intensités des bandes Stokes et anti-Stokes, il vient que le rapport est égal à le facteur de Boltzmann :

$$\frac{I_{(\nu_0-\Delta\nu)}}{I_{(\nu_0+\Delta\nu)}} = e^{\left(\frac{h\Delta\nu}{k_B T}\right)} \quad \text{Équation II.7}$$

Les raies anti-Stockes sont donc toujours moins intenses que les raies Stockes correspondantes. Elles deviennent inobservables dès que $\Delta\nu$ devient important et/ou que la température s'abaisse. Un spectre Raman classique est présenté en Figure II.13. En pratique, on se concentrera sur la partie positive du spectre (diffusion Stockes) partiellement filtrée aux faibles fréquences pour limiter la remontée due au pic de Rayleigh. Pour un mode donné, la diffusion Raman dans les processus Stockes et anti-Stockes n'a pas les mêmes intensités ; leur rapport $I_{\text{anti-Stockes}}/I_{\text{Stockes}}$ est donné par le facteur de Boltzmann (Equation II.7).

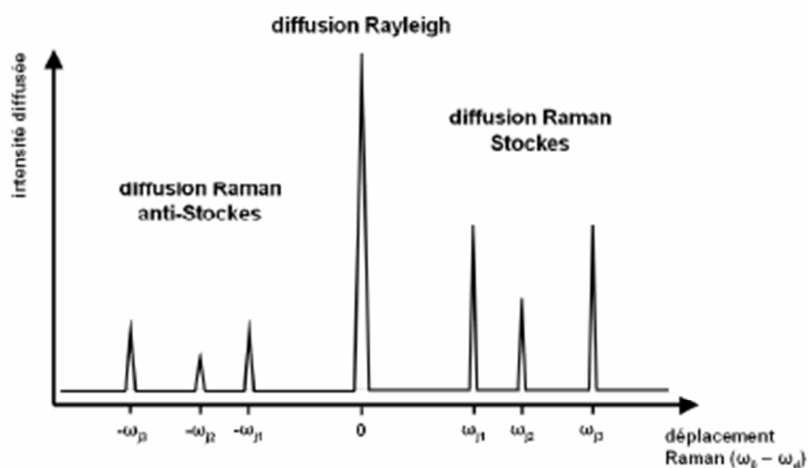


Figure II.13. Schématisation de l'intensité lumineuse diffusée par un cristal en fonction du déplacement Raman ($\omega_0 - \omega_d$). Le pic central correspond à la diffusion Rayleigh et les autres pics aux processus de diffusion Raman Stockes ($\omega_0 < \omega_d$) et anti-Stockes ($\omega_0 > \omega_d$) pour trois modes de vibration j_1, j_2 et j_3 .

L'appareil utilisé est un Jobin-Yvon T64000 à monochromateur triple avec une puissance laser de 1 mW, un objectif x100 et une ouverture numérique de 0,9. Pour le CZTS, une seule longueur d'onde a été utilisée qui se situe dans le visible à $\lambda = 514,5$ nm et pour le CIS, deux longueurs d'ondes ont été utilisées, une longueur d'onde dans le visible ($\lambda = 514,5$ nm) et une dans l'infra-rouge à $\lambda = 785$ nm afin de pouvoir sonder des volumes différents dans chacun des cas. De plus certains modes peuvent rentrer en résonance. La spectroscopie Raman a été très utile pour la caractérisation structurale des absorbeurs et plus précisément du CZTS.

3.4. Caractérisation optique

3.4.1. Spectrophotométrie UV-Visible

La spectroscopie optique ou spectrophotométrie est une méthode analytique quantitative qui consiste à mesurer les propriétés optiques des matériaux. Les propriétés optiques, des différentes couches, mesurées par cette méthode sont la transmission totale (T) et la réflexion totale (R). T est le pourcentage de lumière qui passe à travers un matériau donné ($T = 0$ pour des matériaux complètement opaques, $T = 100 \%$ pour des matériaux complètement transparents). R est le pourcentage de lumière réfléchi après le contact avec le matériau étudié. A partir de la mesure de ces deux paramètres, nous pouvons calculer l'absorption optique (A) qui est donnée par la relation suivante : $A = 100 - (T + R)$.

Ces mesures sont effectuées avec un spectrophotomètre Hitachi U-4100 ou avec le spectrophotomètre $\lambda 950$ de Perkin Elmer, dans le domaine de l'ultraviolet-visible et de l'infrarouge entre 250 et 1100-1200 nm. Le schéma de ce spectrophotomètre est présenté sur la Figure II.14. Le faisceau est généré par deux lampes (Deutérium : D₂, et Iodure de tungstène : WI), et focalisé par un monochromateur sur un miroir qui le transmet sur un diviseur de faisceau. Après la division du faisceau, celui-ci arrive dans la sphère intégratrice, en deux parties égales (50/50 %). L'un des faisceaux passe par la référence et l'autre par l'échantillon à mesurer. La sphère intégratrice permet de mesurer la partie diffusée de la lumière. Toute la lumière entrant dans cette sphère aux parois hautement réfléchissantes, est continuellement réfléchi jusqu'à ce qu'elle arrive sur les détecteurs (non présentés sur le schéma de la Figure II.14, pour plus de clarté), qui sont situés dans la partie supérieure de la sphère.

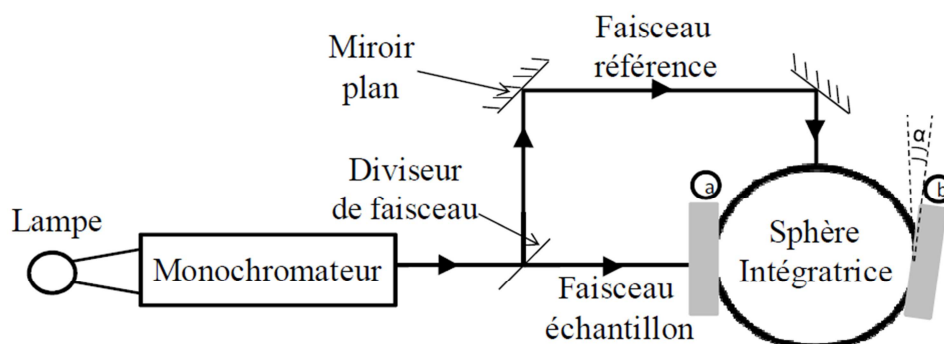


Figure II.14 Schéma du spectrophotomètre utilisé pour mesurer la transmission totale (en plaçant l'échantillon en position a), et la réflexion (en plaçant l'échantillon en position b).

Il est important de noter qu'avant de faire les mesures, une ligne de base est construite pour mesurer le rapport entre les signaux passant par la référence et ceux passant par la partie où devra être placé l'échantillon pendant les mesures.

Dans cette sphère, une pastille de sulfate de baryum (BaSO_4) qui est un matériau dont la réflexion est connue à toutes les longueurs d'onde, est placée à la position b de la Figure II.14 pour réfléchir la lumière pendant les mesures de transmissions. La mesure de la transmission se fait en plaçant l'échantillon à l'entrée de la sphère (position (a) sur la Figure II.14). La lumière produite par la source traverse en premier lieu l'échantillon et la sphère ne récolte ainsi que la lumière qui a été transmise par l'échantillon.

Si l'échantillon est positionné à la place de la pastille située en position b, la lumière produite par la source va rentrer tout droit dans la sphère, être réfléchi par l'échantillon pour être ensuite piégée dans la sphère. La sphère est conçue de façon à ce que la sortie de la position b soit légèrement inclinée par rapport à la verticale (angle α entre lignes pointillées dans la figure) pour éviter que la lumière réfléchi par l'échantillon sans être diffusée ne ressorte directement par l'entrée de la sphère. Il faut noter que dans toutes les mesures, l'échantillon est placé de façon à ce que la lumière passe tout d'abord par le dépôt ensuite par le substrat, c'est-à-dire dans l'ordre suivant: lumière/air/dépôt/substrat/air.

La valeur de la bande interdite (E_g) des différents matériaux est estimée en utilisant la relation de la transition optique directe ^[189]:

$$E_g(\text{eV}) \approx \frac{1240}{\lambda_e(\text{nm})} \quad \text{Équation II.8}$$

Où λ_e caractérise l'apparition de la transmission.

Pour plus de précision dans le calcul de la valeur de la bande interdite E_g , il est possible de tracer $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$, en utilisant la relation entre le coefficient d'absorption α et l'énergie du photon $h\nu$ pour une transition directe autorisée ^[117] :

En effet d'après la loi de Beer-Lambert :

$$\alpha = k(h\nu - E_g)^{1/2} \quad \text{Équation II.9}$$

Et en utilisant les lois fondamentales de Beer-Lambert et de l'absorbance tel que :

$$I = I_0 \cdot e^{-\alpha t} \quad \text{Équation II.10}$$

Et,

$$A = \log(I_0/I) \quad \text{Équation II.11}$$

Ainsi, $\alpha = 2,303 \cdot \left(\frac{A}{t}\right)$ Équation II.12

Avec :

- α : coefficient d'absorption, en $(\text{eV/cm})^2$
- k : une constante
- I : l'intensité de la lumière transmise
- I_0 : l'intensité de la lumière monochromatique incidente
- t : l'épaisseur du film en cm

Ainsi, en traçant $(\alpha h\nu)^2$ versus $h\nu$ et en extrapolant la partie droite de la courbe, nous trouverons E_g à l'intersection avec l'axe des abscisses ($\alpha = 0$).

3.5. Caractérisation électrique

3.5.1. Mesure des performances et du rendement photovoltaïque de la cellule

Une cellule photovoltaïque est, en général, caractérisée par une tension à circuit ouvert V_{oc} (*open circuit voltage*), un courant de court-circuit I_{sc} (*short circuit current*) ou densité de courant de court-circuit J_{sc} , un facteur de forme FF (*fill factor*) et un rendement de conversion énergétique (PCE) ou rendement photovoltaïque η . La caractéristique I - V , d'une cellule photovoltaïque, est présentée dans la Figure II.15. La V_{oc} est la tension mesurée lorsqu'un voltmètre est branché aux bornes de la cellule solaire illuminée, I_{sc} est le courant mesuré à une tension nulle. Pour le point (V_m, I_m) de la courbe I - V , la puissance utile P_{max} délivrée par la cellule est maximale. Le facteur de forme (FF) est défini comme suit :

$$FF = \frac{P_{max}}{V_{oc} \cdot I_{sc}} = \frac{V_m \cdot I_m}{V_{oc} \cdot I_{sc}} \quad \text{Équation II.13}$$

Ce rapport vaudrait 1 et serait maximal si la courbe I - V était un rectangle parfait. Plus ce paramètre est élevé, meilleure est l'efficacité de conversion. Le rendement de conversion en puissance, η , est défini comme étant le rapport entre la puissance maximale délivrée par la cellule et la puissance lumineuse incidente, P_i :

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_i} = \frac{V_{oc} \cdot I_{sc} \cdot FF}{P_i} \quad \text{Équation II.14}$$

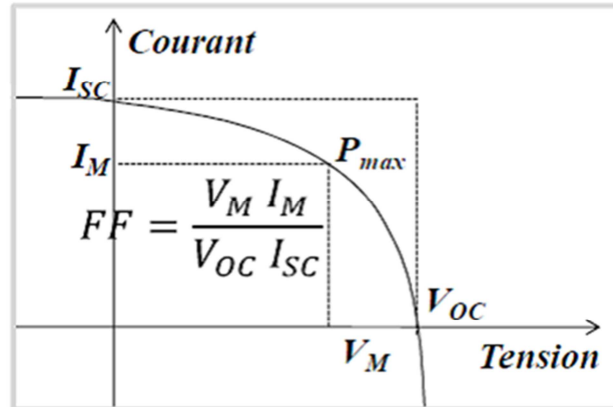


Figure II.15 Caractéristique I(V) d'une cellule photovoltaïque

Après le dépôt des différentes couches de la cellule ETA (verre/FTO/ZnO_{2D}/ZnO_{nanofils}/Absorbeur/CuSCN/Au), celle-ci est connectée par ces deux bornes (contact supérieur Au et inférieur FTO) à un potentiostat (Figure II.16). Les mesures I(V) sont effectuées avec une station Keithley 2400. L'illumination est réalisée par un simulateur solaire Newport SP94023A avec un spectre solaire AM 1,5 et à une puissance de 100 mW.cm⁻². La cellule est placée de façon à ce que la lumière passe tout d'abord par le verre conducteur.

En ce qui concerne la cellule à polymères, la surface active est de 0,28 cm². La cellule est connectée par ses contacts Au et Ag, elle est représentée dans la Figure II.17. Toutes les mesures densité de courant–tension (J-V) sont effectuées dans une boîte à gant, sous une illumination simulée de lumière blanche à 100 mW.cm⁻² et une atmosphère AM1,5. Les caractéristiques courant–tension et le rendement de conversion énergétique sont mesurés et calculés avec un ordinateur contrôlé par un Keithley® SMU 2400 unit.

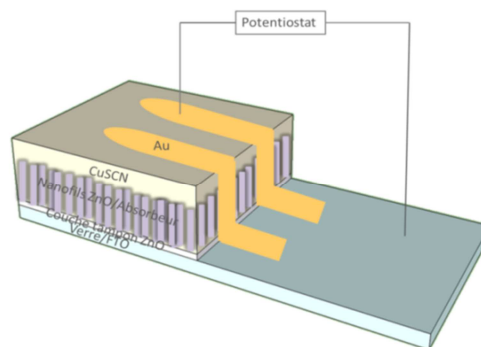


Figure II.16 Schéma de la cellule ETA.

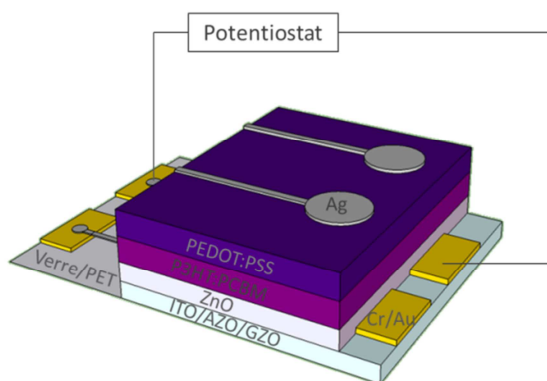


Figure II.17 Schéma de la cellule à polymères.

Dans ce chapitre ont été présentés les différents modes de préparation des cellules solaires et des différentes couches utilisées. Nous avons également détaillé les méthodes utilisées pour caractériser la morphologie, la structure, la composition chimique et les propriétés optiques des différents films, ainsi que les propriétés électriques des cellules solaires.

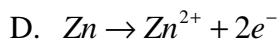
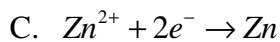
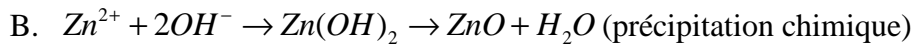
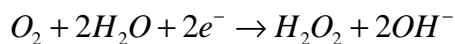
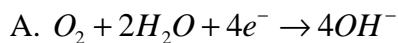
Chapitre III. Réalisation de couches 2D et de nanofils de ZnO par électrodéposition

1. Réalisation de couches 2D de ZnO

Dans cette partie nous présentons la préparation d'une couche tampon de ZnO à partir de l'électroréduction de l'oxygène moléculaire et des ions de zinc sur un substrat de verre/FTO ($\text{SnO}_2 : \text{F}$) à un potentiel fixe. On va montrer que la température du bain et la concentration de l'électrolyte support (KCl) influencent la structure, la composition et les propriétés optiques de la couche 2D. Dans un deuxième temps, l'effet d'un recuit à 500°C sur les couches de ZnO sera analysé.

1.1. Voltammétrie cyclique

Sur la Figure III.1 sont présentées les courbes de voltammétrie cyclique effectuées sur les substrats de verre/TCO dans une solution aqueuse de $5 \cdot 10^{-3}$ M de ZnCl_2 et 0,1 M KCl en présence d'oxygène moléculaire pour des températures variant de 25 à 85°C . Le potentiel d'abandon se situe à environ -0,20 V vs ECS. D'après Peulon et Lincot ^[67], la gamme de potentiel où la réduction de l'oxygène moléculaire (formation de OH^-) et le dépôt de ZnO ont lieu (réaction A et B, respectivement) se trouve entre -0,60 V et -1,10 V vs ECS. A des potentiels plus négatifs que -1,10 V vs ECS, il est possible d'observer le pic de réduction du Zn^{2+} en Zn (réaction C). Enfin, l'équation D décrit la réaction de ré-oxydation du zinc métallique électrodéposé, le pic d'oxydation du zinc est observé dans la région allant de -1,0 à -0,8 V vs ECS. L'intensité de ce pic est utilisée comme référence pour estimer la conductivité de la couche de ZnO précédemment formée.



Par exemple, on observe qu'à une température de 25°C le pic de dissolution du zinc est très faible montrant que la couche de ZnO formée durant le balayage cathodique est très résistive et empêche le transfert d'électrons nécessaire à la dissolution de la couche de Zn déposée par-dessus. La forte résistivité de la couche de ZnO peut être probablement attribuée à la basse température du bain qui n'apporte pas une énergie d'activation suffisante pour précipiter

l'hydroxyde de zinc en oxyde de zinc ou, autre alternative, la couche est simplement amorphe. L'augmentation de la température du bain à 50°C induit une plus forte intensité du pic de dissolution du zinc, ce qui indique la formation d'une couche de ZnO plus conductrice. Dans ce cas-là (50°C), le pic apparaît au même potentiel, environ -0,9 V vs ECS, que le pic de dissolution à 25°C. Lorsque la température est augmentée à 70 et 85°C, le pic de dissolution du zinc apparaît plus tôt, aux environs de -1,0 V vs ECS. Ce plus petit cycle d'hystérésis indique une réaction de transfert d'électrons plus rapide. Il est évident que l'efficacité du dépôt de ZnO augmente avec la température et on peut prévoir que les films déposés à des températures supérieures à 50°C devraient avoir une meilleure cristallinité. A partir de ces courbes de voltamétrie cyclique, nous avons choisi de réaliser le dépôt potentiostatique de ZnO à -1,0 V vs ECS.

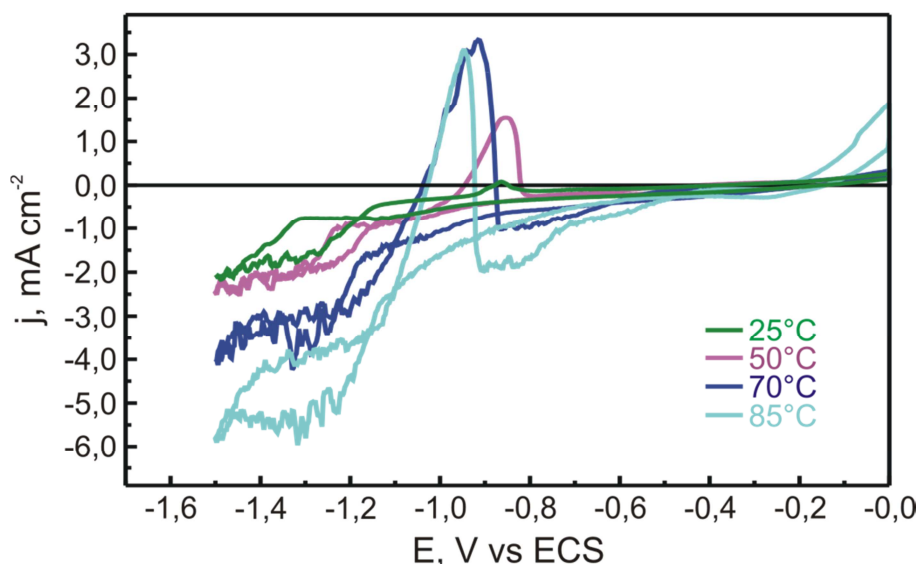


Figure III.1 Courbes de voltammétries cycliques sur verre/FTO dans une solution de 5 mM ZnCl₂ et 0,1 M KCl, vitesse du balayage de 20 mV.s⁻¹ à différentes températures.

1.2. Influence de la concentration de l'électrolyte support et de la température du bain

Les effets de la température du bain et de la concentration de l'électrolyte support (KCl) sur la morphologie ainsi que sur les propriétés optiques et structurales des couches 2D de ZnO ont été analysés.

1.2.1. Analyse de la morphologie

Dans le but d'améliorer la conductivité de la solution, la concentration de l'électrolyte support (KCl) a été augmentée de 0,1 M à 1 M. Sur la Figure III.2 on peut voir des images MEB des

couches de ZnO déposées à partir de 5 mM ZnCl₂ et 1 M KCl ou 0,1 M KCl à différentes températures et pour une densité de charge (Q) de 0,4 C.cm⁻². On peut noter qu'à forte concentration en KCl (1 M), la température de dépôt n'a pas d'influence sur la morphologie de la couche de ZnO. Le film est composé de grosses plaquettes hexagonales (Figure III.2.a) quelle que soit la température de dépôt (25°C, 50°C et 70°C).

En diminuant la concentration de l'électrolyte support à 0,1 M KCl, la morphologie de la couche de ZnO change de manière importante et devient fortement dépendante de la température du bain. Le film déposé à 25°C est composé de petits grains qui ne couvrent pas la totalité de la surface du TCO (Figure III.2.b, TCO ongles III.2.b). Lorsque la densité de charge atteint 0,8 C.cm⁻², le substrat est entièrement recouvert d'un réseau de feuilles enchevêtrées tel qu'il a été décrit par Pauporté et al.^[69] (Figure III.2.c). Une augmentation de la température à 50°C conduit à une couche plus lisse structurée par des grains dont la taille est environ 100 nm (Figure III.2.d). Les couches déposées à 70°C ont une morphologie complètement différente : des petits grains hexagonaux avec un diamètre de 150 nm sont observés (Figure III.2.e). L'épaisseur des couches préparées à 50 et 70°C est d'environ 200-250 nm (Figure III.2 ongles d et e). Les films préparés à la plus haute température étudiée, 85°C, sont composés de petits nanofils de ZnO très rapprochés, denses avec une épaisseur d'environ 320 nm pour la même densité de charge (0,4 C.cm⁻², Figure III.2.f). L'augmentation de l'épaisseur des couches avec l'accroissement de la température du bain indique une plus haute efficacité du procédé électrochimique, ce qui est en bon accord avec les mesures de voltammétrie cyclique.

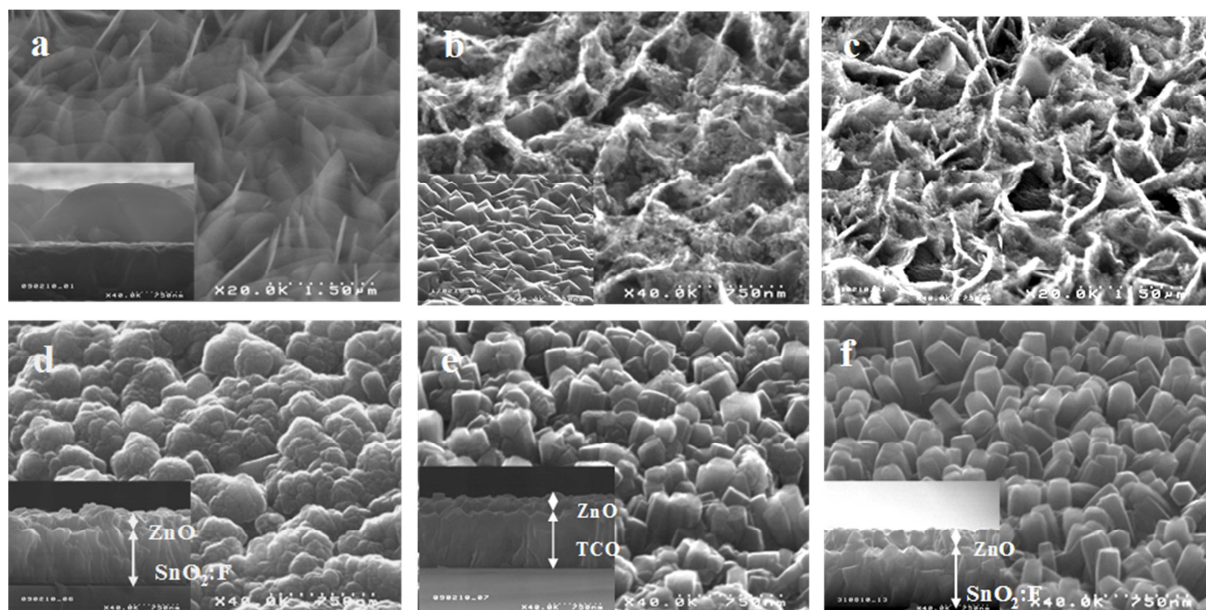


Figure III.2 Images MEB (vue à 45°) de couche de ZnO déposées à $E = -1,0$ V vs ECS, à partir de $5 \cdot 10^{-3}$ M ZnCl_2 et (a) 1,0 M KCl, $Q = 0,4$ C.cm $^{-2}$, 50°C ; ou 0,1 M KCl, (b) $Q = 0,4$ C.cm $^{-2}$, 25°C; (c) 0,8 C.cm $^{-2}$, 25°C; (d) 0,4 C.cm $^{-2}$, 50°C; (e) 0,4 C.cm $^{-2}$, 70°C; (f) 0,4 C.cm $^{-2}$, 85°C. Dans les onglets, vue en coupe de ces couches.

1.2.2. Propriétés structurales et composition chimique

La composition chimique déterminée par une analyse EDX des couches de ZnO préparées à différentes conditions de dépôt est présentée dans le Tableau III.1. Il est important de noter que les résultats ne sont que qualitatifs, car la quantité d'oxygène inclue également l'oxygène provenant du substrat de FTO. Nous observerons en premier lieu que les couches déposées à partir d'un électrolyte contenant 1 M KCl contiennent trois fois plus de chlore que les couches déposées à partir de 0,1 M KCl. En second lieu, il convient de constater que les couches déposées à basse concentration de KCl (0,1 M) et 25°C contiennent plus d'oxygène et moins de zinc que celles déposées à partir d'un électrolyte identique mais à température plus élevée. Le taux d'oxygène plus élevé peut s'expliquer par le fait que cette couche est composée également d'hydroxyde de zinc, comme cela a été supposé précédemment. Pour les couches déposées à température supérieure ou égale à 50°C, la quantité de chlore diminue avec l'augmentation de la température de dépôt. Les films de ZnO déposés à plus haute température ($\geq 50^\circ\text{C}$) et à basse concentration en KCl contiennent moins d'impuretés et sont donc de meilleures qualités que ceux préparés à plus basse température ou à concentration en KCl plus élevée.

Composition de la couche 2D de ZnO					
<i>[KCl]</i>	1 M	0,1 M	0,1 M	0,1 M	0,1 M
<i>T_{bain}, °C</i>	50	25	50	70	85
<i>Zn, at%</i>	3,4	1,9	6.8	7,4	7,2
<i>O, at%</i>	94,0	97,3	92.3	91,8	92,1
<i>Cl, at%</i>	2,6	0,8	0.9	0,8	0,7

Tableau III.1 Analyse EDX des couches de ZnO déposées à différentes concentrations de KCl et différentes températures, à une densité de charge de 0,4 C.cm⁻².

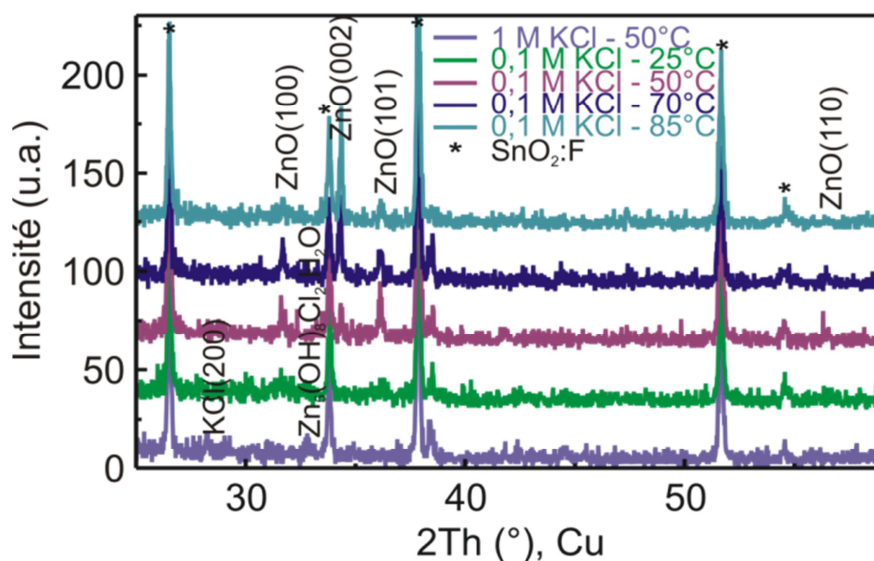
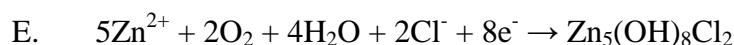


Figure III.3 Spectres DRX des couches de ZnO déposées à différentes concentrations de KCl et différentes températures.

La Figure III.3 représente le diagramme de diffraction des rayons X des différents films de ZnO. Les couches obtenues à 1M KCl et 50 °C semblent être amorphes du fait qu'aucun pic caractéristique du ZnO ne peut être observé. Cette remarque est applicable à l'ensemble des films déposés à des températures comprises entre 25 et 70°C. En revanche, un petit pic de KCl et un autre lié au $Zn_5(OH)_8Cl_2.H_2O$ peuvent être observés. En prenant en compte les résultats EDX qui montrent que ces couches contiennent plus de chlore, ce nouveau résultat confirme l'hypothèse selon laquelle la forte concentration de KCl empêche la précipitation chimique de l'hydroxyde de zinc en oxyde de zinc. En d'autres termes, les grosses plaquettes hexagonales dont sont formées ces couches sont probablement un chlorohydroxyde de zinc ($Zn(OH)_xCl_y$) avec une composition mal définie. Ces résultats sont en bon accord avec le travail de pionnier de Peulon et al. ^[66, 67] dans lequel il a été démontré que les films préparés à

forte concentration de KCl et ZnCl₂ sont apparemment formés d'un composé de chlorohydroxyde de zinc dû à la réaction (E) :



Il a été également signalé que pour une concentration de 1 M KCl, en milieu acide, les espèces prédominantes sont les ions ZnCl⁺, et la quantité d'ions Zn²⁺ est très faible (Figure III.4.b). Alors que pour des concentrations en KCl plus faibles, la concentration en ions Zn²⁺ dans la solution est plus forte et ainsi la formation Zn(OH)₂ est chimiquement favorisée (Figure III.4.a) ^[190].

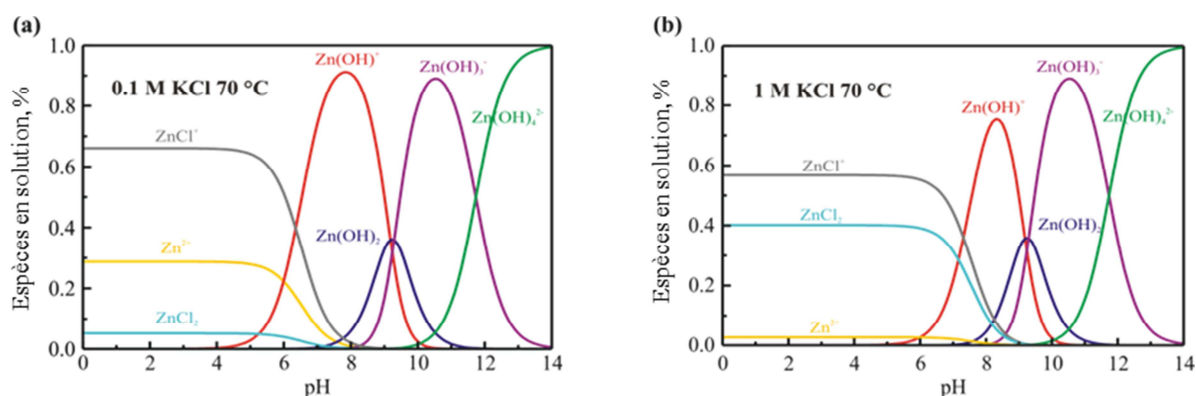


Figure III.4 Diagramme de répartition des espèces en solution en fonction du pH de la solution à 70°C et (a) 0,1 M KCl, (b) 1 M KCl ^[190].

En diminuant la concentration de KCl (0,1 M) et en augmentant la température de dépôt, les pics plus fins et intenses de la structure wurtzite du ZnO sont observés, confirmant une meilleure cristallinité des films. Pour les films préparés à 25°C les pics sont très faibles et larges. Ces couches ne sont donc pas bien cristallisées, de fortes résistivités et probablement composées de ZnO mais également d'hydroxyde de zinc comme il a été supposé précédemment avec les mesures EDX et les voltamétries cycliques. Lorsque les films sont déposés à 50°C, les pics du ZnO sont plus forts et correspondent à ceux d'une poudre de ZnO standard. Nous pouvons dire que de tels films sont sans texturation. Pour les films de ZnO déposés à des températures supérieures ou égales à 70°C, le pic (002) est plus intense que le pic (101). Le rapport des intensités des pics (002) et (101), $I_{(002)}/I_{(101)}$, est égal à 2,95 contre un rapport de 0,56 pour les couches déposées à 50°C. Comme décrit par Goux et al ^[70], ceci indique une croissance préférentielle selon l'axe c, perpendiculaire à la surface, confirmant ainsi la structure hexagonale de ces couches 2D (Figure III.2.e - f).

Dans la Figure III.5 sont donnés les coefficients de texture selon les différents plans (hkl) des couches de ZnO préparées à différentes températures. Pour les couches de ZnO réalisées à 25°C, le coefficient de texture du plan (100) est plus important que celui des plans (101) et (002), montrant qu'à cette température la croissance s'effectue essentiellement dans ce plan. Lorsque la température de dépôt est portée à 50°C, la croissance devient isotrope. Il y a un équilibre entre la croissance dans le plan et la croissance perpendiculaire au plan. Pour des températures de dépôt supérieures à 50°C, la couche se texture selon l'axe c. Le coefficient de texture selon le plan (002) devient plus important avec l'augmentation de la température de dépôt. A 85°C, une très forte texture perpendiculaire au plan est observée, tandis que les coefficients de textures selon les plans (100) et (101) sont quasi nuls.

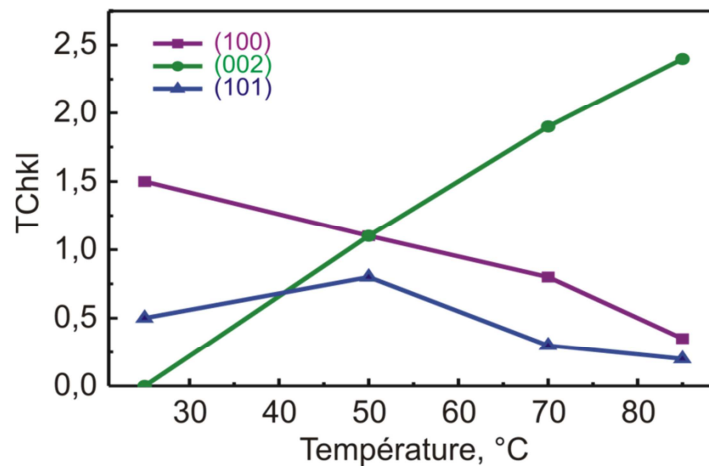


Figure III.5 Coefficient de texture selon les plans (hkl) : (100), (002) et (101) des couches de ZnO préparées à différentes températures.

La taille des cristallites a été calculée d'après la formule de Scherrer (Chapitre II, équation II.6). On peut noter que la taille des cristallites augmente selon la direction (002) avec la température de dépôt alors qu'elle diminue selon la direction (101). On peut également observer que pour la direction (100), il y a une croissance selon cette direction jusqu'à 70°C, suivie d'une forte chute de la croissance dans cette direction pour une température de 85°C (Figure III.6). On observe que la taille des grains selon l'axe c augmente de 50 nm pour les couches déposées à 50°C jusqu'à 250 nm pour celles préparées à 85°C. On peut également observer que les couches réalisées à 60°C présentent une croissance isotrope. En effet, la taille des cristallites est identique dans toutes les directions alors que pour les dépôts aux autres températures une croissance anisotrope est observée. Les couches préparées à 50°C présentent une plus grande taille de cristallites selon la direction (101) alors que celles préparées à 85°C,

ont une croissance plus importante et très nette selon l'axe c (002). Ainsi, selon la température du bain, les cristallites ne croissent pas et ne cristallisent pas dans la même direction et ainsi des films de ZnO avec différentes qualité cristalline et morphologie peuvent être préparés.

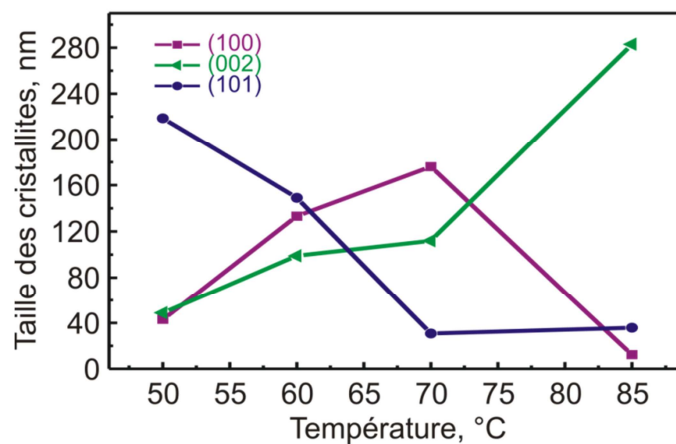


Figure III.6 Changement de la taille des cristallites selon l'axe (100), (002) ou (101) du ZnO en fonction de la température de dépôt.

1.2.3. Propriétés optiques

L'utilisation des couches de ZnO comme conducteur d'électrons et couche tampon dans les cellules solaires requiert des films ayant une grande transparence optique. Pour cette raison les spectres de transmissions des différentes couches 2D de ZnO sont effectués dans la gamme des longueurs d'onde du visible. La Figure III.7 montre que les couches de ZnO déposées à 50°C à partir d'un électrolyte contenant 0,1 M KCl présentent une transmission maximale proche de 100% par rapport à celles déposées à 25 et 70°C. Les couches préparées à 70°C présentent une transmission proche de 100% mais la courbe est moins bien définie d'autant qu'elle a une transmission légèrement plus faible pour les petites longueurs d'ondes. Ceci est probablement dû au fait que la couche préparée à 70°C est plus structurée que celle préparée à 50°C, ce qui induit des réflexions (la sphère intégrante n'a pas été utilisée dans cette mesure). Les couches préparées à 25°C présentent une courbe de transmission plus arrondie, moins définie du fait d'une structure amorphe. Comme attendu, les couches déposées à forte concentration en KCl révèlent un spectre très moyen dû à la composition chimique et à la structure de la couche. En effet, le chlorohydroxyde de zinc n'est pas transparent dans le visible.

Lorsque la densité de charge atteint 0,6 et 0,8 C.cm⁻², nous ne constatons pas de réel changement dans le spectre de transmission pour ces couches plus épaisses.

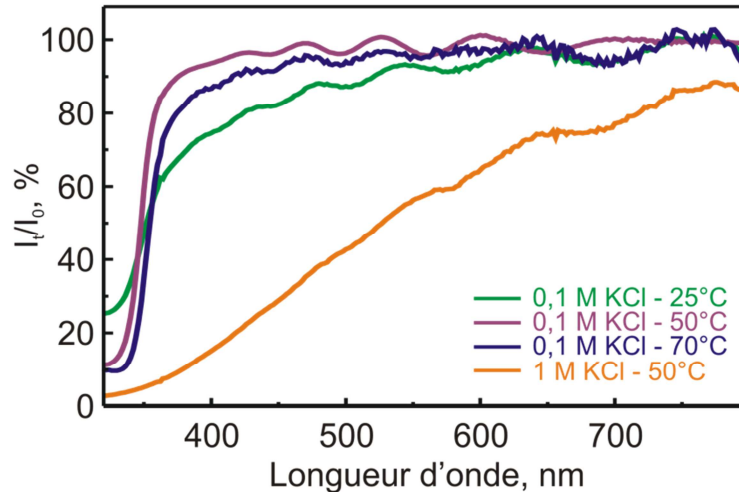


Figure III.7 Spectres de transmission des couches de ZnO déposées à différentes concentrations de KCl, différentes températures et à une densité de charge de $0,4 \text{ C.cm}^{-2}$.

Une valeur de bande interdite, E_g , d'environ 3,5 eV est obtenue pour les couches préparées à 50°C et une valeur un peu moins élevée vers 3,4 eV est obtenue pour les couches réalisées à 25 et 70°C ; ces valeurs sont légèrement au-dessus de celle correspondant au ZnO massif (3,3 eV). Pour les couches déposées à partir d'un électrolyte avec 1 M KCl, la valeur est très faible par rapport à celle du ZnO, la valeur de la bande interdite est dans ce cas-là d'environ 2,35 eV (Figure III.8).

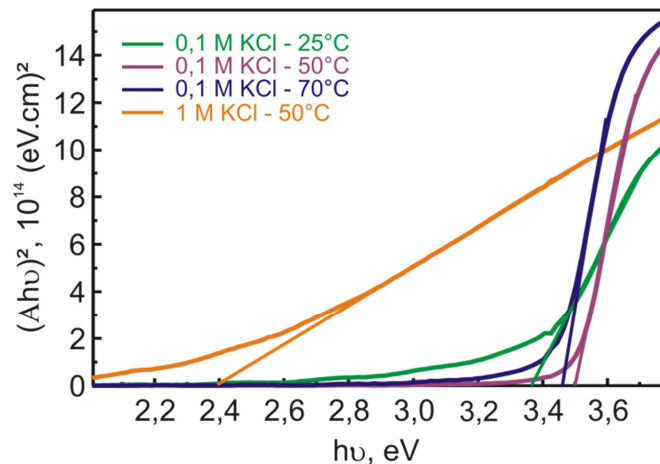


Figure III.8 Graphique de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour les couches de ZnO avec extrapolation des courbes sur l'axe des abscisses pour obtenir E_g .

Sur la Figure III.9 sont présentés les résultats concernant la photoluminescence (Annexe 2.) des films 2D de ZnO réalisés à différentes températures. Les couches préparées à 85°C présentent le plus haut rapport (I_{UV}/I_{DL}) , il est environ égal à 0,27. I_{UV} représente le signal de

luminescence du ZnO qui se situe à environ 380 nm et I_{DL} correspond au signal des défauts dans le ZnO qui est situé dans le vert à 575 nm. Le film préparé à 50°C montre un rapport (I_{UV}/I_{DL}) égal à 0,2 et pour les couches réalisées à 70°C ce rapport tombe à 0,01.

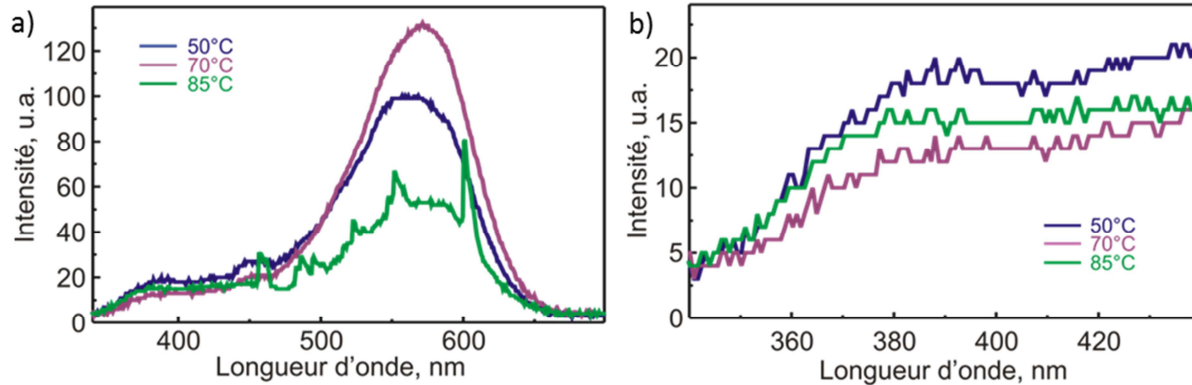


Figure III.9 Photoluminescence des couches de ZnO déposées à 0,1 M KCl et à $T \geq 50^\circ\text{C}$ (a), zoom entre 340 à 440 nm (b).

Ainsi, dans cette partie, nous avons montré que les couches 2D de ZnO réalisées par voie électrochimique ($[\text{KCl}] = 0,1 \text{ M}$, $T \geq 50^\circ\text{C}$) ont de bonnes propriétés structurales et optiques, ce qui les rend très intéressantes pour les applications photovoltaïques et optoélectroniques.

1.3. Influence d'un recuit à 500°C

Un recuit a été effectué dans le but d'améliorer les propriétés optiques et structurales des couches 2D déposées potentiostatiquement. Les différentes couches de ZnO ont été recuites à 500°C soit dans un four conventionnel (Actenium) soit dans un four RTA (Rapid Thermal Annealing). Le four conventionnel est un four en quartz entouré d'une résistance chauffante. Les montées et descentes en température sont lentes ce qui est dû à l'inertie thermique générée par le chauffage par convection. Plusieurs heures sont nécessaires pour recuire un échantillon. Ce recuit a été effectué sous vide. Le second mode de recuit est le RTA qui permet une rapide montée en température jusqu'à 300°C/s. Son avantage réside dans la transmission de l'énergie thermique par radiation, et non par convection, grâce à des lampes halogènes. Seulement quelques minutes sont nécessaires pour recuire un échantillon. Dans ce cas le recuit a été effectué sous atmosphère d' O_2 . Nous avons utilisé les conditions de recuit de ZnO déjà optimisées par le département d'optoélectronique du LETI.

1.3.1. Propriétés structurales et composition chimique

Figure III.10 présente les graphiques DRX des couches déposées à 50°C (a) et 70°C (b) avec deux différents recuits et sans recuit. A partir des diagrammes DRX ci-dessous, il est observé qu'après un recuit conventionnel, l'intensité des pics de ZnO n'augmente pas sensiblement. La cristallinité des couches n'est pas réellement améliorée après ce recuit. Tandis que le RTA augmente nettement l'intensité des pics de ZnO montrant que la structure cristalline est améliorée. En ce qui concerne la taille des grains, la FWHM des pics diminue après un traitement thermique, ce qui signifie qu'il y a une augmentation de la taille des cristallites dans toutes les directions. L'augmentation de la taille des cristallites est plus importante après un recuit conventionnel qu'après un recuit RTA. Ceci est dû au fait qu'un recuit conventionnel est plus lent, les cristallites ont donc plus de temps pour s'allonger dans les différentes directions. Par exemple, pour les couches réalisées à 70°C, les cristallites mesurent environ 110 nm dans la direction (002), après RTA, elles mesurent 150 nm et après le recuit conventionnel, elles ont une taille d'environ 200 nm. La Figure III.11 montre un zoom du pic (002) du ZnO pour les films préparés à 70°C. Un décalage du pic vers des angles plus grand après recuit (décalage de 34,3° à 34,45°) est observé. Un phénomène similaire a déjà été observé par d'autres chercheurs et peut être expliqué par un relâchement de contrainte intrinsèque après recuit ^[82]. En effet, le paramètre de réseau $d(002)$ dans le ZnO massif non contraint est d'environ 2,602 Å, alors que pour le film de ZnO sans recuit il est de 2,612 Å et après recuit il est de 2,601 Å. Le coefficient $d(002)$ avant recuit est plus élevé que dans le ZnO massif, le film est donc en état de contrainte de tension selon l'axe c . La contrainte est relaxée après le recuit et le coefficient $d(002)$ devient légèrement inférieur, ce qui correspond à une petite contrainte compressive du film. Cette micro contrainte avant recuit est certainement due aux imperfections dans le réseau cristallin telles que les lacunes d'oxygène, les atomes interstitiels (comme Cl), etc.

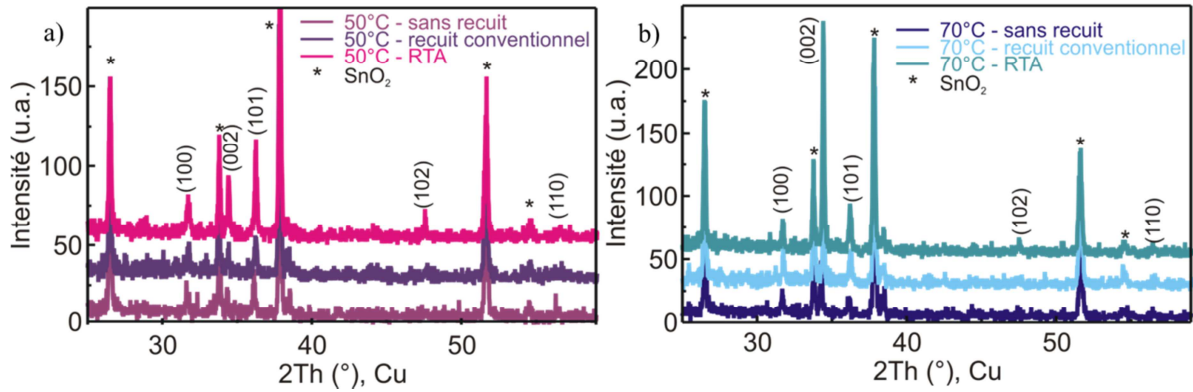


Figure III.10 Spectres DRX de couches de ZnO déposées à (a) 50°C, (b) 70°C, avant et après recuit à 500°C par RTA ou four conventionnel.

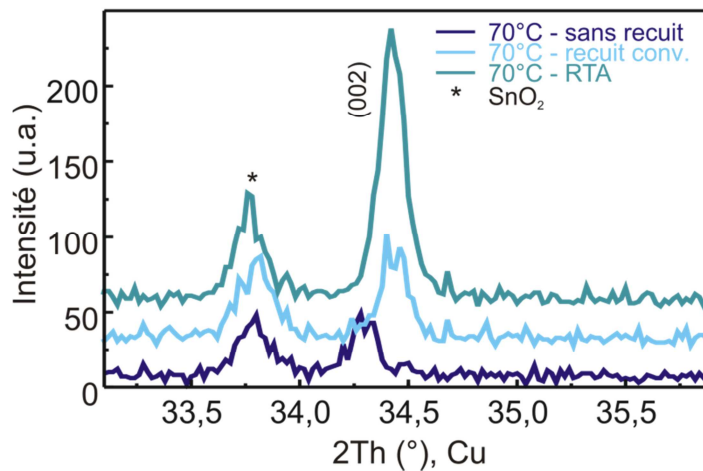


Figure III.11 Zoom de la Figure III.10 (b) sur le pic (002) du ZnO.

La Figure III.12 présente les coefficients de textures selon les plans (100), (002) et (101) des couches préparées à 50 et 70°C avant et après recuit. Pour les films réalisés à 50°C et recuits par la méthode conventionnelle, seulement une légère augmentation de la texture de la couche selon l'axe (002) peut être observée. Le RTA augmente également la texture selon l'axe (002) mais aussi selon l'axe (101), ce qui suit le caractère isotrope de cette couche. En ce qui concerne les couches réalisées à 70°C, l'effet est plus net, la texture selon l'axe c augmente après recuit et de manière plus intense avec le recuit RTA. Dans les deux cas, les recuits RTA et conventionnel favorisent la texturation dans le plan (002) avec un effet plus net et intense après RTA.

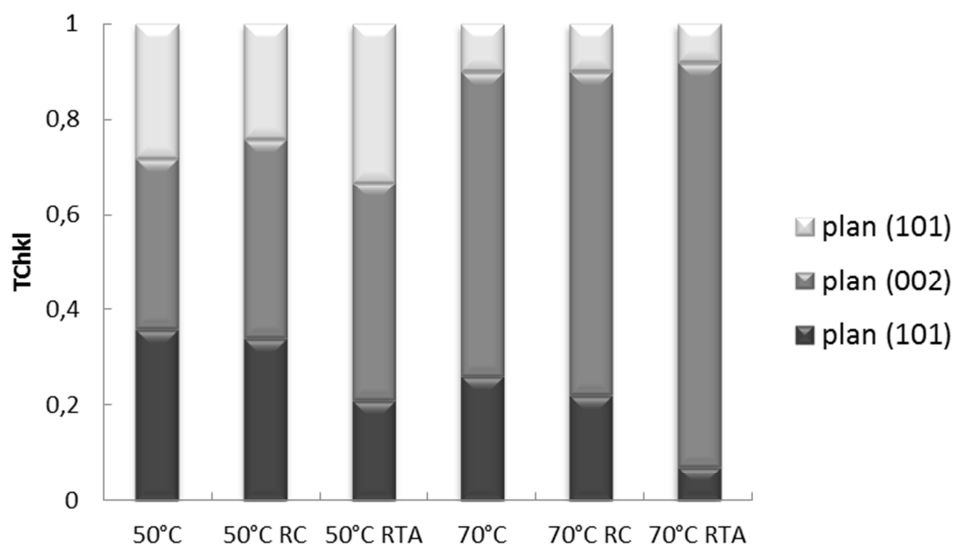


Figure III.12 Présentation du changement des coefficients de texture selon les plans (hkl) : (100), (002) et (101) des couches de ZnO préparées à 50°C et 70°C, avant et après recuit conventionnel (RC) et RTA.

Tableau III.2 sont présentés les résultats d'analyses EDX concernant la composition chimique des couches préparées à 50°C avant et après l'étape RTA. A partir de mesures EDX, nous avons remarqué qu'après recuit, les quantités de chlore et d'oxygène dans la couche diminuent. Ces valeurs confirment les résultats obtenus par DRX qui mettaient en évidence qu'après un recuit des défauts étaient réparés.

Composition de la couche 2D de ZnO		
Conditions de dépôt	0,1 M KCl, 50°C	0,1 M KCl, 50°C
RTA	Non	Oui
Zn, at%	6,8	14,4
O, at%	92,3	85,0
Cl, at%	0,9	0,6

Tableau III.2 Analyses EDX de couches de ZnO déposées à 50°C et 0,1 M KCl avant et après RTA à 500°C.

1.3.2. Propriétés optiques

La Figure III.13 correspond aux spectres de transmission des couches avant et après recuit. Les couches recuites par RTA montrent une transmission plus élevée que celles recuites dans un four conventionnel. En effet, d'une part le RTA, par son procédé plus bref permet d'éviter la dégradation du film et d'autre part l'injection d'O₂ permet de remplir les lacunes en oxygène. Nous pouvons également noter qu'après le recuit la bande interdite du ZnO diminue de 3,5 eV à 3,2 eV après un recuit conventionnel ou RTA (Figure III.13 c et d) pour les films

réalisés à 50°C et de 3,42 eV à également 3,2 eV après recuit pour les couches déposées à 70°C. Ce décalage dans le rouge après recuit peut être dû à la réduction de défauts intrinsèques ou extrinsèques (tel que la réduction de la quantité de chlore comme observé dans les analyses EDX), ce qui induit une réduction en concentration en donneurs. La valeur d' E_g plus élevée pour les films sans recuit doit être due au dopage et peut être assignée à l'effet Burstein-Moss ^[82].

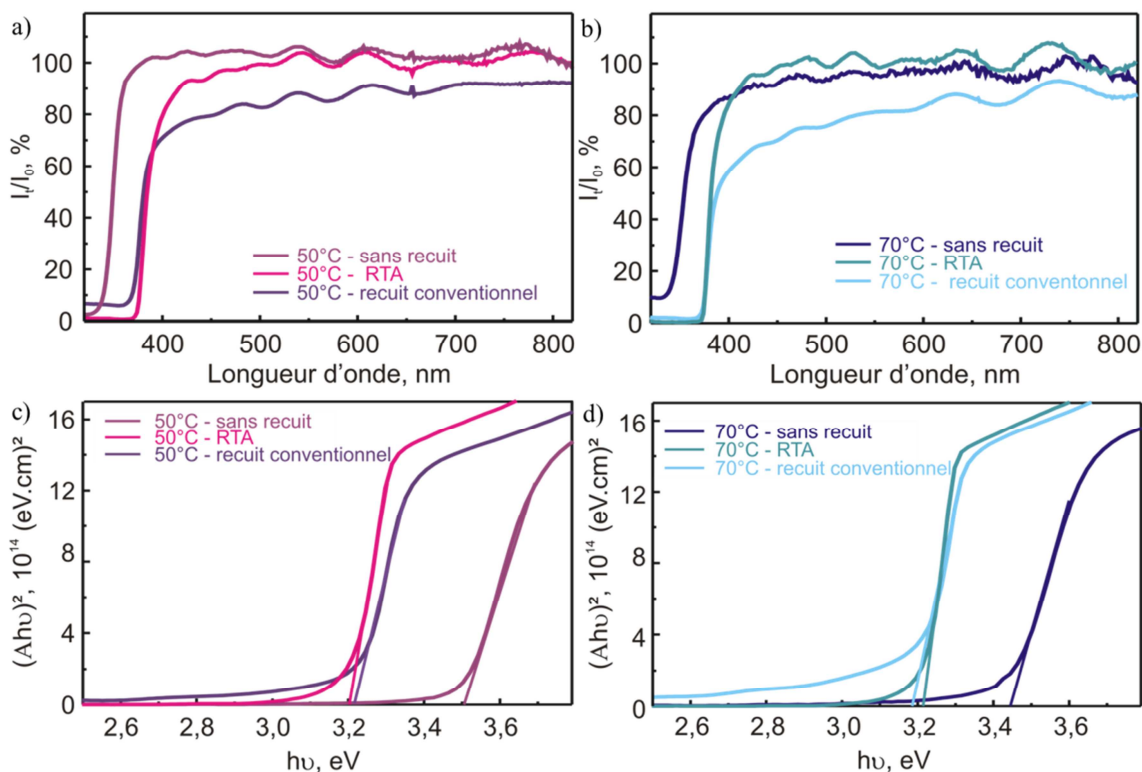


Figure III.13 Spectres de transmission de couches de ZnO déposées à 50°C avant et après recuit à 500°C par RTA ou recuit conventionnel (a) à 50°C, (b) à 70°C ; graphique de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour les couches de ZnO réalisées à 50°C (c) et 70°C (d) avant et après recuit, avec extrapolation des courbes sur l'axe des abscisses pour obtenir E_g .

La Figure III.14 présente les courbes de photoluminescence des couches réalisées à 50 et 70°C avant et après recuit. L'intensité du pic à 380 nm correspondant au ZnO est plus intense avant le traitement thermique. D'un autre côté, le pic à 575 nm correspondant aux défauts est plus faible après recuit, dû probablement à la réduction des défauts tels que la diminution de la quantité de Cl... ^[82]. Ainsi, le rapport (I_{UV}/I_{DL}) augmente après le traitement thermique. Un décalage dans le rouge peut être observé après recuit ce qui peut être dû à la réduction de la densité des donneurs (diffusion externe des Zn_i pendant le recuit) ^[81].

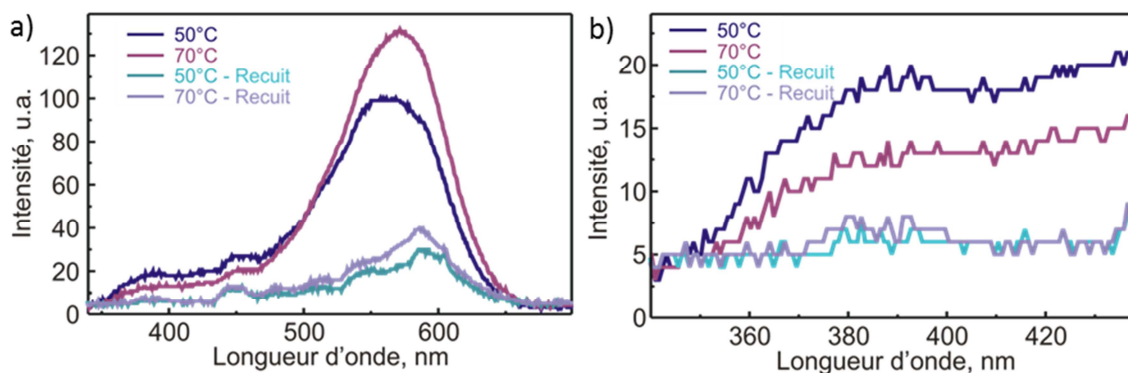


Figure III.14 Photoluminescences des couches de ZnO préparées à 50°C et 70°C, avant et après recuit conventionnel et RTA (a), zoom entre 340 et 440 nm (b).

Ainsi, le recuit conventionnel n'apporte pas de réelle amélioration. Par contre le RTA améliore la cristallinité des couches et semble réduire les défauts internes et externes des couches conduisant à une réduction de la quantité de chlore.

2. Croissance d'un réseau de nanofils de ZnO sur les couches 2D

Dans cette partie, nous avons étudié l'effet de l'épaisseur de la couche 2D de ZnO, de la concentration de l'électrolyte support KCl (0,1 ou 1,0 M) et de la charge passée durant l'électrodépôt sur la croissance et les dimensions des nanofils de ZnO.

2.1. Influence de la couche tampon

Sur la Figure III.15 sont présentées des images MEB de réseaux de nanofils de ZnO réalisés sur deux différents types de couches 2D (fabriquées à 50 et 70°C). Il est bien évident que dans le cas d'une couche déposée à 50°C, les nanofils sont fins (diamètre environ 140 nm) et orientés dans différentes directions (Figure III.15.a). Tandis qu'une couche déposée à 70°C permettra d'obtenir des nanofils plus larges en diamètre (~ 200 nm), très droits et serrés avec une longueur d'environ 1,5 µm (pour une densité de charge de 20 C.cm⁻², Figure III.15.b). Ainsi, en jouant sur le type de couche tampon utilisée, des nanofils ayant une morphologie différente (orientation et dimensions) peuvent être obtenus. La taille et l'orientation des grains de la couche 2D sont responsables des différentes morphologies obtenues. En effet les couches déposées à 50°C ont des grains d'environ 100 nm et sont orientés dans différentes directions alors que les couches préparées à 70°C ont des grains de diamètre 150 nm (plus large) et sont orientés perpendiculairement au substrat. L'épaisseur de la couche tampon est également un paramètre important : lorsque l'épaisseur de la couche augmente, le diamètre des nanofils augmente également. En effet, pour des couches plus épaisses, la taille des grains

sera plus élevée et ainsi les nanofils déposés sur ces couches présenteront un diamètre plus grand. Par exemple, pour des nanofils réalisés sur une couche préparée à 70°C, lorsque l'épaisseur de la couche passe de 200 à 350 nm, le diamètre des grains augmente et le diamètre des nanofils augmente de 200 à 300 nm. La densité des nanofils réalisés sur des couches 2D préparées électrochimiquement est d'environ $1-1,5 \cdot 10^9$ nanofils.cm⁻² alors que les nanofils déposés sur du FTO ont une densité plus faible. De plus les nanofils déposés sur substrat de FTO présentent moins d'homogénéité en dimensions par rapport à ceux déposés sur couche de ZnO. Ceci est dû au fait que la couche tampon de ZnO génère plus de sites de nucléation que le substrat pour obtenir une croissance uniforme des nanofils [193].

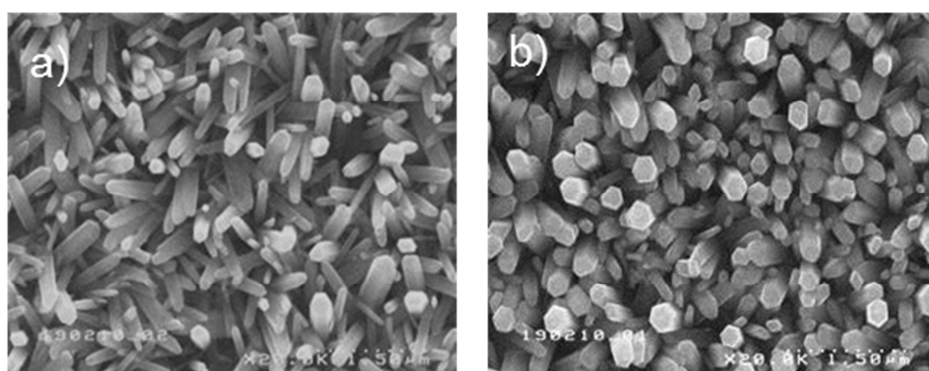


Figure III.15 Images MEB (vue de dessus) des nanofils de ZnO déposés à partir de $5 \cdot 10^{-4}$ M ZnCl₂ et 1 M KCl, E = -1,0 V vs ECS, T = 80°C, Q = 20 C.cm⁻² sur couche tampon (a) à 50°C; (b) à 70°C.

2.2. Influence de la concentration de l'électrolyte support ([KCl])

La concentration de l'électrolyte support est un autre paramètre important qui peut être utilisé pour modifier les dimensions des nanofils de ZnO [180]. En effet, les ions chlorure qui sont en solution sont plus facilement absorbés sur la face supérieure (0001) du fil car cette face est polaire (Figure III.17). Ainsi, en augmentant la concentration de KCl de 0,1 M à 1 M, la croissance longitudinale est réduite au profit de la croissance latérale due à l'adsorption des ions chlorure sur la face supérieure. Des images MEB (vue en coupe) des nanofils réalisés sur des couches préparées à 70°C à partir de différentes concentrations d'électrolyte sont présentées en Figure III.16. Nous pouvons remarquer que le diamètre des nanofils augmente de 180 nm (Figure III.16.b) à 250 nm (Figure III.16.a) lorsque la concentration de KCl en solution passe de 0,1 M à 1 M.

A partir du chronoampérogramme (Figure III.17), nous pouvons noter qu'à forte concentration de KCl (courbe rouge et noire), le dépôt de nanofils est accéléré dû au fait que l'électrolyte est plus conducteur et également qu'à plus forte concentration en KCl, le

2. Croissance d'un réseau de nanofils de ZnO sur les couches 2D

mécanisme d'électroréduction de O_2 est modifié [80]. Nous remarquons également que le procédé de dépôt est légèrement plus rapide pour les nanofils déposés sur les couches préparées à $70^\circ C$, ces couches ayant une meilleure qualité cristalline et étant plus conductrices que celles fabriquées à $50^\circ C$.

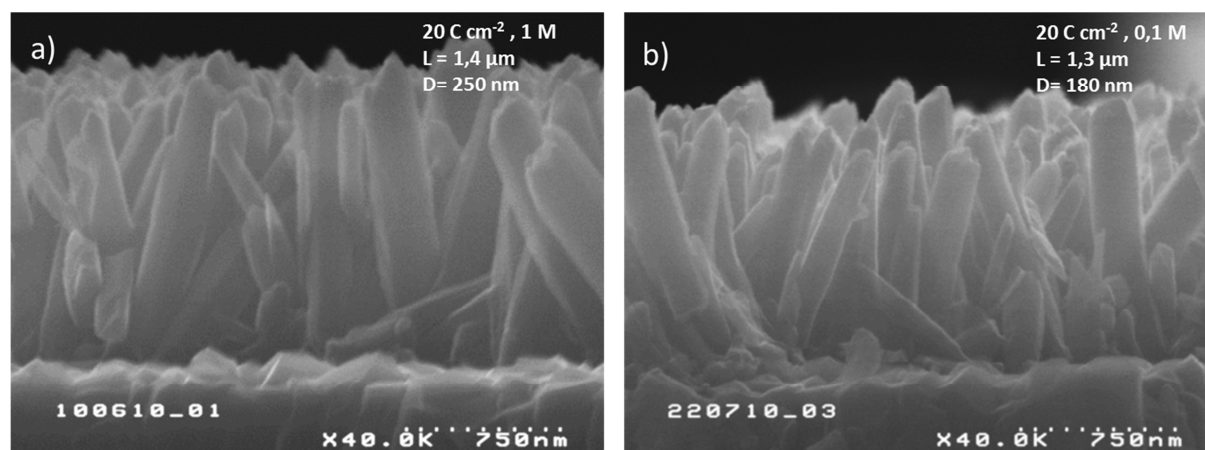


Figure III.16 Images MEB (vue en coupe) des nanofils de ZnO déposés à $E = -1,0$ V vs ECS, $T = 80^\circ C$, $Q = 20$ C.cm⁻² sur couche tampon à $70^\circ C$, $0,6$ C.cm⁻² à partir de $5 \cdot 10^{-4}$ M ZnCl₂ et (a) 1,0 M KCl, (b) 0,1 M KCl.

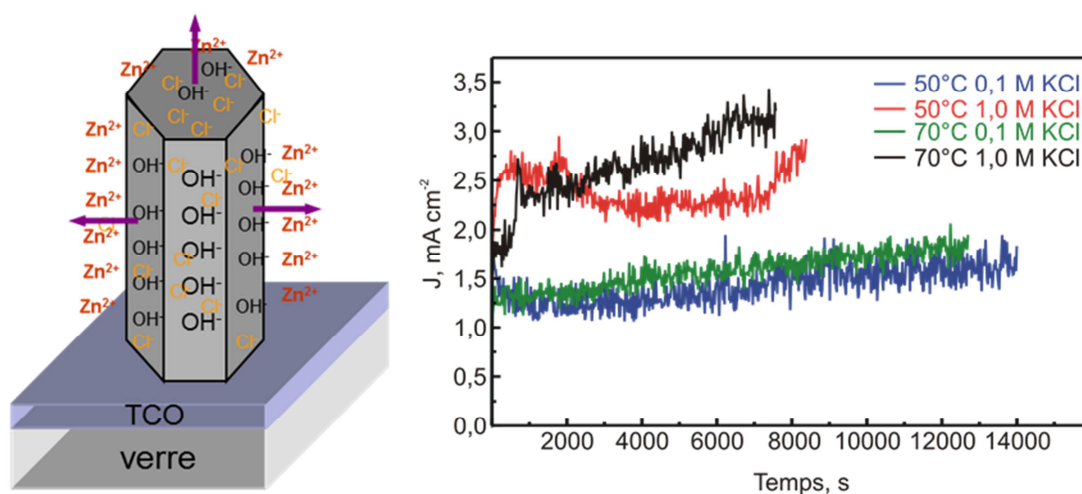


Figure III.17 Schéma d'un nanofil avec les espèces en solution (gauche), chronoampérogramme de l'électrodépôt de ZnO sous différentes conditions (KCl et température).

2.3. Influence de la densité de charge passée durant l'électrodépôt

La variation de la densité de charge passée durant l'électrodépôt a été étudiée comme étant un autre paramètre influençant les dimensions des nanofils de ZnO. Des densités de charge entre 2 et 30 C.cm⁻² ont été utilisées dans cette étude. Des réseaux de nanofils de ZnO déposés à différentes densités de charge sur des couches préparées potentiostatiquement à $50^\circ C$ sont

montrés en Figure III.18. Il est évident que pour la plus petite charge appliquée (2 C.cm^{-2}), seulement l'épaisseur de la couche 2D augmente de 200 à 300 nm (Figure III.18.b). Après une densité de charge de 5 C.cm^{-2} , la formation des nanofils commence et des petites pyramides sont observées (Figure III.18.c). Ainsi, à cette densité de charge le diamètre des nanofils est déterminé. Par la suite seulement de petites variations de diamètre sont observées. Le diamètre des nanofils est donc essentiellement déterminé par la concentration de KCl et la morphologie de surface de la couche 2D. Ainsi, à 5 C.cm^{-2} les nanofils ont une longueur de 350 nm et un diamètre de 120 nm. A la plus grande densité de charge étudiée (30 C.cm^{-2}), le diamètre n'est que de 140 nm alors que la longueur a crû de 350 nm à 1500 nm. Comme il a été rapporté par Elias et al.^[74], pendant la croissance des nanofils les ions Zn^{2+} réagissent avec la surface de ZnO la plus facile d'accès, ainsi ils vont principalement réagir avec les ions OH^- absorbés sur la surface supérieure du nanofil de ZnO. C'est pourquoi, le diamètre est déterminé durant la première étape de croissance et reste ensuite approximativement constant. Pour la croissance longitudinale, deux modes de croissance peuvent être observés. Premièrement, lorsque la charge passe de 5 à 20 C.cm^{-2} , une importante croissance longitudinale est observée. La longueur des nanofils augmente de 350 nm à 1100 nm. Par contre après 20 C.cm^{-2} , la croissance longitudinale est ralentie résultant d'une diminution de la quantité de Zn^{2+} dans la solution. Finalement, pour une charge de 30 C.cm^{-2} les nanofils atteignent seulement une longueur de $1,5 \mu\text{m}$. En effet, durant l'électrodépôt la solution va être appauvrie en ions Zn^{2+} et la croissance va être limitée par la diffusion de Zn^{2+} provenant de l'ensemble de la solution. Ainsi pour obtenir des nanofils plus longs, il sera nécessaire d'ajouter des espèces Zn^{2+} en solution.

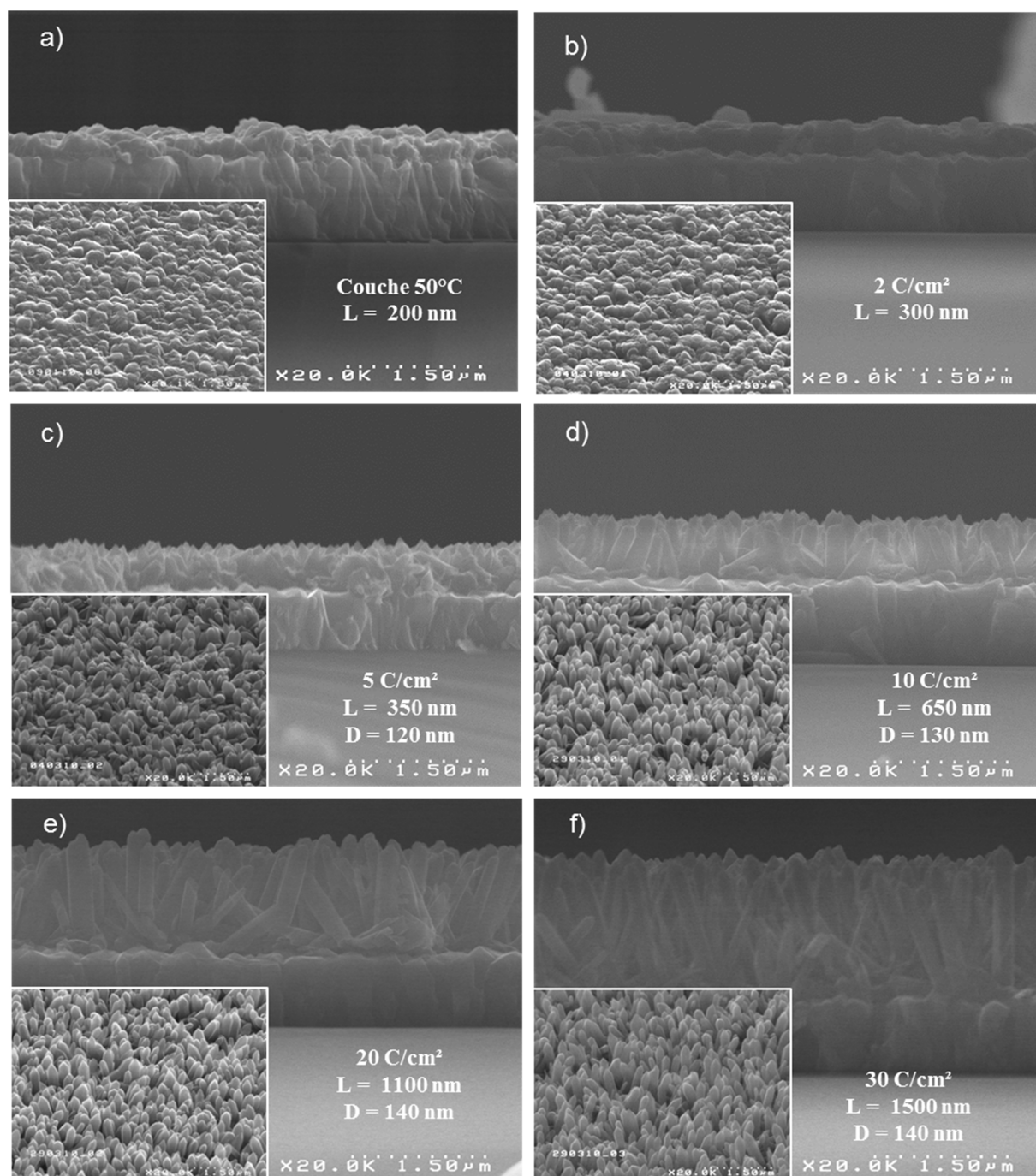


Figure III.18 Images MEB (vue en coupe) des nanofils de ZnO déposés à $E = -1,0$ V vs ECS, $T = 80^\circ\text{C}$, sur couche tampon à 50°C , $0,4$ C.cm $^{-2}$ (a) à partir de $5 \cdot 10^{-4}$ M ZnCl $_2$ et 1 M KCl avec $Q =$ (b) 2 C.cm $^{-2}$; (c) 5 C.cm $^{-2}$; (d) 10 C.cm $^{-2}$; (e) 20 C.cm $^{-2}$; (f) 30 C.cm $^{-2}$. Dans les onglets, les mêmes images vues à 45° .

2.4. Discussions sur les dimensions des nanofils de ZnO

La Figure III.19 présente la variation de la longueur des nanofils de ZnO, déposés à différentes concentrations de KCl et sur différentes couches tampons, en fonction de la densité de charge passée pendant l'électrodépôt. On peut observer que la longueur des nanofils est peu sensible à la couche tampon utilisée. Jusqu'à 20 C.cm $^{-2}$ les nanofils déposés à 0,1M KCl sont légèrement plus longs et plus fins que ceux déposés à 1 M KCl. La croissance

dans les deux cas est très importante jusqu'à cette densité de charge. Puis, après 20 C.cm⁻², une différence de croissance est observée suivant l'électrolyte support. En effet, la croissance diminue pour les nanofils déposés à partir d'un électrolyte contenant 0,1 M KCl. Tandis que pour les nanofils déposés à une plus forte concentration de KCl, la croissance continue du fait de la migration de Zn²⁺ qui n'est pas un facteur limitant (la solution est plus conductrice).

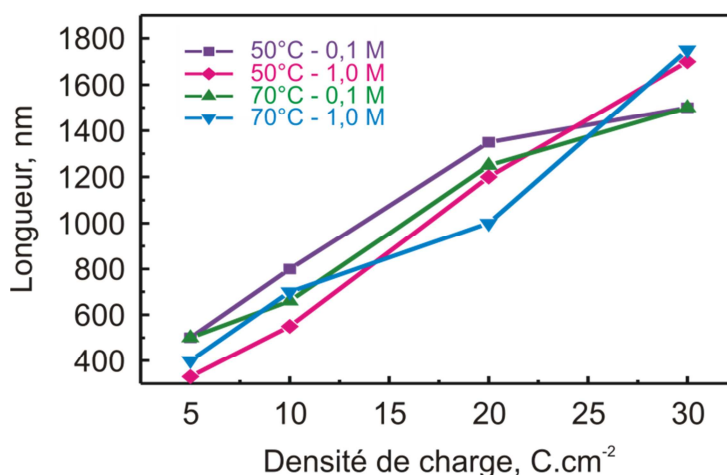


Figure III.19 Longueur des nanofils, déposés à partir d'électrolytes de différentes concentrations de KCl et différentes couches tampons, en fonction de la densité de charge passée durant l'électrodépôt.

Sur la Figure III.20 on peut observer comment le diamètre des nanofils de ZnO change en fonction des différents paramètres de dépôt. Les nanofils déposés sur une couche préparée à 50°C ont un diamètre plus petit et qui varie très peu avec la densité de charge. Tandis que le diamètre des nanofils réalisés sur les couches préparées à 70°C est plus large et augmente légèrement plus avec la densité de charge que dans le cas précédent. Une nette influence de la concentration de l'électrolyte support est visible sur le diamètre des nanofils déposés sur une couche tampon réalisée à 70°C. Le diamètre augmente essentiellement au début du dépôt entre 5 et 10 C.cm⁻². Puis, une légère croissance est observée jusqu'à 20 C.cm⁻² et enfin, le diamètre se stabilise. Ceci est dû au fait qu'il est plus probable et aussi plus simple pour les ions Zn²⁺ de précipiter au sommet des nanofils que de diffuser et précipiter sur les parois.

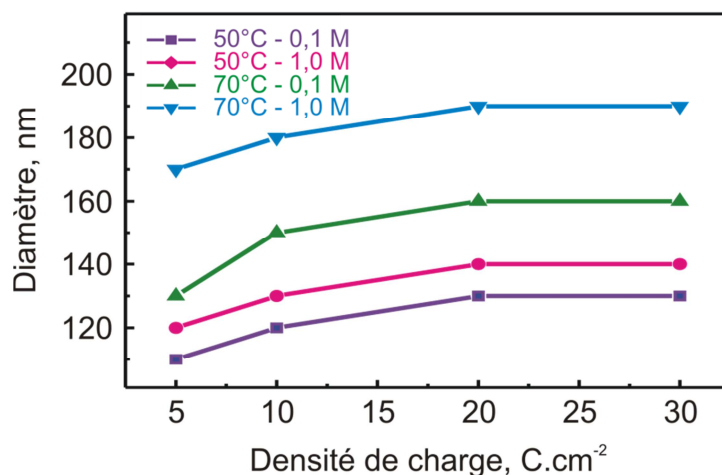


Figure III.20 Diamètre des nanofils, déposés à partir de différentes concentration de KCl et différentes couche tampon (0,4 C.cm⁻²), en fonction de la densité de charge passée durant l'électrodépôt.

2.5. Propriétés structurales et composition chimique

La composition chimique des nanofils déposés sur différentes couches de ZnO et à partir de différentes concentrations de KCl a été déterminée par des analyses EDX (Tableau III.3). Les analyses ont été effectuées sur le ZnO déposé sur des substrats FTO, ainsi la quantité d'oxygène ne provient pas seulement du ZnO mais également du SnO₂. Lorsque la concentration de KCl dans la solution est faible (0,1 M), la quantité de Cl incorporé dans les nanofils est divisée par deux par rapport à ceux réalisés à partir de 1 M KCl. Pour les nanofils déposés sur une couche préparée à 50°C, la quantité d'oxygène augmente et celle de zinc diminue en comparaison aux nanofils déposés sur une couche à 70°C. Ainsi, nous pouvons penser que ces nanofils (sur couche à 50°C) contiennent probablement plus de défauts internes.

Composition des nanofils de ZnO			
[KCl]	0,1 M	0,1 M	1 M
Couche tampon déposé à T	50 °C	70°C	70 °C
Zn, at %	15,3	23,0	23,5
O, at %	84 ,2	76,6	75,6
Cl, at %	0,5	0,4	0,9

Tableau III.3 Analyses EDX des nanofils de ZnO déposés sur différentes couches et à partir de différentes concentrations de KCl.

Les spectres DRX ci-dessous (Figure III.21) montrent que les nanofils déposés sur des couches 2D présentent une structure wurtzite hexagonale avec une réflexion (002) importante, indiquant une orientation préférentielle selon l'axe c. Le pic (002) est d'autant plus important pour les nanofils déposés sur des couches préparées à 70°C, le rapport d'intensité $I_{(002)}/I_{(101)}$

est égal à 7,2 au lieu de 2,3 pour les nanofils préparés sur une couche déposée à 50°C [76, 194]. Ceci provient du fait que les couches déposées à 70°C sont mieux cristallisées et plus orientées selon l'axe c (002) que les couches préparées à 50°C. Le coefficient de texture selon le plan (002) est de 2,2 pour les nanofils déposés sur une couche à 50°C contre 2,6 pour ceux déposés sur une couche préparée à 70°C.

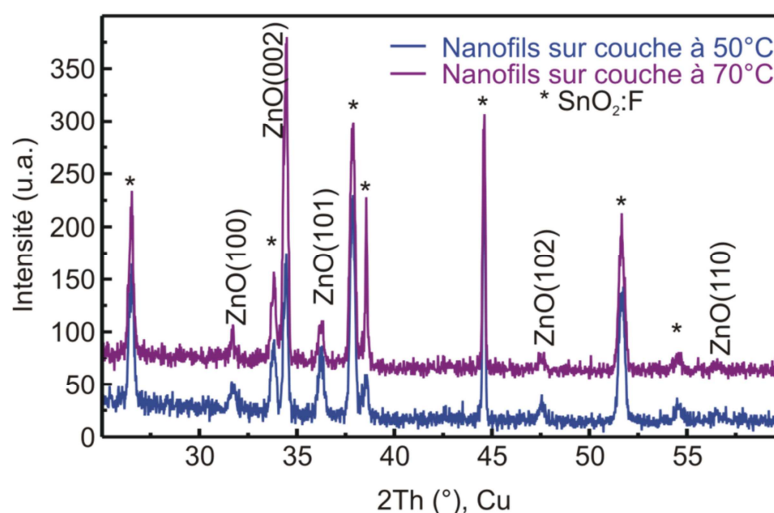


Figure III.21 Spectres DRX des nanofils de ZnO déposés sur une couche 2D réalisée à 50°C et une à 70°C.

2.6. Propriétés optiques

Sur la Figure III.22 sont présentés les spectres de transmission des nanofils de ZnO déposés sur des couches préparées potentiostatiquement à 50 et 70°C et à partir d'électrolytes ayant différentes concentrations de KCl. Nous pouvons noter que les courbes de transmission sont les mêmes pour tous les échantillons de nanofils quelle que soit la couche ou la solution (concentration de l'électrolyte support) utilisée pour leur croissance. La transmission de ces nanofils est d'environ 75% par rapport à la référence de FTO et la valeur de bande interdite (E_g) des nanofils de ZnO est estimée à 3,3 eV ce qui correspond à celle du ZnO massif.

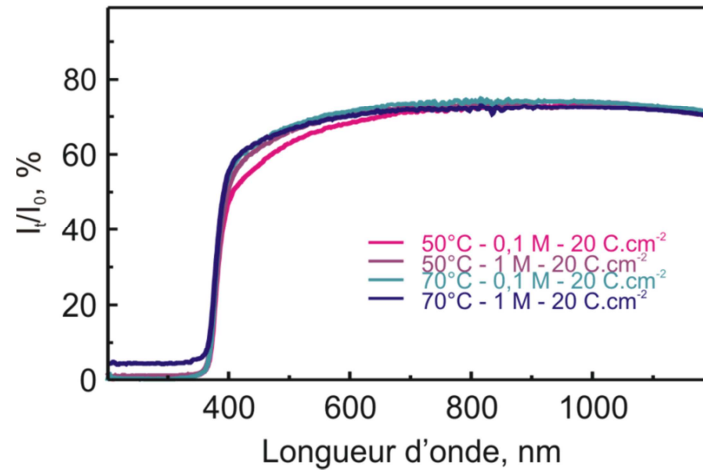


Figure III.22 Transmission des nanofils de ZnO déposés sur différentes couches et à partir de différentes concentrations de KCl (Référence FTO).

Les spectres de photoluminescence des nanofils de ZnO réalisés à différentes conditions de dépôt sont présentés sur la Figure III.23. Les nanofils déposés à partir de 0,1 M KCl présentent un pic à 380 nm plus intense que ceux déposés à partir de 1M KCl. Les nanofils réalisés sur une couche préparée à 70°C montrent un spectre moins intense, cependant, le rapport (I_{UV}/I_{DL}) est supérieur à celui des nanofils déposés sur une couche préparée à 50°C. Ces nanofils ont donc moins de défauts internes et externes. Lorsque la densité de charge augmente, le rapport (I_{UV}/I_{DL}) augmente également. En effet au cours de la croissance, les nanofils auront une meilleure qualité cristalline et s'affranchiront petit à petit des défauts de la couche 2D avec la longueur.

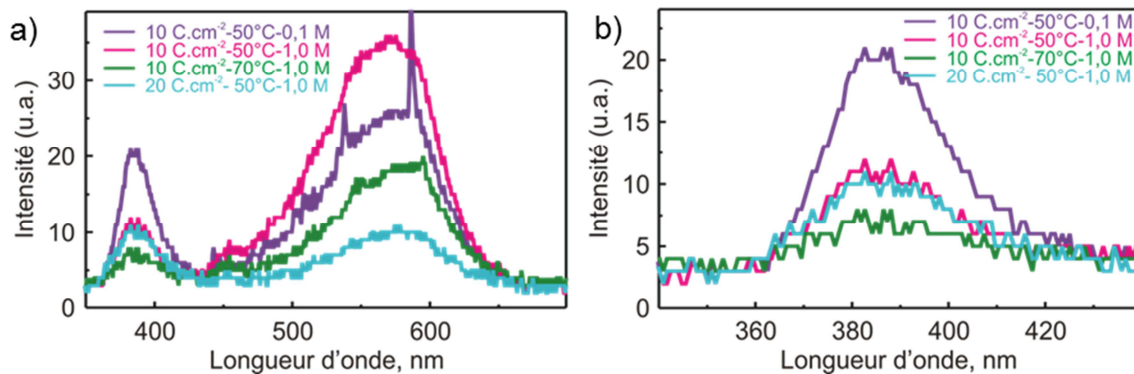


Figure III.23 Photoluminescence des nanofils de ZnO déposés à différentes densité de charge, sur différentes couches et à partir de différentes concentrations de KCl (a), zoom entre 340 et 440 nm (b).

Dans cette étude, nous avons montré qu'il est possible de réaliser des nanofils de ZnO sur des couches tampons électrodéposées avec des dimensions contrôlées. Ces nanofils présentent de très bonnes propriétés optiques et structurales pour une future intégration dans des cellules photovoltaïques.

3. Réalisation de films de ZnO pour les cellules à polymères

Les chercheurs du laboratoire LMPV, filière organique de l'INES ont développé et optimisé ce type de cellule avec des solgels de ZnO. La solution de gel de ZnO est déposée par *spin coating* et des couches amorphes de ZnO d'environ 30 nm sont ainsi obtenues. Nous avons donc voulu intégrer nos couches de ZnO électrodéposées dans ces cellules à polymères. Les dépôts de ZnO ont été effectués sur différents types de substrats : verre/ITO, verre/ZnO : Al (AZO), PET (polyéthylène téréphtalate)/ITO et PEN (polyéthylène naphthalène)/ZnO : Ga (GZO). Lors de cette étude nous avons découvert que selon les substrats, les dépôts obtenus se différencient par rapport à ceux obtenus sur verre/FTO. Ceci nous a conduits à optimiser les conditions de dépôt pour ces substrats en variant la température et les densités de charge.

3.1. Optimisation des conditions de dépôt selon les substrats

Une étude sur la température et la densité de charge a d'abord été effectuée sur les substrats verre/ITO et PET/ITO. Les mêmes variations de morphologies avec la température ont été observées que sur les substrats verre/FTO. Ainsi à 50°C, les couches sont composées de petits grains et à partir de 60°C, des petits hexagones se forment, pour se transformer en mini nanofils à une température de 85°C. Nous avons trouvé que pour obtenir des films 2D de ZnO de bonne qualité et sans défaut morphologique (film continu), la température de dépôt doit être fixée à 70°C pour les substrats verre/ITO (Figure III.24.a) alors que pour les substrats plastiques, la température optimale est plus basse : elle est de 60°C (Figure III.24.b).

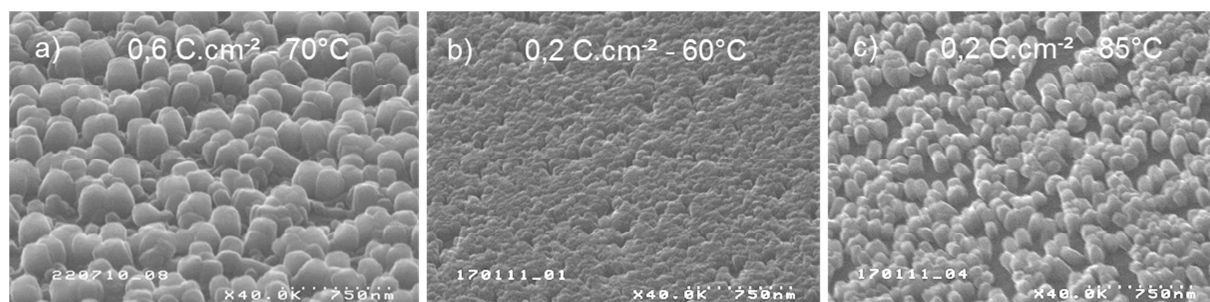


Figure III.24 Images MEB (vue à 45°C) de couches de ZnO électrodéposées à $V = -1V$ vs ECS, 5 mM $ZnCl_2$, 0,1 M KCl, à $Q = 0,2 C.cm^{-2}$ sur verre/ITO à 70°C (a), sur PET/ITO à 60°C (b) et sur PET/ITO à 85°C (c).

Ainsi, pour le reste de l'étude, une température de 60°C est utilisée pour obtenir des couches 2D sur les substrats plastiques et une température de 70°C est utilisée pour les substrats en verre. Avec une augmentation de la température de dépôt à 85°C, le film est composé de

petits nanofils et peut être considéré comme une couche 3D (Figure III.24.c). La nécessité d'utiliser différentes températures de dépôt, pour obtenir un film continu et sans défaut sur substrat plastique et verre, peut être expliquée par la différence de rugosité et le nombre de sites de nucléation des substrats. Les images AFM (Figure III.25) des substrats montrent que la surface du PET/ITO est homogène et composée de petits grains alors que celle du verre/ITO est composée de grains plus larges et présente peu de sites de nucléation. En prenant en compte que la nucléation électrochimique et la croissance commencent aux défauts de surface, ainsi la surface du PET/ITO offre plus de centres de nucléation que le verre ^[191]. Donc il est plus facile de déposer des couches très uniformes et minces sur PET/ITO avec une petite densité de charge. En effet, une densité de charge de $0,1 \text{ C.cm}^{-2}$ est suffisante pour obtenir un film uniforme et dense. Tandis que pour obtenir un film continu sur verre/ITO, non seulement une température de dépôt plus élevée est nécessaire mais également une densité de charge plus élevée (au moins $0,4 \text{ C.cm}^{-2}$).

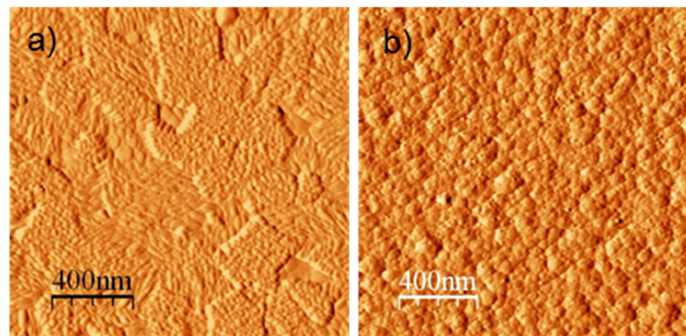


Figure III.25 Images AFM de substrat verre/ITO (a) et PET/ITO (b).

La Figure III.24 montre des images MEB de film de ZnO déposé à la même densité de charge de $0,2 \text{ C.cm}^{-2}$ sur verre/ITO à 70°C (a) et sur PET/ITO à 60°C (b) et 85°C (c). Nous pouvons observer que sur verre/ITO les grains de ZnO sont beaucoup plus larges que sur PET/ITO et beaucoup moins uniformes. A 85°C , des petits nanofils peuvent être observés et dans ce cas-là, une densité de charge plus élevée est nécessaire pour obtenir un réseau de nanofils plus dense.

Dans le but d'obtenir des films de différentes épaisseurs, la densité de charge a été variée entre $0,1$ et $0,8 \text{ C.cm}^{-2}$. Des films avec des épaisseurs variant de 100 à 400 nm ont été obtenus sur verre/ITO et PET/ITO et l'effet sur les performances de la cellule solaire à polymères sera présenté dans le chapitre 5. La Figure III.26 montre l'évolution de la morphologie des couches de ZnO électrodéposées sur PET/ITO avec la densité de charge. Il est visible que lorsque la densité de charge est augmentée, le dépôt devient plus dense, les grains plus larges

et la couche plus épaisse. Les couches sont très homogènes quelque soit la densité de charge. Nous pouvons noter qu'entre 0,4 à 0,6 C.cm⁻², les couches sont plus rugueuses, jusqu'à être très compactes pour une densité de charge de 0,8 C.cm⁻².

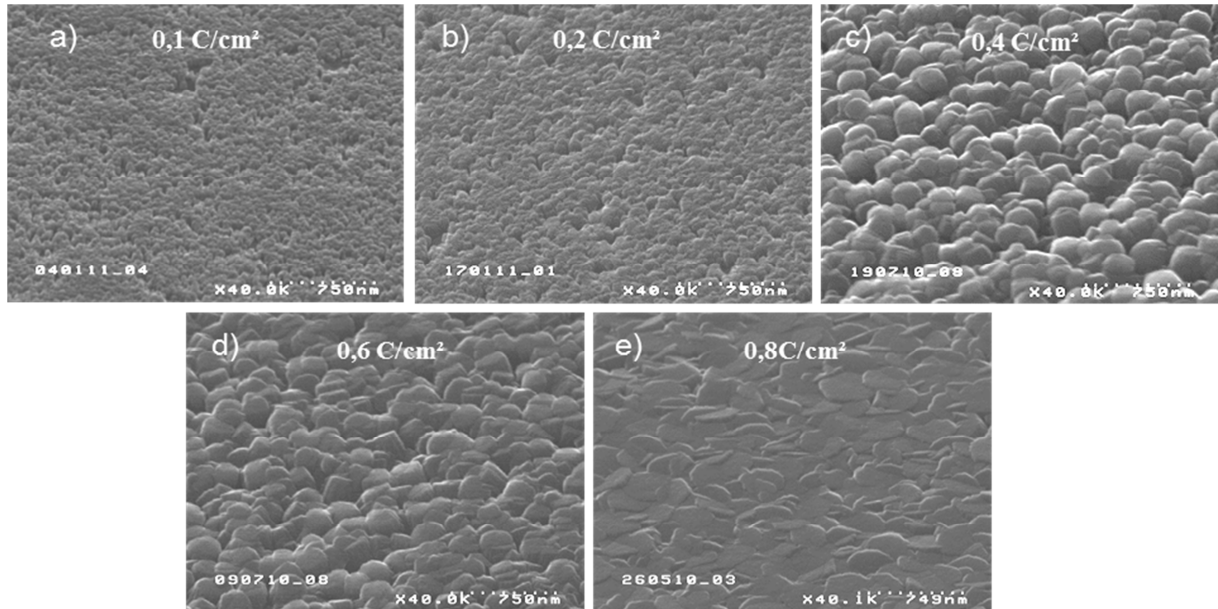


Figure III.26 Images MEB (vue à 45°C) de couches de ZnO électrodéposées sur PET/ITO à 60°C, V = -1V vs ECS, 5 mM ZnCl₂, 0,1 M KCl, à Q = 0,1 C.cm⁻² (a), 0,2 C.cm⁻² (b), 0,4 C.cm⁻² (c), 0,6 C.cm⁻² (d), et 0,8 C.cm⁻² (e).

Dans le but d'adapter notre procédé de dépôt de ZnO sur différents substrats et afin de répondre aux problématiques actuelles relatives au manque de sources d'In, les couches de ZnO ont été réalisées sur des substrats de verre et de plastique avec une couche de TCO ne contenant pas d'indium (verre/ZnO : Al - AZO et PEN/ZnO : Ga - GZO). La Figure III.27 montre les images MEB des films de ZnO réalisés sur deux types de substrats : verre/AZO (Figure III.27.a) et PEN/GZO (Figure III.27.b). Nous observons que sur les substrats verre/AZO et PEN/GZO, il est également possible d'obtenir des couches très homogènes pour des petites charges (0,2 C.cm⁻²). En effet sur ces types de substrats, nous observons une croissance épitaxiale du ZnO, celui-ci ayant un paramètre de maille très proche de l'AZO et du GZO. Ainsi comme sur le substrat PET/ITO, des très fines couches de ZnO peuvent être déposées uniformément.

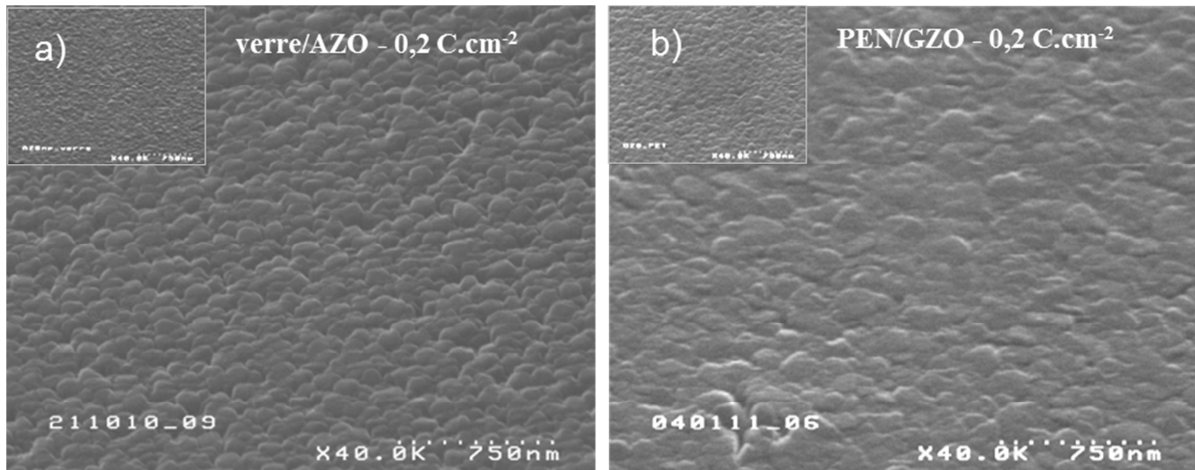


Figure III.27 Images MEB (vue à 45°C) de couches de ZnO électrodéposées sur un substrat de (a) verre/AZO à 70°C et 0,2 C.cm⁻², et (b) PEN/GZO à 60°C et 0,2 C.cm⁻². Dans les onglets sont représentés les substrats.

3.2. Propriétés structurales

La Figure III.28 montre les résultats DRX d'une couche de ZnO électrodéposée sur un substrat PET/ITO. Les pics de la structure wurtzite hexagonale du ZnO sont observés avec une orientation préférentielle selon l'axe c perpendiculaire au substrat, le pic (002) étant plus important que le pic (101). La même observation peut être faite pour un dépôt sur verre/ITO. Il est très intéressant de noter que le film préparé à une basse température de dépôt (60°C), présente une bonne qualité cristalline et une étape de recuit n'est pas nécessaire. Ceci est un point crucial pour la technologie de fabrication sur substrats plastiques.

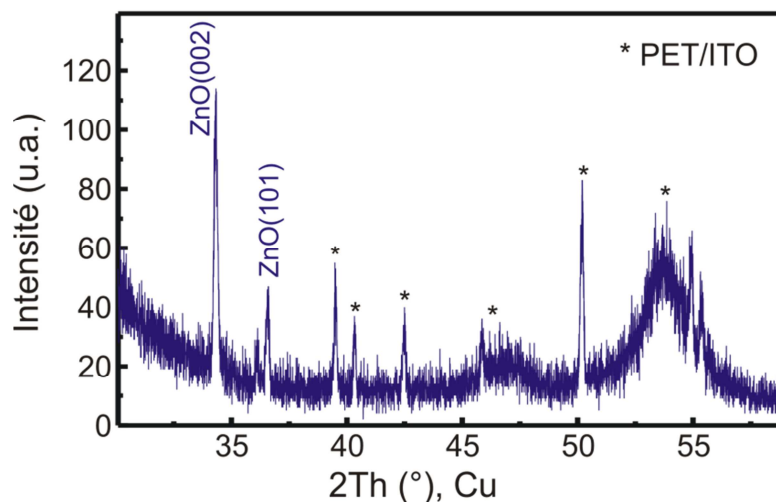


Figure III.28 Spectre DRX de couche de ZnO électrodéposée sur substrat PET/ITO à 60°C et 0,6 C.cm⁻².

4. Etude de la croissance de réseaux de nanofils de ZnO sur différents types de substrats

Dans cette partie, la croissance des nanofils de ZnO sur substrats de : verre/FTO, verre/ITO, PET/ITO, verre/FTO/ZnO, Si/Ni, Si/Pt, Si/Cu, ruban de Cu a été étudiée. Sur la Figure III.29 on peut voir les vitesses de dépôt de nanofils de ZnO suivant le substrat utilisé. Il est noté que le dépôt sur verre/ITO et PET/ITO est beaucoup plus lent que sur les autres substrats, ce qui est sûrement dû à leur résistivité. Sur la plupart des substrats (Si/Ni, Si/Cu, ruban de Cu, verre/FTO, verre/ITO) la vitesse de croissance est linéaire dans le temps donc il n'y a pas de changement de la vitesse de transfert des électrons. Tandis que sur PET/ITO et verre/FTO/ZnO, une légère accélération de la vitesse de croissance est observée après 2500 s et 1500 s, respectivement.

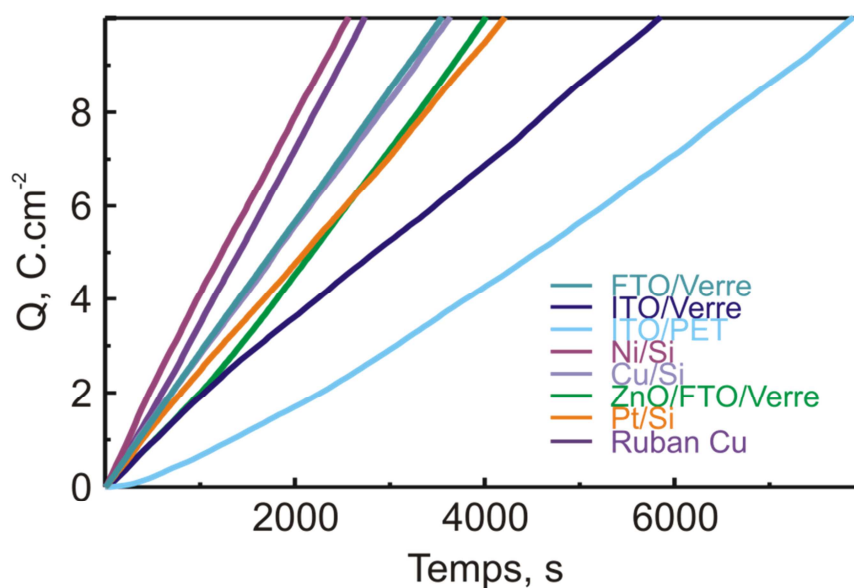


Figure III.29 Densité de charge en fonction du temps du dépôt de nanofils à 1 M KCl et 0,5 mM ZnCl₂ à V = -1V vs ECS, T = 80°C, Q = 10 C.cm⁻² sur différents types de substrats.

La Figure III.30 illustre la croissance des nanofils de ZnO sur différents types de substrats, allant du verre/TCO à Si/Métal. Il est noté que des nanofils avec différentes densités et dimensions sont réalisés selon le substrat utilisé. En effet, ces substrats ayant différentes morphologies et rugosités ils offrent différents sites de germination comme le montrent les images AFM. Par exemple, les nanofils déposés sur verre/ITO, qui est un substrat avec peu de site de nucléation et pas très homogène, ne sont pas très denses et pas uniformes en taille. Le substrat verre/FTO présente plus de sites de nucléation et il est plus rugueux que le verre/ITO,

4. Etude de la croissance de réseaux de nanofils de ZnO sur différents types de substrats

les nanofils sont donc plus uniformes et semblent être un peu plus denses. Lorsqu'une couche 2D de ZnO est déposée sur verre/FTO, le dépôt de nanofils est plus dense et plus homogène que précédemment grâce à l'augmentation des sites de nucléation. Pour les nanofils déposés sur Si/Cu et Si/Pt, une croissance similaire est observée. Les nanofils sont très fins, longs, droits et très denses car ces deux substrats sont très homogènes, composés de tous petits grains très rapprochés. En observant l'image AFM du Si/Ni, nous avons espéré obtenir les mêmes nanofils que sur les substrats Si/Cu et Si/Pt. Cependant, sur ce substrat les nanofils sont assez denses et uniformes en taille mais ils sont allongés dans le plan. Dans ce cas, la croissance semble se faire parallèlement au plan et non perpendiculairement comme précédemment. Ceci s'explique par la différence de texturation de ces substrats comme il sera expliqué par la suite. Enfin, le ruban de cuivre est strié et ce motif est retrouvé dans la croissance des nanofils (Figure III.30.f).

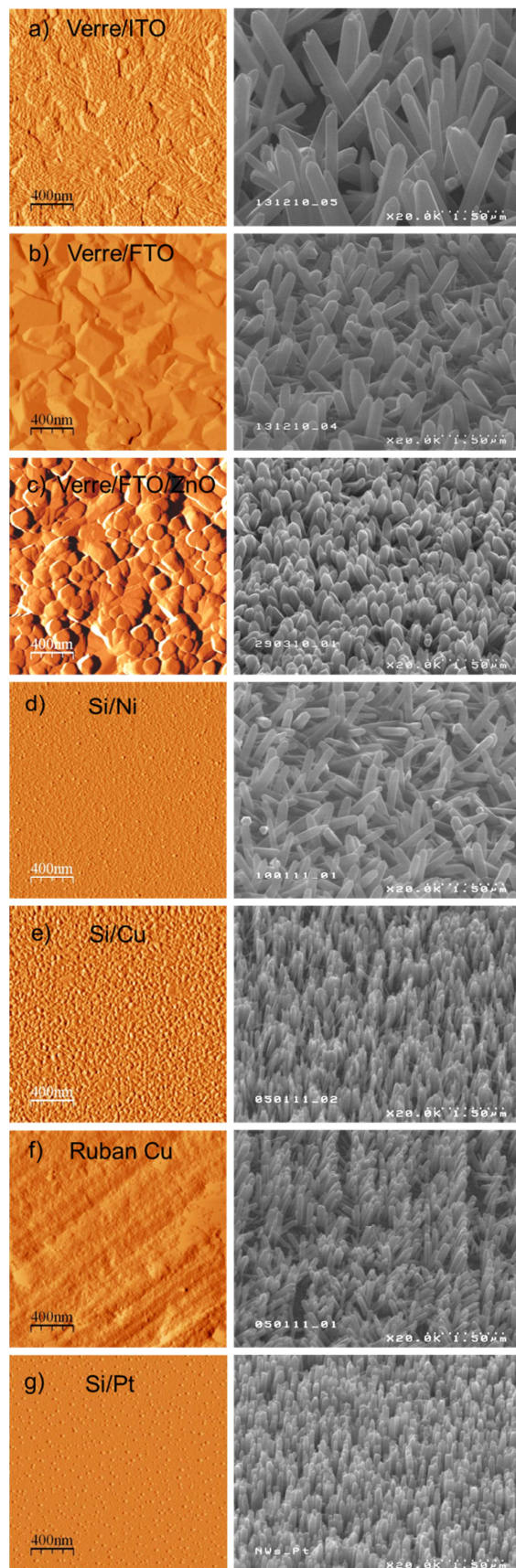


Figure III.30 Images AFM (gauche) des différents substrats utilisés (a) verre/ITO, (b) verre/FTO, (c) verre/FTO/ZnO, (d) Si/Ni, (e) Si/Cu, (f) ruban Cu et (g) Si/Pt et images MEB (vue à 45°C, droite) des nanofils de ZnO réalisés sur ces substrats à 0,5 mM ZnCl₂, 1 M KCl à 10 C.cm⁻².

4. Etude de la croissance de réseaux de nanofils de ZnO sur différents types de substrats

La Figure III.31 montre une image MEB de nanofils de ZnO déposés sur ruban de cuivre. Les nanofils de ZnO peuvent être électrodéposés sur substrat flexible. Le substrat peut notamment être manipulé, courbé, sans dégrader ni décoller le film de nanofils de ZnO, ce qui est très intéressant et important pour toutes les applications de composants portables et légers.

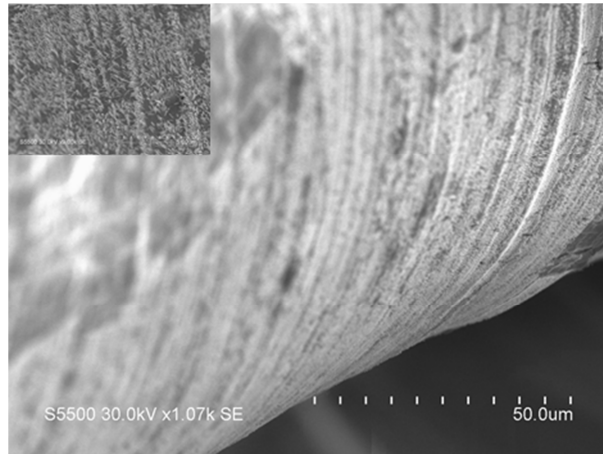


Figure III.31 Image MEB de nanofils de ZnO déposés sur un ruban de cuivre courbé avec zoom sur les nanofils de ZnO dans l'onglet.

La Figure III.32 montre les spectres DRX des nanofils de ZnO déposés sur les différents substrats. Les nanofils présentent une structure wurtzite avec une orientation préférentielle selon l'axe c. Suivant le substrat utilisé les pics (101) et (100) sont également observés.

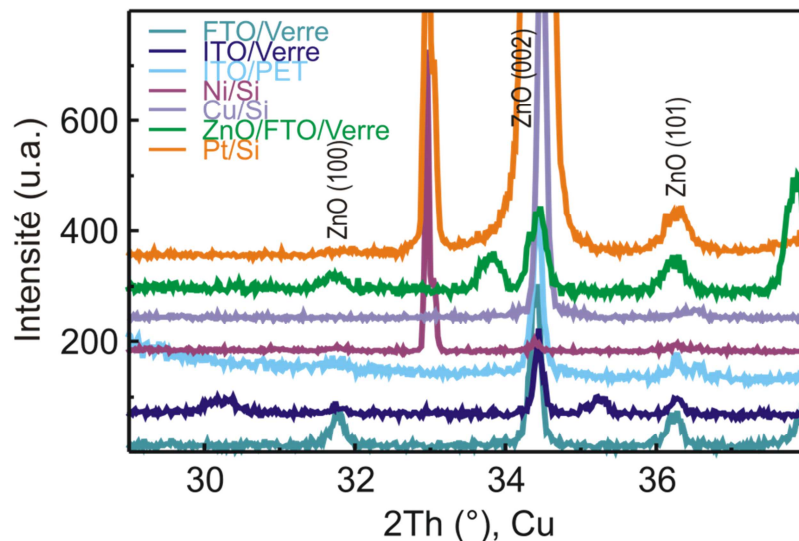


Figure III.32 Diagrammes DRX de nanofils de ZnO électrodéposés sur différents substrats à 80°C et 10 C.cm⁻² de 30 à 38°. (La mesure effectuée sur Si/Pt a été faite sur un autre appareil d'où la plus grande intensité des pics).

La Figure III.33 montre les coefficients de texture selon les plans (100), (002) et (101) des nanofils de ZnO déposés sur différents substrats. Quel que soit le substrat, les nanofils de ZnO ont une texturation préférentielle selon l'axe (002). Les nanofils de ZnO préparés sur une couche réalisée à 70°C sont légèrement plus texturés selon l'axe c que ceux déposés sur verre/FTO. Par contre ceux réalisés sur une couche déposée à 50°C sont un peu moins texturés selon les plans (002) et (100) que ceux sur verre/FTO mais légèrement plus selon le plan (101) en conséquence de l'orientation des grains de cette couche. Les nanofils déposés sur les différents TCO (verre/FTO, verre/ITO et PET/ITO) présentent la même texturation selon le plan (101) par contre ceux réalisés sur PET/ITO ont la plus forte texturation selon le plan (002) et ceux fabriqués sur verre/FTO sont légèrement plus texturés selon le plan (100) que ceux déposés sur ITO (verre ou PET).

Les nanofils réalisés sur Si/Cu sont à 98 % texturés selon le plan (002), ceux déposés sur Si/Pt sont à plus de 90 % texturés selon l'axe 002, tandis que ceux fabriqués sur Si/Ni ont une croissance de seulement ~ 63 % selon 002 et ont une texturation de 20 % selon le plan (100) et d'environ 17 % selon le plan (101). En effet comme nous l'avons vu précédemment, les nanofils déposés sur Si/Ni, qui sont les moins texturés selon le plan (002), sont très allongés et ils ont une texturation non négligeable dans le plan. Ceci est dû à la cristallinité du substrat qui est dans le cas du nickel fortement texturé dans le plan tandis que le Cu déposé sur Si est du Cu (111), orienté perpendiculairement au plan.

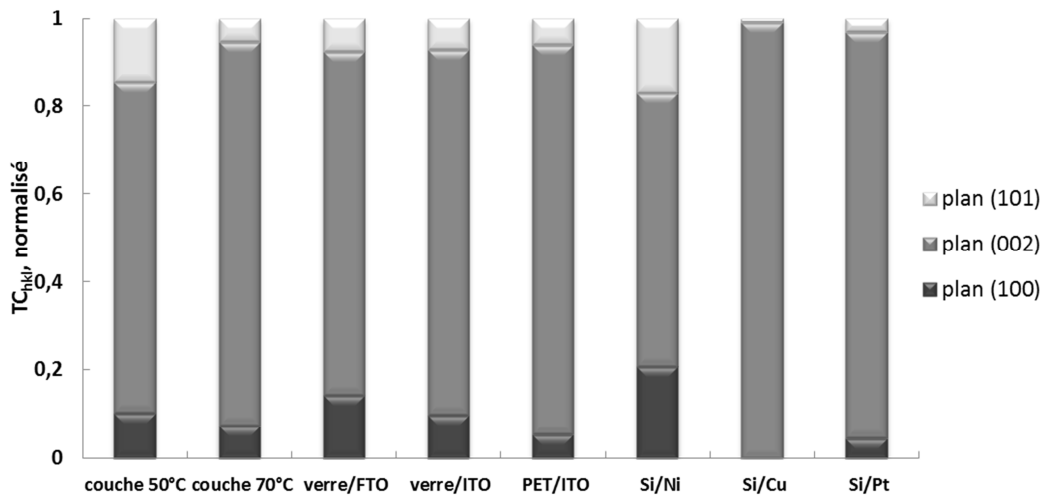


Figure III.33 Coefficients de texture normalisés selon les plans (hkl) : (100), (002) et (101) des nanofils de ZnO déposés sur différents substrats.

Dans cette partie, nous avons montré que suivant le substrat, des réseaux de nanofils de ZnO avec différentes densités et dimensions peuvent être réalisés.

5. Fonctionnalisation du ZnO

Les nanofils de ZnO peuvent être utilisés en tant qu'électrodes pour des dispositifs (opto)électroniques et photovoltaïques. Beaucoup de ces applications nécessitent de recouvrir ces nanostructures par des nanoparticules (NPs), notamment pour la fabrication de cellules solaires sensibilisées avec des boîtes quantiques (QDSSC – en anglais, Quantum Dot Sensitized Solar Cells), des photo-détecteurs, des diodes électroluminescentes (LEDs), des photoémetteurs directionnels ou des mémoires. Pour ces applications, les nanoparticules servent par exemple d'absorbants ou d'émetteurs de lumière, ou bien de capacitances. La méthode de dépôt des nanoparticules sur les nanostructures a un effet crucial sur le comportement du dispositif final, son efficacité et son coût.

Dans cette partie on montrera que la fonctionnalisation de la surface de ZnO est importante pour rendre le dépôt des NPs rapide et efficace.

Afin d'assembler des nanoparticules autour des nanofils de ZnO, dans la littérature deux méthodes sont connues : 1) physisorption des nanoparticules ; 2) attachement des nanoparticules avec un agent de couplage bifonctionnel.

Dans le cas de physisorption (la méthode de fabrication de dispositifs actuellement la plus populaire) l'électrode nanostructurée est imprégnée par une solution de nanocristaux (NCx) pré-synthétisés. Ainsi, il est difficile de contrôler la densité et l'épaisseur des particules à la surface de l'électrode nanostructurée. En particulier, la couverture de surface est souvent faible et des inhomogénéités de dépôt sont couramment observées.

Aujourd'hui le meilleur contrôle du dépôt des nanoparticules sur les oxydes métalliques nanostructurés (OMNS) est obtenu en utilisant des agents de couplage bifonctionnels. Cette approche permet de contrôler les distances particule-OMNS et interparticules ainsi que le nombre de couches de particules. Par contre la taille, forme et composition des NCx sont contrôlées lors de leur synthèse ex situ. Le principe de la méthode est le suivant : un groupe de l'agent de couplage s'accroche aux OMNS tandis que l'autre se greffe à la surface des nanocristaux. Actuellement, dans la plupart des méthodes utilisant cette stratégie d'assemblage, ce sont les nanoparticules qui sont d'abord fonctionnalisées avec l'agent de couplage bifonctionnel, puis par leur assemblage à la surface des OMNS. Cela nécessite dans un premier temps une étape d'échange des ligands des NCx qui a plusieurs désavantages :

- Les agents de couplage bifonctionnels peuvent induire un couplage entre NCx provoquant leur précipitation.
- La solubilité des NCx est modifiée après échange de ligands, notamment dans le cas d'utilisation d'agent de couplage amphiphile. Pour donner un exemple, dans le procédé décrit par Lin et al ^[23], les nanoparticules de CuInS₂ sont fonctionnalisées avec de l'acide mercaptopropionique ce qui les rend insolubles dans des solvants organiques à faible polarité. Dans ce cas, les NCx ont été dispersés dans l'eau ce qui peut avoir des effets néfastes pour leurs propriétés, par exemple par oxydation de la surface.
- Une étape de purification est généralement nécessaire afin d'éliminer l'excès d'agent de couplage bifonctionnel utilisé dans l'étape d'échange de ligand.
- A moins d'utiliser des agents de couplage amphiphile, ce qui pose alors le problème de solubilité en milieu organique apolaire, il est difficile d'utiliser des molécules très petites pour l'échange de ligands car elles n'apportent pas suffisamment de stabilisation stérique pour les NCx qui par conséquent s'agrègent et précipitent.

Une solution alternative qui évite tous ces inconvénients consiste à fonctionnaliser d'abord les OMNS avec l'agent de couplage bifonctionnel suivi par le greffage des NCx à la surface ainsi activée de l'OMNS. Il existe beaucoup de groupes potentiellement capables de fonctionnaliser la surface plane de ZnO ^[195], mais ces groupes sont souvent incompatibles avec la surface nanostructurée. Sa monocristallinité et réactivité changent la nature de la surface et la rendent souvent plus fragile. C'est pourquoi les exemples utilisant cette méthode sont plus rares : elle a été utilisée pour la fonctionnalisation de l'oxyde de titane TiO₂ nanoporeux par des acides mercaptocarboxyliques suivi par le dépôt de NCx de CdSe et de PbS pour les applications photovoltaïques. Une autre étude varie la structure des acides mercaptocarboxyliques utilisés pour faire le lien entre nanoparticules de ZnO déposées sur l'ITO et nanocristaux de PbS ^[196]. Il est à noter que les acides mercaptocarboxyliques ne sont à priori pas un choix adéquat pour la fonctionnalisation des nanostructures de ZnO : les groupes carboxyliques sont capables d'attaquer la surface et de dissoudre le ZnO ^[197, 198].

De ce fait, dans d'autres protocoles qui visent à fonctionnaliser le ZnO nanostructuré, un traitement du ZnO par le 3-aminopropyltriméthoxysilane est utilisé. Cette méthode est basée sur une réaction entre le silane et la surface de ZnO et une autre entre l'amine et la surface des NCx. Initialement elle a été développée pour les photoémetteurs directionnels ^[199]. Plus tard

elle a été adaptée pour la fonctionnalisation des substrats à nanobâtonnets courts de ZnO [200, 201]. Un désavantage important de cette technique est la nécessité de chauffer le substrat (130 °C, 2h) parce que les silanes sont très peu réactifs avec le ZnO à température ambiante. En plus, elle ne permet pas de contrôler l'épaisseur du dépôt car au moins cinq monocouches de NCx de CdSe ont été obtenues quelques soient les paramètres expérimentaux utilisés.

En résumé, les méthodes de dépôt direct des nanocristaux sur des OMNS présentent plusieurs désavantages technologiques, notamment l'absence de contrôle du taux de couverture surfacique et de l'épaisseur du dépôt. En utilisant les agents de couplage pour fonctionnaliser d'abord l'oxyde nanostructuré, il est possible de mieux maîtriser le procédé de dépôt en contrôlant la distribution et l'état de surface des NCx, la distance NCx/oxyde ainsi que la couverture finale de surface. Néanmoins, les molécules bifonctionnelles utilisées à ce jour pour la fonctionnalisation des OMNS ne permettent pas de contrôler le nombre de couches déposées et/ou sont susceptibles d'endommager les OMNS chimiquement et d'ainsi modifier leurs propriétés (dimension, morphologie, état de surface).

Ainsi, le ZnO a été fonctionnalisé par trois types de molécules bifonctionnels avec une structure X-E-Y. L'agent de couplage Y qui s'attache aux NCx de CIS est dans les trois cas un thiol. Le couplage électronique entre NCx et OMNS qui influence le transfert de charges entre ces deux constituants peut être modifié facilement en variant la nature et/ou longueur de l'espaceur E entre les fonctions X et Y. Par exemple, les espaceurs trop longs (>12 carbones) peuvent empêcher le couplage électronique entre les NCx et les OMNS tandis que les espaceurs trop courts (≤ 1 carbone) peuvent mener à la recombinaison rapide des charges séparées. Deux longueurs de chaîne alkyle (2 ou 10 carbones) ont été testées afin d'étudier les effets sur le rendement final de la cellule. Deux fonctions X ont été utilisées pour le couplage au ZnO ce sont l'acide carboxylique et l'acide phosphonique.

La Figure III.34 montre les spectres XPS, du ZnO avant et après fonctionnalisation avec les trois molécules bifonctionnelles : acide mercaptopropionique (MPA), acide mercaptoéthylphosphonique (MEPA) et acide mercaptoundécylphosphonique (MUPA). La première molécule testée et étudiée a été le MPA car c'est une molécule bien connue, étudiée et commercialisée. Après fonctionnalisation avec le MPA aucune différence dans le spectre XPS n'est observée par rapport au ZnO seul, le greffage est apparemment inefficace (Figure III.34.a et c). De plus, lorsque la durée de trempage est augmentée à plus d'une heure, le ZnO est petit à petit gravé en raison de la fonction carboxylique de la molécule. C'est pour cela qu'en collaboration avec le laboratoire du Dr Peter REISS (CEA/INAC/LEMOH) des

molécules MEPA et MUPA avec un groupe acide phosphonique ont été synthétisés. Ce dernier possède par rapport aux acides carboxyliques largement utilisés l'avantage d'être meilleur agent de fonctionnalisation des OMNS, en formant des monocouches auto-assemblées denses et bien organisées ^[202]. Les acides phosphoniques s'attachent plus fortement à la surface de ZnO que des acides carboxyliques, ce qui est partiellement dû à leur mode de greffage, bi- ou tridentate dans le cas de phosphonates contre mono- ou bidentate dans le cas de carboxylates.

Le spectre XPS du ZnO fonctionnalisé par du MEPA montre des pics de phosphore et de soufre (Figure III.34.d). Le pic du phosphore (133,76 eV) correspond bien au signal de P oxydé dans les acides phosphoniques (133,5 eV) et les pics du soufre (163,28 et 164,36) correspondent à deux signaux (2p_{3/2} et 2p_{1/2}) de soufre dans les thiols libres (-SH) (Figure III.34.e et f). De plus, pour le pic du carbone 1s, une forte diminution du C carbonyle (C=O) présent dans le spectre du ZnO et une domination du C aliphatique sont observées (Figure III.34 b et g). Ainsi, le greffage de l'acide synthétisé MEPA sur la surface de ZnO rugueuse est efficace. Les signaux de S, P, O et C observés correspondent à ceux de ce composé. De plus, le greffage de MEPA sur ZnO a bien lieu par le groupe phosphonique et pas par le S car le groupe SH observé est libre. Les mêmes observations sont notées pour la fonctionnalisation du ZnO par le MUPA, les signaux de S et P correspondant à cette molécule sont observés. La fonctionnalisation est efficace et le greffage a bien lieu par le groupe phosphonique.

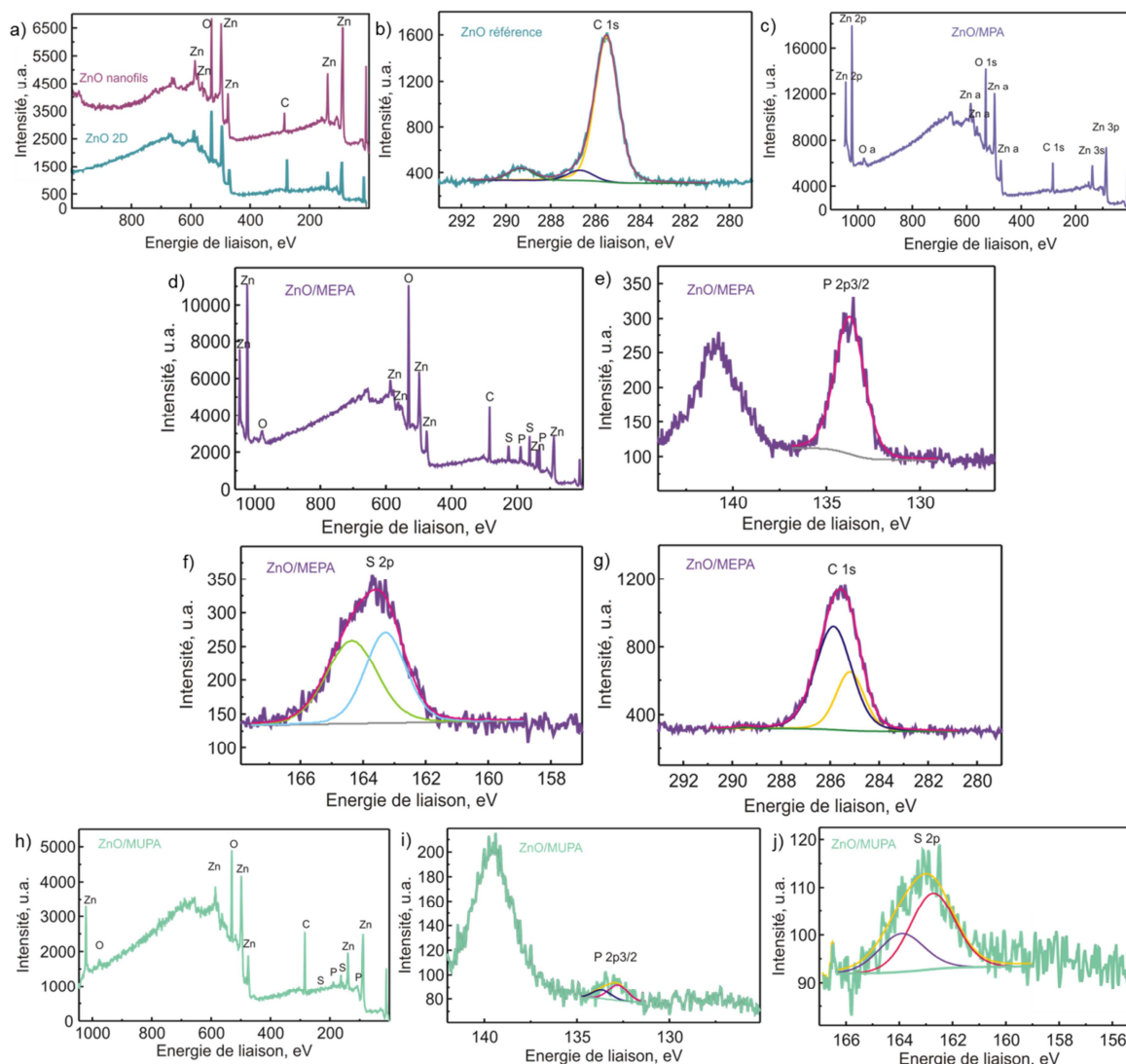


Figure III.34. Spectres de spectrométrie photoélectronique X des couches 2D et nanofils de ZnO avant fonctionnalisation (a) avec zoom sur le pic du C (b), fonctionnalisés avec du MPA (c), du MEPA (d), avec zoom sur le pic du P (e), du S (f) et du C (g) et avec du MUPA (h) avec zoom sur le pic du P (i) et du S (j).

Dans le Tableau III.4 on montre le changement de l'angle de goutte de la surface de ZnO après fonctionnalisation avec les trois molécules. Une augmentation nette de l'angle de goutte est observée, ceci est lié au caractère plus hydrophobe des surfaces dû à leur fonctionnalisation. Par contre avec cette technique, nous observons un changement d'état de surface du ZnO fonctionnalisé avec du MPA, ce qui n'était pas détecté par XPS.

Dans le chapitre IV, nous allons démontrer par un greffage de nanocristaux de CIS que cette fonctionnalisation avec ces agents de couplage est efficace.

	ZnO	ZnO/MPA	ZnO/MEPA	ZnO/MUPA
Angle de contact	55°	66°	75°	72°

Tableau III.4 Valeurs d'angles de contact avec une goutte d'eau DI sur la surface de ZnO (2D), ZnO fonctionnalisé avec du MPA, MEPA, et MUPA.

6. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté la réalisation par voie électrochimique des couches 2D et des nanofils de ZnO. Jusqu'à présent les couches tampon de ZnO ont été préparées par pyrolyse d'aérosol liquide. Nous avons montré, pour la première fois, que la croissance électrochimique de nanofils sur des couches 2D précédemment électrodéposées peut être bien contrôlée.

Ainsi des films de bonne qualité peuvent être obtenus sans la nécessité d'une étape supplémentaire de recuit, ce qui est un point crucial pour la fabrication technologique de composants sur substrats flexibles.

Il a été également montré que la morphologie et l'épaisseur de ces couches peuvent être utilisées pour contrôler les dimensions des nanofils de ZnO. La croissance de nanofils sur différents types de substrats a aussi été présentée.

Ces films 2D et nanofils de ZnO, déposés à basse température, présentent des propriétés structurales et optiques de très bonnes qualités pour les applications photovoltaïques ou optoélectronique.

Dans la dernière partie de ce chapitre, la fonctionnalisation du ZnO par différentes molécules bifonctionnelles a été discutée.

Chapitre IV. Structure cœur (nanofils de ZnO)/coquille (absorbeur) pour les cellules solaires eta

1. Structure cœur nanofils de ZnO / coquille CuInS₂

Dans cette première partie, une structure coeur/coquille à base de nanofils de ZnO enrobé d'un absorbeur ultra-mince de CuInS₂ (CIS) est présentée. Le CuInS₂ a été réalisé par trois méthodes : la voie SILAR (Successive Ion Layer Adsorption and Reaction), le dépôt de nanocristaux de CIS et l'électrodépôt. Ces structures seront par la suite intégrées dans les cellules solaires « eta ». Pour une application photovoltaïque, le matériau doit absorber les photons préférentiellement dans la partie visible du spectre solaire. C'est pourquoi le CIS, avec une valeur de bande interdite d'environ 1,5 eV, connu comme le meilleur absorbeur, a été choisi.

1.1. CuInS₂ réalisé par la méthode SILAR

Tout d'abord, il est nécessaire de rappeler (voir chapitre II) que la méthode SILAR consiste en plusieurs cycles d'immersion dans une solution cationique et une solution anionique avec une étape de rinçage intermédiaire. Ainsi, consécutivement, se forment une couche cationique puis une couche anionique qui réagissent entre elles pour réaliser le matériau désiré. L'épaisseur et la couleur de la couche sont contrôlées par le nombre de cycles SILAR. Si le matériau absorbe tous les photons de longueur d'onde du spectre visible, celui-ci devrait avoir une apparence noire. La Figure IV.1 montre le changement de couleur de la couche de CIS préparée par SILAR avec le nombre de cycles. Après 15 cycles le film est marron, puis devient marron foncé (45 cycles), pour finir noir à 90 cycles. Dans le cas de réalisation de films de CIS, la solution cationique est composée des ions de cuivre et d'indium et la solution anionique d'ions de soufre. Nous avons étudié sept différents procédés (cf. Tableau II.1) où la concentration des précurseurs cationiques et anioniques a été variée, ainsi que l'ajout d'un agent complexant dans la solution cationique. Dans un procédé (P5), deux solutions cationiques (les précurseurs métalliques ont été séparés) ont été utilisées.

Nos expériences préliminaires avec les procédés présentés dans le Tableau II.1, nous ont conduit à choisir de présenter ici les procédés P2, P2AC et P5.

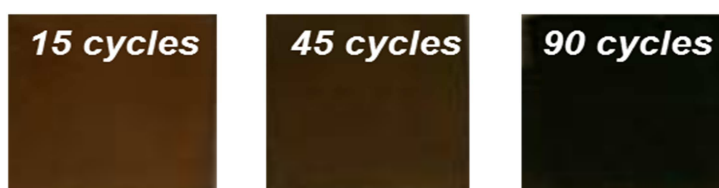


Figure IV.1 Illustration du changement de couleur de la couche de CIS préparée par SILAR sur nanofils de ZnO avec le nombre de cycles.

1.1.1. Morphologie des films de CuInS₂ déposé par SILAR sur nanofils de ZnO

Sur la Figure IV.2 sont présentées des images MEB des couches de CIS déposées sur les nanofils de ZnO par le procédé P2 en présence d'un excès d'indium en solution. La colonne de gauche correspond aux films avant recuit et celle de droite aux mêmes films après recuit à 200°C sous argon pendant une heure. Après recuit les couches semblent légèrement plus compactes, il n'y a plus d'agglomérat de toutes petites particules aux sommets des nanofils et les grains semblent légèrement plus grands. Il est observé que l'épaisseur de la couche augmente avec le nombre de cycles (Figure IV.2 a-c) et que les nanofils deviennent plus difficiles à distinguer à 90 cycles (Figure IV.2 c-d). Les images (d) et (h) correspondent à un film réalisé par 90 cycles avec un agent complexant (AC) du cuivre (la triéthylonamine (TEA)) ^[154]. Sur les images MEB, nous pouvons voir que la couche réalisée par ce procédé (P2AC) est composée de toutes petites particules qui forment un film homogène sur les nanofils. Par contre elle est plus épaisse que la même sans AC. Ceci veut dire que la formation du film est plus rapide et pour obtenir une fine couche, moins de cycles sont nécessaires.

L'image STEM de la Figure IV.3 montre qu'avec un nombre de 15 cycles après recuit à 200°C le nanofil de ZnO est recouvert d'une couche continue et formée de petites particules d'environ 10 nm. Pour ces conditions de préparation, le film a une épaisseur d'environ 15-20 nm.

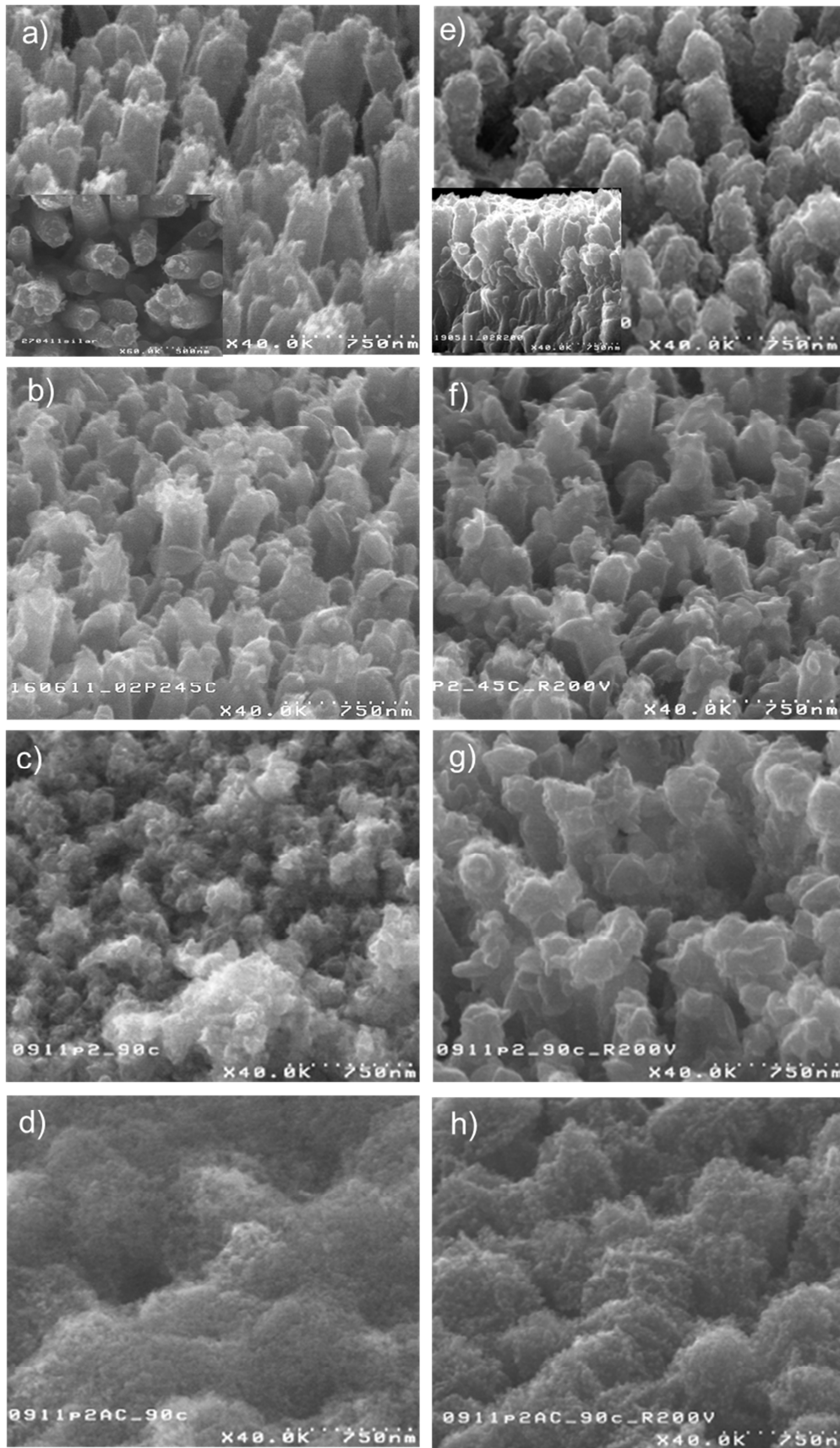


Figure IV.2 Images MEB (vue à 45°C) de films de CuInS₂ déposés par voie SILAR sur des nanofils de ZnO par les procédés : (a) P2 15cycles (onglet, vue de dessus), (b) P2 45 cycles, (c) P2 90 cycles, (d) P2AC 90 cycles, (e) P2 15 cycles R200°C (onglet, vue en coupe), (f) P2 45 cycles R200°C, (g) P2 90 cycles R200°C et (h) P2AC 90 cycles R200°C.

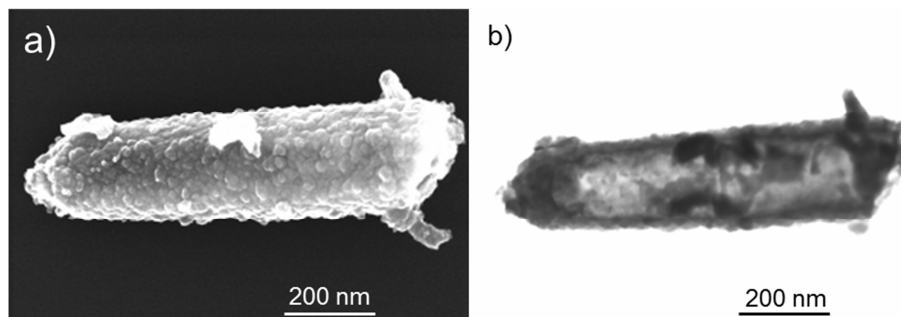


Figure IV.3 Image STEM (a) et image STEM en champ clair (b) d'un nanofil de ZnO recouvert d'une couche de CuInS₂ préparée par 15 cycles SILAR avec le procédé P2 et recuit à 200°C sous Ar pendant 1h.

La même étude a été réalisée avec le procédé P3 où la solution cationique contient les mêmes quantités d'indium et de cuivre, elle montre que l'introduction de l'agent complexant change la morphologie du dépôt. Si au procédé P3, nous ajoutons une espèce réductrice de cuivre (Na₂S₂O₃, procédé P7) une très fine couche est formée autour des nanofils. La réduction de Cu²⁺ en Cu⁺, doit normalement favoriser la formation de CuInS₂ où le cuivre est de valence (Cu(I)). Il sera montré par la suite que même si cette couche est très fine avec des petites particules, elle est essentiellement composée de phases secondaires. Une autre tendance a été observée : lorsque la quantité de cuivre est égale ou supérieure à la quantité d'indium, la taille des nanoparticules constituant les films est augmentée (Annexe 4).

Par contre la séparation de la solution cationique (quantités de Cu et In identiques, P5) conduit à la formation d'une couche moins homogène avec des agglomérats aux sommets des nanofils et ceci est observé même à 15 cycles (Figure IV.4). La formation des monocouches se fait différemment, ce qui peut induire la présence de phases secondaires.

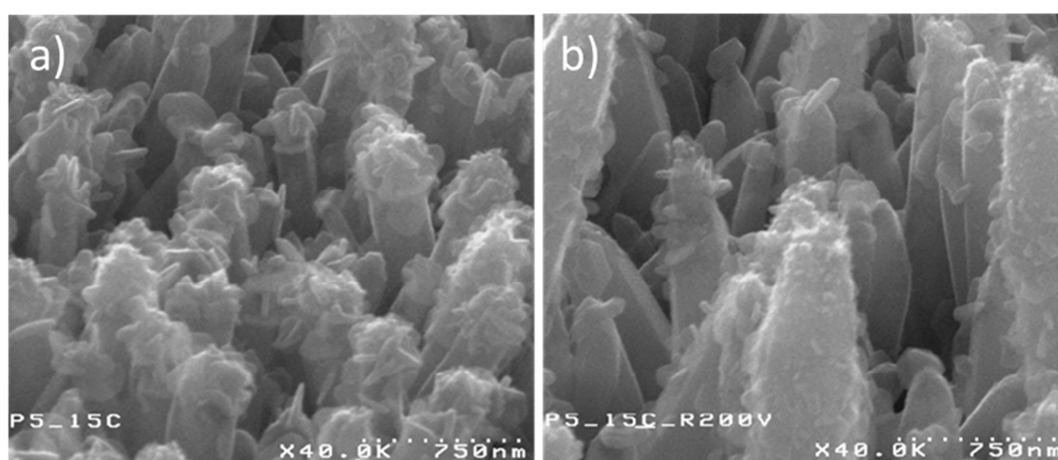


Figure IV.4 Images MEB (vue à 45°) de films de CuInS₂ réalisés par 15 cycles SILAR sur des nanofils de ZnO avec les procédés : (a) P5 et (b) P5 après recuit à 200°C.

1.1.2. Caractérisation physico-chimique des films de CuInS₂ réalisés par SILAR

Les propriétés physico-chimiques des films préparés par ces procédés ont été analysées par EDX, XPS et Raman.

- *Composition chimique*

Une analyse EDX a été effectuée sur un nanofil unique recouvert d'un film de CIS (réalisé par le procédé P2) afin de déterminer et localiser les éléments constituant le film (Figure IV.5). Comme attendu, les éléments Cu, In et S sont localisés sur les bords du nanofil. Sur le profil de concentrations (Figure IV.5.b), on peut remarquer que la quantité de ces éléments diminue et se stabilise au centre du nanofil tandis que la quantité de Zn (provenant du ZnO) augmente. Ceci est aussi illustré avec la cartographie des éléments où le ZnO et le CuInS₂ sont bien distincts (Figure IV.5.c).

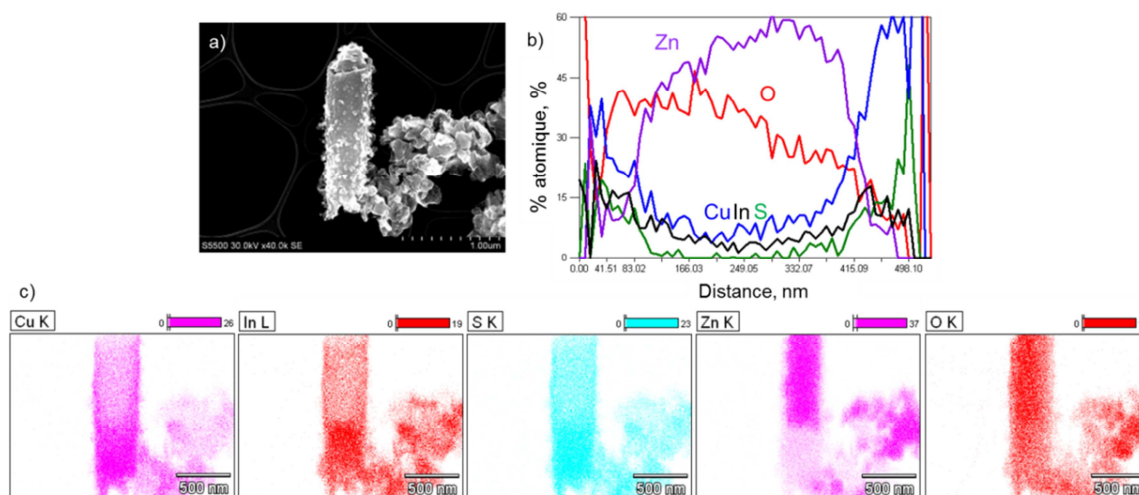


Figure IV.5 Image STEM (a) ; analyse EDX des différentes espèces sur la largeur du nanofil (b) et cartographie des différents éléments présents (c) d'un nanofil de ZnO recouvert d'une couche de CuInS₂ déposé par 15 cycles SILAR avec le procédé P2 et recuit à 200°C.

La composition chimique des couches a été déterminée par l'analyse EDX. Une forte diminution de la quantité d'indium avec le nombre de cycles SILAR est observée et on note son absence totale pour 90 cycles (Tableau IV.1). La quantité de soufre ne varie pas beaucoup avec le nombre de cycles tandis que celle de Cu augmente. Ce résultat montre que lorsque ce type de procédé est utilisé, il est nécessaire de renouveler les solutions après environ 20 cycles pour éviter l'appauvrissement des solutions et garantir des films avec une bonne composition chimique. L'introduction d'un agent complexant (TEA) change la composition du film : même à 90 cycles, on observe 13% d'In. Comme il a été observé précédemment, la complexation du Cu conduit à la formation d'un film avec des plus petits grains du fait du

changement de composition de la couche. Une explication possible serait que les complexes aminés du Cu ont un plus grand encombrement stérique ce qui pourrait favoriser l'adsorption des ions indium et ainsi assurer la formation d'une couche plus homogène. Il est intéressant de noter que des recuits à deux différentes températures conduisent à des compositions chimiques différentes.

Après un recuit à 200°C, la quantité d'indium dans le film chute de 20% à 1% et la quantité de Cu augmente alors que celle de S ne change que légèrement. Après un recuit à plus haute température (400°C), la quantité d'indium diminue légèrement (de 20 à 14%), celle de soufre diminue de 10% alors que celle de Cu augmente de 17%.

Comme il a été suggéré précédemment, la séparation de la solution cationique (P5) empêche la formation d'une couche uniforme. L'analyse chimique de cette couche montre que l'In a plus de difficultés à s'incorporer dans le film, ce qui explique la formation de grosses particules sur les pointes des nanofils.

Procédés/éléments	Cu, %at	In, %at	S, %at
P2 15 cycles	50,7	20,9	28,4
P2 45 cycles	57,5	10,7	31,8
P2 90 cycles	75,9	0	24,1
P2AC 90 cycles	47,0	13,0	40,0
P2 15 cycles R200°C	64,2	1,5	34,3
P2 15 cycles R400°C	67,4	14,5	18,1
P5 15 cycles	55,7	6,6	37,7

Tableau IV.1 Composition chimique des films de CuInS₂ déposés par SILAR sur nanofils de ZnO avec différents procédés, recuit et nombre de cycles, déterminée par EDX.

Les mêmes tendances de changement de la composition chimique de la couche de CIS avec le nombre de cycle SILAR sont observées par les analyses XPS. Une différence de quantité de Cu et S est notée, elle peut être liée à des différentes profondeurs analysées. Il a été également observé par cette technique qu'après 90 cycles, l'In est absent du film. Ces résultats confirment la nécessité de renouveler les solutions après 15-20 cycles ce que nous avons déjà suggéré précédemment.

- *Caractérisation structurale*

L'analyse HRMET effectuée sur un nanofil de ZnO enrobé d'un film de CIS recuit à 200°C montre que la couche est composée de nanoparticules orientées dans différentes directions (Figure IV.6). Ainsi, la couche réalisée par le procédé SILAR est polycristalline comme on peut le voir sur le spectre de diffraction qui est formé de cercles (Figure IV.6.c). A partir de ces cercles, il est possible de remonter à la distance d_{hkl} entre les plans. Ainsi, la distance d_{112} du CuInS₂ = 3,195 Å est retrouvée mais on retrouve également la distance d_{103} du CuS (2,813Å).

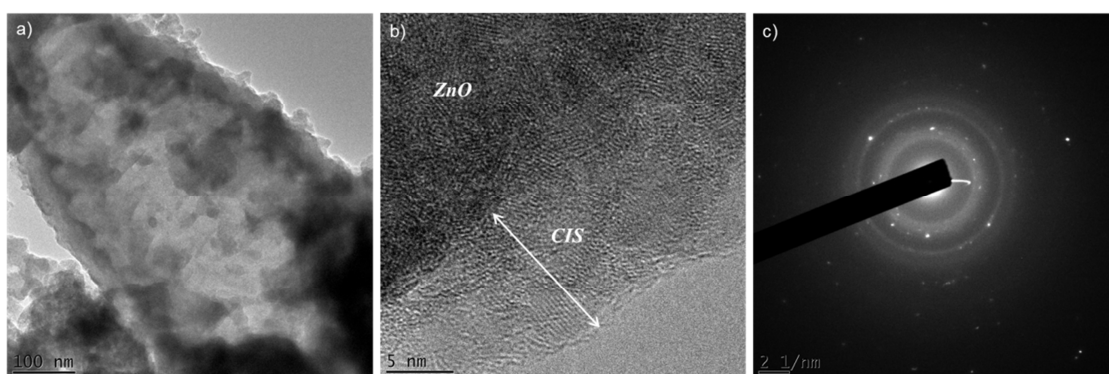


Figure IV.6 (a) et (b) Images HRMET d'un nanofil de ZnO recouvert d'une couche de CuInS₂ préparée par 15 cycles SILAR avec le procédé P2 et recuit à 200°C ; (c) Transformée de Fourier de l'image (b).

Pour déterminer la structure cristalline des couches réalisées par SILAR, l'application de la technique DRX est difficile à cause de l'épaisseur de ces couches (15-20 nm). Par contre, la caractérisation Raman semble plus adaptée pour analyser des couches ayant une telle épaisseur. Deux longueurs d'onde ($\lambda = 514$ et 785 nm) ont été utilisées afin de sonder un volume différent.

Ici, on peut introduire une courte description cristallographique d'un film de CIS analysé par spectroscopie Raman. A température ambiante, la structure cristallographique la plus stable du CuInS₂ est la phase chalcopyrite (CH). Le CIS peut également présenter à température ambiante des domaines métastables d'ordre cristallin de type Cu-Au (CA). Cette phase a une énergie de formation qui est seulement de 2 MeV/atome supérieure à celle de la phase CH. La phase d'ordre CA est connue pour être corrélée à une diminution de la taille des grains, une augmentation des défauts dans les grains et une dégradation du rendement de la cellule solaire [203]. Les modes A1 pour les ordres CH et CA sont observés à 295 cm^{-1} et 305 cm^{-1} , respectivement sur les spectres Raman. La présence d'un large pic entre 280 et 310 cm^{-1} , signifie que le film est déposé avec un mélange des ordres CH et CA. Les autres pics à 240

cm^{-1} (E^3_{TO} , B^2_{TO}) et 340 cm^{-1} (E^1_{LO}) représentent les modes Raman de l'ordre CH [204]. Pour les films riches en cuivre, la phase Cu_{2-x}S est souvent observée et se situe à 478 cm^{-1} .

A partir du spectre Raman présenté sur la Figure IV.7.a, nous pouvons voir que le film de CIS préparé par le procédé P2 sans recuit présente ($\lambda = 785 \text{ nm}$) un large pic de CIS correspondant à un mélange des ordres CH et CA autour de 300 cm^{-1} et également le pic à 240 cm^{-1} correspondant à l'ordre CH. Ce film n'est pas bien cristallisé, il est composé de deux phases de CIS. Après un recuit à 200°C , un pic de Cu_{2-x}S est observé (aux deux longueurs d'ondes appliquées) ce qui confirme les hypothèses développées précédemment à partir des analyses XPS, EDX et HRMET (Figure IV.7.b). Le recuit à 400°C conduit à la disparition de la phase secondaire (le pic de Cu_{2-x}S n'est plus présent - Figure IV.7.c) et seulement la présence de la phase chalcopyrite est observée (les trois pics de l'ordre CH du CuInS_2 sont visibles). Cette étude montre que nous pouvons obtenir un film de CIS de bonne qualité cristalline par le procédé P2 avec un recuit à 400°C .

Le spectre Raman du film réalisé par le procédé P5 (deux solutions cationiques) présente un pic très intense de Cu_{2-x}S avant recuit et un pic du CIS correspondant à la phase chalcopyrite (CH) (Figure IV.7.d). Nous n'avons pas eu la possibilité d'analyser ce film après recuit, mais nous pouvons penser que la phase Cu_{2-x}S sera toujours présente dû à la morphologie de ce film (gros cristaux aux sommets des nanofils).

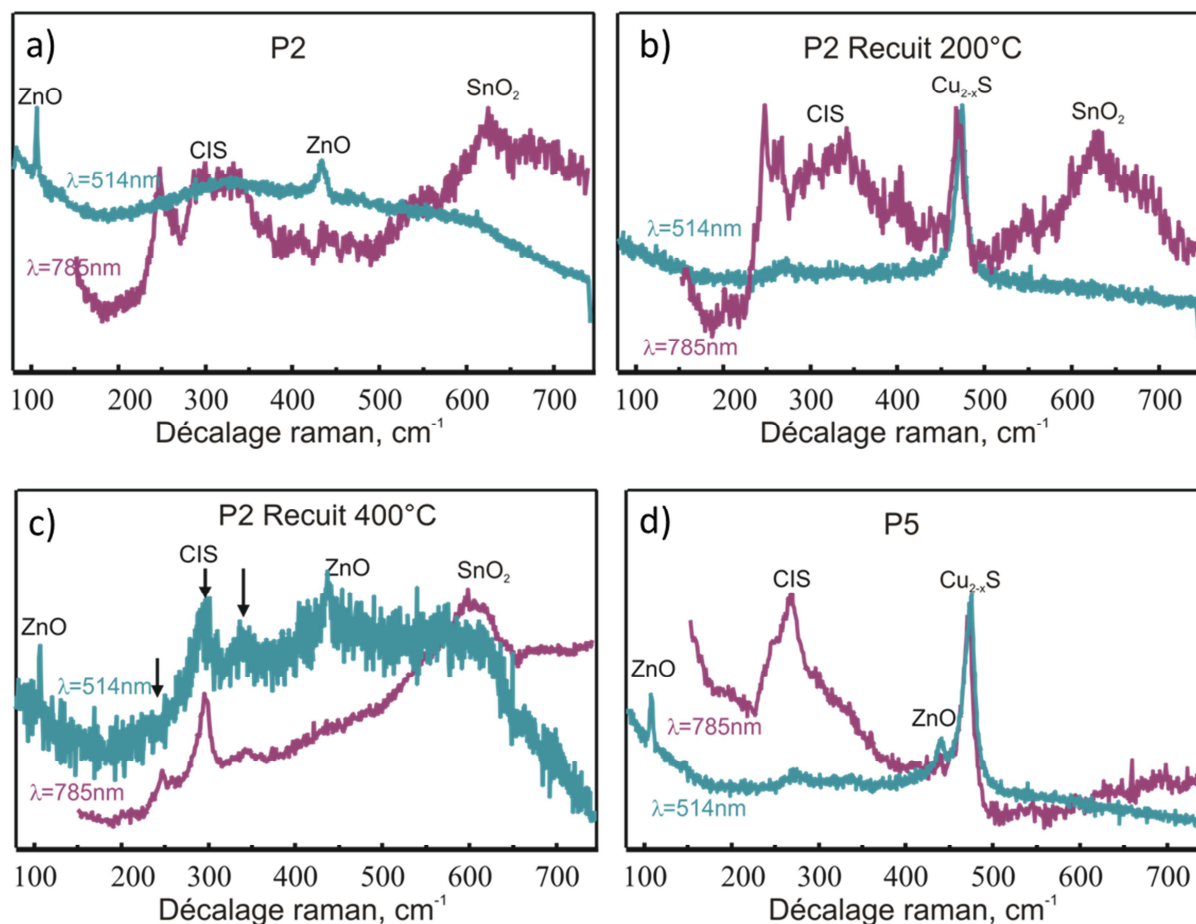


Figure IV.7 Spectres Raman effectués à $\lambda = 514 \text{ nm}$ et 785 nm de films de CIS préparés par 15 cycles SILAR avec les procédés : (a) P2, (b) P2 recuit à 200°C , (c) P2 recuit à 400°C et (d) P5.

1.1.3. Caractérisation optique

L'étude optique a montré que l'absorption des différentes couches de CIS réalisées par le procédé P2 augmente avec le nombre de cycles SILAR (Figure IV.8.a). Pour les films réalisés avec 90 cycles, une absorption d'environ 90% sur toutes les longueurs d'onde est observée. Malgré le fait que le matériau soit de couleur noire, celui-ci ne présente pas de bonne qualité optique, dû à un changement de stœchiométrie avec l'augmentation de nombre de cycles. En effet, les analyses chimiques ont montré que la composition chimique de ces couches ne correspond pas à celle du CIS. Il est noté que la transition optique se décale vers les plus grandes longueurs d'onde avec l'augmentation de la température de recuit. Comme nous avons déjà vu précédemment, le recuit à 400°C permet d'obtenir du CIS uniquement cristallisé dans la phase chalcopyrite. Nous nous attendons donc à observer une transition optique plus proche du matériau massif, ce qui est bien observé sur le spectre d'absorption où la transition se décale de 700 nm à 750 nm . Lorsque le matériau est préparé à partir de deux solutions cationiques (P5) avec 15 cycles SILAR, l'absorption de ces nanostructures

augmente par rapport à celles préparées par le procédé P2 avec le même nombre de cycles (Figure IV.8.b). Ceci peut être dû à la plus grande épaisseur du film préparé par le procédé P5. Quand le film est recuit à 200°C (P5), une petite diminution de la transition optique est observée. Ce qui peut être attribué à la formation des phases secondaires telles que les sulfures de cuivre à cette température.

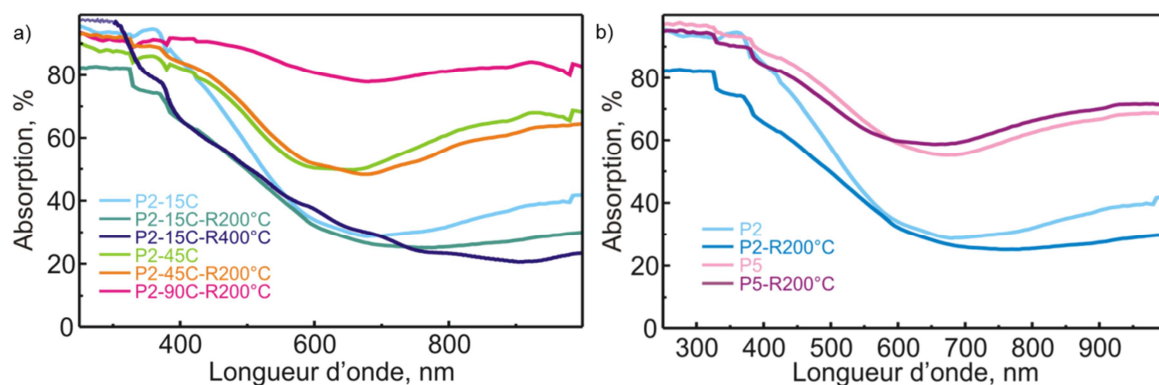


Figure IV.8 Spectres d'absorption des couches de CIS, avant et après recuit à 200°C, préparées par SILAR sur les nanofils de ZnO par les procédés : (a) P2 :15-45 et 90 cycles, P2-15 cycles recuit également à 400°C, (b) P2 et P5 (15 cycles).

D'après les graphiques ci-dessous, nous avons déterminé les bandes interdites des différentes couches de CIS réalisées par les procédés P2 et P5. Pour les films réalisés avant recuit à 15 cycles SILAR elles sont comprises entre 1,8 et 1,9 eV. Après le recuit à 200°C, tous les films ont une bande interdite d'environ 1,9 eV. Ces valeurs élevées de bandes interdites résultent de la présence d'un mélange des ordres cristallins du CIS et des phases secondaires ($Cu_{2-x}S$) formées lors du recuit. Le recuit à 400°C du film réalisé par le procédé P2 conduit à une diminution de la bande interdite qui atteint 1,7 eV. Cette diminution provient de la meilleure cristallisation de la couche qui est majoritairement dans la phase chalcopyrite.

Avec l'augmentation du nombre de cycle SILAR (P2), la couche sans recuit a une bande interdite de 2,0 eV et diminue à 1,9 eV après un recuit à 200°C, probablement dû à la formation initiale des différents ordres (chalcopyrite et Cu-Au) de CIS et des phases secondaires.

Les analyses optiques effectuées sur les nanostructures ZnO/CIS réalisées avec tous les procédés SILAR ont montré les mêmes tendances. Avec cette étude optique, nous pouvons dire que les matériaux obtenus ont une qualité optique satisfaisante. Cependant un décalage de la bande interdite par rapport au CIS massif est noté, probablement dû à une différence de

stœchiométrie et différentes structures cristallines des films de CIS, ce qui confirme les résultats des autres analyses.

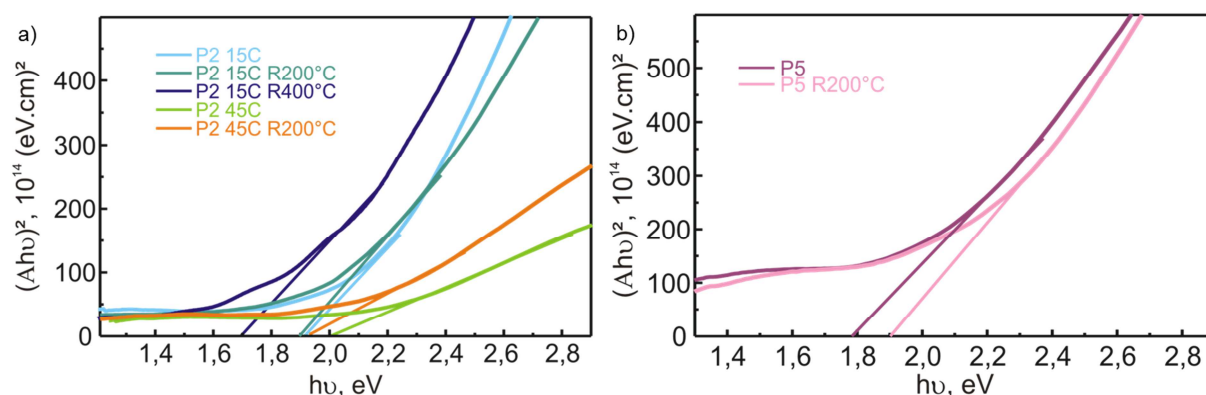
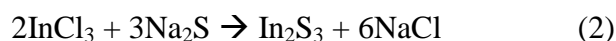
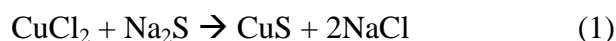


Figure IV.9 Graphique de $(ahu)^2$ en fonction de hu pour les couches de CIS, avant et après recuit à 200°C , réalisées par SILAR sur les nanofils de ZnO par les procédés : (a) P2 :15 et 45 cycles avec également un recuit à 400°C pour P2-15 cycles, (b) P5 15 cycles. Avec extrapolation des courbes sur l'axe des abscisses pour obtenir E_g .

1.1.4. Conclusion

Dans la littérature il a été montré que le CIS n'est obtenu qu'après un recuit à 500°C des films réalisés par un procédé SILAR ^[155]. Dans leur étude, les auteurs expliquent que la couche préparée à température ambiante est composée de CuS et In_2S_3 provenant des réactions (1) et (2). La formation du CuInS_2 s'effectue pendant le recuit à 500°C sous Ar par la réaction (3) :



Tous nos résultats montrent que le matériau CIS peut être préparé par le procédé P2 sans recuit avec 15 cycles SILAR. D'après les spectres Raman, ce film est bien celui du CIS mais le matériau n'est pas bien cristallisé, voire amorphe et composé de plusieurs ordres cristallins mais sans phase secondaire. Dans notre cas, un recuit à 400°C est suffisant pour obtenir uniquement un film composé de la phase chalcopyrite du CIS.

Notre étude montre que pour obtenir des films de CIS avec une bonne composition chimique, il est nécessaire de changer les solutions des précurseurs tous les 15-20 cycles.

L'ensemble de ces résultats prouve qu'il est possible de sensibiliser des nanofils de ZnO avec une couche fine et uniforme de CIS.

Il a été noté qu'après un recuit à 200°C, la phase secondaire Cu_{2-x}S se forme et disparaît pour une plus haute température de recuit. Le recuit à 200°C pour le CIS avait été choisi en relation avec les données de la littérature. Cependant d'après les résultats obtenus, il faudrait recuire tous les films à 400°C pour obtenir un film de CIS de meilleures propriétés cristalline et optique.

1.2. Réalisation d'une couche de nanoparticules de CuInS_2 pré-synthétisées

Toujours dans le but d'obtenir des films uniformes autour des nanofils de ZnO, un dépôt de nanoparticules de CIS a été étudié. Une couche de nanoparticules contrôlée sur le réseau de nanofils de ZnO est très importante pour assurer les performances du dispositif final.

1.2.1. Morphologie et caractérisation physico-chimique de la structure nanofils de ZnO / nanoparticules de CuInS_2

La Figure IV.10 montre des images MEB des nanofils de ZnO sensibilisés avec des nanocristaux de CIS, de diamètre 10-15 nm, déposés sans et avec les trois types de fonctionnalisation (MPA, MEPA et MUPA) discutés dans le chapitre III. Lorsque les nanofils de ZnO ne sont pas fonctionnalisés, il peut être observé que les plus petits nanofils ne sont pas couverts de nanoparticules et des agrégats de nanocristaux se forment entre les nanofils (Figure IV.10.a). La fonctionnalisation avec le MPA, fonction carboxylique, ne semble pas très efficace. En effet, le dépôt n'est pas homogène, de gros agrégats de particules se sont formés entre les nanofils (Figure IV.10.b). La fonction carboxylique ne semble pas s'être greffée aux nanofils comme il a été suggéré par les analyses XPS au chapitre III. Pour obtenir une meilleure couverture avec des nanoparticules, peut-être faudrait-il jouer sur le temps de trempage et sur le pH de la solution de MPA sans graver le ZnO. Par contre, lorsque la fonctionnalisation est effectuée avec des agents de couplage possédant une fonction acide phosphonique, le dépôt de nanocristaux s'effectue seulement sur les nanofils de ZnO et ceci de manière uniforme (Figure IV.10.c-d). De plus, la couverture de nanocristaux semble plus dense lorsque le MUPA est utilisé à la place du MEPA, c'est-à-dire lorsque le séparateur possède une chaîne alkyle plus longue. L'augmentation de la longueur de la chaîne alkyle permet aux nanoparticules de s'accrocher plus facilement à la fonction $-\text{SH}$ de l'agent de couplage. L'utilisation d'un agent de couplage avec une chaîne plus courte, conduira à l'accrochage d'une nanoparticule sur plusieurs fonctions $-\text{SH}$. Ainsi, la fonctionnalisation par l'acide phosphonique des nanofils de ZnO permet d'obtenir une couche de nanoparticules de

CIS dense et uniforme. De plus, la fonctionnalisation avec les acides phosphoniques ne nécessite pas de températures élevées et peut se faire à température ambiante.

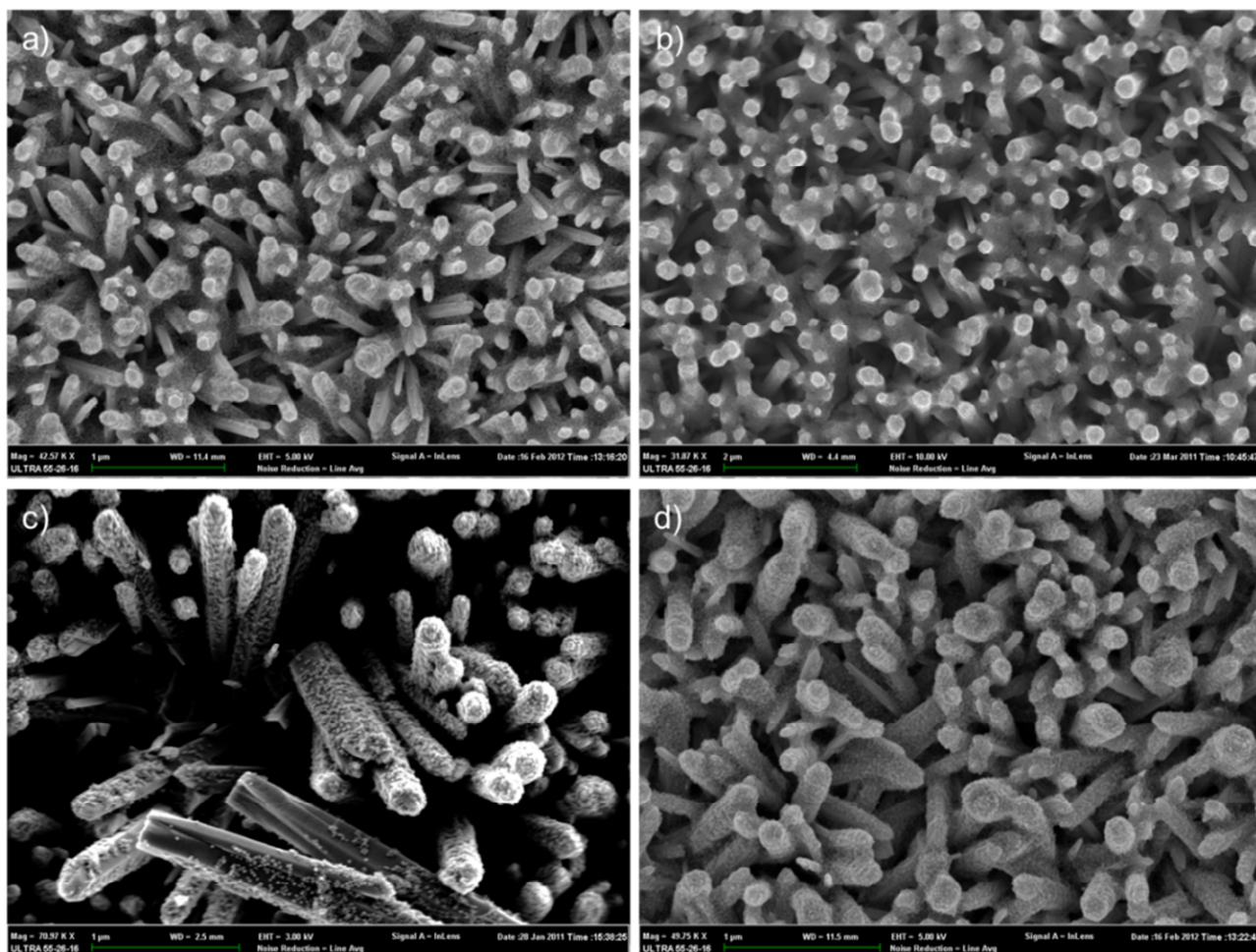


Figure IV.10 Images MEB (vue de dessus) de nanofils de ZnO sensibilisés par des nanoparticules de CuInS₂ : (a) sans fonctionnalisation, (b) fonctionnalisés par du MPA, (c) fonctionnalisés par du MEPA et (d) fonctionnalisés par du MUPA.

Pour obtenir un film de nanocristaux plus épais, nous avons introduit une deuxième étape de fonctionnalisation avec une molécule bi-fonctionnelle de type di-thiol (1,2-éthanedithiol). Cette molécule peut coupler les couches de nanoparticules entre elles. La Figure IV.11 montre des nanofils de ZnO fonctionnalisés par du MUPA avec une monocouche de nanocristaux de CuInS₂ (a) et trois monocouches de CIS (b). Ainsi, ce type de fonctionnalisation permet d'obtenir des couches uniformes autour des nanofils. L'épaisseur du film de nanocristaux augmente avec le nombre de monocouches déposées.

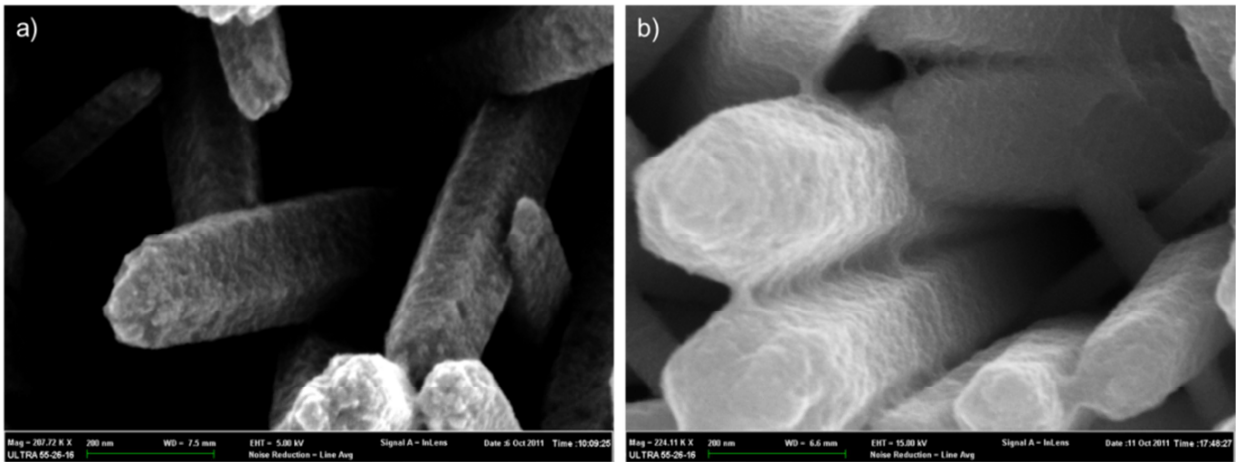


Figure IV.11 Images MEB (vue de dessus) des nanofils de ZnO (avec fonctionnalisation MUPA) avec des nanoparticules de CuInS_2 : (a) une monocouche de CIS, (b) trois monocouches de CIS fonctionnalisées entre elles avec un di-thiol (1,2-éthanedithiol).

Pour confirmer ce greffage, une analyse XPS a été effectuée. Lorsqu'une fonctionnalisation avec du MEPA et MUPA est réalisée le greffage du CIS sur le ZnO est efficace (Figure IV.12.a-b). Les spectres XPS confirment bien la présence de CIS et de ZnO. Le pic de Cu 2p à environ 933 eV et ceux d'In 3d aux environs de 452,5 eV et 444,5 eV correspondent bien au matériau CuInS_2 (Figure IV.12.c-d). Pour le soufre deux pics sont observés, le premier vers 161 eV provient du groupe thiol et le second vers 168 eV correspond au CIS (Figure IV.12.e). Cette analyse montre que le ZnO est bien sensibilisé par les nanoparticules de CIS.

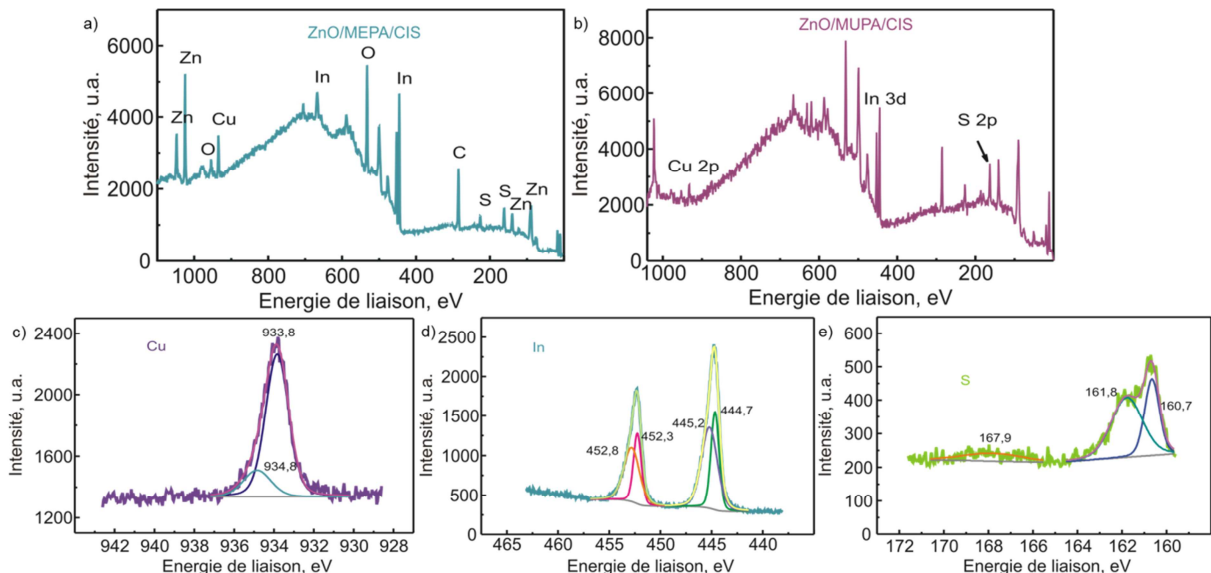


Figure IV.12 Diagrammes XPS des nanoparticules de CIS déposées sur les nanofils de ZnO après fonctionnalisation avec le (a) MEPA, (b) MUPA, zoom du spectre (b) sur le: (c) Cu 2p, (d) In 3d et (e) S 2p.

1.2.2. Caractérisation optique de monocouche et de multicouches de nanoparticules de CuInS₂ sur un réseau de nanofils de ZnO

La Figure IV.13 montre les spectres d'absorbance des nanocristaux de CIS déposés sur nanofils de ZnO avec ou sans fonctionnalisation. Quel que soit le type de fonctionnalisation une légère augmentation de l'absorbance est observée. En effet, comme il a été montré sur les images MEB, dans tous les cas des nanocristaux se sont déposés sur ou entre les nanofils avec plus ou moins d'homogénéité mais cela suffit pour observer de l'absorption. Lorsque le nombre de monocouches augmente, l'absorbance augmente également comme observé sur la Figure IV.13.e.

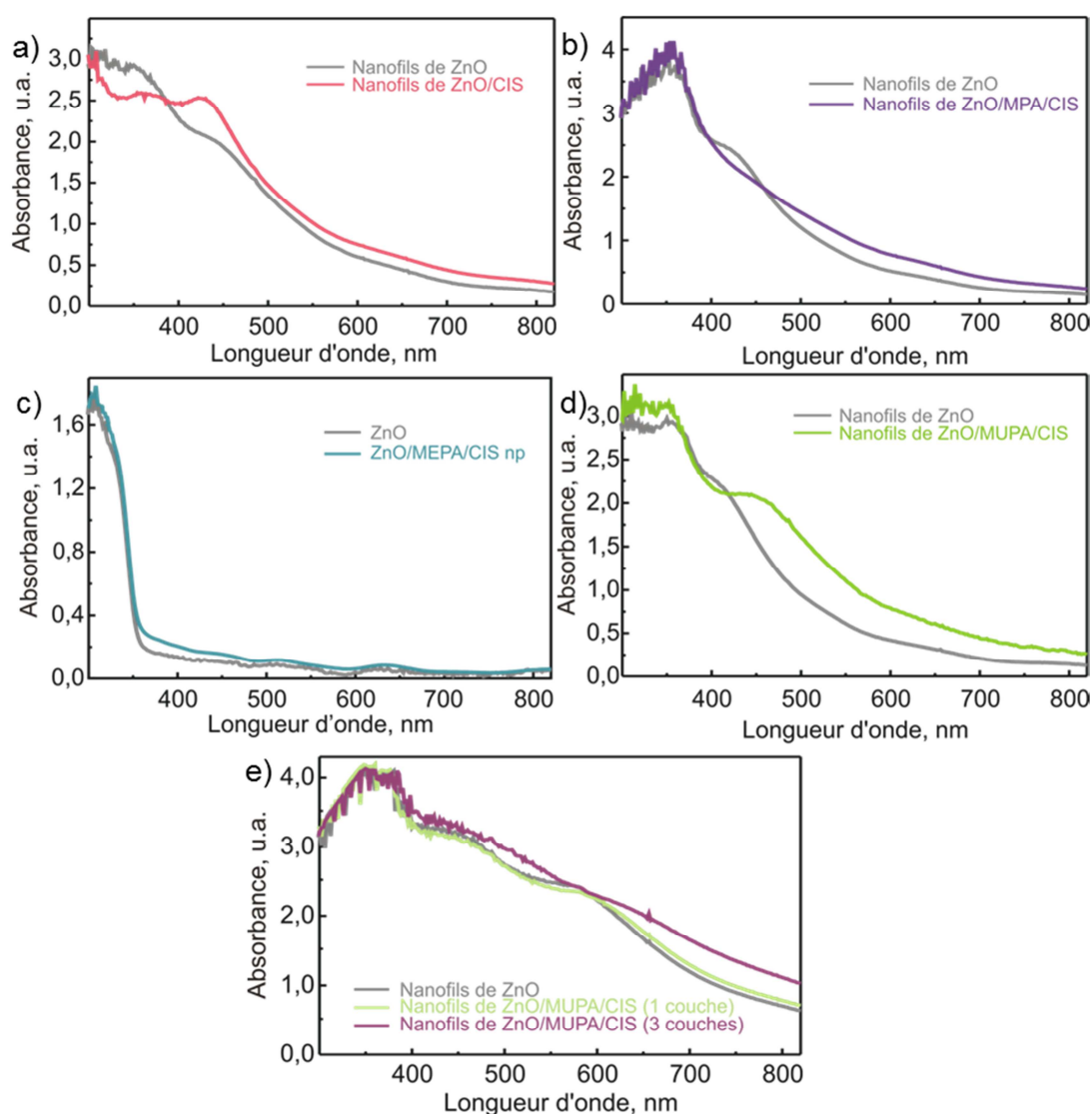


Figure IV.13 Spectres d'absorbance d'une monocouche de nanoparticules de CIS déposée sur nanofils de ZnO : (a) sans fonctionnalisation, (b) avec fonctionnalisation MPA, (c) avec fonctionnalisation MEPA, (d) avec fonctionnalisation MUPA et (e) une et trois monocouches de CIS avec fonctionnalisation MUPA puis fonctionnalisation au di-thiol entre les couches.

1.3. Réalisation d'une couche de CuInS₂ électrodéposée sur une structure nanofils de ZnO / CdS

Dans cette partie, nous avons étudié une structure cœur de ZnO et double coquille composée de deux semi-conducteurs à bande interdite différente. Le but de déposer deux coquilles est de combiner des semi-conducteurs avec différents transitions optiques afin d'absorber une plus large gamme du spectre solaire. Ainsi, la double coquille est réalisée par un film de CdS préparé par SILAR et une couche de CIS électrodéposée.

1.3.1. Préparation de la sous-couche de CdS par la méthode SILAR

Le CdS, semi-conducteur de type n et de bande interdite d'environ 2,4 eV, est l'un des matériaux les plus connus et utilisés pour les applications photovoltaïques en tant que couche tampon dans les cellules à couches minces ^[205, 206]. Dans le cadre de la thèse, ce matériau a été déposé sur les nanofils de ZnO pour deux raisons :

- Protéger les nanofils de ZnO des solutions acides utilisées pour l'électrodépôt de CuInS₂.
- Augmenter l'absorption de la cellule en combinant deux semi-conducteurs à bandes interdites différentes. Le premier avec une bande interdite supérieure à 2 eV et le second vers 1,5 eV. Ainsi il y aura moins de perte de photons et d'énergie.

Les études préliminaires menées dans notre groupe et concernant la préparation de CdS par SILAR ont montré qu'avec 40 cycles, le film présente des propriétés optiques proches de celles du matériau massif ^[190]. La Figure IV.14 illustre le changement de couleur du film de CdS avec le nombre de cycles. Le film est jaune et devient de plus en plus foncé avec le nombre de cycles.

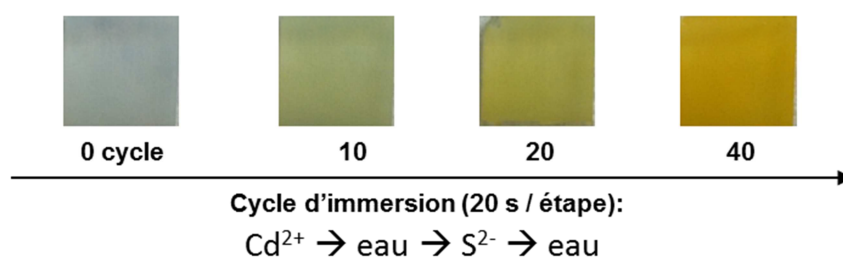


Figure IV.14 Illustration du changement de couleur de la couche de CdS déposée par SILAR sur nanofils de ZnO avec le nombre de cycles.

Pour réaliser la première couche de la double coquille, nous avons choisi de préparer CdS avec 40 cycles SILAR. Sur les images MEB (Figure IV.15), il est observé que la couche de CdS est très homogène et conforme autour des nanofils. Après 40 cycles SILAR, le film est composé de toutes petites particules qui couvrent la totalité du nanofil de son sommet à son pied (Figure IV.15.b). La couche a une épaisseur d'environ 15 nm après 40 cycles SILAR (Figure IV.15.c).

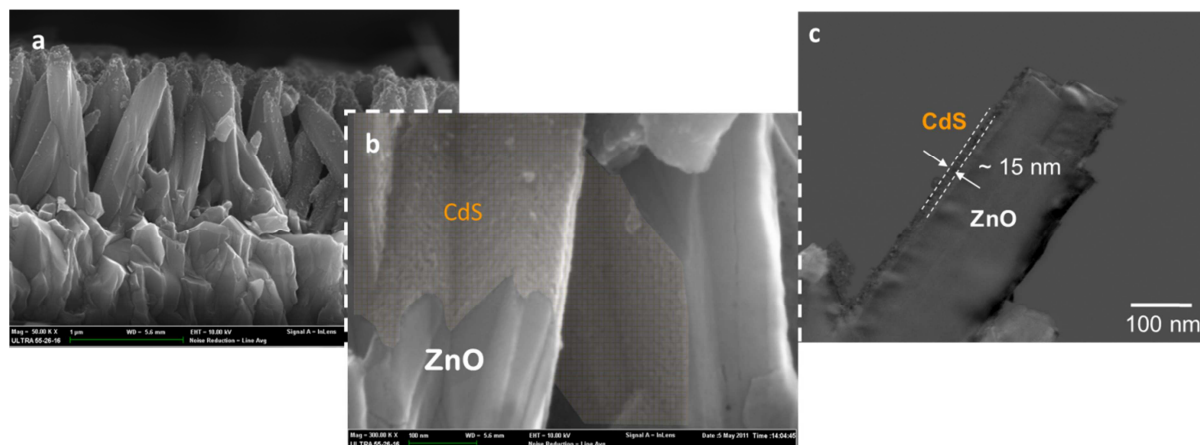


Figure IV.15 Images MEB (vue en coupe) (a) et zoom de la vue en coupe (b) de nanofils de ZnO recouvert d'une couche de CdS déposée par 40 cycles SILAR. (c) Image STEM d'un nanofil de ZnO recouvert d'une couche de CdS de 40 cycles SILAR ^[190].

La Figure IV.16 montre l'absorption des films de CdS préparés avec différents nombres de cycles SILAR sur les nanofils de ZnO. Lorsque le nombre de cycles s'accroît, l'absorption du film augmente. A partir de 40 cycles SILAR (courbe jaune), le film présente une courbe d'absorption avec une transition optique nette. Ce film a des propriétés comparables à celles du CdS massif. Cela explique notre choix d'utiliser des films de CdS réalisés avec 40 cycles SILAR. En effet, il n'est pas nécessaire d'augmenter plus l'épaisseur de la couche ayant une absorption maximum pour une épaisseur de 15 nm.

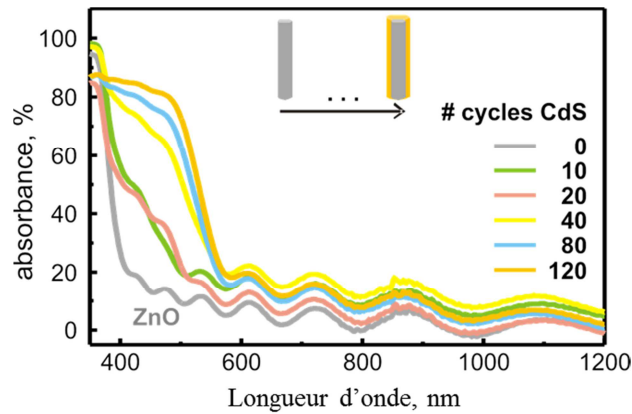


Figure IV.16 Absorption des couches de CdS déposée par SILAR sur les nanofils de ZnO avec différents nombres de cycles^[190].

L'effet d'un recuit à 200°C sous argon pendant une heure d'une couche de CdS réalisée après 40 cycles SILAR a été étudié (Figure IV.17). Il est observé qu'après recuit, l'absorption du film augmente avec un maximum passant de 70% à 90%. La bande interdite a une valeur de 2,28 eV avant recuit et de 2,18 eV après recuit. Ces valeurs sont légèrement inférieures à la valeur théorique du CdS massif avec une structure cubique. Il a été montré par le groupe de Bao que la bande interdite du CdS diminue lorsque le matériau passe d'une structure cubique à hexagonale^[206]. Ainsi le matériau déposé à température ambiante par SILAR a probablement une structure hexagonale et non cubique sûrement influencée par la structure du substrat de ZnO qui est hexagonale. Il semble qu'il y ait une croissance épitaxiale du CdS sur le ZnO. De plus, le petit décalage de la valeur de la bande interdite dans le rouge après recuit peut être également dû à l'augmentation de la taille des grains du film de CdS.

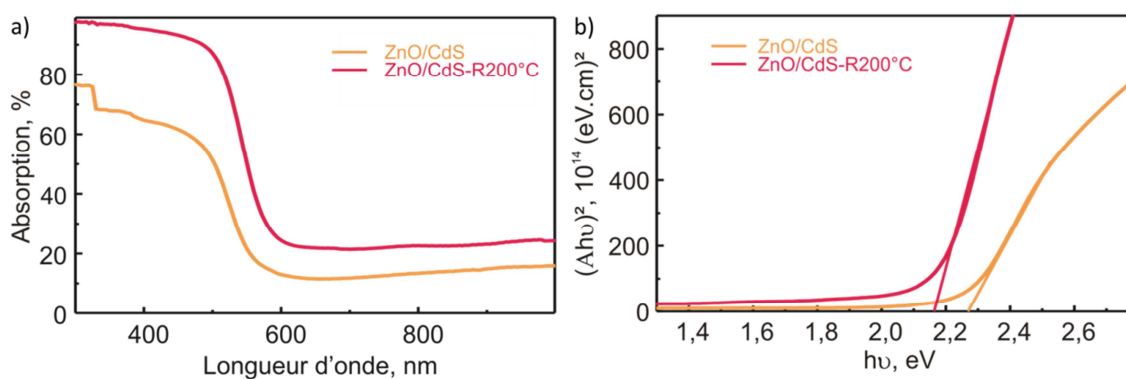


Figure IV.17 (a) Absorption des couches de CdS déposées par SILAR (40 cycles) sur les nanofils de ZnO avant et après recuit à 200°C, (b) Graphique de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour les couches de CdS avant et après recuit avec extrapolation des courbes sur l'axe des abscisses pour obtenir E_g .

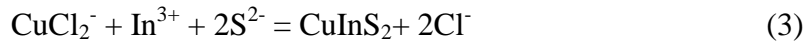
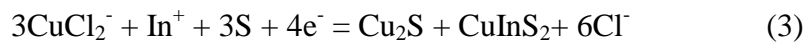
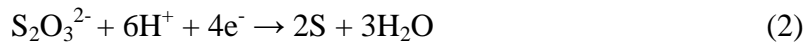
Ainsi les couches de CdS réalisées avec 40 cycles SILAR sont uniformes autour des nanofils de ZnO et présentent de bonnes propriétés optiques pour absorber dans le visible jusqu'à 600 nm.

1.3.2. CuInS₂ réalisé par voie électrochimique sur l'empilement ZnO/CdS

La deuxième couche de la double coquille qui est faite de CIS a été réalisée par électrodéposition.

- Voltammétrie cyclique

Pour réaliser ce dépôt, nous avons choisi une solution de CuCl₂, InCl₃, Na₂S₂O₃ et LiCl [149]. Une voltammétrie cyclique a été effectuée dans cette solution sur un substrat verre/FTO et verre/FTO/ZnO/CdS (Figure IV.18). Dans les deux cas trois pics de réduction, plus celui de H⁺ au potentiel le plus négatif (-1,2 V vs ECS) et un pic d'oxydation sont observés. Le premier pic de réduction se situe vers -0,6 V vs ECS et peut être attribué à la réduction du Cu(II) en Cu(I) (réaction (1)). Le second pic se situe à des potentiels plus négatifs aux environs de -0,8V vs ECS et peut être attribué à la transformation de S₂O₃²⁻ en S puis en S²⁻ et celle de In(III) en In(I) (réactions (2)). Le pic de réduction situé à -1,0 V vs ECS correspond au co-dépôt des trois éléments pour former le CuInS₂ (réaction (3)) [153]. D'après Xu et al. le mécanisme de dépôt, sans ajout de C₈H₅KO₄, de CuInS₂ s'effectue par les trois étapes suivantes :



Ainsi d'après ce groupe sans l'addition de C₈H₅KO₄, une phase secondaire de Cu₂S est également formée. Nous verrons par la suite, que dans notre cas, cette phase secondaire n'est pas obtenue. Ces courbes nous ont permis de choisir un potentiel pour l'électrodépôt des couches de CIS de -1,0 V vs ECS.

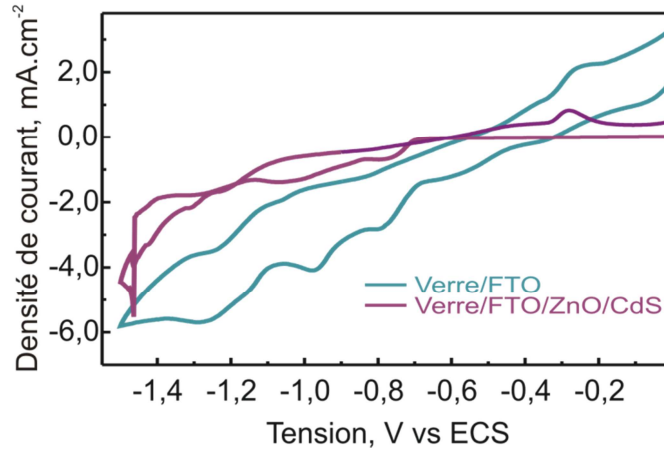


Figure IV.18 Courbe de voltammétrie cyclique sur verre/FTO et verre/FTO/ZnO/CdS dans une solution de 12,5mM CuCl_2 , 12,5mM InCl_3 , 125 mM $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 250mM LiCl , vitesse de balayage de 20 mV.s^{-1} .

- Morphologie de la couche de CIS électrodéposée sur l'empilement ZnO/CdS

Les films de CIS électrodéposés ont été préparés à trois densités de charge différentes : 0,2, 1 et 2 C.cm^{-2} . La morphologie de ces films de CIS électrodéposés sur une structure cœur (nanofils de ZnO) / coquille (CdS) avant et après recuit a été étudiée (Figure IV.19). Après un recuit à 200°C ou à 400°C , le film de CIS est composé de nanoparticules légèrement plus grosses et plus compactes qu'avant le recuit (Figure IV.19.a-b). Par contre, la sous couche de CdS (avant et après recuit) n'a pas d'effet sur la morphologie du film de CIS. Dans tous les cas, le film de CIS recouvre uniformément tout le nanofil et il est composé de petites nanoparticules (Figure IV.19 c-d). Lorsque la densité de charge croît de $0,2 \text{ C.cm}^{-2}$ à 1 C.cm^{-2} puis à 2 C.cm^{-2} , les agglomérats aux sommets des nanofils se transforment en film de particules sphériques qui grossissent et se densifient (Figure IV.19.b-e-f). La Figure IV.19.g-h montre qu'après un dépôt avec une densité de charge de 1 C.cm^{-2} , le film de CIS recouvre complètement les nanofils de ZnO et remplit l'espace entre eux.

Ainsi, la couche électrodéposée commence par se former autour des nanofils, avec la densité de charge les grains grossissent, coalescent jusqu'à combler le réseau de nanofils.

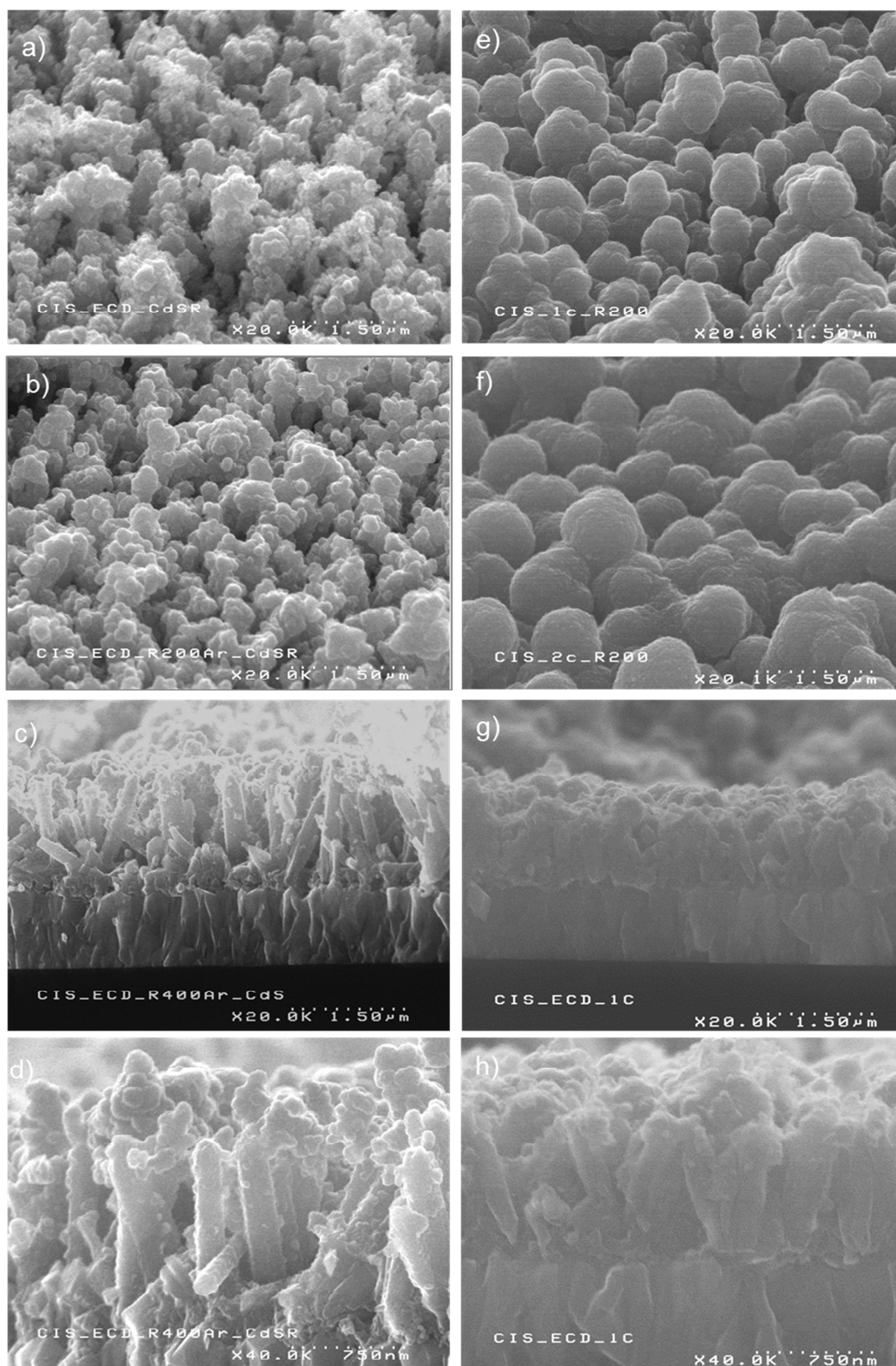


Figure IV.19 Images MEB de films de CIS électrodéposés à -1 V vs ECS sur nanofils de ZnO/CdS avec une densité de charge : (a) $Q = 0,2 \text{ C.cm}^{-2}$, sans recuit (vue à 45°) ; (b) $Q = 0,2 \text{ C.cm}^{-2}$, avec recuit à 200°C (vue à 45°) ; (c-d) $Q = 0,2 \text{ C.cm}^{-2}$, recuit à 400°C (vue en coupe) ; (e) $Q = 1 \text{ C.cm}^{-2}$, avec recuit à 200°C (vue à 45°) ; (f) $Q = 2 \text{ C.cm}^{-2}$, avec recuit à 200°C (vue à 45°) ; (g-h) $Q = 1 \text{ C.cm}^{-2}$, avec recuit à 200°C (vue en coupe).

• *Propriétés chimiques et structurales de l'empilement ZnO/CdS/CIS*

Afin d'étudier la complexité de la structure nanofils de ZnO / double coquille, une analyse EDX a été réalisée (Figure IV.20). L'analyse sur un nanofil recouvert d'une première couche de CdS et d'une seconde de CIS électrodéposée (Figure IV.20.a) montre bien la présence de Cu, In et S. Ces éléments sont localisés essentiellement sur les bords et leur quantité diminue vers le centre du nanofil tandis que la quantité de Zn devient importante à son cœur (Figure IV.20.b-c). Le profil du Cd est difficile à tracer à cause de sa faible quantité. A partir de la cartographie des éléments, il est confirmé que la coquille est formée de Cu, In, S et Cd (Figure IV.20.c). Ce premier résultat nous permet de dire que nous avons bien obtenu une structure cœur / double coquille.

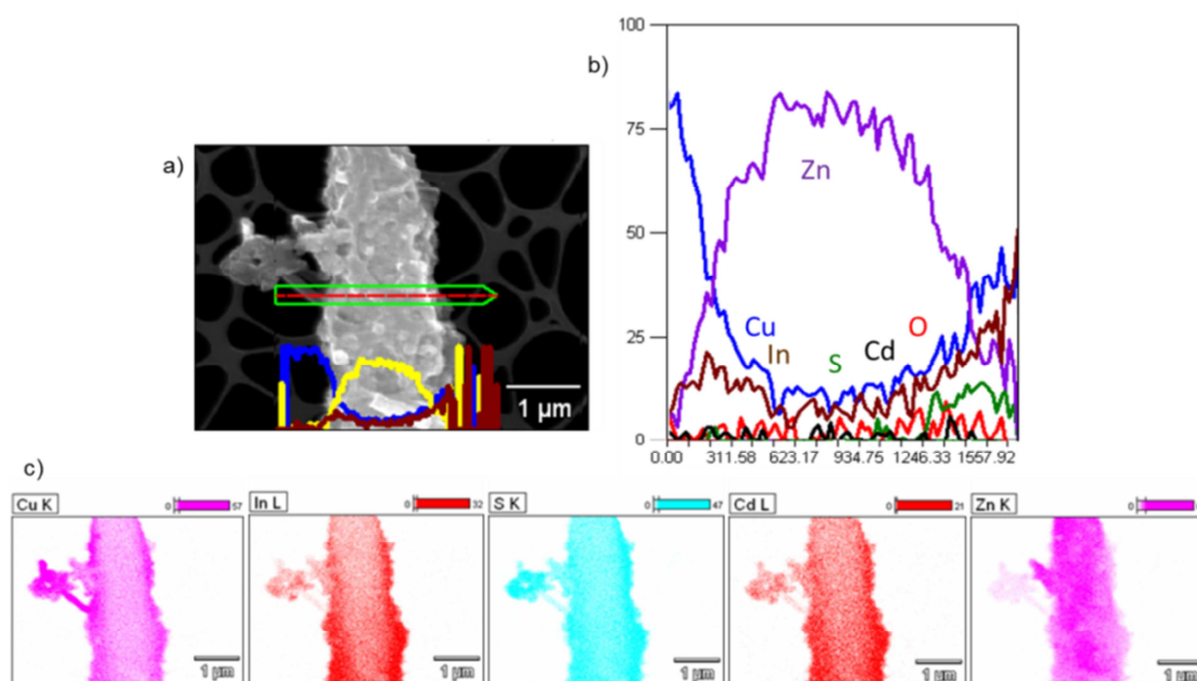


Figure IV.20 Image STEM d'un nanofil recouvert d'une double coquille (CdS préparé par SILAR / CIS électrodéposé à -1,0 V vs ECS avec une densité de charge de 0,2 C.cm⁻² et recuit à 200°C) (a) ; résultats EDX du profil des différentes espèces constituant la nanostructure sur la largeur du nanofil (b) et cartographie des différents éléments présents (c).

Les résultats de l'analyse EDX sont synthétisés dans le Tableau IV.2. Nos expériences préliminaires ont montré que le rapport Cu/In ne change pas et ce, que la sous couche de CdS soit ou non recuite avant l'électrodépôt de CIS. Le recuit à 200°C conduit à une augmentation de la quantité d'indium par rapport au Cu. En augmentant la température de recuit à 400°C, le rapport Cu/In redevient le même qu'avant recuit. Nous pouvons noter que la quantité de soufre totale diminue avec l'augmentation de la température de recuit, le S semble s'évaporer et la quantité de cuivre augmente un peu.

	Cu, %at	In, %at	S, %at	Cd, %at	Cu/In
CdS/CIS	36,1	13,1	42,7	8,1	2,75
CdS Recuit/CIS Recuit à 200°C	35,8	19,9	35,5	8,8	1,80
CdS Recuit/CIS Recuit à 400°C	44,3	16,6	29,6	9,5	2,67
CdS/CIS Recuit à 400°C	43,2	15,7	27,5	13,6	2,75

Tableau IV.2 Analyses EDX des films de CuInS₂, avant et après recuit à 200 et 400°C, préparés par électrodépôt -1,0 V vs ECS avec une densité de charge de 0,2 C.cm⁻² sur un empilement nanofils de ZnO/CdS recuit ou non recuit.

Ces résultats nous confirment la réalisation de la double coquille, et cela demande une étude de la qualité cristalline de tout l'empilement. Pour cela, une analyse HRMET a été effectuée sur la structure nanofil de ZnO/CdS/CuInS₂ (électrodéposée avec une densité de charge de 0,2 C.cm⁻², Figure IV.21.a). A partir de cette image, le diamètre du nanofil de ZnO est déterminé et il est d'environ 70 nm. Sur l'image présentée à la Figure IV.21.b, les trois matériaux sont bien discernables et la couche de CdS a une épaisseur d'environ 7 nm et celle de CIS a une épaisseur de 15 nm. La transformée de Fourier de l'image IV.21.b montre que le ZnO est monocristallin (réseau de points de diffraction), et que les couches autour sont polycristallines (cercle de diffraction). On observe des fautes d'empilement entre les couches (grand traits).

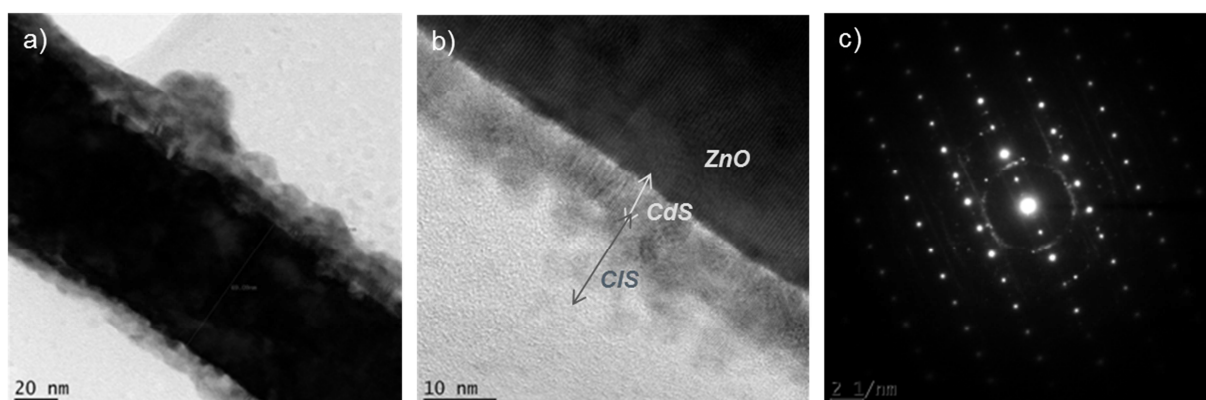


Figure IV.21 (a) et (b) Images HRMET d'un nanofil de ZnO recouvert d'une couche de CdS déposée par 40 cycles SILAR et d'une couche de CuInS₂ électrodéposée à -1 V vs ECS, Q = 0,2 C.cm⁻², recuit à 200°C; (c) Transformée de Fourier de l'image (b).

La structure du nanofil de ZnO et son arrangement atomique sont montrés dans la Figure IV.22.a. Le nanofil de ZnO est monocristallin et a une orientation très forte selon l'axe c (002) avec une distance d_{002} d'environ 2,6 Å. Le réseau cristallin est bien identifié à partir de l'indexation des taches de diffraction du ZnO présenté dans la Figure IV.22.b. Ces résultats nous ont permis de schématiser l'arrangement atomique dans le nanofil de ZnO (Figure IV.22.c, où les sphères bleues représentent les atomes de Zn et les rouges les atomes d'O).

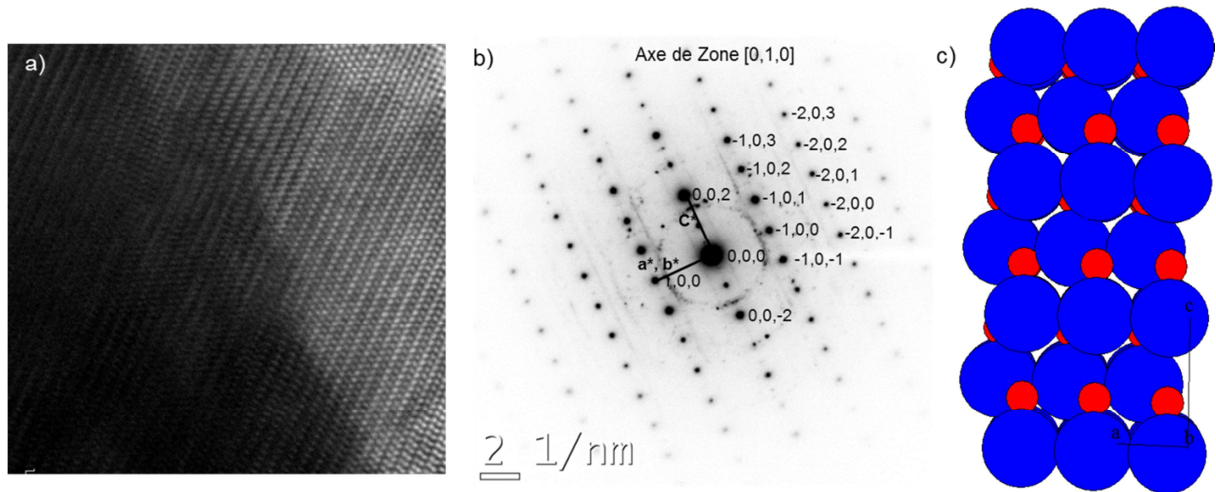


Figure IV.22 (a) Image HRMET d'un nanofil de ZnO ; (b) Transformée de Fourier de l'image (b) Figure IV.21 avec indexation des pics du ZnO ; (c) Structure wurtzite du ZnO avec en bleu les atomes de Zn et en rouge les atomes d'O.

Après avoir étudié le cœur de la nanostructure, nous nous concentrons à présent sur la double coquille (Figure IV.23). Les transformées de Fourier effectuées dans cette zone (Figure IV.21.b, sur les deux matériaux : CdS et CIS) confirment l'existence de ces matériaux. Comme nous l'avons déjà évoqué dans la discussion sur le changement de la bande interdite du CdS, ce résultat confirme l'existence de CdS dans la phase hexagonale avec une orientation selon l'axe 002 et d_{002} égal à 3,36Å. La croissance du CdS est fortement influencée par le substrat de ZnO et devient quasiment épitaxiale malgré la différence des matériaux. Le troisième cercle observé provenant de la transformée de Fourier de la zone contenant le CIS conduit à une distance interréticulaire de 3,18 Å qui correspond à la distance d_{112} du CIS.

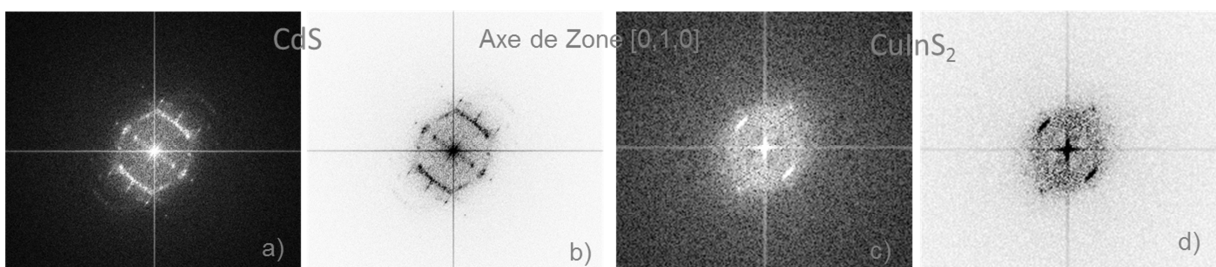


Figure IV.23 Transformées de Fourier de l'image (b) Figure IV.21 : (a) et (b) dans la zone du CdS, (c) et (d) dans la zone du CIS.

Une analyse DRX (pour obtenir plus d'informations sur le réseau) de cette nanostructure est très difficile dû aux petites épaisseurs des couches formant la double coquille. Malgré ces difficultés, sur le spectre de diffraction X un petit pic vers 46° correspondant à la raie (024) de la structure tétragonale (chalcopyrite) du CuInS_2 est observé (Figure IV.24). Le pic principal

de la structure tétragonale (112), situé à 27,9°, semble également être présent car le pic de SnO₂ est plus large que sur les autres spectres, ce qui suggère une contribution de la raie (112) du CIS.

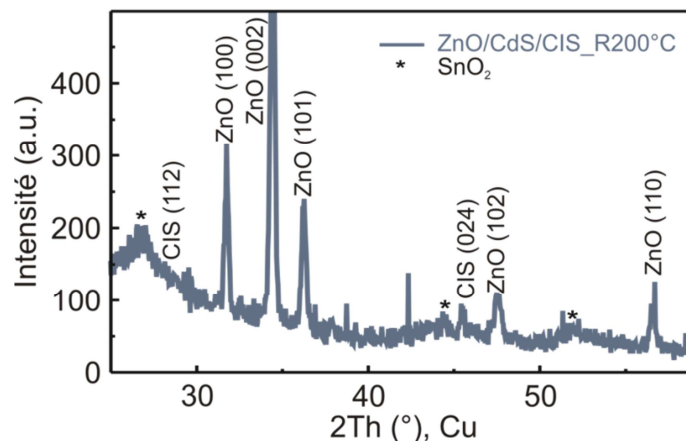


Figure IV.24 Diagramme de diffraction des rayons X avec source Cu d'une couche de CIS, recuite à 200°C, réalisée par électrodépôt à -1,0 V vs ECS avec une densité de charge de 0,2 C.cm⁻² sur nanofils de ZnO/CdS. * représente les pics du substrat SnO₂.

Pour obtenir une information plus complète sur la présence des différentes phases cristallines, une analyse Raman a été réalisée sur un film de CIS électrodéposé sur ZnO/CdS, recuit à 200°C sous Ar pendant 1h (Figure IV.25). A $\lambda = 514$ nm, le mode A1 de l'ordre CH du CuInS₂ est clairement identifiable. Ce pic (à 295 cm⁻¹) est de grande intensité et très étroit, ce qui montre la bonne cristallisation de la couche de CIS électrodéposée et recuite à 200°C. A la deuxième longueur d'onde, $\lambda = 785$ nm, un pic plus large est observé qui correspond aux modes E, B2 et A1 de l'ordre CH du CuInS₂. Le ZnO et le substrat SnO₂ sont également identifiables. Par contre le pic caractéristique (LO) du CdS n'est pas identifiable car il se situe à environ 300 cm⁻¹ et il est donc masqué par le pic du CIS.

Ces résultats montrent que la couche de CIS électrodéposée et recuite à 200°C a une structure cristalline chalcopyrite. En d'autres termes, à une température moins élevée que celle généralement utilisée, il est possible de réaliser un matériau de bonne cristallinité.

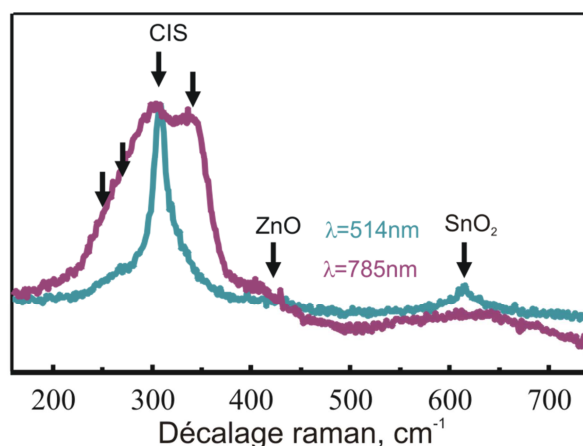


Figure IV.25 Spectres Raman effectués à $\lambda = 514 \text{ nm}$ et 785 nm d'un film de CIS, recuit à 200°C , préparé par électrodépôt à $-1,0 \text{ V vs ECS}$, $Q = 0,2 \text{ C.cm}^{-2}$ sur ZnO/CdS.

- *Propriétés optiques de la structure cœur/double coquille*

Les graphiques ci-dessous montrent l'absorption des structures cœur ZnO/double coquille CdS/CIS. Cet empilement, quels que soient les recuits effectués sur les différentes couches présente une forte absorption jusqu'à une longueur d'onde de 800 nm (Figure IV.26). Après un recuit du CIS, l'absorption diminue un peu, dû probablement à la densification de la couche. On peut suivre l'évolution de l'absorbance avec l'ajout des couches. Les nanofils de ZnO (courbe grise) absorbent jusqu'à 400 nm, puis lorsqu'une couche de CdS est rajoutée sur ces nanofils en faisant 40 cycles SILAR, le nouvel empilement absorbe jusqu'à 600 nm. Finalement, le film de CIS électrodéposé permet d'absorber jusqu'à 800 nm. Un changement dans la courbe d'absorption du CIS avant et après recuit est observé. Après un recuit à 200 ou 400°C , la transition d'absorption est plus nette et elle est décalée vers les plus grandes longueurs d'onde.

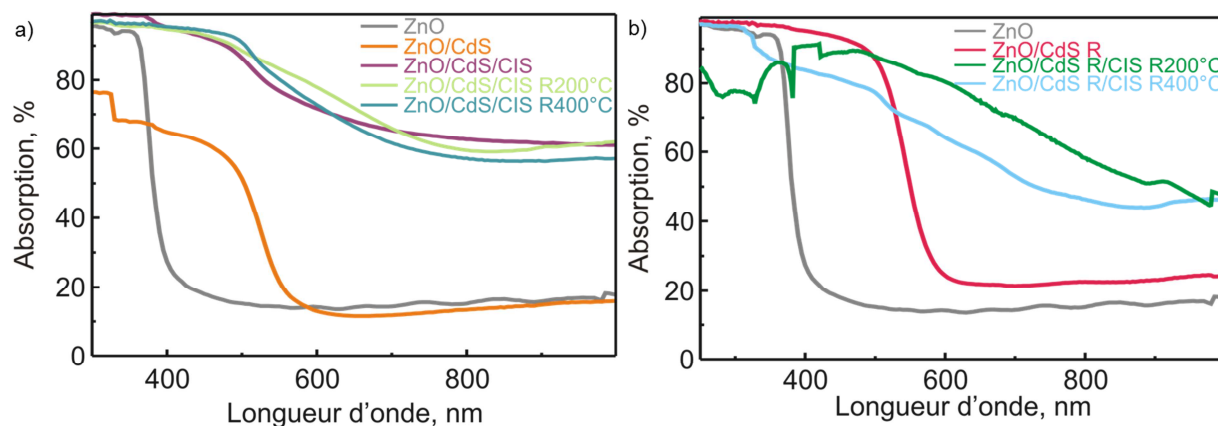


Figure IV.26 (a) Absorption des nanofils de ZnO, nanofils de ZnO/CdS et nanofils de ZnO/CdS/CIS non recuit et recuit à 200 et 400°C, (c) absorption des nanofils de ZnO, nanofils de ZnO/CdS recuit à 200°C et nanofils de ZnO/CdS recuit/CIS recuit à 200 et 400°C.

A partir de ces résultats, la bande interdite de ces films a été calculée. Nous avons trouvé que la bande interdite des films de CIS électrodéposés est comprise entre 1,48 et 1,65 eV (Figure IV.27). Lorsque le CIS est non recuit la bande interdite est plus élevée aux environs de 1,65 eV. Le recuit à 200°C conduit à une diminution de la valeur de la bande interdite à 1,48 eV pour une structure où la sous-couche de CdS est recuite et à 1,53 eV quand elle n'est pas recuite. A cette température de recuit, le CIS présente des propriétés optiques similaires à celles du CIS massif. Après un recuit à 400°C, les valeurs des bandes interdites de CIS électrodéposé sur CdS recuit et non recuit sont de 1,54 eV et 1,58 eV, respectivement. Lorsque l'électrodépôt de CIS s'effectue sur du CdS recuit, la valeur de la bande interdite est légèrement inférieure, peut être dû à un autre mécanisme de croissance sur des plus larges grains de CdS.

Il est difficile d'expliquer la légère augmentation de la valeur de la bande interdite après un recuit à 400°C, elle peut être due à une augmentation de la taille des grains constituant les couches lors du procédé de recuit. Nous pouvons conclure que les films électrodéposés, avant et après recuit, présentent de bonnes propriétés optiques dues à leur cristallisation dans la phase chalcopyrite.

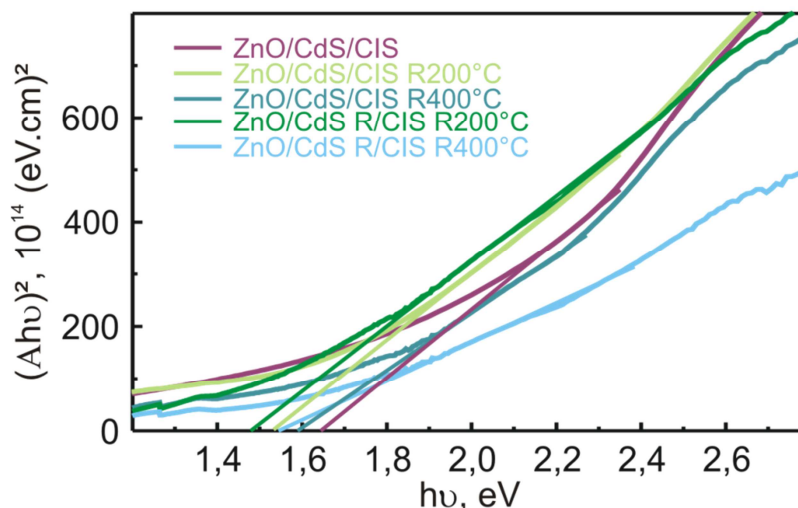


Figure IV.27 Graphique de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour les couches de CIS recuites et non recuites déposées par ECD sur les nanofils de ZnO recouvert d'une couche de CdS recuite ou non recuite, avec extrapolation des courbes sur l'axe des abscisses pour obtenir E_g .

- *Résumé*

Les films de CIS électrodéposés présentent des propriétés cristallines (structure chalcopyrite) et optiques ($E_g \sim 1,5 \text{ eV}$) très prometteuses pour la réalisation de cellules solaires. Malgré la petite épaisseur de la couche de CIS, celle-ci a des propriétés optiques et cristallines proches de celles du matériau massif. Nous sommes les premiers à avoir sensibilisé des nanofils de ZnO avec du CIS par cette technique.

2. Structure cœur nanofils de ZnO / coquille $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$

Ces dernières années, on a vu se développer un intérêt particulier pour trouver un nouveau matériau ayant les mêmes propriétés que CIS. Dans cette orientation, nous avons décidé d'étudier un nouveau matériau composé d'éléments abondants sur Terre et non toxiques. Il s'agit du $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) qui est un semi-conducteur de type p avec une bande interdite d'environ 1,5 eV. C'est un très bon candidat pour réduire le coût des modules photovoltaïques.

2.1. $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ réalisé par voie électrochimique

2.1.1. Voltammétrie cyclique

Premièrement, nous avons cherché à réaliser le CZTS par voie électrochimique en une seule étape (l'électrolyte contient tous les précurseurs). Des courbes de voltammétrie cyclique sur

verre/FTO et verre/FTO/ZnO effectuées dans une solution contenant 20 mM CuSO₄, 10 mM ZnSO₄, 20 mM SnSO₄, 20 mM Na₂S₂O₃, 0,2 M tri sodium citrate et 0,1 M acide tartrique sont représentées sur la Figure IV.28. On peut observer différents pics de réduction. Le premier se situe vers -0,65 V vs ECS pour l'électrode verre/FTO/ZnO et -0,75 V vs ECS pour le substrat verre/FTO. Ce pic correspond à la réduction du Cu²⁺ à la surface de l'électrode. Un second pic est observé vers -0,8V et -0,82 V vs ECS pour les substrats verre/FTO/ZnO et verre/FTO, respectivement. Ce pic pourrait être associé à la réduction de l'une des trois autres espèces : Zn²⁺, Sn²⁺ ou S²⁻ qui ont des potentiels de réduction assez proches. Par exemple, dans la littérature, il a été signalé que les potentiels de réduction du Zn²⁺, Sn²⁺ ou S²⁻ sont à -0,8 V, -0,9 V et -0,85 V vs ECS, respectivement [174]. Enfin, un léger pic est observé vers -1,05 V vs ECS qui correspond au potentiel auquel toutes les espèces sont réduites pour former le composé de CZTS [174-176].

Lorsque l'électrode de travail est du verre/FTO/ZnO, les premiers pics de réduction (ceux compris entre -0,65 V et -0,8 V vs ECS) sont légèrement décalés vers des potentiels moins négatifs. Cela signifie qu'il est plus facile de réduire les métaux sur le ZnO. Par contre, à partir de -0,9 V, les courbes sont identiques.

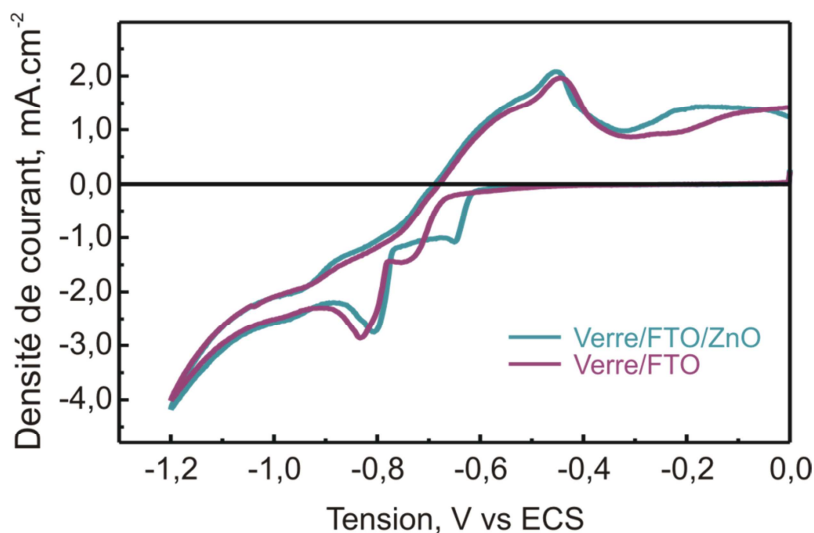


Figure IV.28 Courbes de voltammétrie cyclique sur verre/FTO et verre/FTO/ZnO dans une solution de 20 mM CuSO₄, 10 mM ZnSO₄, 20 mM SnSO₄, 20 mM Na₂S₂O₃, 0,2 M tri sodium citrate et 0,1 M acide tartrique, vitesse de balayage de 20 mV.s⁻¹.

A partir de cette courbe, nous avons choisi d'étudier le CZTS déposé à trois différents potentiels (-0,65 V, -0,805 V et -1,05 V vs ECS).

2.1.2. Morphologie des films de CZTS et composition chimique

Les dépôts réalisés à ces potentiels sur nanofils de ZnO sont analysés par MEB (Figure IV.29). Il est observé que la morphologie du film change avec le potentiel de dépôt, lorsque le potentiel de dépôt devient plus négatif la taille des grains augmente.

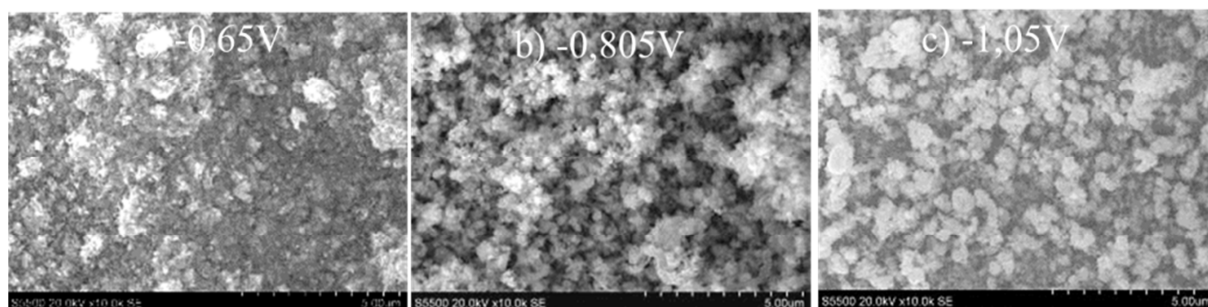


Figure IV.29 Images MEB (vue de dessus) des couches de CZTS sur nanofils de ZnO déposées par électrodépôt à: (a) – 0,65 V vs ECS, (b) – 0,805 V vs ECS, (c) – 1,05 V vs ECS.

L’analyse EDX des dépôts réalisés à ces potentiels, nous indique que les quatre éléments (Cu, Zn, Sn et S) sont bien présents dans la couche. Ces résultats sont néanmoins très qualitatifs car des signaux complémentaires de Zn et Sn proviennent du substrat (SnO₂:F/ZnO). Cependant, il est noté que les quantités de Zn et Sn augmentent lorsque le potentiel de dépôt devient plus négatif alors que les quantités de Cu et S diminuent. Ainsi, le film déposé à -0,65 V vs ECS est essentiellement composé de cuivre alors que celui préparé à -1,05 V contient une importante quantité d’étain. Il semble que le CZTS se forme à un potentiel de -1,05 V. C’est pourquoi, pour la suite de l’étude, nous avons choisi d’effectuer les dépôts à ce potentiel.

V, Vs ECS	Zn, %at	Sn, %at	Cu, %at	S, %at
- 0,65	0	24,0	65,5	10,5
- 0,805	1,2	73,2	18,1	7,5
- 1,05	3,2	85,1	5,1	6,6

Tableau IV.3 Pourcentages atomiques en Cu, Zn, Sn et S déterminés par une analyse EDX des couches de CZTS déposées par ECD à une densité de charge de 0,5 C.cm⁻² sur nanofils de ZnO à -0,65 V, -0,805 V et – 1,05 V vs ECS.

Un dépôt à deux densités de charge (0,1 et 0,5 C.cm⁻²) sur les nanofils de ZnO a été réalisé avec le but d’étudier l’effet de couverture sur les nanofils (Figure IV.30.a-b). Dans le premier cas, les nanofils sont recouverts d’un film de CZTS mais de grosses particules sont formées au sommet. Lorsqu’on augmente la densité de charge (0,5 C.cm⁻²), on ne peut plus distinguer

les nanofils, le film de CZTS recouvre toute la surface. Cette expérience montre qu'une optimisation des paramètres de dépôt, pas seulement en jouant avec la densité de charge, est nécessaire pour obtenir des films plus ou moins uniformes autour des nanofils.

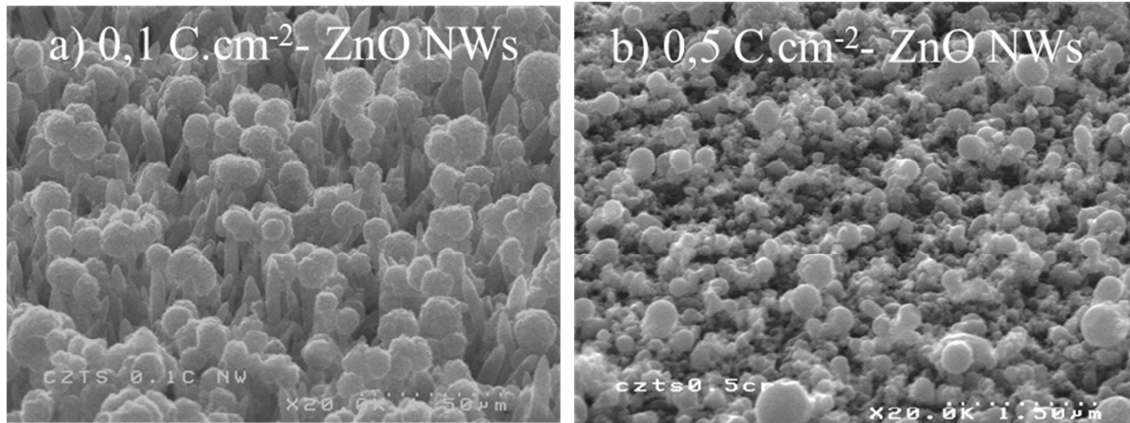


Figure IV.30 Images MEB (vue à 45°) des couches de CZTS déposées sur nanofils de ZnO par électrodépôt à $-1,05$ V vs ECS avec une densité de charge de : (a) $0,1$ C.cm⁻², (b) $0,5$ C.cm⁻².

2.1.3. Propriétés structurales

La Figure IV.31 représente le spectre de diffraction des rayons X d'une couche de CZTS électrodéposée à $-1,05$ V Vs ECS. Les pics correspondent à la phase kesterite du CZTS mais il existe aussi des pics de phases secondaires. Cependant les pics que nous avons associés à CZTS peuvent aussi correspondre à certaines phases secondaires (tel que le Cu₂SnS₃) qui ont leurs raies de diffraction aux mêmes positions. En effet plusieurs équipes ont débattu sur la méthode de caractérisation par DRX, la jugeant insuffisante pour statuer sur la structure cristalline du matériau. A cette occasion, il a été évoqué que la seule méthode de caractérisation pouvant déterminer et séparer les phases binaires, ternaires de la quaternaire est l'analyse Raman [207, 208].

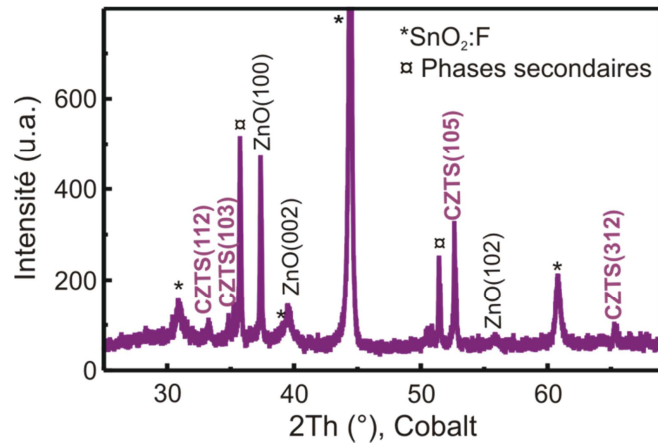


Figure IV.31 Diagramme de diffraction des rayons X avec source Co d'une couche de CZTS réalisée par électrodépôt à -1,05 V vs ECS avec une densité de charge de 0,5 C.cm⁻² sur nanofils de ZnO. * représente les pics du substrat SnO₂ et □ les phases secondaires.

Des analyses Raman ont donc été effectuées sur des films de CZTS électrodéposés à -1,05 V vs ECS avant et après un recuit à 400°C sous argon. Avant recuit le matériau ne semble pas très bien cristallisé, un tout petit pic assez large vers 300 cm⁻¹ peut être observé (Figure IV.32). Après un recuit à 400°C, des pics plus intenses apparaissent vers 287 et 330 cm⁻¹. Lorsqu'un zoom est effectué entre 100 et 450 cm⁻¹, il est possible de noter qu'en déconvoluant ces pics, ceux-ci proviennent du Cu₂ZnSnS₄ mais également du Cu₂SnS₃(CTS), le pic le plus intense à 286,8 cm⁻¹ correspond à deux phases^[207]. Il faut prendre en compte que la signature Raman du CZTS est situé à 339 cm⁻¹ et normalement apparaît comme un pic intense et étroit. Tandis que pour le CTS (phases tétragonale ou cubique), les pics situés dans cette région sont moins intenses. Dans notre cas, les pics qui apparaissent dans cette région sont étalés sur environ une centaine de cm⁻¹. En se basant sur ces informations, nous pouvons dire que le film est composé de deux phases.

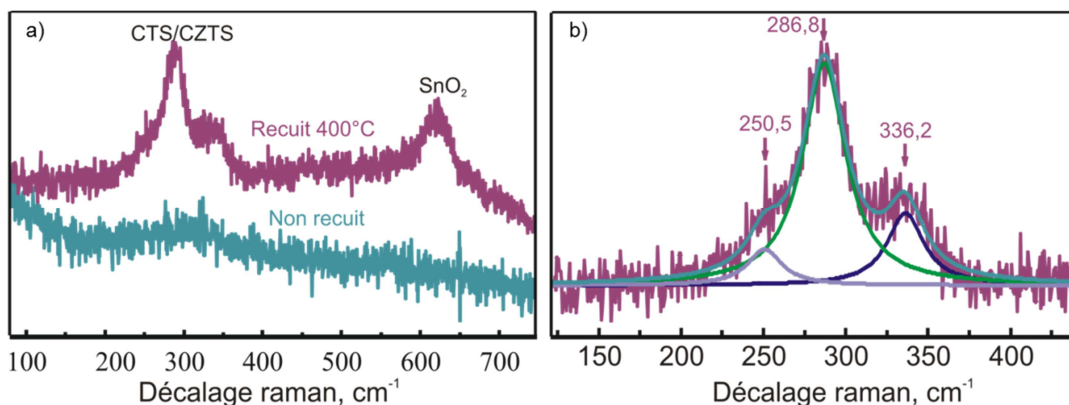


Figure IV.32 (a) Spectres Raman effectués à $\lambda = 514,5$ nm de films de CZTS déposés par électrodépôt à -1,05 V vs ECS avant et après recuit à 400°C, (b) zoom de (a) de 150 à 400 cm⁻¹ avec déconvolution des pics.

2.1.4. Propriétés optiques

Malgré le fait que le film soit composé de deux phases, nous avons étudié ses propriétés optiques. Sur le graphique d'absorption ci-dessous, le film de CZTS réalisé sur nanofils de ZnO présente une très forte absorption d'environ 50% (Figure IV.33.a). Par contre il est difficile de discerner une transition optique très nette, probablement dû aux phases parasites. Lorsque la courbe $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ est tracée, une bande interdite d'environ 1,5 eV est observée. Cette valeur correspond à la valeur attendue pour un film de CZTS mais non loin également de la valeur du CTS qui est comprise entre 1 et 1,6 eV suivant la structure cristalline [209].

Avec ces premières expériences, nous avons montré qu'il est possible de réaliser un film de CZTS autour des nanofils par voie électrochimique. Toutefois, dans le but de réaliser des cellules solaires une optimisation des conditions de dépôt est nécessaire afin d'obtenir un film composé uniquement de CZTS, sans phases parasites et recouvrant uniformément les nanofils.

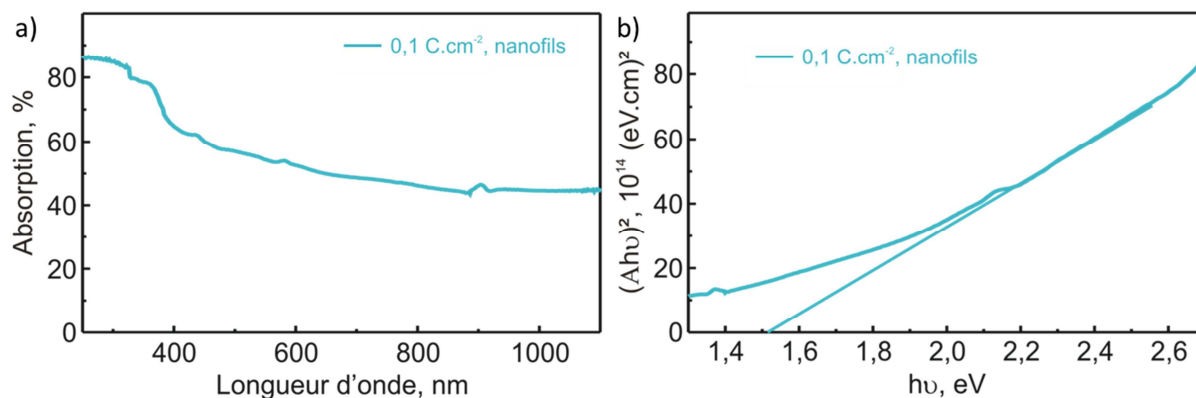


Figure IV.33 (a) Absorption d'une couche de CZTS déposée par ECD avec une charge de 0,1 C.cm⁻² sur les nanofils de ZnO et (b) Graphique de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour la couche de CZTS avec extrapolation des courbes sur l'axe des abscisses pour obtenir E_g .

2.2. Cu₂ZnSnS₄ réalisé par la méthode SILAR

En se basant sur notre expérience sur SILAR, nous avons décidé de réaliser ce matériau si compliqué par cette méthode. Cette technique semble être la plus appropriée pour la préparation de films ultra-minces, uniformes et d'épaisseur contrôlée. Par la voie SILAR, lorsque la concentration des espèces et le temps de rinçage sont bien contrôlés, le dépôt

s'effectue monocouche par monocouche et permet ainsi d'obtenir des films homogènes autour de nanostructures.

2.2.1. Morphologie et composition chimique de la coquille de CZTS

Pour réaliser les films de CZTS, nous avons essayé plusieurs procédés qui sont présentés dans le tableau II.2. Au vu des premières expériences, nous avons décidé de présenter les procédés P2, P2AC, P4, P5, P6 et P7. Il y a trois cas à distinguer : a) tous les précurseurs cationiques (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Sn^{2+}) sont dans la même solution (P2, P4 et P5), b) le précurseur de zinc est séparé (P6) et c) tous les cations sont séparés (P7). La solution P2AC contient un agent complexant (tri-sodium citrate) qui est également utilisé dans l'électrolyte pour l'électrodépôt. Une variation des concentrations des précurseurs cationiques a été effectuée afin d'observer son influence sur la composition finale du matériau. La solution P2 contient des ions de Cu et Sn en faibles concentrations par rapport au Zn, la solution P4 contient une plus forte concentration de Cu et dans la solution P5 tous les ions sont de la même concentration. Les films réalisés par 15 cycles SILAR avec ces différents procédés sont présentés dans la Figure IV.34. Tout d'abord, il faut souligner que quasiment aucune différence n'est observée dans la morphologie des couches de CZTS avant et après recuit à 400°C, quel que soit le procédé utilisé. Il est bien évident que les films de CZTS réalisés par SILAR sont très uniformes autour des nanofils de ZnO et composés de toutes petites nanoparticules (Figure IV.34.a, c, d). Une différence de morphologie des films préparés par le procédé utilisant un agent complexant de Zn et Sn (P2AC, Figure IV.34.b) ^[210] et par celui avec les précurseurs cationiques séparés (P7, Figure IV.34.f) est observée. Ces films sont composés de plus grosses particules qui sont moins homogènes autour des nanofils de ZnO. Lors du procédé P2AC, l'agent complexant de Sn et Zn peut conduire à former une couche cationique plus riche en Cu et cela peut induire la formation de phases secondaires lors de la réaction avec la couche anionique. Le procédé P7 est très différent de tous les autres car en séparant tous les précurseurs cationiques, il peut conduire plus facilement à la formation de nombreuses phases secondaires et aussi au matériau désiré. Dans ces deux cas (P2AC et P7), la formation des grosses particules suggère que la composition chimique de la couche est loin de la stœchiométrie recherchée. Par contre la couche réalisée par le procédé P6 (où le précurseur de Zn est séparé) est composée de petites nanoparticules (Figure IV.34.e).

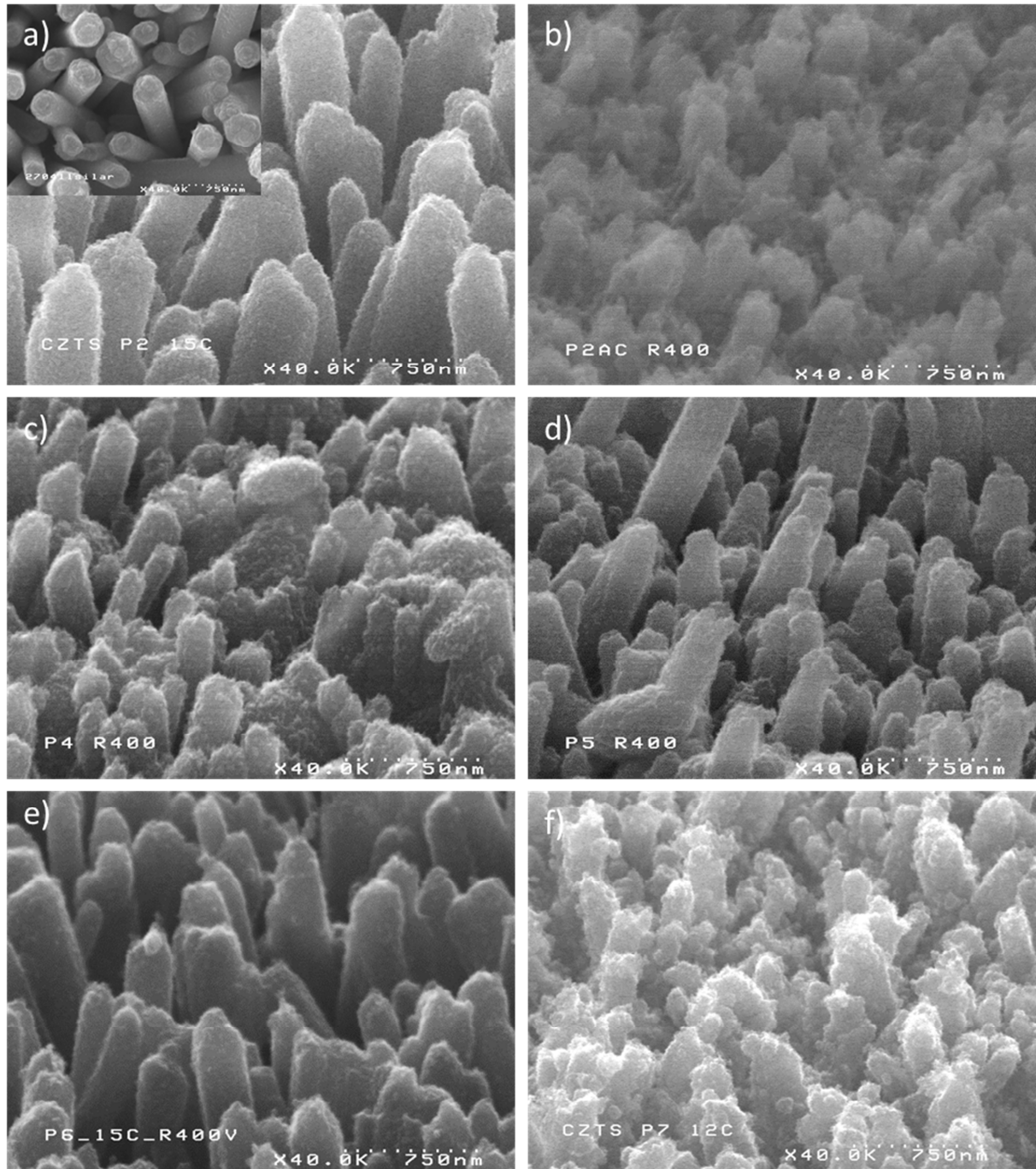


Figure IV.34 Images MEB (vue à 45°) de nanofils de ZnO recouvert d'une couche de CZTS préparée par 15 cycles SILAR par les procédés : (a) P2 (onglet, vue de dessus), (b) P2AC R400°C, (c) P4 R400°C, (d) P5 R400°C, (e) P6 R400°C, et (f) P7.

Pour déterminer la distribution de ces éléments dans la coquille, une analyse STEM d'un nanofil de ZnO recouvert de films de CZTS déposés par 15 cycles SILAR par les procédés P4, P5 et P6 (recuit à 400°C sous argon pendant une heure) est réalisée (Figure IV.35). Avec cette observation, il est confirmé que le film est uniforme tout au long du nanofil avec une épaisseur constante d'environ 20-25 nm. Il y a donc une bonne diffusion des espèces du haut au bas du nanofil pendant le procédé. Les films réalisés par les procédés P4 et P5 sont très

similaires tandis que celui déposé par le procédé P6 (deux solutions cationiques) est composé de nanoparticules beaucoup plus fines.

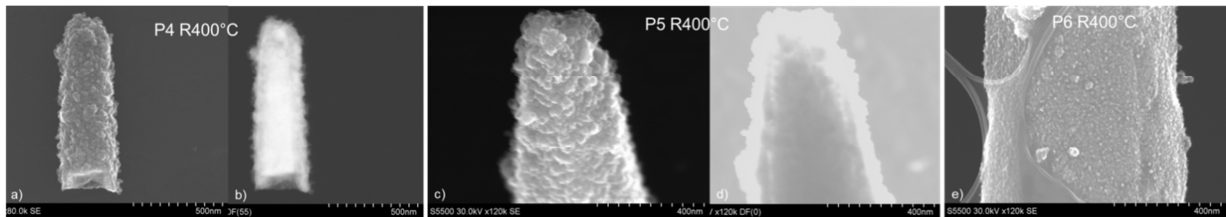


Figure IV.35 Images STEM d'un nanofil de ZnO recouvert d'une couche de CZTS déposée par 15 cycles SILAR et recuit à 400°C : (a) avec le procédé P4, (b) avec le procédé P4 en champ clair, (c) avec le procédé P5, (d) avec le procédé P5 en champ clair et (e) avec le procédé P6.

L'analyse EDX effectuée sur le nanofil de ZnO recouvert d'une couche de CZTS déposée par le procédé P6 montre la distribution des Zn, Sn, Cu, S et O (provenant de ZnO, Figure IV.36). Il est évident que sur le bord du nanofil, dans la coquille, les éléments Cu, Zn, Sn et S sont bien présents. Puis, en se dirigeant vers le cœur du nanofil de ZnO, seulement la quantité de Zn augmente alors que celle des autres diminue. Sur la cartographie des éléments, il est confirmé que le Cu, Sn et S sont en plus forte proportion sur les bords du nanofil et le Zn est en plus forte quantité dans le nanofil.

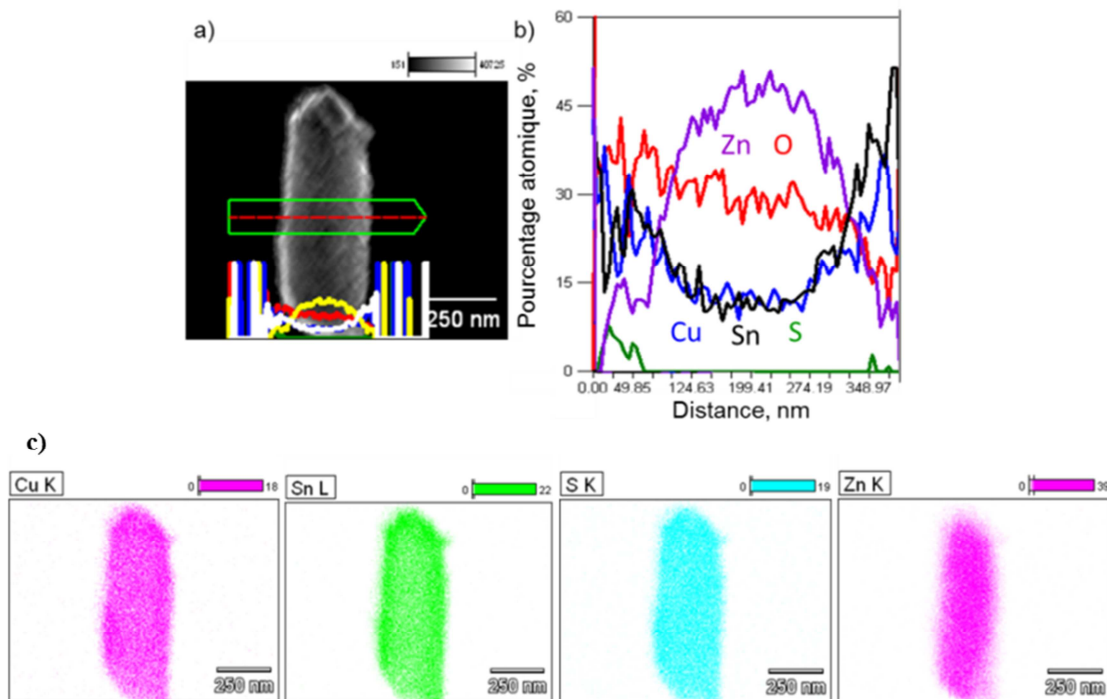


Figure IV.36 Image STEM d'un nanofil de ZnO recouvert d'une couche de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ déposée par 15 cycles SILAR avec le procédé P6 et recuit à 400°C (a) ; analyse EDX des différentes espèces sur la largeur du nanofil (b) et cartographie des différents éléments présents (c).

La composition chimique de la couche de CZTS déposée sur le réseau de nanofils de ZnO est déterminée par l'analyse EDX et les résultats sont présentés dans le Tableau IV.4. Ici encore, nous devons signaler qu'il est difficile de tirer des conclusions quantitatives (du fait du substrat SnO₂ : F et du ZnO) mais quelques tendances sont néanmoins observées. Comme il a déjà été supposé, l'agent complexant de Sn et Zn dans la solution conduit à la réalisation d'un film plus riche en cuivre (une augmentation de 20% de Cu, P2AC). Cela peut s'expliquer par le fait que les complexes formés entre le citrate de sodium et les ions Zn²⁺ et Sn²⁺ sont de plus grande taille et auront des difficultés pour s'adsorber ensemble avec les plus petits ions de Cu. Ainsi une couche cationique majoritairement constituée de Cu sera formée. Il est noté que la séparation des ions de Zn²⁺ dans le procédé P6 résulte d'un film plus riche en Zn, comme attendu. Les films réalisés par les procédés P4 et P5 ont des compositions très proches malgré les variations des précurseurs dans la solution cationique. La couche préparée par le procédé P7 est très pauvre en étain et loin de la stœchiométrie recherchée et cela explique la formation des grosses particules observées précédemment. On s'attend à un film formé majoritairement de phases parasites. Peut-être la formation d'une monocouche cationique d'étain est plus difficile quand les ions sont seuls en solution. L'autre tendance notée est qu'après un recuit, la quantité de Cu dans le film augmente alors que celle de S diminue.

Procédés/éléments	Cu, at%	Zn, at%	Sn, at%	S, at%
P2	34,2	8,1	35,2	22,5
P2 R400°C	42,0	9,8	36,3	11,9
P2AC	54,7	5,4	10,2	29,7
P4	36,6	18,2	22,8	22,4
P5	40,6	15,8	22,3	22,1
P6	26,7	43,5	17,3	12,5
P7	41,3	22,2	6,9	29,6
P7 R200°C	54,3	12,3	12,0	21,4
P7 R400°C	60,5	17,0	10,5	12,0

Tableau IV.4 Résultats des analyses EDX des films de CZTS réalisés par 15 cycles SILAR sur nanofils de ZnO avec différents procédés et recuit.

2.2.2. Propriétés structurales

L'analyse HRMET d'un nanofil de ZnO recouvert d'une couche de CZTS déposée par 15 cycles SILAR (procédé P6) confirme, comme il a été noté précédemment, que la couche de CZTS a une épaisseur d'environ 20 nm et semble très uniforme autour du nanofil (Figure IV.37.a, b). L'apparition de moirés nous informe sur la différence des paramètres de mailles des deux matériaux (ZnO et CZTS), ceux-ci ayant des mailles cristallines différentes des

interférences sont créées. Contrairement à ce qui a été observé dans le cas du CdS, CZTS n'a pas une croissance épitaxiale sur ZnO. La couche de CZTS est polycristalline comme le montrent les cercles de diffraction sur l'image de la transformée de Fourier des images HRMET (Figure IV.37.c). A partir des cinq cercles obtenus, les distances interréticulaires d_{hkl} ont été calculées. Les valeurs de d_{hkl} trouvées sont égales à : 3,3 Å / 2,7 Å / 2,37 Å / 1,8 Å / 1,43 Å. Ces valeurs peuvent correspondre à plusieurs composés, car le CZTS a ses raies de diffraction quasiment aux mêmes endroits et avec la même distance d_{hkl} que certaines des phases ternaires et secondaires. Ces distances identifiées peuvent appartenir au CZTS, CTS ou ZnS. Par exemple, la distance $d_{hkl} = 3,3$ Å peut correspondre à la raie (100) du ZnS ($d = 3,31$ Å) ou à la raie (112) du CTS et CZTS ($d = 3,12$ et $3,13$ Å respectivement). La deuxième distance $d_{hkl} = 2,7$ Å peut correspondre à la raie (200) du CZTS ($d = 2,717$ Å) ou du CTS ($d = 2,706$ Å). Les mêmes identifications peuvent être faites pour les autres distances calculées. Il est ainsi compliqué de déterminer la nature cristalline du matériau par cette méthode.

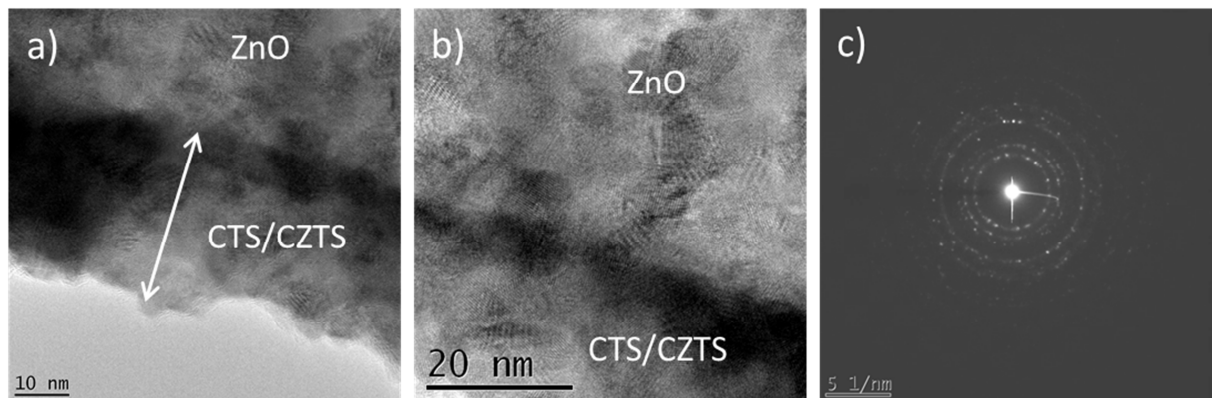


Figure IV.37 (a) et (b) Images HRMET d'un nanofil de ZnO recouvert d'un film de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ déposé par 15 cycles SILAR avec le procédé P6, recuit à 400°C ; (c) Transformée de Fourier de l'image (b).

Il faut souligner que la caractérisation par diffraction des rayons X ne nous a pas permis de déterminer la structure cristalline de ces différentes couches dû à leur faible épaisseur et pour les mêmes raisons que discuté précédemment. Ainsi, l'analyse Raman est venue à notre aide pour caractériser ces films et leurs spectres Raman sont présentés à la Figure IV.38. Ces analyses sont effectuées sur des films avant et après recuit. Le recuit est réalisé à 400°C à cause de la stabilité du substrat de verre/TCO. Dans la littérature des recuits à température plus élevée sont rapportés. Il est observé que la couche réalisée par le procédé P2 et recuite (excès de Zn en solution), est majoritairement composée de CTS. Le pic de cette phase, étant plus large et étalé entre 230 et 350 cm^{-1} , a été déconvolué, ainsi il est trouvé un mélange des phases de CTS et CZTS, comme observé dans le cas du CZTS électrodéposé (Figure IV.38.a).

Lorsqu'un agent complexant est ajouté à la solution P2 (P2AC), le film est également formé d'un mélange de CZTS et CTS et peu de Cu_{2-x}S (début de pic vers 475 cm⁻¹ est observé). Comme il a été suggéré précédemment, ce résultat confirme que cette couche contient plus de Cu. Parmi les films réalisés à partir d'une seule solution cationique, ceux fabriqués par les procédés P4 et P5 sont composés de la phase tétragonale du CZTS. En effet, leur spectre Raman montre la signature du Cu₂ZnSnS₄ avec un pic intense à ~ 337 cm⁻¹ (Figure IV.38.b-c). Il faut souligner que ce pic est présent avant et après recuit, ce qui montre que le matériau est formé même à température ambiante et seule sa cristallinité est améliorée avec le recuit. Le film préparé par un procédé où la solution cationique est divisée en deux (P6), est constitué par un mélange de phases de CZTS et CTS avant et après recuit à 400°C. Les pics avant recuit sont de très faible intensité et éloignés (250 à 360 cm⁻¹) alors qu'après un recuit ils sont plus proches (Figure IV.38.d). Ce petit décalage peut être dû à un changement de phase. Par exemple, les pics de la phase cubique du Cu₂SnS₃ s'étalent de 267 à 356 cm⁻¹ alors que ceux de la phase tétragonale s'étendent de 297 à 352 cm⁻¹. La couche préparée par le procédé P7 (trois solutions cationiques) est composée avant recuit majoritairement de Cu_{2-x}S mais également le mélange de CZTS/CTS est aussi présent (Figure IV.38.e). Ce résultat est en bon accord avec les analyses EDX. Après recuit, la phase Cu_{2-x}S disparaît et se transforme plus en composé CTS que CZTS.

Tous les résultats présentés ici montrent que nous pouvons réaliser, même à température ambiante, par la méthode SILAR, un matériau aussi compliqué que le CZTS. Il semble que la technique Raman est la seule pouvant identifier les différentes phases de ce matériau. Les propriétés cristallines peuvent être améliorées avec un recuit à 400°C.

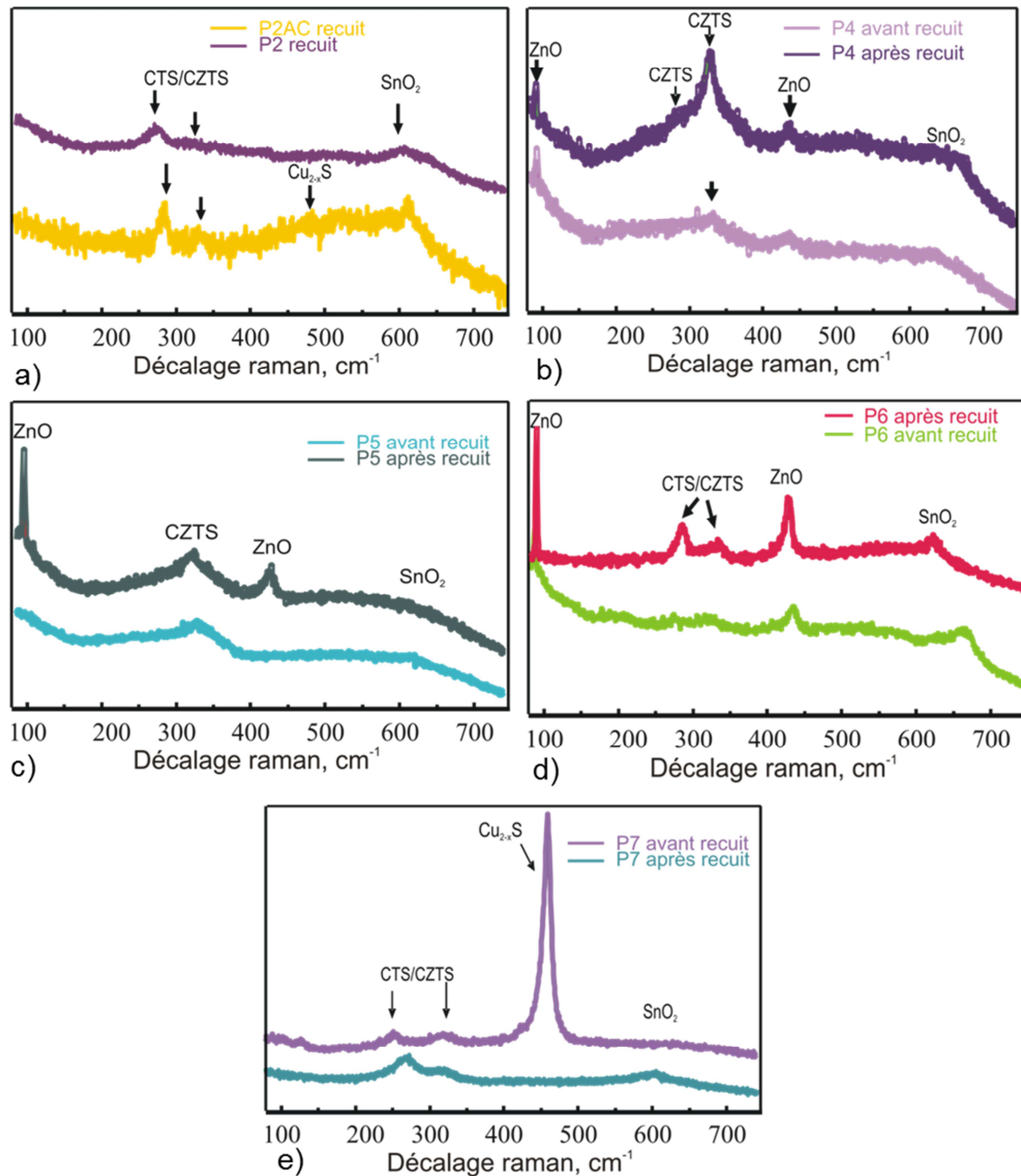


Figure IV.38 Spectres Raman effectués à $\lambda = 514,5 \text{ nm}$ de films de CZTS préparés par 15 cycles SILAR avec les procédés :(a) P2 et P2AC après recuit ; (b) P4 avant et après recuit ; (c) P5 avant et après recuit ; (d) P6 avant et après recuit et (e) P7 avant et après recuit.

2.2.3. Propriétés optiques des films de CZTS

Après avoir identifié la structure cristalline des différents matériaux, une analyse optique a été réalisée. Les graphiques ci-dessous présentent les courbes d'absorption des couches de CZTS préparées par les procédés SILAR que nous avons choisis (Figure IV.39). Les films déposés par les procédés P2, P4 et P5 (une seule solution cationique) montrent la même absorption avant recuit qui passe de 100% à 60% pour une longueur d'onde d'environ 800 nm. Après recuit de ces couches, leur profil d'absorption est un peu différent. La transition optique du film préparé par le procédé P2 après recuit est légèrement décalée vers les longueurs d'onde plus élevées. Lorsque de l'agent complexant (P2AC) est rajouté dans la solution, le profil est très différent avec une transition d'absorption décalée vers les plus courtes longueurs d'onde ; ceci peut être rapproché du fait que ce film contient plus de Cu. De surcroît, cette tendance est encore plus marquée après le recuit et se rapproche du comportement d'un semi-conducteur avec grande bande interdite (Figure IV.39.a). Pour les films réalisés par les procédés P4 et P5 (composés seulement de Cu₂ZnSnS₄), la transition optique apparaît à la même longueur d'onde avant et après recuit (Figure IV.39.b). Il est noté qu'après recuit, l'absorption dans les grandes longueurs d'ondes diminue de 60% à 25-35% du fait d'une densification et d'une plus petite épaisseur des couches. Lorsque la solution cationique est divisée en deux (P6), les courbes d'absorption ressemblent aux précédentes. En effet, avant recuit la transition optique est située vers 800 nm et un décalage vers les plus grandes longueurs d'onde se produit après recuit (Figure IV.39.c). Le film préparé à partir de trois solutions cationiques (P7), présente une transition d'absorption vers 600 nm comme le film déposé avec de l'agent complexant (P2AC) ; cela est sûrement lié à la présence de la phase Cu_{2-x}S. Après recuit à 200°C et 400°C, la transition optique se décale vers 800 nm en conséquence de la disparition de la phase parasite (Figure IV.39.d).

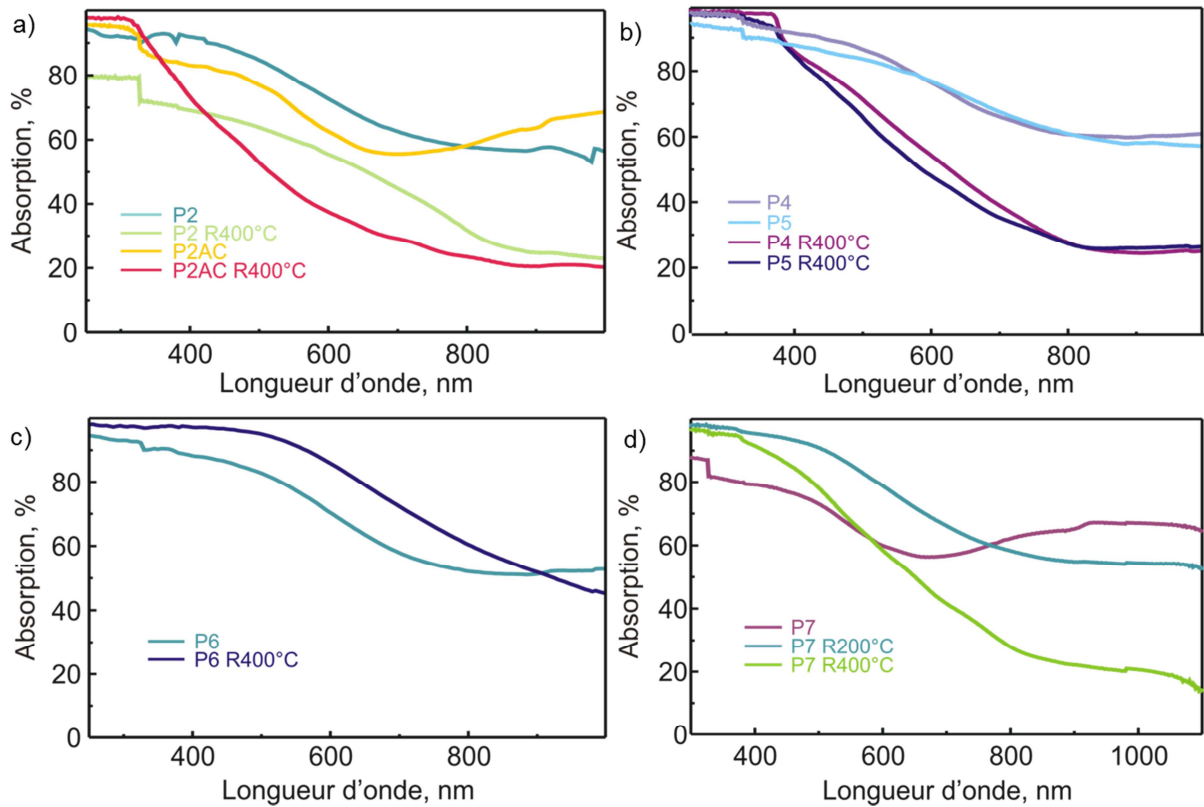


Figure IV.39 Absorption des couches de CZTS, avant et après recuit à 400°C, déposées par SILAR sur les nanofils de ZnO par les procédés : (a) P2 et P2AC, (b) P4 et P5, (c) P6 et (d) P7 avant et après recuit à 200 et 400°C.

A partir des courbes d'absorption, les relations $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ des différentes couches de CZTS réalisées par voie SILAR ont été tracées et les valeurs de leur bande interdite ont été calculées (Figure IV.40). Ici, il faut prendre en compte qu'une présence de CTS de différentes phases peut conduire à une valeur de bande interdite variable dans une gamme d'un eV. Par exemple, la valeur de la bande interdite de la phase cubique (Cu_2SnS_3) est d'1 eV, celle de la phase tétragonale (Cu_2SnS_3) est d'1,35 eV et de la phase orthorhombique (Cu_3SnS_4) d'1,6 eV ^[209]. L'autre phase parasite, Cu_{2-x}S , a une bande interdite variant d'1,3 à 2,3 eV. Le matériau recherché, CZTS, a une bande interdite aux environs d'1,5 eV.

D'après la Figure IV.40.a les films réalisés par le procédé P2 ont une bande interdite d'environ 1,6 eV avant recuit, ce qui pourrait correspondre à la phase orthorhombique du CTS. Après recuit à 400°C, l'analyse Raman montre que le matériau est composé d'un mélange de phases CZTS/CTS. Ce qui est bien confirmé par la bande interdite calculée ($E_g \sim 1,46$ eV) qui se trouve entre celle de la phase tétragonale du CTS et celle du CZTS. En présence d'agent complexant dans la solution cationique (P2AC), la bande interdite du matériau est d'1,8 eV avant recuit et atteint 2,05 eV après recuit (Figure IV.40.a). L'existence d'une bande interdite si élevée pourrait être due à la phase parasite de Cu_{2-x}S qui a été

détectée par analyse Raman. De plus, les analyses EDX ont montré que ce film contient une quantité importante de cuivre. Les couches réalisées par les procédés P4 et P5, qui sont constituées de CZTS, ont une bande interdite d'environ 1,5 eV avant et après recuit. Cette valeur correspond bien à la valeur du CZTS massif (Figure IV.40.b). Les couches préparées par le procédé P6 (séparation du cation Zn²⁺ dans une autre solution), ont une bande interdite d'1,62 eV avant recuit et d'1,48 eV après recuit. Comme il a été observé par Raman, avant recuit ce film est constitué de phases mal définies et après recuit ce mélange semble évoluer vers un mélange de CTS tétragonale avec du CZTS. Le film préparé par le procédé P7 (séparation de toutes les espèces cationiques) a une bande interdite d'1,75 eV avant recuit qui provient sûrement du Cu_{2-x}S avec des petites impuretés du mélange CTS/CZTS. Le recuit à 200°C conduit à un matériau avec une bande interdite d'1,6 eV et celle-ci diminue encore un peu (1,56 eV) après le recuit à 400°C. Ce changement est dû à la transformation de la phase parasite de Cu_{2-x}S en un mélange de différentes proportions et phases de CTS et CZTS (Figure IV.40.d).

Cette étude montre que le matériau préparé par les procédés P4 et P5 a des propriétés optiques proches de celles du CZTS massif. Pour les films réalisés par les autres procédés la bande interdite varie d'1,45 à 2,05 eV en relation avec leur composition.

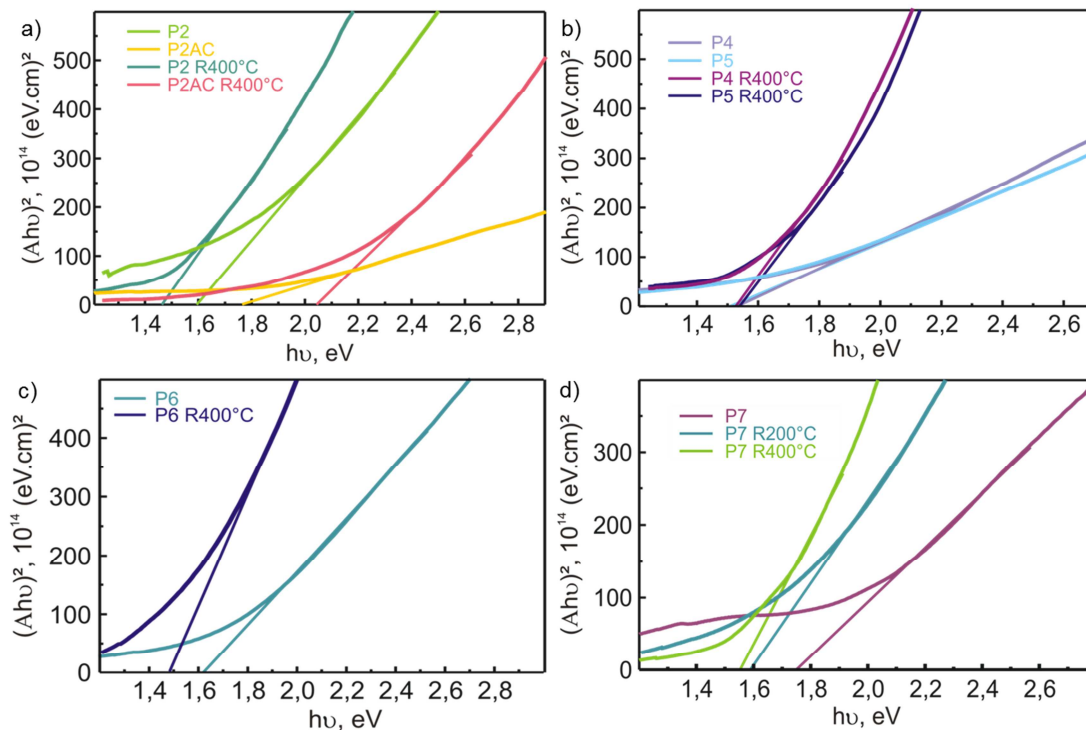


Figure IV.40 Graphiques de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour les couches de CZTS, avant et après recuit à 200 ou 400°C, déposées par SILAR sur les nanofils de ZnO par les procédés : (a) P2 et P2AC, (b) P4 et P5, (c) P6 et (d) P7. Avec extrapolation des courbes sur l'axe des abscisses pour obtenir E_g .

2.2.4. Conclusion

La technique SILAR paraît bien adaptée pour réaliser des films de CZTS recouvrant uniformément les nanofils de ZnO. Les propriétés structurales de ces films ont été déterminées par spectroscopie Raman qui semble la mieux adaptée pour le matériau. Il a été trouvé qu'un excès des ions de Zn dans la solution cationique favorise la formation de la phase secondaire CTS. La phase tétragonale du CZTS est quant à elle obtenue par les procédés P4 et P5 (cf Chapitre II) les rapports entre les concentrations des cations Cu : Zn : Sn dans la solution doivent être de 1 : 1 : 1 ou 1 : 0,5 : 0,5. Ces films ont de bonnes propriétés optiques (bande interdite d'environ 1,5 eV) avant et après recuit à 400°C.

3. Conclusion

Dans ce chapitre, cœur de la thèse, nous avons montré qu'il est possible de sensibiliser des nanofils de ZnO avec des très fines couches de différents absorbeurs comme CuInS₂ et Cu₂ZnSnS₄. Trois techniques pour la sensibilisation des nanofils ont été employées : Successive Ion Layer Adsorption and Reaction (SILAR), électrodépôt et dépôt de nanoparticules pré-synthétisées.

Dans la première partie, nous avons montré qu'il est possible de préparer CIS par SILAR mais pour assurer une bonne composition chimique il est nécessaire de changer les solutions des précurseurs tous les 15-20 cycles. L'étude de recuit de ce matériau a montré qu'il y a formation de la phase secondaire Cu_{2-x}S à 200°C et que celle-ci disparaît pour former la phase chalcopyrite du CIS à 400°C. Ceci confirme qu'un recuit à 400°C sera suffisant pour obtenir un film de CIS de meilleures propriétés cristallines et optiques.

Un dépôt efficace de nanoparticules de CIS a été préparé après la fonctionnalisation des nanofils de ZnO avec un acide phosphonique. Cela permet de réaliser un film très homogène et uniforme. Une deuxième fonctionnalisation des nanocristaux de CIS permet d'augmenter l'épaisseur du film. Par contre une étude plus approfondie sur l'absorption est nécessaire.

La troisième méthode pour sensibiliser les nanofils avec CIS est l'électrodépôt. Pour éviter la corrosion des nanofils dans un milieu acide, nous les avons protégés avec une couche de CdS réalisée par la méthode SILAR. Ainsi une structure cœur/double coquille à base de ZnO/CdS/CIS a été réalisée. Bien que le film de CIS déposé par voie électrochimique soit moins uniforme que ceux réalisés par les précédentes méthodes, il est impératif de souligner que le CIS électrodéposé est cristallisé dans la phase chalcopyrite, avec une bande interdite

de 1,5 eV qui correspond à celle du CIS massif. Le film a des propriétés optiques et cristallines très bonnes pour la réalisation de cellules solaires nanostructurées.

Nous nous sommes donné la tâche difficile de réaliser du CZTS par des méthodes peu coûteuses. Ainsi, le $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ a été préparé par voie SILAR et électrodépôt.

Les films réalisés par voie électrochimique sont peu homogènes autour des nanofils de ZnO. Ils sont composés de CZTS mais également de phases secondaires. Ces résultats montrent que ce matériau pourra être réalisé par cette technique mais une étude plus approfondie est nécessaire.

Malgré la complexité de ce matériau, nous avons réussi à synthétiser CZTS en employant la méthode SILAR. Il faut souligner qu'au début de cette étude, aucune publication à notre connaissance n'était parue sur le sujet. Les films préparés par cette technique sont composés de petites nanoparticules et sont très uniformes autour des nanofils de ZnO. Les procédés qui donnent la bonne composition sont identifiés (les rapports en concentration des cations (Cu : Zn : Sn) dans la solution doivent être de 1 : 1 : 1 ou 1 : 0,5 : 0,5). Avant et après recuit ces deux films ont une bande interdite de 1,5 eV qui correspond à celle du CZTS massif. Nous sommes les premiers à avoir sensibilisé les nanofils de ZnO avec ce type d'absorbeur dans le but de réaliser des cellules « eta ».

En général, nous avons montré que la méthode SILAR apparaît comme la plus adaptée pour fabriquer des films minces de semi-conducteurs autour des nanostructures (nanofils de ZnO). Ici, elle a été utilisée pour la synthèse des sulfures (CdS , CuInS_2 et $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$) mais elle peut être élargie pour d'autres types de semi-conducteurs. Par exemple, dans notre groupe, elle a été employée pour du CdTe et CdSe ^[190].

Ainsi, nous espérons que cette technique (SILAR) développée dans notre institut, il y a 30 ans, va vivre une renaissance.

*Chapitre V. Réalisation de cellules
solaires nanostructurées*

1. La cellule solaire « eta »

Pour compléter la cellule « eta », un matériau présentant une conduction de type p est nécessaire. Nous avons choisi le thiocyanate de cuivre (CuSCN) qui a une grande bande interdite (3,7 eV) ce qui assure sa transparence dans le visible. Le CuSCN a été déposé par trois méthodes (l'imprégnation, l'électrodéposition et la méthode SILAR) sur la structure cœur (nanofils de ZnO) / coquille (absorbeur) pour obtenir finalement la cellule « eta » complète. Une fois cet empilement réalisé, de l'or est évaporé pour réaliser le contact face arrière de la cellule solaire qui sera ensuite caractérisée.

1.1. Réalisation du semi-conducteur de type p : CuSCN

Ici, nous allons discuter la morphologie et la structure cristalline des films de CuSCN préparés par les trois méthodes mentionnées ci-dessus.

1.1.1. Infiltration dans la nanostructure (ZnO / absorbeur)

Les morphologies des films de CuSCN déposés sur les structures cœur/coquille avant et après recuit à 200°C sous Ar pendant une heure sont comparées (Figure V.1). Les films obtenus par électrodépôt sont réalisés à deux potentiels différents (-0,4 V et -0,5 V vs ECS) compris dans la fenêtre de dépôt du CuSCN. Les études effectuées dans notre groupe ont montré que le CuSCN peut être réalisé dans une fenêtre d'environ 300 mV selon le substrat ^[211]. A -0,5 V vs ECS, le film est formé d'une première couche composée de particules sphériques puis au-dessus sont dispersées de grosses particules coniques (Figure V.1.a). Pour un potentiel moins négatif (-0,4 V vs ECS), le film est beaucoup plus dense et se compose de grosses particules de formes coniques et triangulaires qui nous laissent penser que ces films auront la structure cristalline rhomboédrique de CuSCN.

Nous pouvons noter que les films préparés par voie électrochimique sont composés de grains notablement plus gros que ceux obtenus par la méthode SILAR. En effet, par la méthode SILAR un dépôt monocouche par monocouche est effectué, ce qui permet d'obtenir, comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, des films très minces, uniformes et composés de toutes petites particules. Par contre, par électrodépôt le matériau présente une meilleure cristallinité et ceci explique aussi la formation de plus gros cristaux. La morphologie de la couche de CuSCN réalisée par imprégnation ressemble à celle électrodéposée mais avec des grains légèrement plus petits.

Après recuit, nous observons que pour le film réalisé à un potentiel de $-0,5$ V, les particules sphériques sont transformées en particules triangulaires semblables à celles composant le film déposé à $-0,4$ V et par imprégnation. Ceci indique probablement une cristallisation du film suivant une autre phase.

Le recuit du film préparé par voie SILAR provoque une densification du film autour des nanofils ce qui crée des espaces vides entre les nanostructures (des interstices peuvent être observés, Figure V.1.g). Cette étude montre que, par cette méthode, un film de CuSCN de plus grande épaisseur doit être réalisé pour éviter des courts-circuits. Pour le film préparé par imprégnation, une très légère augmentation de la taille des cristallites est observée.

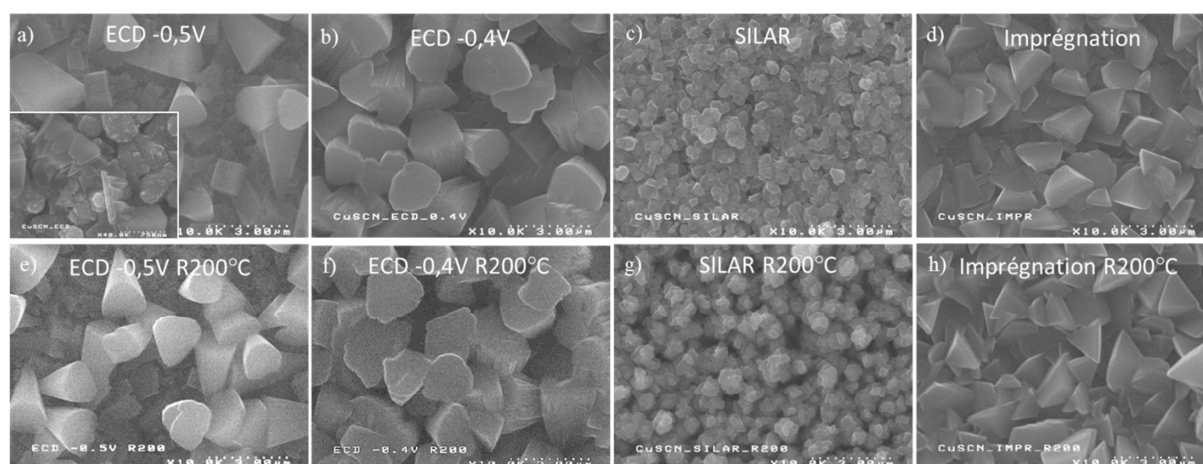


Figure V.1 Images MEB (vue de dessus) des couches de CuSCN déposées sur les structures cœur/coquille par (a) électrodéposition à $-0,5$ V vs ECS, avec zoom dans l'onglet (a), électrodéposition à $-0,4$ V vs ECS (b), SILAR (c) et imprégnation (d) et après recuit à 200°C sous Ar pendant 1h (e-f-g-h) respectivement.

Les images MEB en coupe, nous permettent d'évaluer le taux d'infiltration du semi-conducteur de type p dans la nanostructure (Figure V.2). De ces images, il ressort qu'entre les nanostructures, le matériau est composé de petites particules tandis qu'au-dessus du réseau un film compact et composé de gros cristaux est formé (Figure V.2.a-b). Il est noté qu'une épaisseur d'environ $1,5$ μm au-dessus du réseau de nanofils est obtenue pour le film réalisé par imprégnation (Figure V.2.a). Cette épaisseur est assurée par le volume de solution utilisé pour sa préparation (cf. Chapitre II). L'épaisseur de la couche dense, réalisée par électrodépôt à une densité de charge de $0,45$ $\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$, est d'environ $2,5$ μm . Les autres groupes ont trouvé que des cellules « eta » avec des performances optimales ont été réalisées lorsque cette couche a une épaisseur d'environ $1,5$ μm ^[32]. Ainsi la couche de CuSCN électrodéposée doit être préparée avec une densité de charge plus petite. Comme il a été supposé précédemment, le film réalisé à partir de 50 cycles SILAR est plus mince et, à partir de l'image, nous pouvons

estimer qu'il a une épaisseur d'environ $0,7 \mu\text{m}$ au-dessus du réseau (Figure V.2.c). Sur les images de la ligne du bas, des structures cœur/coquille incorporées dans les films de CuSCN sont dessinées (Figure V.2.d-f).

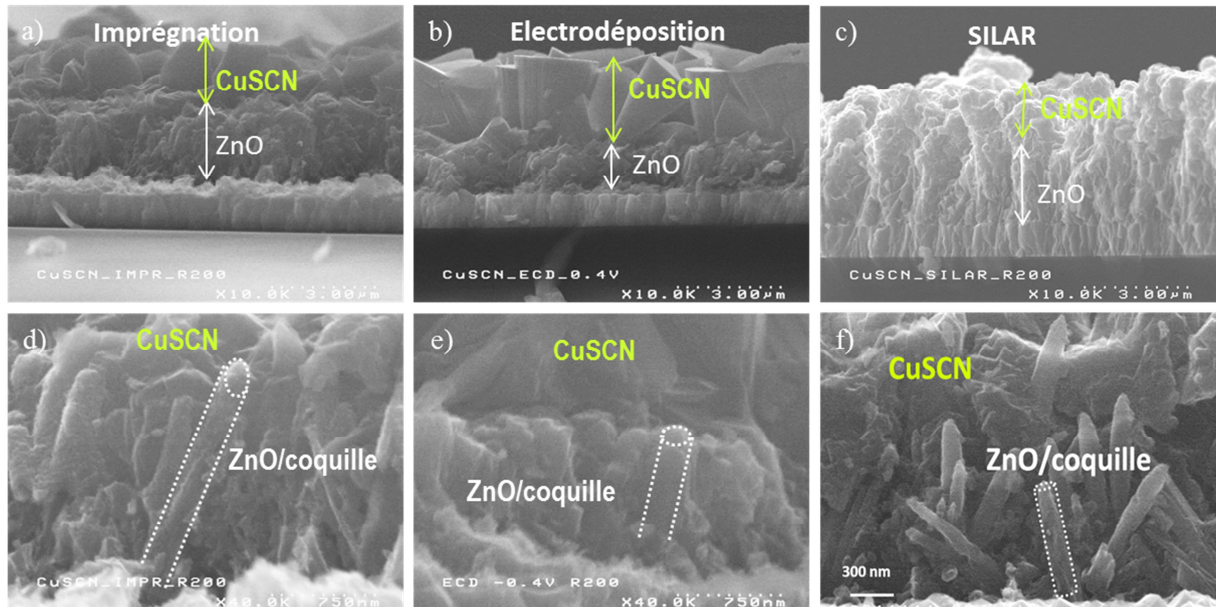


Figure V.2 Images MEB (vue en coupe) des couches de CuSCN réalisées par imprégnation (a), électrodéposition (b) et SILAR (c) sur une structure cœur/coquille. La ligne du bas est un zoom de la ligne du haut avec le dessin d'une structure ZnO/coquille (d-f).

Afin de déterminer lequel de ces films est le plus adapté pour la réalisation d'une cellule « eta », une analyse de la rugosité des films réalisés par les différentes méthodes, a été effectuée par AFM. Pour éviter des problèmes de court-circuit et de discontinuité de l'électrode lors de la finition de la cellule nous cherchons un film avec le moins de relief possible. Ci-dessous, les images AFM des différents films avant et après recuit montrent les reliefs obtenus (FigureV.3). Il se confirme que ce sont les couches préparées par SILAR qui sont composées en surface des grains les plus petits.

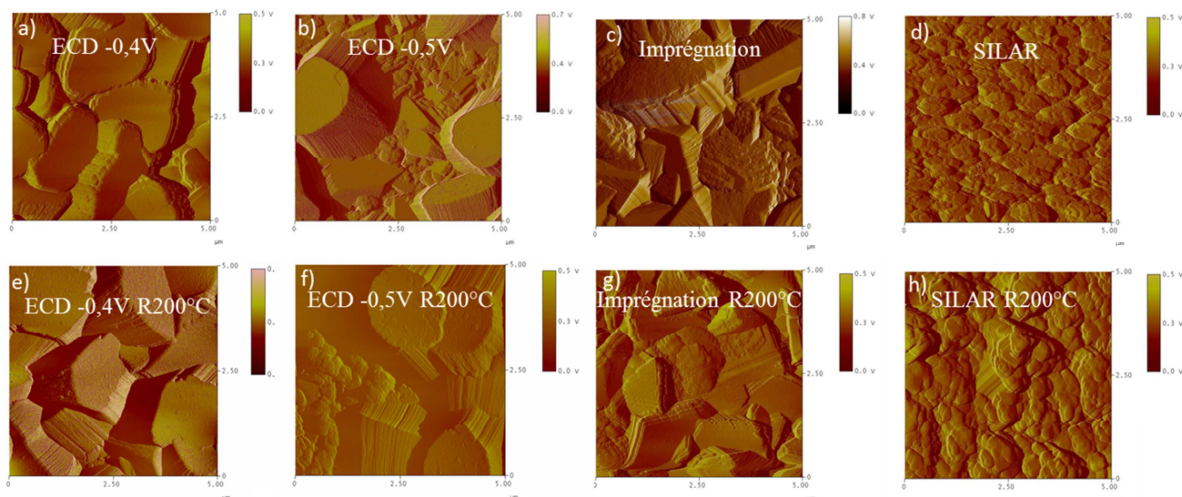


Figure V.3 Images AFM en mode tapping sur une surface de $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ des couches de CuSCN déposées sur les structures cœur/coquille par, électrodéposition à $-0,4\ \text{V}$ vs ECS (a), électrodéposition à $-0,5\ \text{V}$ vs ECS (b), imprégnation (c) et SILAR (d) et après recuit à 200°C sous Ar pendant 1h (e-f-g-h) respectivement.

Les résultats (la racine carrée de l'amplitude, RMS et l'amplitude maximale, R_{max}) de cette analyse sont résumés dans le Tableau V.1. Les films préparés par imprégnation et SILAR sont moins rugueux que ceux électrodéposés. La plus petite valeur de R_{max} est mesurée pour le film réalisé par SILAR ; ceci s'explique par le fait que c'est ce film qui est composé des particules les plus petites. Une différence de rugosité entre les films électrodéposés est observée. Celui préparé à potentiel plus positif est moins rugueux et son état de surface est comparable à celui du film obtenu par imprégnation.

Après un recuit à 200°C , la rugosité augmente dans tous les cas. Le changement le plus important est observé pour le film réalisé par SILAR pour lequel les valeurs de RMS et de R_{max} sont triplées. Ceci s'explique par le fait qu'après recuit, le film devient plus compact autour des nanofils et, comme les études par MEB l'ont révélé, des espaces entre les fils apparaissent. Les couches réalisées par imprégnation deviennent plus rugueuses du fait d'un changement de taille des grains, changement lié à une meilleure cristallisation. Pour les films électrodéposés, la rugosité maximale évolue peu, dans la mesure où ces films sont mieux cristallisés lors de leur préparation.

Méthodes de dépôt	RMS, nm	Rmax, μm
Imprégnation	153	1,21
Imprégnation R200°C	198	1,89
SILAR	109	0,81
SILAR R200°C	276	2,27
ECD, -0,5V vs ECS	266	2,09
ECD, -0,5V vs ECS R200°C	299	2,03
ECD, -0,4V vs ECS	193	1,44
ECD, -0,4V vs ECS R200°C	273	1,79

Tableau V.1 Valeurs AFM de RMS et Rmax des couches de CuSCN réalisées par les différentes méthodes avant et après recuit à 200°C.

1.1.2. Propriétés structurales

Les propriétés structurales des films de CuSCN déposés par les trois méthodes avant et après recuit à 200°C (sous argon pendant une heure) ont été déterminées par DRX (Figure V.4). Il est noté qu'avant recuit, toutes les couches de CuSCN sont cristallines sans phases secondaires. Les films déposés par imprégnation et SILAR ont une structure rhomboédrique qui est la phase la plus stable du CuSCN et dans la littérature elle est appelée la phase β . Pour les couches électrodéposées, la structure cristalline change avec le potentiel de dépôt. Lorsque la couche est déposée à -0,5 V vs ECS, elle présente une structure avec les deux phases cristallines : rhomboédrique et orthorhombique. Ceci explique la morphologie du film composée de deux sortes de grains (sphériques et coniques). La couche réalisée à un potentiel moins négatif (-0,4 V vs ECS) a une structure rhomboédrique, conformément à nos observations MEB. Cette analyse complète nos observations précédentes et nous permet de conclure que le CuSCN est plus facilement cristallisé dans sa phase β .

Après un recuit à 200°C, tous les films présentent une structure rhomboédrique.

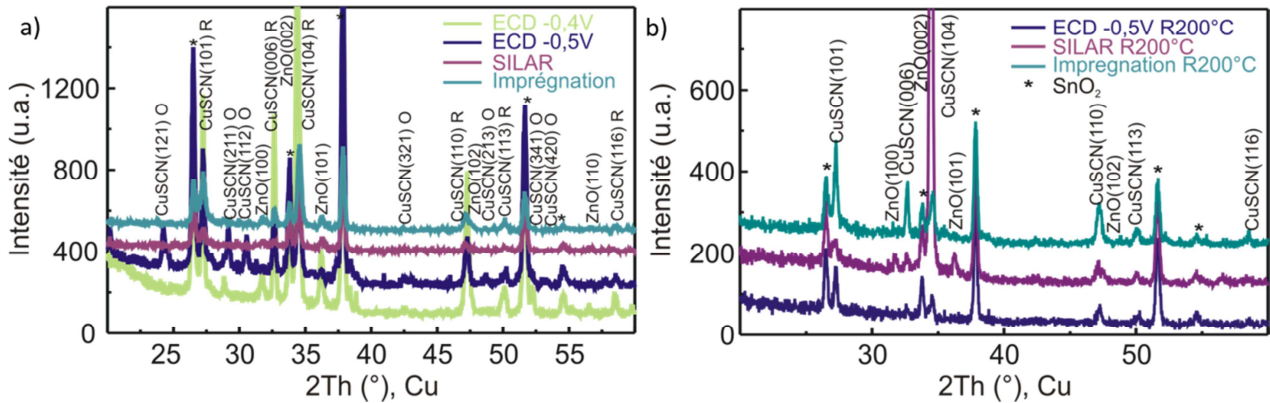


Figure V.4 Spectres de diffraction des rayons X des films de CuSCN réalisés par électrodépôt à deux potentiels : -0,4 et -0,5 V vs ECS, par imprégnation et par 50 cycles SILAR, (a) avant recuit, (b) après recuit à 200°C sous argon. * représente les pics du substrat SnO₂. O et R sont utilisés pour différencier les phases Orthorhombique et Rhomboédrique du CuSCN.

On observe (Figure V.5) que le pic (101) du CuSCN est bien positionné à 27,2° comme donné dans les databases JCPDS (PDF4 00-029-0581). Ainsi, les films déposés par les trois méthodes ne sont ni en compression ni en tension. Il semblerait que les valeurs de FWHM décroissent légèrement après recuit en relation avec une petite augmentation de la taille des cristallites, ceci est plus évident pour les films préparés par imprégnation.

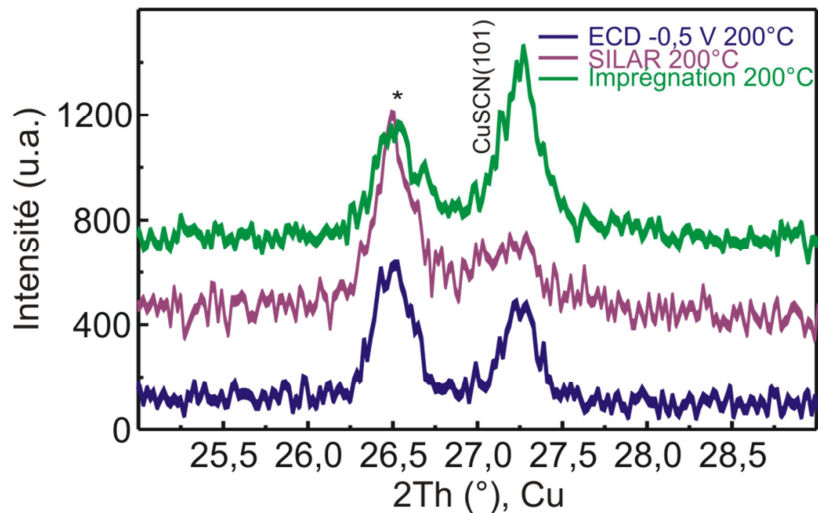


Figure V.5 Zoom de 25 à 29°, du spectre de diffraction des rayons X avec source Cu de films de CuSCN préparés par électrodépôt à -0,5 V vs ECS, par imprégnation et par 50 cycles SILAR après recuit à 200°C sous argon. * représente les pics du substrat SnO₂.

1.2. Caractérisation électrique des cellules « eta »

Nous avons intégré les différentes nanostructures cœur / coquille dans les cellules « eta ». Il nous semble important de souligner que c'est la première fois que des structures cœur (nanofil de ZnO) /coquille à base de CIS et CZTS préparées par SILAR, électrodépôt et dépôt de nanoparticules sont intégrées dans des cellules solaires nanostructurées.

Les cellules fabriquées avec tous les absorbeurs ont été testées du point de vue de leurs propriétés électriques. Les cellules mettent en évidence un effet photovoltaïque. On voit sur la Figure V.6 que lorsque la cellule solaire est placée sous illumination, la courbe I(V) ne passe plus par l'origine mais un courant de court-circuit (I_{sc}) apparaît ainsi qu'une tension en circuit ouvert (V_{oc}).

Le rendement des différentes cellules réalisées est compris entre $4,3 \cdot 10^{-6}$ et $1,5 \cdot 10^{-8}$ %. D'autres groupes ^[18], ayant observé qu'une étape de recuit de la cellule complète améliore le rendement, nous avons effectué un recuit à 200°C pendant 1h sous Ar ; le rendement de la cellule solaire (nanofils de ZnO / CZTS (SILAR) /CuSCN(imprégnation)) augmente de $9,2 \cdot 10^{-8}$ à $3,1 \cdot 10^{-7}$ %.

Pour les cellules « eta » réalisées avec une couche de CuSCN préparée par SILAR ou électrodépôt, nous n'avons pas pu mesurer de rendement. Limité par le temps, nous n'avons pas pu continuer le travail en vue d'optimiser le fonctionnement de ces couches. Par exemple, comme nous l'avons vu ci-dessus on peut augmenter l'épaisseur de la couche réalisée par SILAR à condition d'augmenter le nombre de cycles. Par contre pour les couches électrodéposées il faut diminuer la densité de charge pour obtenir des couches plus fines.

Malgré les rendements modestes, nous considérons que ces premiers résultats sont très encourageants. Il semble que les différents absorbeurs étudiés ont les propriétés optiques requises pour assurer une absorption des longueurs d'onde du visible dans le spectre solaire. Maintenant, un travail est nécessaire afin de réaliser des cellules solaires « eta » avec de bonnes performances.

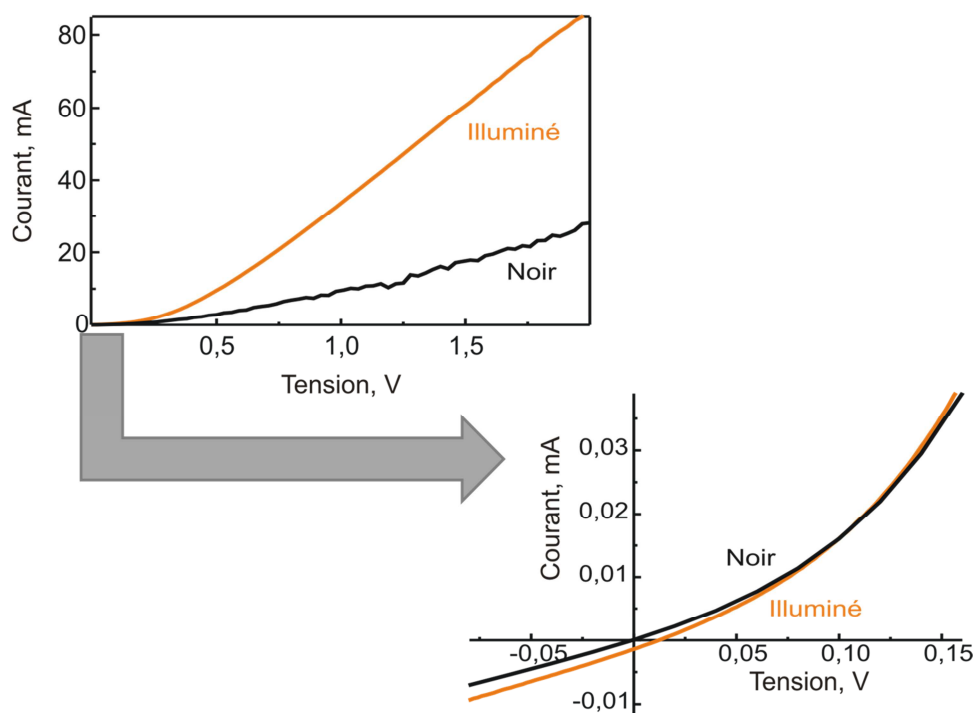


Figure V.6 Courbe I(V) d'une cellule solaire « eta » à base de nanofils de ZnO électrodéposés et d'un absorbeur de nanoparticules de CIS.

1.3. Conclusion

Pour compléter les cellules solaires nanostructurées, des films de CuSCN ont été réalisés par trois méthodes (SILAR, ECD et imprégnation). Ces films préparés à basse température ont de très bonnes propriétés cristallines (phase rhomboédrique). Ces couches remplissent bien les espaces entre les nanofils et une certaine épaisseur est également déposée au-dessus du réseau (formé par les nanofils).

Les cellules « eta » réalisées avec les absorbeurs de type CIS et CZTS préparés par différentes méthodes mettent en évidence un effet photovoltaïque. Ces premiers résultats montrent que les absorbeurs étudiés présentent de bonnes propriétés.

Ce travail devrait être continué afin d'optimiser les paramètres (épaisseur des couches, dimensions des nanofils de ZnO, traitement thermique...) et ainsi améliorer les performances de ce type de cellules solaires.

2. La cellule solaire inverse à polymères

Nous avons eu la possibilité de valoriser nos couches 2D de ZnO en les intégrant dans des cellules solaires inverses à polymères. Ce travail a été effectué en collaboration avec le laboratoire des technologies pour les filières organiques de l'INES. La cellule inverse est composée d'une couche conductrice d'électrons (ETL, ZnO), d'un absorbeur qui est un mélange de P3HT : PCBM (BHJ) et d'un conducteur de trous de type p (HTL, PEDOT : PSS).

2.1. Les performances des cellules solaires en fonction des substrats utilisés

Le laboratoire de PV organique de l'INES travaille sur les deux types d'architectures : la structure classique et la structure inverse qui fait entre autre intervenir une couche interfaciale, entre la couche active et la cathode, conductrice d'électrons. Pour cette couche, deux semi-conducteurs de type n sont utilisés : TiO_x et ZnO. La couche de ZnO, appelée par la suite couche de référence, est réalisée à partir d'un sol-gel de ZnO. Ces couches de ZnO ont une épaisseur d'environ 30 nm et sont amorphes. A l'inverse de ce dernier point, les couches de ZnO électrodéposées présentent une bonne cristallinité, elles peuvent présenter une meilleure conduction électronique.

Pour ces raisons, une couche interfaciale de ZnO a été électrodéposée sur différents substrats : verre/ITO, PET/ITO, verre/AZO et PEN/GZO (cf. Chapitre III). Une étude de l'influence de la température (entre 60 et 85°C) et de la densité de charge (entre 0,1 et 0,8 $\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$) sur les performances des cellules a été effectuée. Dans cette étude, les épaisseurs de la couche conductrice de trous et du mélange de polymères BHJ ont été fixées à 50 nm et 250 nm, respectivement, et seule l'épaisseur de la couche conductrice d'électrons (ETL) a été variée. La Figure V.7 montre les courbes densité de courant–tension (J-V) des meilleures cellules solaires réalisées sur les différents substrats. Le fait que la densité de courant est quasiment constante entre 0 V et -1 V montre que la résistance parallèle est « faible », qu'il y a donc peu de recombinaisons dans la cellule et que l'extraction des charges est efficace.

C'est la cellule réalisée sur PET/ITO qui présente la plus petite résistance série, ce qui signifie que les différentes interfaces sont de bonne qualité.

Les rendements pour ces meilleures cellules sont de (AM1,5, 100 mW.cm⁻²) :

- 3,3% pour un substrat PET/ITO avec une couche de ZnO de 0,2 C.cm⁻²
- 3,2% pour un substrat verre/ITO avec une couche de ZnO de 0,6 C.cm⁻²
- 2,8 % pour un substrat PEN/GZO avec une couche de ZnO de 0,4 C.cm⁻²
- 2,9% pour un substrat verre/AZO avec une couche de ZnO de 0,1 et 0,2 C.cm⁻²

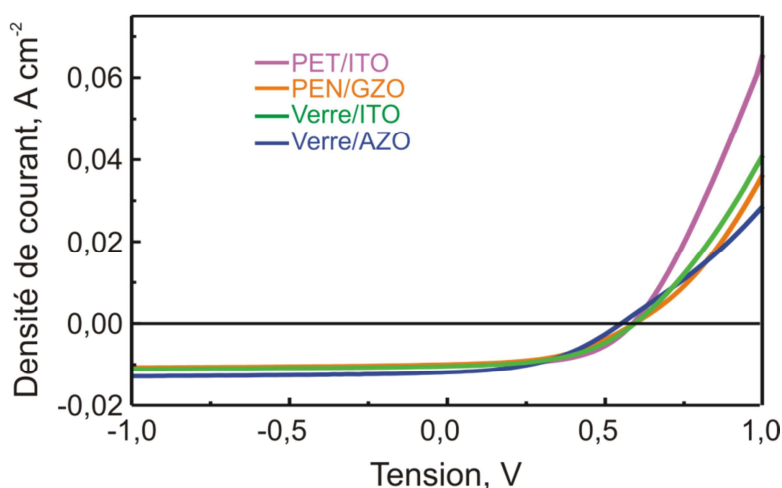


Figure V.7 Courbes J(V) des cellules solaires à base de ZnO électrodéposés sur les différents substrats.

Les caractéristiques des cellules solaires à polymères (CSP) préparées avec des couches de ZnO électrodéposées (à densité de charge variable) sont résumées dans le Tableau V.2. Afin de préparer des CSPs avec un haut rendement il est nécessaire de réduire les courants de fuite, qui résultent du fait que les trous arrivent à l'électrode d'ITO et que les électrons atteignent le contact supérieur. Ainsi, l'épaisseur de la couche interfaciale de ZnO apparaît comme un paramètre important pour les performances du dispositif photovoltaïque. Il a été trouvé que pour les cellules solaires préparées sur PET/ITO, l'augmentation de l'épaisseur de la couche de ZnO (pour une densité de charge allant de 0,1 à 0,6 C.cm⁻²) entraîne une baisse du courant de court-circuit de 9,7 mA.cm⁻² à 7,7 mA.cm⁻². Cette diminution de J_{sc} influence les performances globales du dispositif (Tableau V.2). Dans le même temps, seulement une légère baisse de la tension en circuit ouvert (V_{oc}) de 20 mV est observée. L'on peut encore constater qu'une fine couche de ZnO est requise pour obtenir de bonnes performances sur substrat plastique, tandis qu'une couche plus épaisse est nécessaire sur le verre. Ainsi, pour les CSP fabriquées avec des films minces de ZnO électrodéposés sur verre/ITO, les performances optimales ont été obtenues pour un film préparé avec une densité de charge passée de 0,6 C.cm⁻². Une nouvelle augmentation de l'épaisseur du film conduit à la

diminution du PCE. Cela peut s'expliquer par une plus haute résistivité de la couche due aux défauts dans les plus gros grains composant les couches plus épaisses de ZnO. Un tel comportement montre qu'il est nécessaire de trouver une épaisseur d'ETL optimale pour atteindre des performances considérablement plus élevées et reproductibles. Les bonnes performances atteintes avec les cellules solaires sur plastique possédant une couche interfaciale de ZnO plus fine peuvent être expliquées par le fait que le film de ZnO préparé sur PET/ITO est plus lisse et permet donc une interface ZnO/polymère de plus haute qualité.

Dans l'optique de remplacer l'ITO, des substrats de verre/AZO et PEN/GZO sont apparus sur le marché des TCO. Nous avons électrodéposé du ZnO sur ces substrats. Les cellules réalisées sur verre/AZO présentent un rendement maximum de 2,9% pour des densités de charge très faibles (0,1-0,2 C.cm⁻²). Sur ce type de substrat, les valeurs de courant de court-circuit et de tension en circuit ouvert sont en moyenne un peu plus élevées que sur verre/ITO. Cela peut s'expliquer par la croissance épitaxiale du ZnO sur l'AZO, permettant d'obtenir des couches plus homogènes et plus fines et ainsi d'avoir une meilleure interface ZnO/couche active. Au contraire, pour les cellules réalisées sur PEN/GZO, un maximum de rendement est obtenu pour des couches légèrement plus épaisses (réalisées à des densités de charge comprises entre 0,2 et 0,4 C.cm⁻²). L'augmentation de la densité de charge de 0,2 à 0,4 C.cm⁻² et donc de l'épaisseur de la couche entraîne une baisse de J_{sc} tandis que la V_{oc} augmente de 10 mV. Ainsi, une cellule ayant des performances optimales pourrait être réalisée avec une couche préparée à une densité de charge de 0,3 C.cm⁻². L'utilisation de ce type de substrat permet d'obtenir des couches de ZnO par voie électrochimique de bonne qualité, très fines et homogènes. Cela ouvre de belles perspectives d'avenir pour le procédé d'électrodépôt dans les technologies de PV organique.

Température (°C)	Densité de charge (C.cm ⁻²)	J _{sc} (mA.cm ⁻²)	V _{oc} (mV)	FF (%)	PCE (%)	PCE _{max} (%)
PET/ITO						
Référence procédé humide	-	10,1	581	55,2		3,25
60	0,1	9,7	572	52,4	2,9	2,9
60	0,2	9,3	568	51,1	2,7	3,3
60	0,4	8,7	565	50,3	2,5	2,6
60	0,6	7,7	552	39,4	1,7	1,9
85	0,2	9,4	552	46,3	2,4	2,6
Verre/ITO						
Référence procédé humide	-	11,3	615	54,5		3,8
70	0,2	9,7	538	42,2	2,2	2,25
70	0,4	10,1	546	44,3	2,4	2,5
70	0,6	10	543	44,8	2,3	3,2
70	0,8	9,9	537	44,6	2,4	2,9
Verre/AZO						
70	0,1	11,35	550	42,6	2,7	2,9
70	0,2	11,4	558	43,9	2,8	2,9
70	0,4	10,6	555	43,8	2,6	2,8
70	0,6	10	560	38	2,1	2,3
PEN/GZO						
60	0,1	9,45	569	39,9	2,1	2,15
60	0,2	9,95	578	42,8	2,5	2,7
60	0,4	9,4	583	43,8	2,4	2,8

Tableau V.2 Résumé des performances des cellules solaires inverses à polymères préparées sur PET/ITO, verre/ITO, verre/AZO et PEN/GZO avec différentes couches de ZnO.

2.2. Stabilité des cellules solaires

Comme il a été déjà été évoqué, les cellules solaires à polymères souffrent d'une rapide dégradation de leurs performances sous une illumination continue. Nous avons donc testé la stabilité de nos cellules préparées sur les substrats verre/ITO et PET/ITO sous illumination continue de 1000 et 500 heures, respectivement. Les résultats sont résumés dans la Figure V.8. A titre de comparaison, les résultats des cellules de références sont également présentés. Une perte de rendement, après 100 h d'illumination, est très nette. Cependant, les pertes moyennes de PCE sont faibles, d'environ 15%. Les résultats obtenus pour les CSPs sur

verre/ITO sont encore plus marquants car les performances du dispositif diminuent peu et de façon constante tout en restant toujours supérieures à celles de la référence. Pour les cellules de référence, une importante perte d'environ 30% après 100h d'illumination, suivie d'une décroissance rapide du PCE est observée. Ici, il est intéressant de souligner que dans le cas d'un dispositif fabriqué avec un film de ZnO plus épais (densité de charge passée = $0,8 \text{ C.cm}^{-2}$) le PCE reste stable durant les 1000 heures d'illumination. La même constatation reste vraie pour le PCE des cellules solaires fabriquées sur des substrats plastiques avec des films de ZnO plus épais (densité de charge passée = $0,6 \text{ C.cm}^{-2}$). L'amélioration de la stabilité pour les dispositifs avec une ETL plus épaisse peut être expliquée d'une part par le fait que cette épaisseur empêche la dégradation en fournissant une plus grande surface d'extraction et un temps plus long pour une bonne conduction électronique jusqu'à l'électrode d'ITO. D'autre part, cela peut être également dû au fait qu'une couche plus épaisse de ZnO bloque plus efficacement les radiations UV et ainsi minimise la photodégradation par la lumière UV du mélange BHJ de polymères.

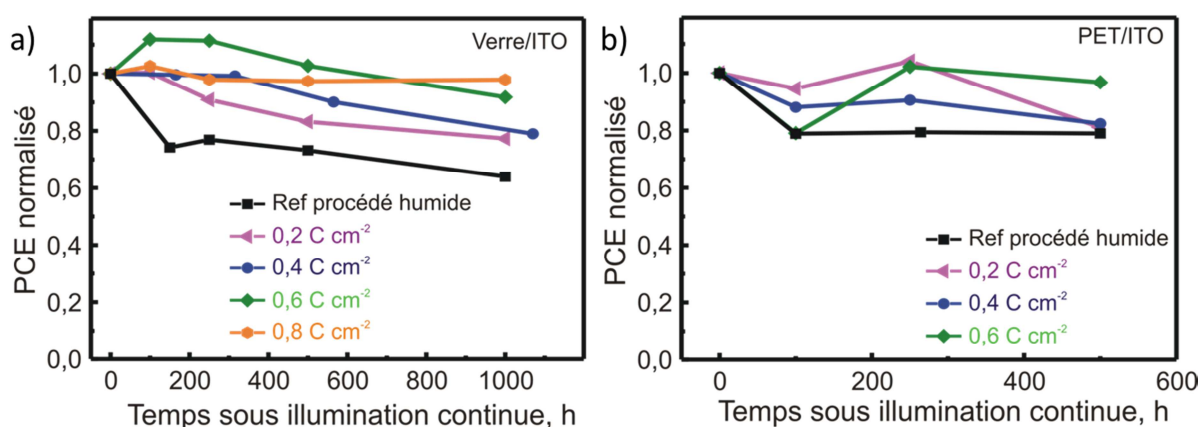


Figure V.8 a) PCE normalisés pour les CSPs fabriquées sur verre/ITO avec une ETL de ZnO électrodéposée à 70°C avec différentes densités de charge sous 1000 h d'illumination continue. b) PCE normalisés pour les CSPs fabriquées sur PET/ITO avec une ETL de ZnO électrodéposée à 60°C avec différentes densités de charge sous 500 h d'illumination continue [212].

2.3. Nouvelles voies étudiées pour améliorer les propriétés des cellules solaires à polymères

Dans le but d'augmenter le rendement et la stabilité des cellules solaires à polymères, deux voies ont été explorées:

- L'intégration de nanofils de ZnO
- L'amélioration de l'interface ZnO / polymère par fonctionnalisation de la surface du ZnO

2.3.1. Intégration des nanofils de ZnO dans les cellules solaires à polymères

Avec le but d'étudier l'influence de la nanostructuration de l'ETL, des cellules solaires à base de nanofils de ZnO ont été réalisées. Deux types de cellules sont caractérisés. Dans le premier cas, une couche de nanofils a été réalisée à 85°C et dans le deuxième cas, les nanofils sont déposés à 80°C sur une couche tampon de ZnO électrodéposée.

Les performances de ces cellules sont reportées dans le Tableau V.3. Il est noté que les CSP préparées sur PET/ITO avec un film de ZnO déposés à 85°C (couche composée de petits nanofils de ZnO) ont un PCE de 2,6%. Pour les cellules où les nanofils (1 et 3 C.cm⁻²) sont réalisés sur une couche tampon (60°C et 0,2 C.cm⁻²), une dégradation des performances avec la longueur des nanofils est observée. Notre étude a montré que les cellules réalisées avec des nanofils préparés avec une densité de charge supérieure à 3 C.cm⁻² sont mesurées en court-circuit. En effet, avec une épaisseur de la couche active constante de 250 nm, celle-ci ne sera pas suffisante pour recouvrir le réseau de nanofils de ZnO, ce qui est à l'origine de ces courts-circuits. Il est noté que l'ajout d'une couche tampon entraîne une diminution de la V_{oc}. Cependant celle-ci augmente avec la longueur des nanofils. La valeur de 2,7% de PCE mesurée montre que cette voie de nanostructuration est très prometteuse. Une optimisation de l'épaisseur de la couche active pourrait conduire à un rendement plus important. Une étude plus approfondie est nécessaire pour optimiser la structure.

T, °C	Q, C.cm ⁻²	L, nm	J _{sc} , mA.cm ⁻²	V _{oc} , mV	FF, %	PCE, %	PCE _{max} , %
85	0,2	150	9,4	552	46,3	2,4	2,6
80	1	250	8,85	471	39,5	2,1	2,7
80	3	350	8,58	509	42,3	1,85	1,85

Tableau V.3 Résumé des performances des cellules solaires inverses à polymères préparées sur PET/ITO, avec différents nanofils de ZnO.

Sur la Figure V.9 est représentée une image MEB (vue en coupe) d'une cellule à polymères à base de nanofils de ZnO sur PET/ITO. Les différentes couches de l'empilement ITO/ZnO/P3HT : PCBM/PEDOT : PSS sont bien distinctes. Les nanofils de ZnO déposés avec une densité de charge de 1 C.cm⁻² ont une longueur d'environ 250 nm. La couche active composée d'un mélange P3HT : PCBM infiltre les espaces entre les nanofils et une couche avec une épaisseur d'environ 200 nm est formée au-dessus du réseau. Le film de PEDOT : PSS a une épaisseur d'environ 40 nm.

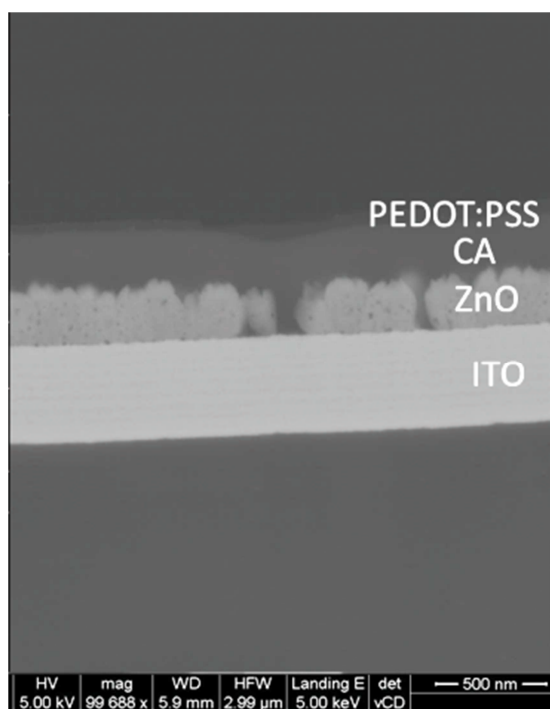


Figure V.9 Image MEB (vue en coupe) d'une cellule inverse contenant des nanofils de ZnO avec une densité de charge de 1 C.cm^{-2} réalisés sur PET/ITO.

La cartographie réalisée par microanalyse X des principaux éléments constitutifs des différentes couches de la cellule (Figure V.10) confirme que le polymère (couche active), majoritairement constitué de carbone et de soufre, pénètre au sein des interstices du ZnO. Il y a donc une bonne infiltration de la couche active dans le réseau de nanofils.

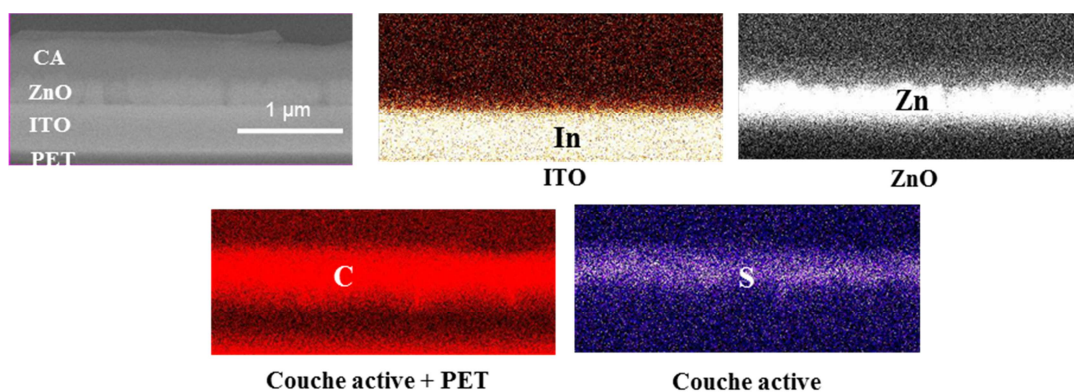


Figure V.10 Cartographie des rayons X d'une cellule NIP contenant des nanofils de ZnO (1 C.cm^{-2}) sur PET/ITO.

Ces résultats montrent que des études complémentaires sont à effectuer pour optimiser ces cellules à polymères afin d'observer le bénéfice de la nanostructuration de l'ETL par rapport à des couches 2D. Pour cela, il faut ajuster l'épaisseur de la couche active et peut être également la composition P3HT : PCBM.

2.3.2. *Fonctionnalisation du ZnO*

Une autre voie d'amélioration peut être la fonctionnalisation du ZnO afin d'avoir plus de PCBM à l'interface ZnO/couche active pour une meilleure séparation des charges. Pour cela des premiers essais de fonctionnalisation du ZnO ont été effectués. Le diagramme de bandes de ces matériaux (Figure V.11) montre que la présence de PCBM à l'interface, améliore le transfert des électrons vers le ZnO. Nous avons donc cherché des molécules se couplant d'une part au ZnO et d'autre part au PCBM afin de l'attirer à l'interface. Les deux premières molécules que nous avons retenues sont l'acide aminoacétique et l'acide isonicotinique qui ont un groupement acide carboxylique pour se lier au ZnO et un groupement aminé et pyridine, respectivement, pour attirer le PCBM. Le PCBM se lie fortement à l'azote et plus précisément à la pyridine. La troisième molécule que nous avons étudiée est la mercaptopyridine qui a donc le groupement pyridine pour le PCBM et un groupement thiol pour le ZnO afin de moins attaquer celui-ci. Les couches de ZnO ont donc été trempées pendant une minute dans les solutions aqueuses de ces trois molécules avec une concentration de 2 mM.

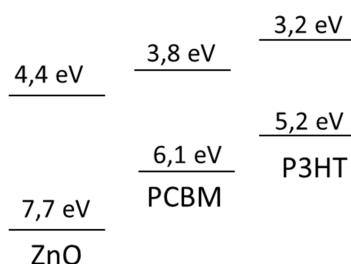


Figure V.11 Diagramme de bandes du ZnO et la couche active P3HT : PCBM.

Des cellules ont été préparées avec des couches de ZnO fonctionnalisées par les trois molécules présentées ci-dessus. Les résultats sont résumés dans le Tableau V.4. Un net changement dans les performances des cellules peut être noté après la fonctionnalisation du ZnO. Ce qui illustre le fait que la fonctionnalisation a changé l'interface. Dans les trois cas la V_{oc} et le FF ont diminué. La baisse de V_{oc} peut être expliquée par une mauvaise extraction des charges due certainement à un manque de PCBM dans la couche active. Le ZnO fonctionnalisé attire le PCBM à l'interface appauvrissant ainsi la couche active. Ici, nous pouvons explorer deux voies : a) augmentation de la quantité de PCBM dans la couche active, b) dépôt d'une couche de PCBM très fine avant la réalisation de la couche active. Par contre la fonctionnalisation avec l'acide aminoacétique et l'acide isonicotinique ne provoque pas de réel changement du courant de court-circuit. Dans le cas de l'acide isonicotinique, la légère

hausse de J_{sc} est sûrement due à la pyridine (cycle aromatique) qui permet une meilleure séparation et conduction des charges que le groupe aminé. Lorsque le ZnO est fonctionnalisé par la mercaptopyridine, une forte baisse de plus de 40% du J_{sc} est observée. Ceci peut être dû à une forte affinité de cette molécule avec le ZnO formant ainsi une couche moléculaire plus dense, ce qui appauvrira plus fortement la couche active.

Ces premiers résultats montrent que cette voie est intéressante et des optimisations sont à rechercher.

T, °C Q, C.cm ⁻²	Agent de fonctionnalisation	J_{sc} , mA.cm ⁻²	V_{oc} , mV	FF, %	PCE, %	PCE _{max} , %
70-0,6	Sans	10	543	44,8	2,3	3,2
70-0,6	Acide aminoacétique	9,9	497	43,9	2,2	2,4
70-0,6	Acide isonicotinique	10,45	498	44,1	2,3	2,3
70-0,6	Mercaptopyridine	6,2	487	41,7	1,3	1,3

Tableau V.4 Résumé des performances des cellules solaires inverses à polymères préparées sur verre/ITO, avec des couches de ZnO fonctionnalisées par différentes molécules.

2.4. Conclusion

En conclusion, les dispositifs photovoltaïques à polymères avec une structure inverse, basés sur une couche extractrice d'électrons de ZnO électrodéposé, avec un haut rendement de conversion énergétique et une bonne stabilité ont été réalisés sur des substrats de verre et de plastique. Les pertes moyennes de PCE sont quasiment nulles pour les cellules préparées avec une couche épaisse de ZnO et sont d'environ 15% pour les autres dispositifs étudiés sur les deux substrats. Il a été montré que le dépôt électrochimique de films minces de ZnO sur verre/ITO et PET/ITO est une technique très prometteuse et peut contribuer à la baisse des coûts des technologies photovoltaïque. Un avantage considérable des couches électrodéposées est le fait qu'elles montrent une bonne qualité cristalline et peuvent être par la suite intégrées dans les cellules solaires à polymères sans la nécessité d'un traitement thermique, ce qui est un point crucial pour la technologie de fabrication sur des substrats plastiques.

Les nouvelles ouvertures vers la nanostructuration et la fonctionnalisation sont des voies prometteuses à explorer.

3. Conclusion

La préparation d'un semi-conducteur de type p (CuSCN), transparent dans le visible, pour compléter la cellule solaire « eta » a été étudiée. Les films de CuSCN réalisés par trois méthodes (imprégnation, SILAR et électrodéposition) infiltrent bien le réseau de nanofils.

Pour la première fois, des cellules solaires « eta » à base d'un absorbeur de CIS ou CZTS ont été préparées. Le point important est que toutes les cellules fabriquées présentent un effet photovoltaïque, ce qui montre que ces absorbeurs sont très bien adaptés à la nanostructure. Des optimisations des différents dépôts et des recuits sont à effectuer pour améliorer les performances des cellules.

En ce qui concerne les cellules à polymères, les rendements et la stabilité obtenus avec une couche extractrice d'électrons à base de ZnO électrodéposé sont très attrayants et mettent clairement en évidence tout l'intérêt technologique du procédé d'électrodépôt dans ce domaine. Des voies de nanostructuration (intégration de nanofils de ZnO) et de fonctionnalisation du ZnO pour améliorer les performances sont ouvertes.

Conclusion Générale et Perspectives

Le but de la thèse était de développer des matériaux pour les nouvelles générations de cellules solaires pouvant relever le défi de rendre le coût du photovoltaïque comparable à celui des autres sources d'énergies utilisées dans le réseau public d'électricité. Ainsi, les cellules solaires nanostructurées semblent pouvoir gagner ce challenge. Dans cette direction, nous avons étudié deux types de cellules solaires : la cellule solaire « eta » et la cellule solaire à polymères.

Nous avons réalisé des couches 2D de ZnO par voie électrochimique. Ces couches de bonnes qualités cristallines et optiques ont été utilisées comme une couche tampon qui est nécessaire pour éviter les courts-circuits dans la cellule solaire « eta ». Selon la température du dépôt, cette couche, déposée potentiostatiquement, présente différentes morphologies et structures cristallines. La couche préparée à 50°C est composée de petits grains de 100 nm de diamètre et lorsque la température est augmentée (70°C), elle est composée de grains hexagonaux de 150 nm de diamètre. Son épaisseur peut varier de 50 à 500 nm et elle peut être déposée sur différents types de substrats (verre ou plastique/TCO). Cette couche tampon est utilisée par la suite pour la croissance des nanofils de ZnO et elle permet ainsi de contrôler les dimensions de ces derniers. Selon la nature de la couche tampon utilisée, son épaisseur, la concentration de l'électrolyte support et la densité de charge, le diamètre des nanofils peut varier de 80 à 350 nm et leur longueur de 300 nm à plusieurs micromètres. Les nanofils de ZnO ont également été électrodéposés sur différents types de substrats (flexible, verre et Si/métaux).

Afin de réaliser la cellule « eta », les nanofils de ZnO ont été photo-sensibilisés avec deux types d'absorbeurs : CuInS_2 et $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$.

- Le premier matériau a été réalisé par trois méthodes : Successive Ion Layer Adsorption and Reaction (SILAR), électrodépôt et dépôt de nanoparticules pré-synthétisées.

Le film de CIS réalisé par SILAR est très homogène autour des nanofils et un recuit à 400°C est suffisant pour améliorer ses propriétés physico-chimiques.

Bien que le film électrodéposé soit moins uniforme autour des nanostructures, avec une réalisation à une température de 30°C, celui-ci est de très bonne qualité cristalline (phase chalcopyrite) et il présente une bande interdite de 1,5 eV.

Grâce à une fonctionnalisation du ZnO par un acide phosphonique, une couche très homogène de nanoparticules de CIS a été également déposée autour des nanofils.

- Les études sur le matériau CZTS se sont intensifiées en 2010 après les résultats obtenus par IBM, nous avons donc voulu participer à cet engouement. Ainsi, nous avons préparé cet absorbeur par deux méthodes : SILAR et électrodépôt.

Les films réalisés par voie électrochimique sont peu homogènes autour des nanofils de ZnO. Ils sont composés de CZTS mais également de phases secondaires.

Les conditions pour la réalisation de CZTS par voie SILAR sans phases secondaires ont été proposées. Les rapports des précurseurs cationiques permettant d'obtenir le matériau sont tels que $\text{Cu} : \text{Zn} : \text{Sn} = 1 : 1 : 1$ et $1 : 0,5 : 0,5$. Ce procédé permet d'obtenir des films très uniformes autour des nanofils de ZnO pour réaliser des cellules nanostructurées. Et il pourra également être adapté pour la fabrication de cellules solaires à films minces.

Un semi-conducteur de type p, CuSCN, a été déposé sur ces nanostructures pour compléter la cellule « eta ». Il a été préparé par trois méthodes : imprégnation, électrodépôt et SILAR. Les films préparés par ces trois techniques infiltrent bien les réseaux de nanofils et ont une structure rhomboédrique.

Les nanostructures (cœur / coquille) ont été intégrées dans les cellules solaires « eta ». Le point important est que toutes les cellules fabriquées présentent un effet photovoltaïque. Ceci montre que ces absorbeurs (CIS, CZTS) sont très bien adaptés pour la fabrication des cellules nanostructurées.

En ce qui concerne les cellules à polymères, de bons rendements et une bonne stabilité ont été obtenus grâce à l'intégration de films de ZnO électrodéposés avec une bonne qualité cristalline. Il a été montré que sur verre des films de ZnO plus épais sont nécessaires par rapport à ceux réalisés sur un substrat plastique afin d'obtenir des cellules avec de bonnes performances.

Tous ces résultats sont très prometteurs pour le futur des cellules solaires nanostructurées. Cependant, des optimisations restent à être effectuées afin d'augmenter les rendements photovoltaïques de ces cellules. Pour cela plusieurs voies sont à envisager :

En ce qui concerne les cellules « eta »

- optimiser les dimensions des nanofils, l'épaisseur de l'absorbeur et du CuSCN
- étudier l'effet de recuits des matériaux et de la cellule complète
- optimiser les interfaces entre les matériaux
- améliorer l'alignement des bandes avec l'ajout de couches tampons
- intégrer des nanotubes de ZnO afin d'augmenter le rapport surface sur volume

En ce qui concerne les cellules à polymères

- intégrer des nanofils de ZnO
- fonctionnaliser le ZnO
- ajouter une couche de nanoparticules de PCBM entre l'ETL et la couche active
- électrodéposer des nanofils d'AZO pour améliorer la conductivité

Références bibliographiques

- [1] J.J. Wanègue, *L'énergie solaire photovoltaïque : l'une des réponses aux défis énergétiques 21ème siècle*. Master degree, UPMC Sorbonne Université (2011)
- [2] A. Slaoui. *Nanostructures pour cellules photovoltaïques inorganiques* 2010 [cité Février 2012]; Techniques de l'ingénieur / Innovations en nouvelles énergies / Référence 42503210 Disponible à partir de: www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/innovations-th10/innovations-en-nouvelles-energies-42503210/nanostructures-pour-cellules-photovoltaïques-inorganiques-nm5200.html.
- [3] *Solar Cell*. 14 Février 2012 [cité Février 2012]; Wikipedia. Disponible à partir de: http://en.wikipedia.org/wiki/Solar_Cell.
- [4] *Energie solaire (exploitation)*. 2012 [cité Juin 2012]; Disponible à partir de: <http://www.connaissancedesenergies.org/fiche-pedagogique/energie-solaire-exploitation>.
- [5] *Chiffres clés (production d'énergie), source IAE 2011*. Février 2012 [cité Juin 2012]; Disponible à partir de: <http://www.connaissancedesenergies.org/fiche-pedagogique/chiffres-cles-production-d-energie>.
- [6] EUROPEAN PHOTOVOLTAIC INDUSTRY ASSOCIATION. 2012 [cité Février 2012]; source EPIA. Disponible à partir de: <http://www.epia.org/>.
- [7] G.F. SOLER. *Le développement du photovoltaïque dans le monde*. Juin 2011 [cité Février 2012]; Disponible à partir de: www.enr.fr.
- [8] B. O'Regan and M. Grätzel, *A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films*. Nature 353 (6346) (1991), p. 737-740.
- [9] *MOORE'S THAW : Photovoltaics Beyond (But Including) Silicon*. Octobre 2007 [cité Octobre 2011]; ADAMANT. Disponible à partir de: <http://adamant.typepad.com/seitz/2007/10/moores-thaw.html>.
- [10] M. Green. *Solar photovoltaics: Power source for the future?* 7 October 2008 [cité Octobre 2011]; Australian Academy of Science - Renewable energy. Disponible à partir de: <http://www.science.org.au/events/publiclectures/re/green.html>.
- [11] G. Conibeer, *Third-generation photovoltaics*. Materials Today 10 (11) (2007), p. 42-50.
- [12] N. Gupta, G.F. Alapatt, R. Podila, R. Singh, and K.F. Poole, *Prospects of Nanostructure-Based Solar Cells for Manufacturing Future Generations of Photovoltaic Modules*. International Journal of Photoenergy (2009), p. art. no. 154059.
- [13] W. Shockley and H.J. Queisser, *Detailed Balance Limited of Efficiency of p-n Junction Solar Cells**. Journal of Applied Physics 32 (3) (1961), p. 510-519.

- [14] A. Luque and A. Marti, *Increasing the Efficiency of Ideal Solar Cells by Photon Induced Transitions at Intermediate Levels*. Physical Review Letters 78 (26) (1997), p. 5014-5017.
- [15] A.J. Nozik, *Multiple exciton generation in semiconductor quantum dots*. Chemical Physics Letters 457 (2008), p. 3-11.
- [16] K. Taretto and U. Rau, *Modeling extremely thin absorber solar cells for optimized design*. Progress in photovoltaics : Research and applications 12 (8) (2004), p. 573-591.
- [17] M. Grätzel, *Conversion of sunlight to electric power by nanocrystalline dye-sensitized solar cells*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 164 (1-3) (2004), p. 3-14.
- [18] J. Briscoe and S. Dunn, *Extremely thin absorber solar cells based on nanostructured semiconductors*. Materials Science and Technology 27 (12) (2011), p. 1741-1756.
- [19] R. Konenkamp, P. Hoyer, and A. Wahi, *Heterojunctions and devices of colloidal semiconductor films and quantum dots*. Journal of Applied Physics 79 (9) (1996), p. 7029-7035.
- [20] K. Tennakone, G.R.R.A. Kumara, I.R.M. Kottegoda, V.P.S. Perera, and G.M.L.P. Aponso, *Nanoporous n-TiO₂/selenium/p-CuCNS photovoltaic cell*. Journal of Physics D: Applied Physics 31 (18) (1998), p. 2326-2330.
- [21] C. Levy-Clement, R. Tena-Zaera, M.A. Ryan, A. Katty, and G. Hodes, *CdSe-Sensitized p-CuSCN/nanowire n-ZnO heterojunctions*. Advanced Materials 17 (12) (2005), p. 1512-1515.
- [22] M. Nanu, J. Schoonman, and A. Goossens, *Nanocomposite three-dimensional solar cells obtained by chemical spray deposition*. Nano Letters 5 (9) (2005), p. 1716-1719.
- [23] K.T. Kuo, D.M. Liu, S.Y. Chen, and C.C. Lin, *Core-shell CuInS₂/ZnS quantum dots assembled on short ZnO nanowires with enhanced photo-conversion efficiency*. Journal of Materials Chemistry 19 (37) (2009), p. 6780-6788.
- [24] B. O'Regan, D.T. Schwartz, S.M. Zakeeruddin, and M. Grätzel, *Electrodeposited Nanocomposite n-p Heterojunctions for Solid-State Dye-Sensitized Photovoltaics*. Advanced Materials 12 (17) (2000), p. 1263-1267.
- [25] M. Law, L.E. Greene, J.C. Johnson, R. Saykally, and P. Yang, *Nanowire dye-sensitized solar cells*. Nature Materials 4 (6) (2005), p. 455-459.
- [26] D.C. Olson, J. Pirus, R.T. Collins, S.E. Shaheen, and D.S. Ginley, *Hybrid photovoltaic devices of polymer and ZnO nanofiber composites*. Thin Solid Films 496 (1) (2006), p. 26-29.
- [27] P.H. Miller, Jr., *The Electrical Conductivity of Zinc Oxide*. Physical Review 60 (12) (1941), p. 890-895.

- [28] C. Klingshirn, *ZnO: Material, physics and applications*. Chemphyschem 8 (6) (2007), p. 782-803.
- [29] W. Yang, R.D. Vispute, S. Choopun, R.P. Sharma, T. Venkatesan, and H. Shen, *Ultraviolet photoconductive detector based on epitaxial Mg_{0.34}Zn_{0.66}O thin films*. Applied Physics Letters 78 (18) (2001), p. 2787-2789.
- [30] Y.S. Park, C.W. Litton, T.C. Collins, and D.C. Reynolds, *Exciton spectrum of ZnO*. Physical Review 143 (2) (1966), p. 512-519.
- [31] S.J. Pearton, D.P. Norton, K. Ip, Y.W. Heo, and T. Steiner, *Recent progress in processing and properties of ZnO*. Progress in Materials Science 50 (3) (2005), p. 293-340.
- [32] J. Elias, *Réseaux de nanofils et de nanotubes d'oxyde de zinc de dimensions contrôlées obtenus par voie électrochimique. Application aux cellules solaires nanostructurées*. PhD Thesis, Université Paris XII - Val de Marne (2008)
- [33] Z.L. Wang, *Piezoelectric nanostructures: From growth phenomena to electric nanogenerators*. MRS Bulletin 32 (2) (2007), p. 109-116.
- [34] Ü. Özgür, Y.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.J. Cho, and H. Morkoç, *A comprehensive review of ZnO materials and devices*. Journal of Applied Physics 98 (4) (2005), p. 1-103.
- [35] L.E. Wernersson, E. Lind, L. Samuelson, T. Löwgren, and J. Ohlsson, *Nanowire field-effect transistor*. Japanese Journal of Applied Physics, Part 1: Regular Papers and Short Notes and Review Papers 46 (4 B) (2007), p. 2629-2631.
- [36] Z.L. Wang, *The new field of nanopiezotronics*. Materials Today 10 (5) (2007), p. 20-28.
- [37] Z. Fan, D. Wang, P.C. Chang, W.Y. Tseng, and J.G. Lu, *ZnO nanowire field-effect transistor and oxygen sensing property*. Applied Physics Letters 85 (24) (2004), p. 5923-5925.
- [38] P. Atanasova, D. Rothenstein, J.J. Schneider, R.C. Hoffmann, S. Dilfer, S. Eiben, C. Wege, H. Jeske, and J. Bill, *Virus-templated synthesis of ZnO nanostructures and formation of field-effect transistors*. Advanced Materials 23 (42) (2011), p. 4918-4922.
- [39] T.J. Hsueh, C.L. Hsu, S.J. Chang, and I.C. Chen, *Laterally grown ZnO nanowire ethanol gas sensors*. Sensors and Actuators, B: Chemical 126 (2) (2007), p. 473-477.
- [40] R. Konenkamp, R.C. Word, and M. Godinez, *Ultraviolet electroluminescence from ZnO/polymer heterojunction light-emitting diodes*. Nano Letters 5 (10) (2005), p. 2005-2008.

- [41] M. Law, D.J. Sirbuly, J.C. Johnson, J. Goldberger, R.J. Saykally, and P. Yang, *Nanoribbon waveguides for subwavelength photonics integration*. *Science* 305 (5688) (2004), p. 1269-1273.
- [42] Y.H. Kang, J.H. Choi, T.I. Lee, W. Lee, and J.M. Myoung, *Thickness dependence of the resistive switching behavior of nonvolatile memory device structures based on undoped ZnO films*. *Solid State Communications* 151 (23) (2011), p. 1739-1742.
- [43] Z.L. Wang, *Nanogenerators for Self-powered Devices and Systems*. 2011, Georgia Institute of Technology, Atlanta, USA.
- [44] A. Belaidi, T. Dittrich, D. Kieven, J. Tornow, K. Schwarzburg, and M. Lux-Steiner, *Influence of the local absorber layer thickness on the performance of ZnO nanorod solar cells*. *Physica Status Solidi-Rapid Research Letters* 2 (4) (2008), p. 172-174.
- [45] T. Dedova, O. Volobujeva, J. Klauson, A. Mere, and M. Krunk, *ZnO nanorods via spray deposition of solutions containing zinc chloride and thiocarbamide*. *Nanoscale Research Letters* 2 (8) (2007), p. 391-396.
- [46] C. Levy-Clement, A. Katty, S. Bastide, F. Zenia, I. Mora, and V. Munoz-Sanjose, *A new CdTe/ZnO columnar composite film for Eta-solar cells*. *Physica E* 14 (2002), p. 229-232.
- [47] J. Elias, R. Tena-Zaera, and C. Levy-Clement, *Electrodeposition of ZnO nanowires with controlled dimensions for photovoltaic applications: Role of buffer layer*. *Thin Solid Films* 515 (2007), p. 8553-8557.
- [48] R. Tena-Zaera, M.A. Ryan, A. Katty, G. Hodes, S. Bastide, and C. Levy-Clement, *Fabrication and characterization of ZnO nanowires/CdSe/CuSCN eta-solar cell*. *Comptes Rendus Chimie* 9 (2006), p. 717-729.
- [49] I.O. Acik, A. Katerski, A. Mere, J. Aarik, A. Aidla, T. Dedova, and M. Krunk, *Nanostructured solar cell by spray pyrolysis: Effect of titania barrier layer on the cell performance*. *Thin Solid Films* 517 (2009), p. 2443-2447.
- [50] M. Guo, P. Diao, X.D. Wang, and S.M. Cai, *The effect of hydrothermal growth temperature on preparation and photoelectrochemical performance of ZnO nanorod array films*. *Journal of Solid State Chemistry* 178 (10) (2005), p. 3210-3215.
- [51] J. Elias, J. Michler, L. Philippe, M.Y. Lin, C. Couteau, G. Lerondel, and C. Lévy-Clément, *ZnO Nanowires, Nanotubes, and Complex Hierarchical Structures Obtained by Electrochemical Deposition*. *Journal of Electronic Materials* 40 (5) (2011), p. 728-732.
- [52] J. Elias, R. Tena-Zaera, G.Y. Wang, and C. Levy-Clement, *Conversion of ZnO Nanowires into Nanotubes with Tailored Dimensions*. *Chemistry of Materials* 20 (21) (2008), p. 6633-6637.

- [53] Y. Tang, L. Luo, Z. Chen, Y. Jiang, B. Li, Z. Jia, and L. Xu, *Electrodeposition of ZnO nanotube arrays on TCO glass substrates*. *Electrochemistry Communications* 9 (2) (2007), p. 289-292.
- [54] H.W. Liang, Y.M. Lu, D.Z. Shen, B.H. Li, Z.Z. Zhang, C.X. Shan, J.Y. Zhang, X.W. Fan, and G.T. Du, *Growth of vertically aligned single crystal ZnO nanotubes by plasma-molecular beam epitaxy*. *Solid State Communications* 137 (4) (2006), p. 182-186.
- [55] V.M. Guérin, J. Rathousky, and T. Pauporté, *Electrochemical design of ZnO hierarchical structures for dye-sensitized solar cells*. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 102 (2012), p. 8-14.
- [56] S.H. Ko, D. Lee, H.W. Kang, K.H. Nam, J.Y. Yeo, S.J. Hong, C.P. Grigoropoulos, and H.J. Sung, *Nanoforest of hydrothermally grown hierarchical ZnO nanowires for a high efficiency dye-sensitized solar cell*. *Nano Letters* 11 (2) (2011), p. 666-671.
- [57] J. Elias, L. Philippe, J. Michler, and C. Lévy-Clément, *Mechanism of formation of urchin-like ZnO*. *Electrochimica Acta* 56 (26) (2011), p. 9532-9536.
- [58] R.S. Wagner and W.C. Ellis, *Vapor-liquid-solid mechanism of single crystal growth*. *Applied Physics Letters* 4 (5) (1964), p. 89-90.
- [59] G.C. Yi, C. Wang, and W.I. Park, *ZnO nanorods: Synthesis, characterization and applications*. *Semiconductor Science and Technology* 20 (4) (2005), p. S22-S34.
- [60] S.Y. Bae, H.W. Seo, and J. Park, *Vertically aligned sulfur-doped ZnO nanowires synthesized via chemical vapor deposition*. *Journal of Physical Chemistry B* 108 (17) (2004), p. 5206-5210.
- [61] R.B. Peterson, C.L. Fields, and B.A. Gregg, *Epitaxial chemical deposition of ZnO nanocolumns from NaOH*. *Langmuir* 20 (12) (2004), p. 5114-5118.
- [62] J.B. Baxter and E.S. Aydil, *Dye-sensitized solar cells based on semiconductor morphologies with ZnO nanowires*. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 90 (5) (2006), p. 607-622.
- [63] T. Dittrich, D. Kieven, A. Belaidi, M. Rusu, J. Tornow, K. Schwarzburg, and M.C. Lux-Steiner, *Formation of the charge selective contact in solar cells with extremely thin absorber based on ZnO-nanorod/In₂S₃/CuSCN*. *Journal of Applied Physics* 105 (3) (2009), p. art. no. 034509
- [64] V. Consonni, G. Rey, J. Bonaimé, N. Karst, B. Doisneau, H. Roussel, S. Renet, and D. Bellet, *Synthesis and physical properties of ZnO/CdTe core shell nanowires grown by low-cost deposition methods*. *Applied Physics Letters* 98 (11) (2011), p. art. no. 111906
- [65] T. Dedova, M. Krunk, M. Grossberg, O. Volobujeva, and I.O. Acik, *A novel deposition method to grow ZnO nanorods: Spray pyrolysis*. *Superlattices and Microstructures* 42 (2007), p. 444-450.

- [66] S. Peulon and D. Lincot, *Cathodic electrodeposition from aqueous solution of dense or open-structured zinc oxide films*. *Advanced Materials* 8 (2) (1996), p. 166-170.
- [67] S. Peulon and D. Lincot, *Mechanistic study of cathodic electrodeposition of zinc oxide and zinc hydroxychloride films from oxygenated aqueous zinc chloride solutions*. *Journal of the Electrochemical Society* 145 (3) (1998), p. 864-874.
- [68] T. Pauporté and D. Lincot, *Electrodeposition of semiconductors for optoelectronic devices: Results on zinc oxide*. *Electrochimica Acta* 45 (20) (2000), p. 3345-3353.
- [69] T. Pauporté and I. Jirka, *A method for electrochemical growth of homogeneous nanocrystalline ZnO thin films at room temperature*. *Electrochimica Acta* 54 (28) (2009), p. 7558-7564.
- [70] A. Goux, T. Pauporté, J. Chivot, and D. Lincot, *Temperature effects on ZnO electrodeposition*. *Electrochimica Acta* 50 (11) (2005), p. 2239-2248.
- [71] T. Pauporté and D. Lincot, *Hydrogen peroxide oxygen precursor for zinc oxide electrodeposition II - Mechanistic aspects*. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 517 (1-2) (2001), p. 54-62.
- [72] O. Lupan, V.M. Guérin, I.M. Tiginyanu, V.V. Ursaki, L. Chow, H. Heinrich, and T. Pauporté, *Well-aligned arrays of vertically oriented ZnO nanowires electrodeposited on ITO-coated glass and their integration in dye sensitized solar cells*. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 211 (1) (2010), p. 65-73.
- [73] R. Tena-Zaera, J. Elias, and C. Levy-Clement, *ZnO nanowire arrays: Optical scattering and sensitization to solar light*. *Applied Physics Letters* 93 (23) (2008), p.
- [74] J. Elias, R. Tena-Zaera, and C. Levy-Clement, *Electrochemical deposition of ZnO nanowire arrays with tailored dimensions*. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 621 (2) (2008), p. 171-177.
- [75] J. Elias, R. Tena-Zaera, and C. Levy-Clement, *Effect of the chemical nature of the anions on the electrodeposition of ZnO nanowire arrays*. *Journal of Physical Chemistry C* 112 (15) (2008), p. 5736-5741.
- [76] S. Sanchez, R. Salazar, C. Levy-Clement, and V. Ivanova, *ZnO Buffer Layers and Nanowires Electrodeposition for Extremely Thin Absorber Solar Cells*. *ECS Transactions* 33 (17) (2011), p. 183-190.
- [77] M. Izaki and T. Omi, *Transparent zinc oxide films prepared by electrochemical reaction*. *Applied Physics Letters* 68 (17) (1996), p. 2439-2440.
- [78] T. Pauporté and D. Lincot, *Heteroepitaxial electrodeposition of zinc oxide films on gallium nitride*. *Applied Physics Letters* 75 (24) (1999), p. 3817-3819.

- [79] R. Konenkamp, K. Boedecker, M.C. Lux-Steiner, M. Poschenrieder, F. Zenia, C. Levy-Clement, and S. Wagner, *Thin film semiconductor deposition on free-standing ZnO columns*. Applied Physics Letters 77 (16) (2000), p. 2575-2577.
- [80] R. Tena-Zaera, J. Elias, G. Wang, and C. Levy-Clement, *Role of chloride ions on electrochemical deposition of ZnO nanowire Arrays from O₂ reduction*. Journal of Physical Chemistry C 111 (45) (2007), p. 16706-16711.
- [81] R. Tena-Zaera, J. Elias, C. Levy-Clement, C. Bekeny, T. Voss, I. Mora-Sero, and J. Bisquert, *Influence of the Potassium Chloride Concentration on the Physical Properties of Electrodeposited ZnO Nanowire Arrays*. Journal of Physical Chemistry C 112 (42) (2008), p. 16318-16323.
- [82] O. Lupan, T. Pauporté, L. Chow, B. Viana, F. Pellé, L.K. Ono, B. Roldan Cuenya, and H. Heinrich, *Effects of annealing on properties of ZnO thin films prepared by electrochemical deposition in chloride medium*. Applied Surface Science 256 (6) (2010), p. 1895-1907.
- [83] T. Pauporté and D. Lincot, *Hydrogen Peroxide Oxygen Precursor for Zinc Oxide Electrodeposition - I. Deposition in Perchlorate Medium*. Journal of the Electrochemical Society 148 (4) (2001), p. C310-C314.
- [84] W.E. Mustain and J. Prakash, *A model for the electroreduction of molecular oxygen*. Journal of the Electrochemical Society 154 (7) (2007), p. A668-A676.
- [85] N. Espinosa, R. García-Valverde, A. Urbina, and F.C. Krebs, *A life cycle analysis of polymer solar cell modules prepared using roll-to-roll methods under ambient conditions*. Solar Energy Materials and Solar Cells 95 (5) (2011), p. 1293-1302.
- [86] T.D. Nielsen, C. Cruickshank, S. Foged, J. Thorsen, and F.C. Krebs, *Business, market and intellectual property analysis of polymer solar cells*. Solar Energy Materials and Solar Cells 94 (10) (2010), p. 1553-1571.
- [87] G. Li, V. Shrotriya, J. Huang, Y. Yao, T. Moriarty, K. Emery, and Y. Yang, *High-efficiency solution processable polymer photovoltaic cells by self-organization of polymer blends*. Nature Materials 4 (11) (2005), p. 864-868.
- [88] M. Reyes-Reyes, K. Kim, J. Dewald, R. López-Sandoval, A. Avadhanula, S. Curran, and D.L. Carroll, *Meso-structure formation for enhanced organic photovoltaic cells*. Organic Letters 7 (26) (2005), p. 5749-5752.
- [89] Z. He, C. Zhong, X. Huang, W.Y. Wong, H. Wu, L. Chen, S. Su, and Y. Cao, *Simultaneous enhancement of open-circuit voltage, short-circuit current density, and fill factor in polymer solar cells*. Advanced Materials 23 (40) (2011), p. 4636-4643.
- [90] F.C. Krebs, *Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques*. Solar Energy Materials and Solar Cells 93 (4) (2009), p. 394-412.

- [91] F.C. Krebs, S.A. Gevorgyan, and J. Alstrup, *A roll-to-roll process to flexible polymer solar cells: Model studies, manufacture and operational stability studies*. *Journal of Materials Chemistry* 19 (30) (2009), p. 5442-5451.
- [92] C.H. Hsieh, Y.J. Cheng, P.J. Li, C.H. Chen, M. Dubosc, R.M. Liang, and C.S. Hsu, *Highly efficient and stable inverted polymer solar cells integrated with a cross-linked fullerene material as an interlayer*. *Journal of the American Chemical Society* 132 (13) (2010), p. 4887-4893.
- [93] S. Cros, R. de Bettignies, S. Berson, S. Bailly, P. Maise, N. Lemaitre, and S. Guillerez, *Definition of encapsulation barrier requirements: A method applied to organic solar cells*. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 95 (2011), p. S65-S69.
- [94] B. Zimmermann, U. Wurfel, and M. Niggemann, *Longterm stability of efficient inverted P3HT:PCBM solar cells*. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 93 (4) (2009), p. 491-496.
- [95] T.B. Yang, W.Z. Cai, D.H. Qin, E.G. Wang, L.F. Lan, X. Gong, J.B. Peng, and Y. Cao, *Solution-Processed Zinc Oxide Thin Film as a Buffer Layer for Polymer Solar Cells with an Inverted Device Structure*. *Journal of Physical Chemistry C* 114 (14) (2010), p. 6849-6853.
- [96] K. Takanezawa, K. Hirota, Q.S. Wei, K. Tajima, and K. Hashimoto, *Efficient charge collection with ZnO nanorod array in hybrid photovoltaic devices*. *Journal of Physical Chemistry C* 111 (19) (2007), p. 7218-7223.
- [97] K. Takanezawa, K. Tajima, and K. Hashimoto, *Efficiency enhancement of polymer photovoltaic devices hybridized with ZnO nanorod arrays by the introduction of a vanadium oxide buffer layer*. *Applied Physics Letters* 93 (6) (2008), p. 063308
- [98] Y. Hames, Z. Alpaslan, A. Kösemen, S.E. San, and Y. Yerli, *Electrochemically grown ZnO nanorods for hybrid solar cell applications*. *Solar Energy* 84 (3) (2010), p. 426-431.
- [99] B.N. Illy, A.C. Cruickshank, S. Schumann, R. Da Campo, T.S. Jones, S. Heutz, M.A. McLachlan, D.W. McComb, D.J. Riley, and M.P. Ryan, *Electrodeposition of ZnO layers for photovoltaic applications: Controlling film thickness and orientation*. *Journal of Materials Chemistry* 21 (34) (2011), p. 12949-12957.
- [100] S. Schumann, R. Da Campo, B. Illy, A.C. Cruickshank, M.A. McLachlan, M.P. Ryan, D.J. Riley, D.W. McComb, and T.S. Jones, *Inverted organic photovoltaic devices with high efficiency and stability based on metal oxide charge extraction layers*. *Journal of Materials Chemistry* 21 (7) (2011), p. 2381-2386.
- [101] R. Könenkamp, A. Nadarajah, and R.C. Word, *Nanostructured semiconductor heterojunctions from quantum dot layers*. *Applied Physics Letters* 95 (5) (2009), p. 053103

- [102] H. Majidi and J.B. Baxter, *Electrodeposition of CdSe coatings on ZnO nanowire arrays for extremely thin absorber solar cells*. *Electrochimica Acta* 56 (6) (2011), p. 2703-2711.
- [103] R. Tena-Zaera, A. Katty, S. Bastide, C. Levy-Clement, B. O'Regan, and V. Munoz-Sanjose, *ZnO/CdTe/CuSCN, a promising heterostructure to act as inorganic eta-solar cell*. *Thin Solid Films* 483 (1-2) (2005), p. 372-377.
- [104] R. Salazar, A. Delamoreanu, C. Lévy-Clément, and V. Ivanova, *ZnO/CdTe and ZnO/CdS core-shell nanowire arrays for extremely thin absorber solar cells*. *Energy Procedia* 10 (2011), p. 122-127.
- [105] J. Briscoe, D.E. Gallardo, and S. Dunn, *Layer-by-layer CdTe nanoparticle absorbers for ZnO nanorod solar cells - The influence of annealing on cell performance*. *Materials Research Society Symposium Proceedings* 1260 (2010), p. 27-34.
- [106] A. Belaidi, R. Bayón, L. Dloczik, K. Ernst, M.C. Lux-Steiner, and R. Könenkamp, *Comparison of different thin film absorbers used in eta-solar cells*. *Thin Solid Films* 431-432 (2003), p. 488-491.
- [107] X.B. Cao, P. Chen, and Y. Guo, *Decoration of Textured ZnO Nanowires Array with CdTe Quantum Dots: Enhanced Light-Trapping Effect and Photogenerated Charge Separation*. *Journal of Physical Chemistry C* 112 (51) (2008), p. 20560-20566.
- [108] Y. Tak, S.J. Hong, J.S. Lee, and K. Yong, *Fabrication of ZnO/CdS core/shell nanowire arrays for efficient solar energy conversion*. *Journal of Materials Chemistry* 19 (33) (2009), p. 5945-5951.
- [109] M. Biancardo and F.C. Krebs, *Microstructured extremely thin absorber solar cells*. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 91 (18) (2007), p. 1755-1762.
- [110] R. Bayon, R. Musembi, A. Belaidi, M. Bar, T. Guminskaya, M.C. Lux-Steiner, and T. Dittrich, *Highly structured TiO₂/In(OH)(x)S-y/PbS/PEDOT : PSS for photovoltaic applications*. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 89 (1) (2005), p. 13-25.
- [111] M. Krunks, A. Katerski, T. Dedova, I.O. Acik, and A. Mere, *Nanostructured solar cell based on spray pyrolysis deposited ZnO nanorod array*. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 92 (9) (2008), p. 1016-1019.
- [112] M. Krunks, E. Kärber, A. Katerski, K. Otto, I. Oja Acik, T. Dedova, and A. Mere, *Extremely thin absorber layer solar cells on zinc oxide nanorods by chemical spray*. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 94 (7) (2010), p. 1191-1195.
- [113] A. Goossens and J. Hofhuis, *Spray-deposited CuInS₂ solar cells*. *Nanotechnology* 19 (42) (2008), p. 424018.
- [114] I. Kaiser, K. Ernst, C.H. Fischer, R. Konenkamp, C. Rost, I. Sieber, and M.C. Lux-Steiner, *The eta-solar cell with CuInS₂: A photovoltaic cell concept using an extremely thin absorber (eta)*. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 67 (1-4) (2001), p. 89-96.

- [115] M. Nanu, J. Schoonman, and A. Goossens, *Inorganic nanocomposites of n- and p-type semiconductors: A new type of three-dimensional solar cell*. *Advanced Materials* 16 (5) (2004), p. 453-456.
- [116] L. Isac, A. Duta, A. Kriza, S. Manolache, and M. Nanu, *Copper sulfides obtained by spray pyrolysis - Possible absorbers in solid-state solar cells*. *Thin Solid Films* 515 (2007), p. 5755-5758.
- [117] H.M. Pathan, J.D. Desai, and C.D. Lokhande, *Modified chemical deposition and physico-chemical properties of copper sulphide (Cu₂S) thin films*. *Applied Surface Science* 202 (1-2) (2002), p. 47-56.
- [118] J. Tornow, K. Schwarzburg, A. Belaidi, T. Dittrich, M. Kunst, and T. Hannappel, *Charge separation and recombination in radial ZnO/ In₂S₃ /CuSCN heterojunction structures*. *Journal of Applied Physics* 108 (4) (2010), p. art. no. 044915
- [119] A. Belaidi, T. Dittrich, D. Kieven, J. Tornow, K. Schwarzburg, M. Kunst, N. Allsop, M.C. Lux-Steiner, and S. Gavrilov, *ZnO-nanorod arrays for solar cells with extremely thin sulfidic absorber*. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 93 (2009), p. 1033-1036.
- [120] D. Kieven, T. Dittrich, A. Belaidi, J. Tornow, K. Schwarzburg, N. Allsop, and M. Lux-Steiner, *Effect of internal surface area on the performance of ZnO/In₂S₃/CuSCN solar cells with extremely thin absorber*. *Applied Physics Letters* 92 (15) (2008), p. 153107
- [121] C. Herzog, A. Belaidi, A. Ogacho, and T. Dittrich, *Inorganic solid state solar cell with ultra-thin nanocomposite absorber based on nanoporous TiO₂ and In₂S₃*. *Energy and Environmental Science* 2 (9) (2009), p. 962-964.
- [122] D. Abou-Ras, D. Rudmann, G. Kostorz, S. Spiering, M. Powalla, and A.N. Tiwari, *Microstructural and chemical studies of interfaces between Cu(In,Ga)Se₂ and In₂S₃ layers*. *Journal of Applied Physics* 97 (8) (2005), p. 084908
- [123] N.G. Dhere, *Present status and future prospects of CIGSS thin film solar cells*. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 90 (15) (2006), p. 2181-2190.
- [124] Y. Itzhaik, O. Niitsoo, M. Page, and G. Hodes, *Sb₂S₃-Sensitized Nanoporous TiO₂ Solar Cells*. *Journal of Physical Chemistry C* 113 (11) (2009), p. 4254-4256.
- [125] C.J. Hibberd, E. Chassaing, W. Liu, D.B. Mitzi, D. Lincot, and A.N. Tiwari, *Non-vacuum methods for formation of Cu(In, Ga)(Se, S) ₂ thin film photovoltaic absorbers*. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 18 (6) (2010), p. 434-452.
- [126] L. Ribeaucourt, E. Chassaing, G. Savidand, and D. Lincot, *Synthesis of Cu(In,Ga)Se ₂ absorber using one-step electrodeposition of Cu-In-Ga precursor*. *Thin Solid Films* 519 (21) (2011), p. 7241-7244.

- [127] K. Siemer, J. Klaer, I. Luck, J. Bruns, R. Klenk, and D. Bräunig, *Efficient CuInS₂ solar cells from a rapid thermal process (RTP)*. Solar Energy Materials and Solar Cells 67 (1-4) (2001), p. 159-166.
- [128] J. Klaer, J. Bruns, R. Henninger, K. Siemer, R. Klenk, K. Ellmer, and D. Bräunig, *Efficient CuInS₂ thin-film solar cells prepared by a sequential process*. Semiconductor Science and Technology 13 (12) (1998), p. 1456-1458.
- [129] H.W. Schock, *Solar cells based on CuInSe₂ and related compounds: recent progress in Europe*. Solar Energy Materials and Solar Cells 34 (1-4) (1994), p. 19-26.
- [130] R.N. Bhattacharya, W. Batchelor, J.E. Granata, F. Hasoon, H. Wiesner, K. Ramanathan, J. Keane, and R.N. Noufi, *CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ based photovoltaic cells from electrodeposited and chemical bath deposited precursors*. Solar Energy Materials and Solar Cells 55 (1-2) (1998), p. 83-94.
- [131] S. Bini, K. Bindu, M. Lakshmi, C.S. Kartha, K.P. Vijayakumar, Y. Kashiwaba, and T. Abe, *Preparation of CuInS₂ thin films using CBD CuxS films*. Renewable Energy 20 (4) (2000), p. 405-413.
- [132] X. Xu, F. Wang, J. Liu, and J. Ji, *Effect of potassium hydrogen phthalate (C₈H₅KO₄) on the one-step electrodeposition of single-phase CuInS₂ thin films from acidic solution*. Electrochimica Acta 55 (15) (2010), p. 4428-4435.
- [133] L.L. Kazmerski, M.S. Ayyagari, and G.A. Sanborn, *CuInS₂ thin films: Preparation and properties*. Journal of Applied Physics 46 (11) (1975), p. 4865-4869.
- [134] D.B. Mitzi, O. Gunawan, T.K. Todorov, K. Wang, and S. Guha, *The path towards a high-performance solution-processed kesterite solar cell*. Solar Energy Materials and Solar Cells 95 (6) (2011), p. 1421-1436.
- [135] Y. Akaki, S. Nakamura, K. Nomoto, T. Yoshitake, and K. Yoshino, *Effect of annealing for CuInS₂ thin films prepared from Cu-rich ternary compound*. Physica Status Solidi (C) Current Topics in Solid State Physics 6 (5) (2009), p. 1030-1033.
- [136] W.J. Tsai, C.H. Tsai, C.H. Chang, J.M. Ting, and R.R. Wang, *Addition of Na into CuInS₂ thin film via co-evaporation*. Thin Solid Films 519 (5) (2010), p. 1712-1716.
- [137] Y.B. He, A. Krost, J. Bläsing, W. Kriegseis, A. Polity, B.K. Meyer, and C. Kisielowski, *Quasi-epitaxial growth of thick CuInS₂ films by RF reactive sputtering with a thin epilayer buffer*. Thin Solid Films 451-452 (2004), p. 229-232.
- [138] T. Todorov, E. Cordoncillo, J.F. Sanchez-Royo, J. Carda, and P. Escribano, *CuInS₂ films for photovoltaic applications deposited by a low-cost method*. Chemistry of Materials 18 (13) (2006), p. 3145-3150.
- [139] S.Y. Lee and B.O. Park, *CuInS₂ thin films deposited by sol-gel spin-coating method*. Thin Solid Films 516 (12) (2008), p. 3862-3864.

- [140] A. Li, N. Coates, and D. Moses, *Solution-processed inorganic solar cell based on in situ synthesis and film deposition of CuInS₂ nanocrystals*. Journal of the American Chemical Society 132 (1) (2010), p. 22-23.
- [141] L. Oliveira, T. Todorov, E. Chassaing, D. Lincot, J. Carda, and P. Escribano, *CIGSS films prepared by sol-gel route*. Thin Solid Films 517 (7) (2009), p. 2272-2276.
- [142] R. Sharma, S. Shim, R.S. Mane, T. Ganesh, A. Ghule, G. Cai, D.H. Ham, S.K. Min, W. Lee, and S.H. Han, *Optimization of growth of ternary CuInS₂ thin films by ionic reactions in alkaline chemical bath as n-type photoabsorber layer*. Materials Chemistry and Physics 116 (1) (2009), p. 28-33.
- [143] F. Cui, L. Wang, Z. Xi, Y. Sun, and D. Yang, *Fabrication and characterization of CuInS₂ films by chemical bath deposition in acid conditions*. Journal of Materials Science: Materials in Electronics 20 (7) (2009), p. 609-613.
- [144] M. Krunks, V. Mikli, O. Bijakina, H. Rebane, A. Mere, T. Varema, and E. Mellikov, *Composition and structure of CuInS₂ films prepared by spray pyrolysis*. Thin Solid Films 361 (2000), p. 61-64.
- [145] M. Krunks, O. Kijatkina, A. Mere, T. Varema, I. Oja, and V. Mikli, *Sprayed CuInS₂ films grown under Cu-rich conditions as absorbers for solar cells*. Solar Energy Materials & Solar Cells 87 (1-4) (2005), p. 207-214.
- [146] I. Oja, M. Nanu, A. Katerski, M. Krunks, A. Mere, J. Raudoja, and A. Goossens, *Crystal quality studies of CuInS₂ films prepared by spray pyrolysis*. Thin Solid Films 480-481 (2005), p. 82-86.
- [147] T.T. John, M. Mathew, C.S. Kartha, K.P. Vijayakumar, T. Abe, and Y. Kashiwaba, *CuInS₂/In₂S₃ thin film solar cell using spray pyrolysis technique having 9.5% efficiency*. Solar Energy Materials and Solar Cells 89 (1) (2005), p. 27-36.
- [148] S. Nakamura and A. Yamamoto, *Preparation of CuInS₂ films with sufficient sulfur content and excellent morphology by one-step electrodeposition*. Solar Energy Materials and Solar Cells 49 (1-4) (1997), p. 415-421.
- [149] A.M. Martinez, A.M. Fernandez, L.G. Arriaga, and U. Cano, *Preparation and characterization of Cu-In-S thin films by electrodeposition*. Materials Chemistry and Physics 95 (2-3) (2006), p. 270-274.
- [150] T. Yukawa, K. Kuwabara, and K. Koumoto, *Electrodeposition of CuInS₂ from aqueous solution .2. Electrodeposition of CuInS₂ film*. Thin Solid Films 286 (1-2) (1996), p. 151-153.
- [151] B. Asenjo, A.M. Chaparro, M.T. Gutiérrez, and J. Herrero, *Electrochemical growth and properties of CuInS₂ thin films for solar energy conversion*. Thin Solid Films 511-512 (2006), p. 117-120.

- [152] R. Cayzac, F. Boulc'h, M. Bendahan, M. Pasquinelli, and P. Knauth, *Preparation and optical absorption of electrodeposited or sputtered, dense or porous nanocrystalline CuInS₂ thin films*. *Comptes Rendus Chimie* 11 (9) (2008), p. 1016-1022.
- [153] X.H. Xu, F. Wang, J.J. Liu, K.C. Park, and M. Fujishige, *A novel one-step electrodeposition to prepare single-phase CuInS₂ thin films for solar cells*. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 95 (2) (2011), p. 791-796.
- [154] S.J. Roh, R.S. Mane, H.M. Pathan, O.S. Joo, and S.H. Han, *Rapid growth of nanocrystalline CuInS₂ thin films in alkaline medium at room temperature*. *Applied Surface Science* 252 (5) (2005), p. 1981-1987.
- [155] Y. Shi, Z. Jin, C. Li, H. An, and J. Qiu, *Effect of [Cu]/[In] ratio on properties of CuInS₂ thin films prepared by successive ionic layer absorption and reaction method*. *Applied Surface Science* 252 (10) (2006), p. 3737-3743.
- [156] M.G. Panthani, V. Akhavan, B. Goodfellow, J.P. Schmidtke, L. Dunn, A. Dodabalapur, P.F. Barbara, and B.A. Korgel, *Synthesis of CuInS₂, CuInSe₂, and Cu(In_xGa_{1-x})Se₂ (CIGS) nanocrystal "inks" for printable photovoltaics*. *Journal of the American Chemical Society* 130 (49) (2008), p. 16770-16777.
- [157] F. Bensebaa, C. Durand, A. Aouadou, L. Scoles, X. Du, D. Wang, and Y. Le Page, *A new green synthesis method of CuInS₂ and CuInSe₂ nanoparticles and their integration into thin films*. *Journal of Nanoparticle Research* 12 (5) (2009), p. 1897-1903.
- [158] J. Feng, J. Han, and X. Zhao, *Synthesis of CuInS₂ quantum dots on TiO₂ porous films by solvothermal method for absorption layer of solar cells*. *Progress in Organic Coatings* 64 (2-3) (2009), p. 268-273.
- [159] K.A. Dedova T., Krunks M., Mere A., Oja A.I. , *Cellule photovoltaïque à base de nanotiges d'oxyde de zinc et son procédé de fabrication.*, WO2009006910 (A2), WO2009006910 (A3), EP2174352 (A2) Tallin University of Technology, 2009
- [160] A. Finke, *Elaboration par synthèse électrochimique avancée d'électrodes nanostructurées pour accumulateur à ions lithium*. PhD Thesis, Université de Picardie Jules Verne (2007)
- [161] H. Wang, *Progress in thin film solar cells based on Cu₂ZnSnS₄*. *International Journal of Photoenergy* 2011 (2011), p. 801292
- [162] K. Ito and T. Nakazawa, *Electrical and optical properties of stannite-type quaternary semiconductor thin films*. *Japanese Journal of Applied Physics, Part 1: Regular Papers and Short Notes and Review Papers* 27 (11) (1988), p. 2094-2097.
- [163] H. Katagiri, N. Sasaguchi, S. Hando, S. Hoshino, J. Ohashi, and T. Yokota, *Preparation and evaluation of Cu₂ZnSnS₄ thin films by sulfurization of E-B evaporated precursors*. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 49 (1-4) (1997), p. 407-414.

- [164] H. Katagiri, K. Jimbo, S. Yamada, T. Kamimura, W.S. Maw, T. Fukano, T. Ito, and T. Motohiro, *Enhanced conversion efficiencies of Cu₂ZnSnS₄-based thin film solar cells by using preferential etching technique*. Applied Physics Express 1 (4) (2008), p. 0412011-0412012.
- [165] T.K. Todorov, K.B. Reuter, and D.B. Mitzi, *High-efficiency solar cell with earth-abundant liquid-processed absorber*. Advanced Materials 22 (20) (2010), p. E156-E159.
- [166] H. Katagiri, K. Jimbo, W.S. Maw, K. Oishi, M. Yamazaki, H. Araki, and A. Takeuchi, *Development of CZTS-based thin film solar cells*. Thin Solid Films 517 (7) (2009), p. 2455-2460.
- [167] S.A. Kissin, *Reinvestigation of the stannite (Cu₂FeSnS₄) - kesterite (Cu₂ZnSnS₄) pseudobinary system*. Canadian Mineralogist 27 pt 4 (1989), p. 689-697.
- [168] S. Schorr, *The crystal structure of kesterite type compounds: A neutron and X-ray diffraction study*. Solar Energy Materials and Solar Cells 95 (6) (2011), p. 1482-1488.
- [169] I.D. Olekseyuk, I.V. Dudchak, and L.V. Piskach, *Phase equilibria in the Cu₂S-ZnS-SnS₂ system*. Journal of Alloys and Compounds 368 (1-2) (2004), p. 135-143.
- [170] J.J. Scragg, T. Ericson, T. Kubart, M. Edoff, and C. Platzer-Björkman, *Chemical insights into the instability of Cu₂ZnSnS₄ films during annealing*. Chemistry of Materials 23 (20) (2011), p. 4625-4633.
- [171] T. Tanaka, A. Yoshida, D. Saiki, K. Saito, Q. Guo, M. Nishio, and T. Yamaguchi, *Influence of composition ratio on properties of Cu₂ZnSnS₄ thin films fabricated by co-evaporation*. Thin Solid Films 518 (2010), p. S29-S33.
- [172] S.W. Shin, S.M. Pawar, C.Y. Park, J.H. Yun, J.-H. Moon, J.H. Kim, and J.Y. Lee, *Studies on Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) absorber layer using different stacking orders in precursor thin films*. Solar Energy Materials and Solar Cells 95 (12) (2011), p. 3202-3206.
- [173] V.G. Rajeshmon, C.S. Kartha, K.P. Vijayakumar, C. Sanjeeviraja, T. Abe, and Y. Kashiwaba, *Role of precursor solution in controlling the opto-electronic properties of spray pyrolysed Cu₂ZnSnS₄ thin films*. Solar Energy 85 (2) (2011), p. 249-255.
- [174] S.M. Pawar, B.S. Pawar, A.V. Moholkar, D.S. Choi, J.H. Yun, J.H. Moon, S.S. Kolekar, and J.H. Kim, *Single step electrosynthesis of Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) thin films for solar cell application*. Electrochimica Acta 55 (12) (2010), p. 4057-4061.
- [175] B.S. Pawar, S.M. Pawar, S.W. Shin, D.S. Choi, C.J. Park, S.S. Kolekar, and J.H. Kim, *Effect of complexing agent on the properties of electrochemically deposited Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) thin films*. Applied Surface Science 257 (5) (2010), p. 1786-1791.
- [176] M. Jeon, T. Shimizu, and S. Shingubara, *Cu₂ZnSnS₄ thin films and nanowires prepared by different single-step electrodeposition method in quaternary electrolyte*. Materials Letters 65 (15-16) (2011), p. 2364-2367.

- [177] T. Todorov, O. Gunawan, S.J. Chey, T.G. De Monsabert, A. Prabhakar, and D.B. Mitzi, *Progress towards marketable earth-abundant chalcogenide solar cells*. Thin Solid Films 519 (2011), p. 7378-7381.
- [178] K. Maeda, K. Tanaka, Y. Nakano, and H. Uchiki, *Annealing temperature dependence of properties of Cu₂ZnSnS₄ thin films prepared by sol-gel sulfurization method*. Japanese Journal of Applied Physics 50 (2011), p. 05FB08.
- [179] K. Tanaka, Y. Fukui, N. Moritake, and H. Uchiki, *Chemical composition dependence of morphological and optical properties of Cu₂ZnSnS₄ thin films deposited by sol-gel sulfurization and Cu₂ZnSnS₄ thin film solar cell efficiency*. Solar Energy Materials and Solar Cells 95 (3) (2011), p. 838-842.
- [180] A. Wangperawong, J.S. King, S.M. Herron, B.P. Tran, K. Pangan-Okimoto, and S.F. Bent, *Aqueous bath process for deposition of Cu₂ZnSnS₄ photovoltaic absorbers*. Thin Solid Films 519 (8) (2011), p. 2488-2492.
- [181] M. Cao and Y. Shen, *A mild solvothermal route to kesterite quaternary Cu₂ZnSnS₄ nanoparticles*. Journal of Crystal Growth 318 (2011), p. 1117-1120.
- [182] O. Zaberca, A. Gillorin, B. Durand, and J.Y. Chane-Ching, *A general route to the synthesis of surfactant-free, solvent-dispersible ternary and quaternary chalcogenide nanocrystals*. Journal of Materials Chemistry 21 (18) (2011), p. 6483-6486.
- [183] Y.L. Zhou, W.H. Zhou, Y.F. Du, M. Li, and S.X. Wu, *Sphere-like kesterite Cu₂ZnSnS₄ nanoparticles synthesized by a facile solvothermal method*. Materials Letters 65 (11) (2011), p. 1535-1537.
- [184] N.M. Shinde, D.P. Dubal, D.S. Dhawale, C.D. Lokhande, J.H. Kim, and J.H. Moon, *Room temperature novel chemical synthesis of Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) absorbing layer for photovoltaic application*. Materials Research Bulletin 47 (2) (2011), p. 302-307.
- [185] B. O'Regan and D.T. Schwartz, *Efficient dye-sensitized charge separation in a wide-band-gap p-n heterojunction*. Journal of Applied Physics 80 (8) (1996), p. 4749-4754.
- [186] Y.F. Nicolau, *Solution deposition of thin solid compound films by a successive ionic-layer adsorption and reaction process*. Applied Surface Science 22-23 (1985), p. 1061-1074.
- [187] Y.F. Nicolau, *Successive Ion Layer Absorption and Reaction*, Brevet Français n° 2,569,427; U.S. Pat. 4, 675, 207A, 1984
- [188] X.D. Gao, X.M. Li, W.D. Yu, J.J. Qiu, and X.Y. Gan, *Room-temperature deposition of nanocrystalline CuSCN film by the modified successive ionic layer adsorption and reaction method*. Thin Solid Films 517 (2) (2008), p. 554-559.
- [189] Z.F. Feng, J.Z. Zhou, Y.Y. Xi, B.B. Lan, H.H. Guo, H.X. Chen, Q.B. Zhang, and Z.H. Lin, *Solid-state hybrid photovoltaic cells with a novel redox polymer and*

- nanostructured inorganic semiconductors*. Journal of Power Sources 194 (2) (2009), p. 1142-1149.
- [190] R. Salazar, *Cellules solaires avec un absorbeur II-VI nanostructuré*. PhD Thesis, INPG-IMEP2 (2012).
- [191] E. Budevski, G. Staikov, and W.J. Lorenz, *Electrochemical Phase Formation and Growth*, ed. Wiley-VCH. 1996, Weinheim, Germany.
- [192] A. Milchev, *Electrocrystallization: Fundamentals of Nucleation and Growth*, ed. K.A. Publishers. 2002, Boston/Dordrecht/London.
- [193] J. Elias, R. Tena-Zaera, and C. Lévy-Clément, *Electrodeposition of ZnO nanowires with controlled dimensions for photovoltaic applications: Role of buffer layer*. Thin Solid Films 515 (2007), p. 8553-8557.
- [194] S. Sanchez, C. Lévy-Clément, and V. Ivanova, *Electrochemical deposition of ZnO for photovoltaic applications*. Journal of the Electrochemical Society (2012), DOI : 10.1149/2.024212jes.
- [195] S.A. DiBenedetto, A. Facchetti, M.A. Ratner, and T.J. Marks, *Molecular self-assembled monolayers and multilayers for organic and unconventional inorganic thin-film transistor applications*. Advanced Materials 21 (14-15) (2009), p. 1407-1433.
- [196] S. Krüger, S.G. Hickey, S. Tschardtke, and A. Eychmüller, *Study of the attachment of linker molecules and their effects on the charge carrier transfer at lead sulfide nanoparticle sensitized ZnO substrates*. Journal of Physical Chemistry C 115 (26) (2011), p. 13047-13055.
- [197] F. Yan, L. Huang, J. Zheng, J. Huang, Z. Lin, F. Huang, and M. Wei, *Effect of surface etching on the efficiency of ZnO-based dye-sensitized solar cells*. Langmuir 26 (10) (2010), p. 7153-7156.
- [198] T.P. Chou, Q. Zhang, and G. Cao, *Effects of dye loading conditions on the energy conversion efficiency of ZnO and TiO₂ dye-sensitized solar cells*. Journal of Physical Chemistry C 111 (50) (2007), p. 18804-18811.
- [199] J.Y. Kim and F.E. Osterloh, *ZnO-CdSe nanoparticle clusters as directional photoemitters with tunable wavelength*. Journal of the American Chemical Society 127 (29) (2005), p. 10152-10153.
- [200] T.W. Zeng, I.S. Liu, K.T. Huang, H.C. Liao, C.T. Chien, D.K.P. Wong, C.W. Chen, J.J. Wu, Y.F. Chen, and W.F. Su, *Effects of bifunctional linker on the optical properties of ZnO nanocolumn-linker-CdSe quantum dots heterostructure*. Journal of Colloid and Interface Science 358 (2) (2011), p. 323-328.
- [201] T.W. Zeng, I.S. Liu, F.C. Hsu, K.T. Huang, H.C. Liao, and W.F. Su, *Effects of bifunctional linker on the performance of P3HT/CdSe quantum dot-linker-ZnO nanocolumn photovoltaic device*. Optics Express 18 (19) (2010), p. A357-A365.

- [202] W. Gao, L. Dickinson, C. Grozinger, F.G. Morin, and L. Reven, *Self-assembled monolayers of alkylphosphonic acids on metal oxides*. *Langmuir* 12 (26) (1996), p. 6429-6435.
- [203] J. Álvarez-García, B. Barcones, A. Pérez-Rodríguez, A. Romano-Rodríguez, J.R. Morante, A. Janotti, S.H. Wei, and R. Scheer, *Vibrational and crystalline properties of polymorphic CuInC₂ (C=Se,S) chalcogenides*. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* 71 (5) (2005), p.
- [204] D.Y. Lee and J. Kim, *Characterization of sprayed CuInS₂ films by XRD and Raman spectroscopy measurements*. *Thin Solid Films* 518 (22) (2010), p. 6537-6541.
- [205] X. Mathew, J.S. Cruz, D.R. Coronado, A.R. Millán, G.C. Segura, E.R. Morales, O.S. Martínez, C.C. Garcia, and E.P. Landa, *CdS thin film post-annealing and Te-S interdiffusion in a CdTe/CdS solar cell*. *Solar Energy* 86 (4) (2012), p. 1023-1028.
- [206] N. Bao, L. Shen, T. Takata, K. Domen, A. Gupta, K. Yanagisawa, and C.A. Grimes, *Facile Cd - Thiourea complex thermolysis synthesis of phase-controlled CdS nanocrystals for photocatalytic hydrogen production under visible light*. *Journal of Physical Chemistry C* 111 (47) (2007), p. 17527-17534.
- [207] P.A. Fernandes, P.M.P. Salomé, and A.F. da Cunha, *Study of polycrystalline Cu₂ZnSnS₄ films by Raman scattering*. *Journal of Alloys and Compounds* 509 (28) (2011), p. 7600-7606.
- [208] A.J. Cheng, M. Manno, A. Khare, C. Leighton, S.A. Campbell, and E.S. Aydil, *Imaging and phase identification of Cu₂ZnSnS₄ thin films using confocal Raman spectroscopy*. *Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces and Films* 29 (5) (2011), p. 051203.
- [209] P.A. Fernandes, P.M.P. Salomé, and A.F. Da Cunha, *Cu_xSnS_{x+1} (x = 2, 3) thin films grown by sulfurization of metallic precursors deposited by dc magnetron sputtering*. *Physica Status Solidi (C) Current Topics in Solid State Physics* 7 (3-4) (2010), p. 901-904.
- [210] S. Vitkova, V. Ivanova, and G. Raichevsky, *Electrodeposition of low tin content zinc-tin alloys*. *Surface and Coatings Technology* 82 (3) (1996), p. 226-231.
- [211] R. Salazar, C. Chappaz, and V. Ivanova, *CuSCN electrodeposition*. (2012), p. non publié.
- [212] S. Sanchez, S. Berson, S. Guillerez, C. Lévy-Clément, and V. Ivanova, *Toward High-Stability Inverted Polymer Solar Cells with an Electrodeposited ZnO Electron Transporting Layer*. *Advanced Energy Materials* 2 (5) (2012), p. 541-544.

Annexes

Annexe 1. Microscope Electronique en Transmission (MET)

Un microscope électronique en transmission (MET) permet d'imager, avec une résolution atomique, un échantillon à l'aide d'un faisceau d'électrons. On accède à des informations sur la composition chimique et les propriétés physiques des matériaux étudiés par les interactions électron-matière. En théorie, la matière est sondée sous une résolution spatiale subatomique étant donné l'accélération des électrons, de faible longueur d'onde, à des énergies de plusieurs centaines de keV ($\lambda = 0,0251 \text{ \AA}$ à 200keV). Cependant, la résolution spatiale est inférieure à celle théoriquement attendue, due aux aberrations des lentilles électromagnétiques. A l'heure actuelle, la résolution peut atteindre $0,5 \text{ \AA}$, elle est obtenue, grâce à des correcteurs d'aberration.

Pour travailler en mode d'imagerie « champ clair », un diaphragme d'objectif est placé dans le plan focal où se trouve le diagramme de diffraction, de manière à sélectionner uniquement le faisceau transmis par l'échantillon. Ce sont donc uniquement les électrons qui n'ont pas été diffractés qui formeront l'image sur l'écran. Dans cette configuration, les zones de l'échantillon qui diffractent fortement le faisceau apparaissent donc les plus sombres. Par ailleurs le contraste obtenu dépend également de nombreux autres paramètres comme l'épaisseur de la région traversée, le numéro atomique et la densité atomique des matériaux. On parle alors de contraste d'amplitude. Un matériau plus lourd, et/ou plus dense et/ou plus épais apparaîtra plus sombre. Inversement, en champ sombre, on sélectionne un faisceau diffracté pour faire l'image. Ainsi seules les zones cristallines orientées suivant cette direction apparaîtront en clair sur fond sombre. En passant ensuite en mode diffraction, les diagrammes de diffractions électroniques des zones observées sont obtenus, qui, une fois indexés, permettent d'identifier les différentes phases cristallines en présence.

La Microscopie Electronique en transmission en Haute-Résolution (HRMET) est une technique permettant d'imager à une échelle atomique. Il s'agit d'une technique d'imagerie multi-faisceaux basée sur un contraste de phase, contrairement au champ clair (utilisant un seul faisceau) qui permet d'obtenir uniquement un contraste d'amplitude. Le contraste d'une image haute-résolution résulte de la superposition cohérente des faisceaux transmis et diffractés (diffusés élastiquement). Pour une zone suffisamment fine, il est directement lié à la structure atomique des cristaux en orientation de Bragg par rapport au faisceau d'électrons

incident. La HRMET permet par exemple de vérifier la nature cristalline/amorphe des grains et même parfois d'identifier la phase cristalline du grain, son orientation et également les défauts tels que les joints de grain, les dislocations, etc.

L'équipement utilisé est un microscope JEOL 2010 Lab6 avec une énergie de 200kV et une résolution de 0,19 nm, basé au Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique (LMGP).

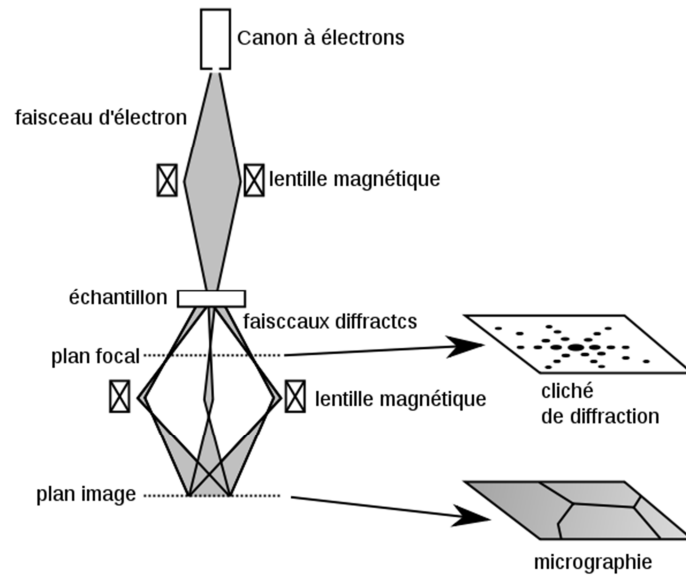


Figure 1. Schéma d'un microscope électronique à transmission

Annexe 2. Photoluminescence

La photoluminescence peut être décrite comme l'émission de photons par un matériau sous excitation optique. La lumière est dirigée sur l'échantillon où elle est absorbée et produit ainsi un excès d'énergie à l'intérieur du matériau dans un procédé appelé photo-excitation. La photo-excitation induit le mouvement des électrons vers des états excités libres. Puis les électrons se relaxent et retournent à l'état d'équilibre, l'énergie en excès est libérée produisant une émission de lumière par un procédé radiative.

Cette énergie de photoluminescence est donc reliée à la différence entre les niveaux d'énergie impliqués dans la transition, c'est-à-dire l'état excité et l'état d'équilibre.

Dans le cas d'un semi-conducteur, le principe est d'exciter des électrons de la bande de valence avec un photon d'énergie supérieure à l'énergie de la bande interdite du matériau, afin qu'ils se déplacent dans la bande de conduction. Après un temps très court (de l'ordre de 10 ns, qui peut cependant être allongé à des minutes voire des heures), l'électron se recombine et retourne dans la bande de valence avec émission d'un phonon (pour un matériau à bande interdite indirecte), d'un photon ou dans certains cas d'un électron Auger. La photoluminescence s'intéresse au cas d'un photon émis.

Les propriétés de photoluminescence du ZnO ont été mesurées avec un laser He-Cd de puissance 50 mW.cm^{-2} . Notre matériau a été excité à une longueur d'onde de 325 nm. La mesure a été effectuée à température ambiante

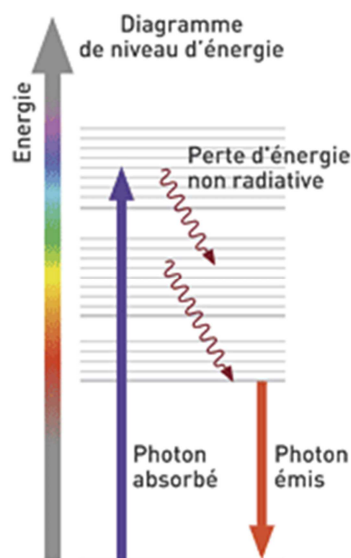


Figure 2. Schéma de principe de la photoluminescence.

Annexe 3. Microscope à Force Atomique (AFM)

La microscopie à force atomique (AFM, Atomic Force Microscopy) est une technique d'analyse locale permettant de visualiser la topographie de la surface d'un échantillon. Le principe de cette analyse est basé sur les interactions entre un échantillon et une pointe placée sur un micro-levier. La surface de l'échantillon est scannée par la pointe AFM dont la hauteur varie selon un paramètre de rétroaction. Cette hauteur est enregistrée par un ordinateur, permettant la reconstitution de l'image de la surface. La microscopie à force atomique donne accès à une vaste gamme de propriétés des surfaces, qu'elles soient mécaniques, magnétiques ou électriques, rapidement et avec une bonne résolution spatiale. Le microscope peut fonctionner à l'air, sous vide ou encore en milieu liquide, fournissant des images primordiales pour de nombreux domaines tels que les nanotechnologies et surtout la biologie. La microscopie à force atomique participe à de nombreuses découvertes en recherche fondamentale à l'échelle du nanomètre mais est aussi au cœur des domaines industriels et technologiques, notamment du fait de sa relative simplicité de mise en œuvre pour des caractérisations de contrôle dans le domaine de la microélectronique par exemple.

Principe : Les atomes ont une tendance naturelle à s'attirer, formant des molécules ou des cristaux lorsque l'affinité entre eux est grande. Cependant, dans la plupart des cas, cette attraction est très faible et perceptible uniquement à faible distance. Elle est caractérisée par les forces de Van der Waals. Quand les atomes sont très proches, le phénomène inverse se produit, les atomes se repoussent car les électrons de leur cortège électronique subissent la répulsion électrostatique. Il existe donc une distance d'équilibre au-delà de laquelle les forces de Van der Waals contribuent à rapprocher les atomes et en dessous de laquelle la répulsion électrostatique contribue à les éloigner les uns des autres. C'est ce phénomène d'attraction / répulsion qui est utilisé dans la microscopie à force atomique entre les atomes surfaciques et la pointe sondeuse. Cette dernière est montée sur un levier très flexible (appelé cantilever) dont la flexion, correspondant à la force d'interaction entre la surface sondée et la pointe, est mesurée au cours de l'expérience. Plusieurs modes de fonctionnement existent en microscopie en force atomique et ceux-ci peuvent être classés en deux catégories : le mode contact (statique) et les modes dynamiques comprenant la modulation d'amplitude, aussi appelée contact intermittent ou tapping (bien qu'il soit possible qu'il n'y ait aucun contact entre la

surface de l'échantillon et la pointe), et la modulation de fréquence, aussi appelée non-contact résonant (bien qu'il soit possible que la pointe indente l'échantillon) :

- Le mode statique contact consiste à se servir des forces répulsives. En effet, la pointe appuie sur la surface de l'échantillon, est repoussée selon le principe de Pauli, et le micro-levier est donc dévié. La rétroaction est effectuée sur la mesure de la direction de la déviation.
- Le mode d'amplitude, dit « tapping », est le mode le plus utilisé. Celui-ci consiste à faire vibrer le micro-levier à sa fréquence propre de résonance, typiquement de l'ordre de la centaine de kHz, avec une certaine amplitude. Lorsque la pointe va interagir avec la surface de l'échantillon l'amplitude va décroître car la fréquence de résonance change. La rétroaction se fait alors sur l'amplitude d'oscillation du levier.
- Le mode modulation de fréquence permet d'accéder à des résolutions atomiques. Il est essentiellement utilisé sous vide. Il est plus délicat à gérer que le mode modulation d'amplitude mais permet de séparer directement l'effet des forces conservatives et dissipatives.

Le principe de fonctionnement d'un microscope à force atomique est schématisé sur la figure ci-dessous.

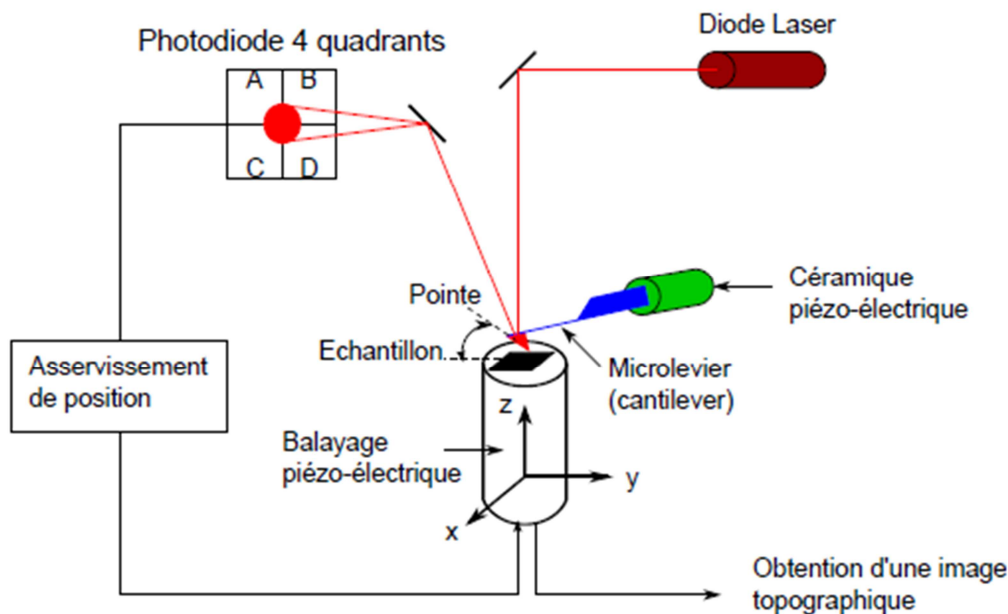


Figure 3. Schéma du principe de fonctionnement du microscope à force atomique

Plusieurs méthodes existent pour mesurer la déviation du levier mais la plus usuelle est la mesure via la réflexion d'un laser. Pour cela la pointe est montée sur un micro-levier réfléchissant sur lequel est focalisé un laser. Si ce dernier dévie, alors le levier s'est incliné (dans un sens ou dans l'autre) d'une manière révélatrice des forces d'interactions entre la surface de l'échantillon et la pointe. La mesure de la déviation de la pointe s'effectue donc par l'analyse de la modification de la position du faisceau laser grâce à un quadrant de photodiodes (photodiode circulaire divisée en quatre quarts égaux selon deux diamètres ()). Lorsqu'il n'y a pas déviation du faisceau laser, celui est au centre de la photodiode quatre quadrants. Par contre, si le faisceau est dévié vers le haut par exemple, les deux photodiodes supérieures recevront plus de signal que celles du bas, provoquant une différence de tension. C'est cette dernière qui est utilisée pour la mesure de la rétroaction. La mesure de la déviation par laser présente donc l'avantage d'être facile à mettre en place. Elle permet également d'accéder à une mesure secondaire qui est celle de la friction. Lorsque la pointe entre en contact avec la surface de l'échantillon, elle va générer des frottements et infléchir le micro-levier autour de son axe. Cette déviation va provoquer cette fois une différence de tension entre les photodiodes situées à droite et à gauche de la photodiode quatre quadrants. La connaissance des forces de frottement entre la pointe et la surface permet d'obtenir qualitativement la nature chimique de la surface.

Au travers de la méthode de mesure il apparaît que la résolution du microscope à force atomique est essentiellement due à la dimension du sommet de la pointe, correspondant à son rayon de courbure. Excepté pour le mode non-contact, la microscopie à force atomique est basée sur l'utilisation des forces répulsives, c'est-à-dire de contact. Les pointes très fines s'abiment donc rapidement (et la surface de l'échantillon également). Avec l'utilisation du mode « tapping », le contact est intermittent permettant d'user moins vite les pointes ou d'en utiliser des plus fines, de l'ordre d'une dizaine de nanomètres. La résolution latérale est donc de l'ordre d'une dizaine de nanomètres tandis que la résolution verticale est-elle de l'ordre de l'angström, permettant ainsi de visualiser des marches atomiques sur une surface suffisamment propre. La surface pouvant être scannée va dépendre de la céramique piézoélectrique utilisée, pouvant aller de cent nanomètres carrés à environ cent cinquante micromètres carrés.

L'appareil utilisé est un AFM 2D, Veeco, nanoscope, il nous a permis de déterminer la rugosité ainsi que la topographie de différentes surfaces par une analyse en *tapping mode*.

Annexe 4. Images MEB de films de CIS préparés par SILAR

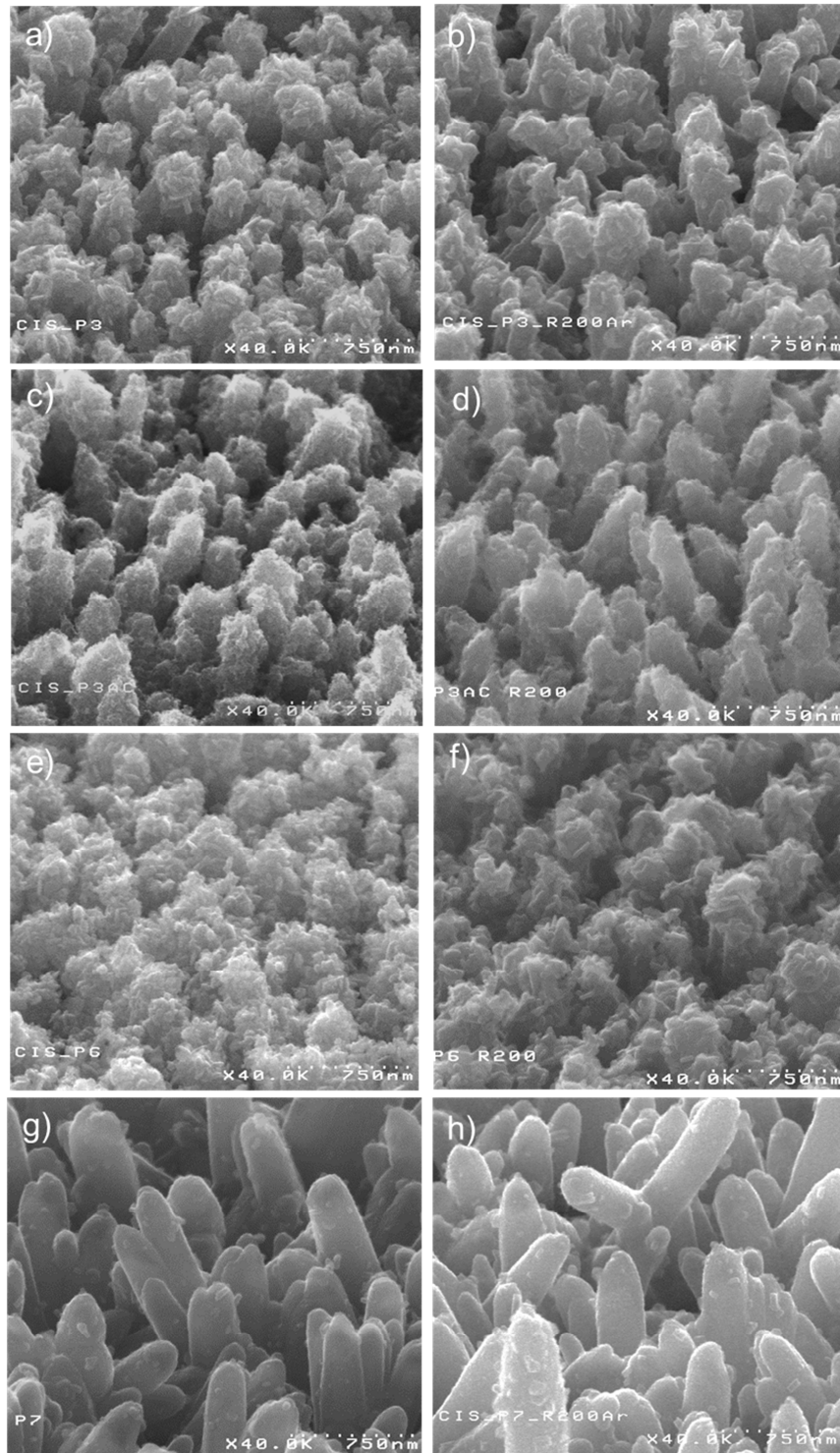


Figure 4. Images MEB (vue à 45°) de films de CuInS₂ préparés par 15 cycles SILAR sur des nanofils de ZnO avec les procédés : (a) P3, (b) P3 R200°C, (c) P3AC, (d) P3AC R200°C, (e) P6, (f) P6 R200°C, (g) P7 et (h) P7 R200°C.

Annexe 5. Conférences, Publications et Brevets

Publications

- ❖ S. Sanchez, R. Salazar, C. Lévy-Clément, V. Ivanova, *ZnO Buffer Layers and Nanowires Electrodeposition for Extremely Thin Absorber Solar Cell*, ECS transactions, 33 (17) **2011** 183.
- ❖ R. Salazar, S. Sanchez, A. Delamoreanu, C. Lévy-Clément, V. Ivanova, *ZnO Nanowire Arrays Sensitized with Different Absorber Materials for Fabrication of Nanostructured Solar Cells*, ECS transactions 41 (4) **2011** 119.
- ❖ S. Sanchez, C. Lévy-Clément, V. Ivanova, *Electrochemical deposition of ZnO thin films and nanowires for Photovoltaic Applications*, DOI : 10.1149/2.024212jes.
- ❖ S. Sanchez, S. Berson, S. Guillerez, C. Lévy-Clément, V. Ivanova, *Toward high stability inverted polymer solar cells with an electrodeposited ZnO electron transporting layer*, Advanced Energy Materials 2 (5) **2012** 541.
- ❖ S. Sanchez, C. Chappaz-Gillot, R. Salazar, H. Muguerra, E. Arbaoui, S. Berson, C. Lévy-Clément, V. Ivanova, *Comparative study of semiconducting nanowires electrodeposition on different substrates*, soumis à Journal of Solid State Electrochemistry.
- ❖ S. Sanchez, D. Aldakov, D. Rouchon, L. Rapenne, A. Delamoreanu, C. Lévy-Clément, V. Ivanova, *Sensitization of ZnO nanowire arrays with CuInS₂ for Extremely Thin Absorber Solar Cells*, soumis à Journal of Renewable and Sustainable Energy.
- ❖ Deux publications en préparation (CZTS par voie SILAR et Nanofils de ZnO dans les cellules à polymères).

Brevets

- ❖ Solenn Berson, Stéphane Guillerez, Sylvia Sanchez, Valentina Ivanova-Hristova, Intégration d'une couche 2D de ZnO cristallin préparée par voie électrochimique sur un substrat plastique conducteur, submitted, Ref : (DD 12637SG).
- ❖ Valentina Ivanova-Hristova, Dmitry Aldakov, Peter Reiss, Sylvia Sanchez, Procédé de dépôt de nanoparticules sur un oxyde métallique nanostructuré (OMNS), N° CEA DD13503, 2012.
- ❖ Sylvia Sanchez, Valentina Ivanova-Hristova, Procédé de fabrication d'un film de Cu₂ZnSnS₄, aussi appelé CZTS, par adsorption et réaction de couches ioniques successives (SILAR : Successive Ion Layer Adsorption and Reaction), N° CEA DD13505

Conférences

- ❖ Journées de la Matière Condensée (JMC12)- Troyes, France, 23 -27 Août 2010,
Oral : “*Electrodeposition of ZnO nanowires with controlled dimensions for extremely thin absorber solar cell*”, S. Sanchez, R. Salazar, C. Lévy-Clément, V. Ivanova
Poster: “*Potentiostatic deposition of ZnO films*”, S. Sanchez, C. Lévy-Clément, V. Ivanova

- ❖ E-MRS fall, Varsovie, Pologne, 13-17 Septembre 2010,
Oral: “*ZnO Buffer Layer and nanowires Deposition for Extremely Thin Absorber Solar Cells*”, S. Sanchez, R. Salazar, C. Lévy-Clément, V. Ivanova

- ❖ Second International Workshop on Advanced, nano- and Biomaterials and Their Applications (nabm), French-Romanian Topical Meeting on Nano and Biomaterials, Sibiu, Roumanie, 15-19 Septembre 2010,
Oral : S. Sanchez, R. Salazar, C. Lévy-Clément, V. Ivanova

- ❖ 61st annual meeting of ISE, Nice, France, 26 Septembre – 1 Octobre 2010,
Oral : “*ZnO buffer layer deposition for extremely thin absorber solar cell*”, S. Sanchez, C. Lévy-Clément, V. Ivanova

- ❖ 218th The Electrochemical Society Meeting, Las Vegas, USA, 10-15 Octobre 2010,
Oral: “*ZnO nanowires electrodeposition for Extremely Thin Absorber Solar Cells*”, S. Sanchez, R. Salazar, C. Lévy-Clément, V. Ivanova

- ❖ Solar Fuels / Photochemistry conference, Puerto Morelos, Mexique, 1-4 Décembre 2010,
Oral: “*ZnO electrodeposition for Photovoltaic applications*”, R. Salazar, S. Sanchez, C. Lévy-Clément, V. Ivanova

- ❖ 219th ECS, Montréal, Canada, 1-6 Mai 2011,
Oral: “*ZnO 2D Layers and Nanowires Deposition for Photovoltaic Applications*”, R. Salazar, S. Sanchez, C. Lévy-Clément, V. Ivanova

- ❖ E-MRS spring, Nice, France, 9-13 Mai 2011,
Poster: “*Hybrid Solar Cells with Electrodeposited ZnO Layers*”, S. Sanchez, S. Berson, S. Guillerez, C. Lévy-Clément, V. Ivanova

- ❖ HOPV11, Valencia, Espagne, 15-18 Mai 2011,
Oral: “*Organic Photovoltaic Cells with Electrodeposited ZnO Interfacial Layer*”, S. Berson, S. Sanchez, S. Guillerez, V. Ivanova

- ❖ Workshop ZnO, Paris, France, 8 Juin 2011,
Oral: “*ZnO 2D Layers and Nanowires Deposition for Photovoltaic Applications*”, S. Sanchez, R. Salazar, H. Muguerra, S. Berson, S. Guillerez, C. Lévy-Clément, V. Ivanova

- ❖ JE2011, Grenoble, France, 4-8 Juillet 2011,
Oral: “*Intégration d’une couche 2D et nanofils de ZnO dans des cellules solaires hybrides*”, S. Sanchez, S. Berson, S. Guillerez, C. Lévy-Clément, V. Ivanova

- ❖ SSSC11, Mallorca, Espagne, 18-20 Septembre 2011,
Oral: “*Fabrication of Quantum Dots Sensitized ZnO Nanowires for Extremely Thin Absorber Solar Cells*”, S. Sanchez, R. Salazar, A. Delamoreanu, C. Lévy-Clément, V. Ivanova

- ❖ 220th ECS, Boston, USA, 9-14 Octobre 2011,
Oral: “*ZnO Nanowire Arrays Sensitized with Different Absorber Materials for Fabrication of Nanostructured Solar Cells*”, R. Salazar, S. Sanchez, A. Delamoreanu, C. Lévy-Clément, V. Ivanova

- ❖ 2012 MRS spring meeting, San Francisco, USA, 9-13 Avril 2012,
Poster: “*ZnO Nanowire Arrays Sensitized with Different Absorber Materials for Fabrication of Nanostructured Solar Cells*”, S. Sanchez, R. Salazar, C. Lévy-Clément, V. Ivanova

- ❖ MAM 2012, Grenoble, France, 11-14 Mars 2012,
Oral: “*Photosensitization of ZnO Nanowire Arrays with Semiconducting Quantum Dots*”, S. Sanchez, R. Salazar, C. Lévy-Clément, V. Ivanova

- ❖ PVTC, Aix en Provence, France, 6-8 Juin 2012,
Oral: “*Sensitization of ZnO Nanowire Arrays with CuInS₂ and Cu₂ZnSnS₄ Absorber Materials for Nanostructured Solar Cells*”, S. Sanchez, C. Lévy-Clément, V. Ivanova

- ❖ EMR 2012, Torremolinos, Espagne, 20-22 Juin 2012,
Oral: “*ZnO Nanowire Arrays Sensitized with CuInS₂ and Cu₂ZnSnS₄ Absorbing Materials for Extremely Thin Absorber Solar Cells*”, S. Sanchez, C. Lévy-Clément, V. Ivanova

- ❖ Annual Meeting of ISE, Prague, République Tchèque, 19-24 Août 2012,
Invited lecture: “*Electrochemically and Chemically Prepared Semiconductors an Alternative for Low Cost Photovoltaics*”, R. Salazar, S. Sanchez, C. Chappaz-Gillot, S. Berson, S. Guillerez, C. Lévy-Clément, V. Ivanova

- ❖ 222th ECS meeting, Honolulu, Hawaii, 7-13 Octobre 2012,
Oral: “*New Route for Low Cost Fabrication of Semiconducting Materials for Photovoltaic Applications*” by R. Salazar, S. Sanchez, D. Rouchon, C. Levy-Clement, and V. Ivanova

Acronymes

AFM : Atomic Force Microscopy (Microscope à force atomique)
AZO : ZnO dopé à l'Al
BHJ : Bulk Heterojunction (hétérojonction de volume)
CA : ordre cristallin Cu-Au
CE : Contre électrode
CEA : Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives
CH : Chalcopyrite
CIS : CuInS₂
CSP : cellules solaires à polymères
CTS : Cu₃SnS₄ ou Cu₂SnS₃
CZTS : Cu₂ZnSnS₄
DI : déionisé
DRX : Diffraction des rayons X
DSSC : Dye Sensitized Solar Cell (cellule solaire à colorant)
E_g : bande interdite
ECD : électrodéposition
ECS : Electrode au Calomel Saturé
EDX : Energie de Dispersion des rayons X
ETA : Extremely Thin Absorber (Absorbeur ultra mince)
ETL : Electron Transporting Layer (couche transportant les électrons)
FF : Fill Factor (facteur de forme)
FTO : SnO₂ : F
FWHM : Full Width at Half Maximum (largeur de pic à mi-hauteur)
GZO : ZnO dopé au Ga
HTL : Hole Transporting Layer (couche transportant les trous)
INAC : Institut Nanosciences et Cryogénie
INES: Institut National des Energies Solaires
ITO : In₂O₃ : Sn
J_{sc} : densité de courant de court-circuit (short circuit current density)
MEB : Microscope Electronique à Balayage
MEPA : acide mercaptoéthylphosphonique

MET (HRMET) : Microscope Electronique à Transmission (Haute résolution MET)

MPA : acide mercaptopropionique

MUPA : acide mercaptoundécylphosphonique

NCx : nanocristaux

NPs : nanoparticules

OMNS : oxydes métalliques nanostructurés

OPV : photovoltaïque organique

PCBM : phényle C61 butyrique acide méthyle ester

PCE ou η : Power Conversion Efficiency (rendement de conversion énergétique)

PEDOT : PSS : poly(3,4-ethylenedioxylenethiophene) : poly(styrenesulfonicacid)

PEN : polyéthylène naphthalène

PET : polyéthylène téréphtalate

PV : photovoltaïque

P3HT : poly(3-hexylthiophene)

RE : Electrode de référence

RTA: Rapid Thermal Annealing (recuit thermique rapide)

SILAR: Successive Ion Layer Absorption and Reaction (absorption successive de couches d'ions et réaction)

STEM : Scanning Transmission Electronique Microscope (mélange de MEB et MET)

TCO : Transparent Conductive Oxyde (oxyde transparent conducteur)

TEA : triéthanolamine

V_{oc} : tension à circuit ouvert (open circuit voltage)

XPS : Spectroscopie des photoélectrons

Réalisation de cellules solaires nanostructurées à base de nanofils de ZnO

Les cellules solaires nanostructurées ont été développées pour réduire le coût de l'énergie photovoltaïque et la rendre compétitive par rapport aux autres sources d'énergies. Dans ce but, deux cellules solaires ont été étudiées : la cellule « eta » (Extremely Thin Absorber) et la cellule hybride à polymères.

D'abord nous avons réalisé des couches 2D et des nanofils de ZnO sur des substrats verre/TCO (oxyde transparent et conducteur) par voie électrochimique. Nous avons montré que la température du bain, la densité de charge et la concentration de l'électrolyte support (KCl) influencent la morphologie, la composition, la cristallinité et les propriétés optiques des couches. Les films déposés à 0,1 M KCl et à $T \geq 50^\circ\text{C}$, présentent de bonnes propriétés physico-chimiques. La couche 2D est ensuite utilisée pour la croissance des nanofils de ZnO dont les dimensions sont ajustées avec la morphologie et l'épaisseur de cette couche. L'électrolyte support et la densité de charge permettent également de contrôler les dimensions des nanofils.

Ensuite, les nanofils de ZnO ont été photo-sensibilisés par deux types d'absorbeurs : CuInS_2 (CIS) et $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS). Ces matériaux ont été réalisés par différentes méthodes : SILAR (Successive Ion Layer Adsorption and Reaction), électrodépôt et dépôt de nanoparticules pré-synthétisées (pour CIS). Les films préparés par voie SILAR sont très uniformes autour des nanofils. Tandis que ceux réalisés par électrodépôt sont moins homogènes mais présentent une très bonne cristallinité. Grâce à la fonctionnalisation des nanofils, une couche de nanoparticules de CIS est déposée très uniformément.

Les cellules « eta » réalisées avec ces structures cœur/coquille présentent un effet photovoltaïque.

Les films de ZnO électrodéposés ont été intégrés dans des cellules solaires hybrides à polymères sur substrats verres et plastiques. Ces cellules présentent de bons rendements et une haute stabilité sous éclairage continu.

Mots clés : cellules solaires nanostructurées, cellule « eta », cellule hybride à polymères, structure cœur/coquille, électrodépôt, SILAR, nanoparticules, nanofils, ZnO, CuInS_2 , $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$.

Realization of nanostructured solar cells based on ZnO nanowires

Nanostructured solar cells have been proposed as a solution for photovoltaic cost reduction and to rival the cost of grid-powered electricity. Regarding this challenge, two kinds of solar cells have been studied within the PhD thesis: the Extremely Thin Absorber Solar cells (eta) and the polymer hybrid solar cell.

First, we are reporting on the electrochemical deposition of ZnO 2D layers and nanowires on glass substrates covered with TCO (Transparent Conductive Oxide). It is shown that the bath temperature and the supporting electrolyte concentration (KCl) play an important role on the ZnO layer morphology, composition, crystallization and optical properties. The film deposited from 0.1 M KCl and $T \geq 50^\circ\text{C}$ exhibits very good optical and structural properties. These 2D layers are used for subsequent ZnO nanowires electrodeposition and their dimensions could be tailored by the seed layer morphology and thickness. The supporting electrolyte concentration and the passed charge density could be additionally used to control their dimensions.

Then, the ZnO nanowires have been photosensitized with two absorbers: CuInS_2 (CIS) and $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS). These materials are prepared by: Successive Ion Layer Adsorption and Reaction (SILAR), electrodeposition and nanoparticles deposition (for CIS). The SILAR films are very uniform around the nanowires. The layers prepared by electrodeposition are less uniform but exhibit very good structural properties. Uniform thin film of CuInS_2 nanoparticles are deposited onto functionalized ZnO nanowires.

The eta solar cells fabricated with these core/shell nanostructures have shown a photovoltaic effect.

The ZnO thin films have been integrated in hybrid solar cells on flexible and rigid substrates. These cells show good power conversion efficiency and a high stability.

Key words: nanostructured solar cells, eta solar cells, polymer hybrid solar cells, core/shell nanostructure, electrodeposition, SILAR, nanoparticles, nanowires, ZnO, CuInS_2 , $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$.