



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique

Ecole Nationale Polytechnique d'Alger
Département Génie des Procédés et
Environnement



Mémoire de projet de fin d'étude

Pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en Génie des
Procédés et Environnement

Étude des couches de transport de trous inorganiques pour les dispositifs solaires à pérovskite

MAHFOUDI Hadjer

Soutenu le : 25/06/2025, devant le jury composé de :

Président :	M. A. NAMANE	Professeur	ENP
Promotrices :	Mlle Y. BOUHADEF	Doctorante	ENP
	Mme F-Z. TIGHILT	Directrice de recherche	CRTSE
	Mme N. BELHANECHÉ	Professeure	ENP
Examinatrice :	Mme C. TCHEKIKEN	Maître de conférences	ENP

ENP 2025



Ecole Nationale Polytechnique d'Alger
Département Génie des Procédés et
Environnement



Mémoire de projet de fin d'étude

Pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en Génie des
Procédés et Environnement

Étude des couches de transport de trous inorganiques pour les dispositifs solaires à pérovskite

MAHFOUDI Hadjer

Soutenu le : 25/06/2025, devant le jury composé de :

Président :	M. A. NAMANE	Professeur	ENP
Promotrices :	Mlle Y. BOUHADEF	Doctorante	ENP
	Mme F-Z. TIGHILT	Directrice de recherche	CRTSE
	Mme N. BELHANECHÉ	Professeure	ENP
Examinatrice :	Mme C. TCHEKIKEN	Maître de conférences	ENP

ENP 2025

الملخص

يندرج هذا العمل في إطار تحسين أداء الخلايا الشمسية المصنوعة من البيروفسكايت، من خلال إعداد طبقات نقل الثقوب (HTL).

في إطار هذا المشروع، تم استهداف مادتين هما: CuSCN و NiO_x . تم ترسيب هذه الأغشية الرقيقة بشكل أساسي عن طريق الترسيب الكهربائي، من خلال تعديل بعض المعاملات مثل تركيب الإلكتروليت، كثافة التيار، ومدة الترسيب. تم توصيف الطبقات المحصّلة باستخدام تقنيات مختلفة: المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) للدراسة المورفولوجية، حيود الأشعة السينية (XRD) للخصائص البنيوية، والتحليل بالفولطامترية الدورية للتحليل الكهروكيميائي. أظهر تقييم الأداء الكهروضوئي مردودية بلغت 0,047% لخلية تستخدم طبقة CuSCN مع نسبة مولية منخفضة من أيونات SCN^- . الكلمات المفتاحية: الخلايا الشمسية البيروفسكايتية، طبقة نقل الثقوب، الترسيب الكهربائي، الطاقات المتجددة.

Abstract

This work focuses on the development and characterization of hole transport Layer (HTL), which play a crucial role in the performance of perovskite solar cells.

As part of this project, two materials were targeted : CuSCN and NiO_x . These thin films were mainly deposited by electrodeposition, adjusting parameters such as the composition of the electrolyte, current density, and deposition time. The obtained layers were characterized by different techniques : scanning electron microscopy (SEM) for morphological study, X-ray diffraction (XRD) for structural properties, and cyclic voltammetry for electrochemical analysis. The evaluation of the photovoltaic performance showed an efficiency of 0.047% for a cell using a CuSCN layer with a low molar ratio of SCN^- ions.

Keywords : perovskite solar cells, hole transport layer, electrodeposition, renewable energies.

Résumé

Ce travail s'inscrit dans le cadre de l'amélioration des performances des cellules solaires à pérovskite, à travers l'élaboration de couches de transport de trous (HTL).

Dans le cadre de ce projet, deux matériaux ont été ciblés : le CuSCN et le NiO_x . Ces films minces ont été déposés principalement par électrodéposition, en ajustant des paramètres comme la composition de l'électrolyte, la densité de courant et la durée du dépôt. Les couches obtenues ont été caractérisées par différentes techniques : la microscopie électronique à balayage (MEB) pour l'étude morphologique, diffraction des rayons X (DRX) pour les propriétés structurales, et la cyclovoltamétrie pour l'analyse électrochimique. L'évaluation des performances photovoltaïques a montré un rendement de 0,047 % pour une cellule utilisant une couche de CuSCN avec un faible rapport molaire en ions SCN^- .

Mots clés : cellules solaires à pérovskite, couche de transport de trous, électrodéposition, énergies renouvelables.

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire de la division Couches Minces, Surfaces et Interfaces du Centre de Recherche en Technologie des Semi-conducteurs pour l'Énergétique (CRTSE).

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à mon encadrante, **Mlle Y. Bouhadeh**, pour sa disponibilité, sa patience et ses encouragements constants tout au long de ce stage. Sa motivation et la pertinence de ses remarques ont grandement contribué à l'avancement de ce travail.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à **Mme F.-Z. Tighilt**, directrice de recherche au CRTSE, pour la confiance qu'elle m'a témoignée, sa disponibilité et la pertinence de ses conseils. Son encadrement rigoureux, sa vision scientifique, ainsi que la richesse de ses échanges ont été d'une grande valeur pour l'avancement et la qualité de ce travail. Son implication et son expertise ont constitué un appui déterminant tout au long de cette expérience.

Je souhaite aussi adresser mes sincères et respectueux remerciements à ma co-promotrice, **Pr. N. Belhanehe** de l'École Nationale Polytechnique, pour la confiance qu'elle m'a accordée et pour son encadrement tout au long de mes travaux.

Je souhaite adresser un remerciement tout particulier à **Mme K. Lasmi** et **Mme S. Belhousse**, qui ont suivi mon travail avec un grand intérêt et n'ont jamais hésité à me conseiller, m'aider et m'orienter tout au long de son élaboration.

Mes vifs remerciements vont également à **Pr. A. Namane** et **Mme C. Tchikien**, membres du jury, pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon projet, pour avoir accepté d'évaluer mon travail et l'avoir enrichi par leurs remarques pertinentes.

J'adresse toute ma gratitude à l'ensemble de mes professeurs de l'École Nationale Polytechnique d'Alger, qui m'ont accompagné et soutenu tout au long de ces années d'études.

Je suis profondément reconnaissante envers mes parents pour leur soutien constant, leur confiance et leur présence tout au long de mon parcours. Leur appui a été essentiel dans la réalisation de ce travail. Je remercie également ma famille et mes amies pour leurs encouragements et leur soutien précieux durant toutes ces années.

Merci infiniment pour votre soutien indéfectible.

Dédicace

*À mon cher père,
qui m'a tout donné pour devenir une personne accomplie,
qui m'a toujours encouragée dans ma vie et mon parcours académique,
qui m'a soutenue tout au long de la réalisation de ce travail.*

*À ma chère mère,
pour son soutien constant,
son amour inconditionnel,
et sa présence indéfectible tout au long de ce parcours.*

*À mes chères sœurs : Houda, Sarra et Lina,
pour leur présence, leur tendresse et leur soutien.*

*À mon petit frère Amine,
qui apporte de la joie à ma vie.*

À ma nièce Ritel,

*À ma chère grand-mère Zohra, que Dieu ait son âme,
et à ma chère grand-mère Rbiha,
je tiens à exprimer toute ma gratitude pour leurs encouragements,
leurs dou^câ sincères et leur soutien constant tout au long de mon parcours.*

*À ma famille, et plus spécialement à mes oncles Rabie et Adel,
et à ma tante Baya,
pour leurs encouragements et leur soutien tout au long de mon parcours.*

À toutes les personnes qui m'ont aidée de près ou de loin,

À tous ceux qui me sont chers.

Table des matières

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

Introduction Générale	13
1 Étude Bibliographique	15
1.1 L'énergie solaire	16
1.2 L'effet photovoltaïques	17
1.2.1 Les cellules photovoltaïques	17
1.2.2 Les générations de cellules photovoltaïques	18
1.3 Les cellules Solaires à Pérovskite	20
1.3.1 Les Pérovskites	20
1.3.2 Architecture des cellules solaires à pérovskite	22
1.3.3 Fonctionnement d'une cellule solaire à pérovskite	22
1.3.4 Les matériaux de transport de charges	23
1.3.4.1 Les matériaux de transport des électrons (ETM)	23
1.3.4.2 Les matériaux de transport des trous (HTM)	23
1.4 Les matériaux de transport des trous (HTM)	23
1.4.1 Les matériaux organiques de transport de trous	24
1.4.2 Les matériaux inorganique de transport de trous	24
1.4.2.1 Thiocyanate de cuivre CuSCN	25
1.4.2.2 Oxyde de nickel NiO	26
1.5 Techniques d'élaboration des couches minces	27
1.5.1 Méthode d'évaporation sous vide	27
1.5.2 Méthode du spin-coating (Enduction centrifuge)	28
1.5.3 Méthode d'électrodéposition	29
1.5.3.1 Voltammétrie cyclique	30
1.5.3.2 Chronoampérométrie	31
1.6 Paramètres photovoltaïques d'une cellule solaire	31
1.6.1 Caractéristique courant-tension (I-V)	31
1.6.2 Courant du court-circuit	31
1.6.3 Tension en circuit ouvert	32
1.6.4 Point du fonctionnement P_m (V_m et I_m)	32
1.6.5 Facteur de forme FF	32
1.6.6 Rendement η	33
2 Méthodologie Expérimentale	34

2.1	Introduction	35
2.2	Produits chimiques utilisés	35
2.3	Elaboration de l'électrode de travail	36
2.3.1	Décapage sélectif de la couche conductrice à base d'oxyde d'étain dopé au fluor FTO ($\text{SnO}_2 : \text{F}$)	36
2.3.2	Nettoyage des substrats	37
2.3.3	Dispositif de réalisation de la couche de transport de trous	39
2.3.4	Préparation des solutions	40
2.3.4.1	Préparation de la solution électrolytique pour la déposition du thiocyanate de cuivre(I) CuSCN	40
2.3.4.2	Préparation de la solution électrolytique pour la déposition de la couche d'oxydes de nickel NiO_x	41
2.3.4.3	Préparation de la solution précurseur de la couche pérovskite à triple cations (MA^+ , FA^+ , Cs^+) et anions mixtes (Br^- , I^-), à l'air ambiant	42
2.3.5	Électrodéposition de la couche de transport de trous	43
2.3.5.1	Électrodéposition de la couche du thiocyanate de cuivre(I) CuSCN	43
2.3.5.2	Électrodéposition de la couche des oxydes de nickel NiO_x	44
2.3.5.3	Recuit de la couche de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ en NiO_x	45
2.4	Conception de la cellule	46
2.4.1	Déposition de la couche de pérovskite	46
2.4.2	Déposition de la couche de transport d'électrons C60	47
2.4.3	Déposition de l'électrode d'aluminium	47
2.5	Techniques de caractérisations et d'analyses	48
2.5.1	Microscopie électronique à balayage	48
2.5.2	Diffraction des rayons X (DRX)	48
2.5.3	Angle de contact et mouillabilité	49
2.5.4	Caractérisation électrique de la cellule solaire	50
3	Résultats et Discussion	51
3.1	Introduction	52
3.2	Caractérisations du substrat FTO	52
3.2.1	Caractérisation par MEB	52
3.2.2	Caractérisation par mesure d'angle de contact	52
3.2.3	Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)	53
3.3	Caractérisation des matériaux de transfert de trous CuSCN	54
3.3.1	Étude électrochimique de CuSCN sur FTO par voltammétrie cyclique	54
3.3.1.1	Influence de la concentration	56
3.3.1.2	Influence de la vitesse de balayage	57
3.3.2	Dépôt du CuSCN par chronoampérométrie	58
3.3.3	Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)	59
3.3.4	Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB)	60
3.3.5	Caractérisation spectromètre à dispersion en énergie (EDS)	61
3.4	Caractérisation des matériaux de transfert de trous NiO_x	63

3.4.1	Étude électrochimique du Ni(OH) ₂ déposé sur FTO par voltam-	63
	métrie cyclique	
3.4.1.1	Influence de la concentration	66
3.4.1.2	Influence de la vitesse de balayage	66
3.4.2	Dépôt du Ni(OH) ₂ par chronoampérométrie	67
3.4.3	Recuit des dépôts de Ni(OH) ₂	69
3.5	Caractérisation de la couche pérovskite	70
3.5.1	Caractérisation de la couche pérovskite par MEB	70
3.5.2	Caractérisation de la couche pérovskite par DRX	70
3.6	Caractérisation du courant-tension (I-V) de la cellule	71
3.7	Évaluation économique de la cellule solaire développée en laboratoire .	73
3.7.1	Calcul du coût de la matière première	73
3.7.2	Calcul du coût de l'énergie	75
Conclusion Générale		78
Références		80

Table des figures

1.1	Diagramme de distribution de l'énergie solaire montrant les portions de radiation ultraviolet, visible et infrarouge du spectre solaire [11].	16
1.2	Schéma d'une jonction PN [12].	18
1.3	Photographie du Minéral pérovskite CaTiO_3 [17].	20
1.4	Structure cristalline d'une perovskite ABX_3 . [19].	21
1.5	Structure cristalline d'une pérovskite halogénée hybride [21].	22
1.6	Structures types des cellules solaires à pérovskite : (a) n-i-p ; (b) p-i-n [22].	22
1.7	Schéma du principe de fonctionnement d'une cellule solaire à pérovskite [17].	23
1.8	Diagramme des niveaux d'énergie des HTM inorganiques représentatifs (CuI , CuSCN , Cu_2O , CuO , CuS , $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, NiO_x , MoO_3 , V_2O_5 et CuGaO_2), ainsi que le niveau HOMO du spiro-MeOTAD [23].	25
1.9	Méthode d'évaporation sous vide [29].	28
1.10	Étapes du spin-coating d'un film mince sur un substrat [29].	29
1.11	Schéma du processus de dépôt par électrodéposition [29].	29
1.12	Graphe du voltammogramme cyclique [31].	30
1.13	Caractéristique courant-tension (rouge) et puissance tension (bleu) [34].	33
2.1	Lame de verre FTO initiale et fragments découpés aux dimensions souhaitées à l'aide d'un stylo diamanté.	36
2.2	Substrat fixé sur une plaque de verre à l'aide d'un ruban Kapton avant, pendant et après le décapage.	37
2.3	Bain à ultrasons	38
2.4	Nettoyage des substrats en verre-FTO dans un cristallisateur à eau déminéralisée et à l'éthanol dans un bain ultrasonique	38
2.5	Potentiostat VMP3 et son schéma [36].	40
2.6	Évolution visuelle de la solution de CuSO_4 avant (1) et après (2) l'ajout d'EDTA.	41
2.7	Différentes concentrations de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ utilisées.	42
2.8	Préparation de la solution précurseur de pérovskite.	42
2.9	Schéma du dispositif électrochimique utilisé pour l'électrodéposition de couches de transport de trous.	43
2.10	Étapes de dépôt de la couche de pérovskite.	46
2.11	Image de la couche de pérovskite après cristallisation.	46
2.12	Dépôt d'aluminium.	47
2.13	Cellule solaire à pérovskite assemblée et schéma de structure.	47
2.14	Microscope électronique à balayage JEOL.	48
2.15	Schéma de l'angle de contact formé entre une goutte et une surface solide [44].	49

2.16	Goniomètre DIGIDROP utilisé pour la mesure de l'angle de contact et son schéma.	50
3.1	Images MEB de la surface du FTO.	52
3.2	Photographie d'une goutte d'eau sur la surface du FTO.	53
3.3	Spectre de diffraction des rayons X (DRX) du substrat FTO déposé sur verre.	54
3.4	Voltammogramme cyclique du CuSCN (1:1:2) sur la surface verre-FTO à une vitesse de balayage de 20 mV/s.	55
3.5	Voltammogrammes cycliques du CuSCN 1:1:0,25 sur du FTO à une vitesse de balayage de 20 mV/s, 4 cycles.	56
3.6	Dépôt de CuSCN sur substrat FTO selon différents rapports molaires des précurseurs (1:1:2, 1:1:1 et 1:1:0,25)	57
3.7	Effet de la variation des rapports molaires CuSO ₄ :EDTA:KSCN sur le dépôt électrochimique du CuSCN à une vitesse de balayage de 20 mV/s.	57
3.8	Voltammogrammes cycliques du CuSCN avec un rapport molaire CuSO ₄ : EDTA: KSCN = 1:1:0,25 sur une électrode FTO, enregistrés à différentes vitesses de balayage.	58
3.9	Chronoampérométrie du CuSO ₄ :EDTA:KSCN = 1:1:1 sur du FTO pour un temps de dépôt de 5 min et un potentiel de -0,4V.	59
3.10	Spectre de diffraction des rayons X (DRX) du CuSCN du CuSO ₄ :EDTA:KSCN = 1:1:1 déposé sur substrat FTO.	60
3.11	Images MEB de dépôt du CuSCN du CuSO ₄ :EDTA:KSCN = 1:1:1 déposé sur substrat FTO.	60
3.12	Morphologie des couches minces de CuSCN déposées sur substrat FTO (rapport CuSO ₄ : EDTA : KSCN = 1 : 1 : 0,25) observée par microscopie électronique à balayage (MEB).	61
3.13	Morphologie des couches minces de CuSCN déposées sur substrat FTO (rapport CuSO ₄ : EDTA : KSCN = 1 : 1 : 1) observée par microscopie électronique à balayage).	61
3.14	Analyse EDX de la structure FTO/CuSCN déposée électrochimiquement pendant 5 minutes à partir d'une solution CuSO ₄ : EDTA : KSCN = 1 : 1 : 1.	62
3.15	Analyse EDX de la structure FTO/CuSCN déposée électrochimiquement pendant 5 minutes à partir d'une solution CuSO ₄ : EDTA : KSCN = 1 : 1 : 0,25.	63
3.16	voltammogramme cyclique de Ni(OH) ₂ formé sur électrode FTO dans une solution aqueuse 0,1 M à une vitesse de balayage de 20 mV/s.	64
3.17	Voltammogrammes cycliques du Ni(OH) ₂ enregistrés dans une solution aqueuse 0,1 M, sur un substrat FTO, à une vitesse de balayage de 20 mV/s pendant 5 cycles.	65
3.18	Effet de la variation de la concentration de l'électrolyte sur le dépôt électrochimique du Ni(OH) ₂	66
3.19	Voltammogrammes cycliques du Ni(OH) ₂ sur une électrode FTO, enregistrés à différentes vitesses de balayage.	67
3.20	Courbe chronoampérométrique obtenue pour un potentiel de -0.8 V/EC lors dépôt de Ni(OH) ₂ à partir d'un électrolyte à 0,1 M sur FTO.	68

3.21	Dépôt de Ni(OH) ₂ sur un substrat FTO à partir d'une solution de Ni(NO ₃) ₂ 0,1 M, à différents potentiels : (a) -0,8 V, (b) -1,0 V, avant recuit.	69
3.22	Transformation des dépôts de Ni(OH) ₂ en NiO _x après recuit.	69
3.23	Image MEB en vue de surface du film de pérovskite.	70
3.24	Spectre de diffraction des rayons X de la couche pérovskite.	70
3.25	Courbe courant-tension de la cellule solaire intégrant une couche de transport de trous en CuSCN, élaborée avec un rapport de concentration de 1:1:0.25 et un temps de dépôt de 10 minutes.	71
3.26	Courbe courant-tension de la cellule solaire intégrant une couche de transport de trous en CuSCN, élaborée avec un rapport de concentration de 1:1:1 et un temps de dépôt de 10 minutes.	72
3.27	Cellule solaire à pérovskite réalisée 1 cm × 1 cm.	75
3.28	Fiche technique du potentiostat utilisé VMP3 [48].	75
3.29	Courbe de l'économie d'échelle.	77

Liste des tableaux

1.1	Génération de cellules photovoltaïques [14].	19
2.1	Produits chimiques utilisés	35
3.1	Résultats de l'analyse EDS pour l'échantillon 1:1:1.	62
3.2	Résultats de l'analyse EDS pour l'échantillon 1:1:0,25.	63
3.3	Paramètres photovoltaïques des cellules solaires pour des rapports 1:1:0,25 et 1:1:1 avec un temps de dépôt de 10 minutes.	73
3.4	Prix des produits chimiques utilisés (échelle laboratoire).	74
3.5	Coût de la matière première utilisée pour la cellule solaire à pérovskite.	74
3.6	Puissance des appareils utilisés et leur coût énergétique.	76

Liste des abréviations

Ag	: Argent
AgCl	: Chlorure d'argent
CA	: Chronoampérométrie
CB	: Conduction Band (Bande de conduction)
CE	: Contre-Électrode
CuSCN	: Cuprous Thiocyanate (Thiocyanate de Cuivre (I))
CuSO₄	: Sulfate de Cuivre
CV	: Cyclic Voltammetry (Voltamétrie Cyclique)
DRX	: Diffraction des Rayons X
EDS	: Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (Spectroscopie à Dispersion d'Énergie des Rayons X)
EDTA	: Ethylenediaminetetraacetic Acid (Acide éthylènediaminetétraacétique)
ET	: Électrode de Travail
ETL	: Electron Transport Layer (Couche de Transport d'Électrons)
FF	: Facteur de Forme
FTO	: Fluorine-doped Tin Oxide (Oxyde d'Étain dopé au Fluor)
HTM	: Hole Transport Material (Matériau de Transport de Trous)
HTL	: Hole Transport Layer (Couche de transport des trous)
I	: Intensité (courant)
I_{cc}	: Courant de court-circuit (Short-Circuit Current)
KSCN	: Thiocyanate de Potassium
MEB	: Microscopie Électronique à Balayage (SEM en anglais)
MPP	: Maximum Power Point (Point de Fonctionnement à Puissance Maximale)
N₂	: Azote
Ni(OH)₂	: Hydroxyde de Nickel(II)
Ni(NO₃)₂	: Nitrate de Nickel(II)
NiO_x	: Nickel Oxide (Oxyde de Nickel)
NPs	: Nanoparticules
PSC	: Perovskite Solar Cell (Cellule Solaire à Pérovskite)
Ref	: Électrode de Référence
VB	: Valence Band (Bande de Valence)
V	: Tension (Voltage)
Voc	: Open-Circuit Voltage (Tension en circuit ouvert)

Introduction Générale

L'utilisation mondiale d'énergie connaît un accroissement continu, portée notamment par l'augmentation de la consommation d'électricité et l'amplification des conditions climatiques extrêmes.

En mars 2025, l'Agence internationale de l'énergie (AIE) a déclaré que la consommation énergétique mondiale a augmenté de 2,2 % en 2024, dépassant la moyenne annuelle de 1,3 % observée entre 2013 et 2023. À cet effet, les émissions de CO₂ liées à l'énergie ont également atteint un niveau élevé, avec 37,8 gigatonnes émises en 2024, une augmentation de 0,8 % par rapport à l'année précédente [1][2].

Bien que modérée, cette hausse s'inscrit dans une tendance de découplage partiel entre croissance économique et émissions, rendue possible par l'essor des énergies renouvelables et du nucléaire, qui ont fourni 80 % de l'électricité supplémentaire consommée en 2024 [3]. Depuis 2019, ces sources ont permis d'éviter l'émission de 2,6 milliards de tonnes de CO₂ par an, soit environ 7 % des rejets mondiaux [3]. Toutefois, en dépit des progrès réalisés, les énergies fossiles conservent une place dominante, représentant encore environ 60 % de la production d'énergie primaire [4].

Parallèlement, la part des énergies renouvelables dans la production d'électricité a franchi un cap historique : plus de 30 % en 2023, contre seulement 0,2 % en 2000 [4]. Cette croissance témoigne d'un engagement croissant en faveur de la transition énergétique, stimulé par les politiques publiques, les investissements dans les technologies vertes, et la prise de conscience des impacts environnementaux.

Afin de réduire les émissions de gaz à effet de serre et de préserver les ressources non renouvelables, il devient impératif d'adopter une gestion rationnelle de l'énergie. Cela implique non seulement l'amélioration de l'efficacité énergétique, mais aussi le recours accru à des sources d'énergie renouvelables, respectueuses de l'environnement. Une telle transition énergétique permettrait de concilier développement durable, sécurité énergétique et viabilité économique à long terme [5].

L'enjeu actuel des énergies est axé sur la transition énergétique vers des énergies renouvelables moins polluantes. De ce fait, l'énergie solaire occupe une place de choix en raison de son potentiel abondant et de sa faible empreinte environnementale. Elle devrait remplacer les énergies fossiles pour satisfaire la demande en énergie de l'humanité, ce qui donne accès à des sources d'énergie fiables et abondantes.

Le solaire photovoltaïque permet la production d'électricité par conversion directe de la lumière en énergie électrique. Ce processus repose sur l'effet photovoltaïque, où les photons issus du rayonnement solaire excitent les électrons des cellules photovol-

taïques, générant ainsi un courant électrique. Ces cellules sont généralement composées de matériaux semi-conducteurs, le plus répandu étant le silicium [6].

Parmi les nouvelles générations de matériaux, les cellules solaires à pérovskite apparaissent comme une alternative prometteuse au silicium. Elles représentent une nouvelle technologie dans le domaine des énergies renouvelables en raison de leur rendement élevé et leur flexibilité d'intégration.

À la base de ces structures, la couche de transport de trous (HTM - *Hole Transport Material*) joue un rôle très important dans l'extraction et le transport des porteurs de charge positifs vers l'électrode. Elle agit également comme une barrière pour empêcher la recombinaison des porteurs en bloquant le transfert des électrons vers la pérovskite et en réduisant les pertes énergétiques. Dans une architecture de type PIN, cette couche est déposée entre la couche active de pérovskite et l'électrode de verre conducteur, influençant ainsi directement le rendement et la stabilité de la cellule [7].

Les matériaux organiques couramment utilisés pour les couches de transport de trous (HTM), tel que le Spiro-OMeTAD, présentent plusieurs inconvénients, notamment un coût élevé, une mauvaise stabilité thermique et une faible tolérance à l'humidité. Face à ces défis, les couches de transport de trous inorganiques, telles que le thiocyanate de cuivre (CuSCN) et l'oxyde de nickel (NiO_x), apparaissent comme des alternatives prometteuses. Ces matériaux se distinguent par leur stabilité chimique, leur large bande interdite, leur faible coût et une meilleure résistance thermique [8].

Ce présent travail s'intéresse à l'élaboration et à la caractérisation des couches minces de CuSCN et de NiO_x afin de les appliquer comme couche de transport de trous pour les cellules solaires à pérovskite. Une fois les cellules élaborées, leurs performances seront étudiées.

Ce mémoire est constitué de trois chapitres.

Le premier chapitre illustre une synthèse des connaissances actuelles dans le domaine des cellules solaires à pérovskite, leur fonctionnement ainsi que les techniques d'élaboration des différents matériaux constituant la cellule.

Dans le second chapitre, on présente, d'une part, les procédés expérimentaux pour la réalisation des couches minces de CuSCN et de NiO_x et, d'autre part, les techniques d'analyse utilisées pour caractériser ces couches minces.

Le troisième et dernier chapitre a été consacré à l'étude des modifications de la surface FTO par CuSCN et NiO_x par voie électrochimique, une méthode avantageuse pour son faible coût, sa simplicité d'utilisation et sa capacité à contrôler l'épaisseur et la morphologie des films déposés. Les paramètres clés à modifier incluront la composition de l'électrolyte, ainsi que la densité de courant et le temps d'électrodéposition. Les couches obtenues seront caractérisées par la suite, à l'aide de plusieurs techniques telles que la microscopie électronique à balayage (MEB), la diffraction des rayons X (DRX) et la cyclovoltamétrie pour évaluer, respectivement, leurs propriétés morphologiques, structurales et électrochimiques.

Enfin, ces couches de transport de trous seront employées dans des cellules solaires à pérovskite fabriquées dans des conditions d'air ambiant.

Le mémoire se termine par une conclusion générale.

Chapitre 1

Étude Bibliographique

1.1 L'énergie solaire

Le soleil représente une source d'énergie gratuite, propre et inépuisable, dont le potentiel est considérable pour répondre aux besoins énergétiques croissants de notre planète. Grâce aux progrès technologiques réalisés ces dernières décennies, il est désormais possible de convertir efficacement l'énergie solaire en électricité, notamment par le biais de systèmes photovoltaïques et thermiques [9]. Ces technologies, de plus en plus performantes et accessibles, ont déjà largement fait leurs preuves en termes de fiabilité, de rentabilité et d'impact environnemental réduit. Elles sont aujourd'hui adoptées à grande échelle à travers le monde, s'imposant comme des alternatives durables et crédibles aux méthodes conventionnelles de production d'électricité, notamment celles reposant sur des sources fossiles ou non hydrauliques [10].

L'absorption lumineuse constitue un paramètre fondamental et déterminant du matériau de la couche active utilisé pour la fabrication des cellules solaires, et elle est fonction du gap de bande de ce matériau. Les photons dont l'énergie est égale ou supérieure au gap de bande sont absorbés, tandis que l'énergie excédentaire est convertie en chaleur. En revanche, si l'énergie du photon est inférieure au gap de bande de l'absorbeur, elle n'est pas absorbée. Ainsi, le spectre d'absorption du matériau correspond à la fraction de la radiation incidente captée par le matériau sur l'ensemble des longueurs d'onde du spectre solaire [11] (voir Figure 1.1).

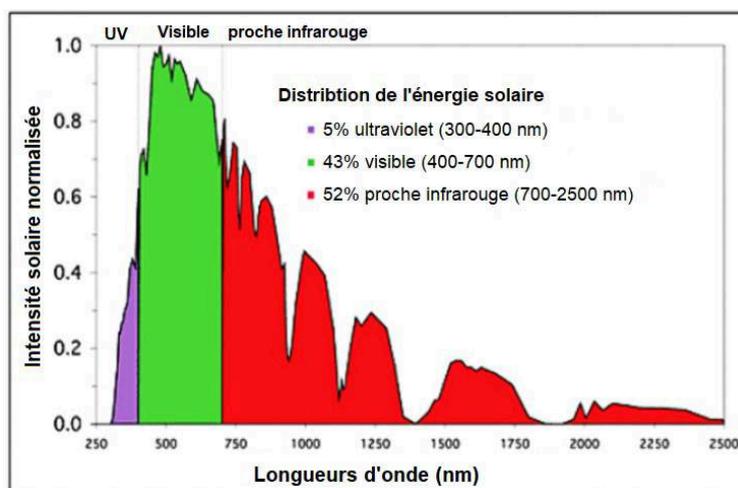


Figure 1.1 Diagramme de distribution de l'énergie solaire montrant les portions de radiation ultraviolet, visible et infrarouge du spectre solaire [11].

L'un des enjeux majeurs de la recherche en matière d'énergie solaire réside dans la nécessité urgente de réduire les émissions mondiales de dioxyde de carbone, un défi aux conséquences environnementales, sociales et économiques considérables. À titre d'exemple, en Californie (États-Unis), l'installation de 113 533 systèmes solaires photovoltaïques résidentiels a permis d'éviter ou de diminuer environ 696 544 tonnes métriques de CO₂ [9]. Toutefois, l'exploitation de l'énergie solaire présente certaines contraintes spécifiques. En effet, cette source d'énergie est intermittente : elle dépend fortement des conditions météorologiques et de l'alternance jour/nuit. De plus, l'énergie solaire ne peut être ni stockée de manière directe ni transportée aisément sur de longues dis-

tances. Par conséquent, tout concepteur de système solaire doit impérativement évaluer, avec précision, le potentiel solaire d'un site donné ainsi que la répartition temporelle de cette ressource, afin d'optimiser la performance et la rentabilité de l'installation [12].

1.2 L'effet photovoltaïques

Le terme photovoltaïque est issu des mots "photon" (particule de lumière) et "volt" (unité de mesure de la tension électrique). Il désigne un procédé permettant de convertir directement la lumière en électricité sous forme de courant continu à basse tension [12].

1.2.1 Les cellules photovoltaïques

Les cellules photovoltaïques sont des dispositifs électroniques conçus pour convertir l'énergie lumineuse en énergie électrique. Ce processus repose sur l'effet photovoltaïque, un phénomène au cours duquel l'absorption de photons par un matériau semi-conducteur entraîne l'excitation de ses électrons, générant ainsi des porteurs de charge (électrons et trous). Ces charges sont ensuite collectées depuis la couche active de la cellule et acheminées vers un circuit électrique externe grâce à un réseau d'électrodes, permettant ainsi la production d'un courant continu [13].

La génération et le transport des charges électriques nécessitent l'emploi de matériaux semi-conducteurs, qui constituent les éléments fondamentaux des cellules photovoltaïques. En général, une cellule est formée d'une jonction entre deux couches de semi-conducteurs : l'une de type n (riche en électrons), l'autre de type p (riche en "trous", c'est-à-dire déficitaire en électrons), placées entre deux électrodes [13].

La conversion de l'énergie solaire en électricité débute par l'absorption des photons incident par le matériau semi-conducteur de la cellule photovoltaïque. Lorsque l'énergie d'un photon est suffisante, elle excite un électron, le faisant passer de la bande de valence à la bande de conduction, et créant ainsi une paire électron-trou. À proximité de la jonction p-n, le champ électrique interne – résultant de la différence de dopage entre les deux couches – joue un rôle crucial : il sépare efficacement ces porteurs de charge en dirigeant les électrons vers l'électrode de type n et les trous vers l'électrode de type p. Ce mouvement ordonné des charges dans un circuit externe constitue le courant électrique généré par la cellule [13] (voir figure 1.2).

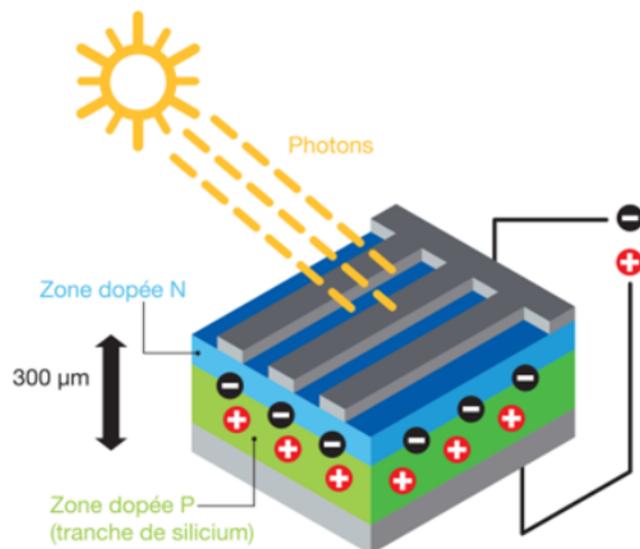


Figure 1.2 Schéma d'une jonction PN [12].

1.2.2 Les générations de cellules photovoltaïques

Le développement des technologies photovoltaïques s'est structuré autour de trois grandes générations, correspondant à des évolutions successives en matière de matériaux, de rendement, de coût de fabrication et d'applications possibles. Chaque génération représente une étape clé dans la recherche de solutions plus efficaces, plus économiques et mieux intégrables aux besoins énergétiques modernes [14] :

- a- **Première génération** : Les cellules photovoltaïques de première génération sont les plus répandues et les plus matures sur le plan technologique. Elles sont principalement fabriquées à partir de silicium cristallin, un matériau abondant, stable et bien maîtrisé industriellement. Deux types dominent ce segment : le silicium monocristallin, dont les cellules offrent un rendement élevé (jusqu'à 22% en production industrielle), le silicium polycristallin, légèrement moins performant mais plus économique à produire et l'arséniure de gallium (GaAs).

Ces cellules sont généralement rigides, nécessitent des structures de support solides, et présentent une bonne longévité (25 à 30 ans en moyenne). Toutefois, leur fabrication reste énergivore et coûteuse en raison de la purification du silicium et des températures élevées requises pour la cristallisation.

- b- **Deuxième génération (les cellules à couches minces)** : Les cellules de deuxième génération visent à réduire les coûts de production en utilisant moins de matériaux et en simplifiant le processus de fabrication. Elles sont constituées de couches minces de matériaux semi-conducteurs déposées sur divers substrats (verre, plastique, métal), ce qui les rend légères et parfois flexibles.

Les principales technologies incluent : le silicium microcristallin ($\mu\text{c-Si}$) et amorphe (a-Si), le tellure de cadmium / sulfure de cadmium (CdTe/CdS), Le diséléniure de cuivre, indium et gallium (CIGS), Le silicium amorphe (a-Si).

Ces cellules offrent des rendements généralement compris entre 10% et 15%, avec

certaines prototypes dépassant 18% en laboratoire (notamment pour le CIGS). Elles présentent de bonnes performances en faible luminosité et à haute température. Toutefois, leur durabilité peut être inférieure à celle des cellules en silicium cristallin, et certains matériaux utilisés (comme le cadmium) posent des problèmes environnementaux et de disponibilité.

- c- **Troisième génération** : Des cellules innovantes à haut potentiel regroupent un ensemble de technologies émergentes, souvent encore en phase de recherche ou de pré-industrialisation, mais prometteuses en matière de rendement, de flexibilité d'usage et de réduction des coûts.

Parmi elles, on trouve :

- Les cellules à colorant sensibilisé (DSSC), inspirées de la photosynthèse, utilisant un colorant pour capter la lumière.
- Les cellules photovoltaïques organiques (OPV), à base de polymères ou de molécules organiques, imprimables sur des supports souples.
- Les cellules à pérovskites, une technologie récente qui a rapidement atteint des rendements supérieurs à 25% en laboratoire, rivalisant avec les meilleures cellules au silicium.

Des exemples de types de cellules solaires pour chaque génération, accompagnés de leurs rendements moyens, sont présentés dans tableau 1.1 [14] :

Tableau 1.1 : Générations de cellules photovoltaïques [14].

Première génération (Films cristallins épais)	Deuxième génération (Cellules solaires à couches minces)	Troisième génération (Technologies émergentes)
Silicium monocristallin Silicium polycristallin Silicium multicristallin	Cellules CIGS (Cuivre-Indium-Gallium-Sélénium) Cellules CdTe (Tellurure de Cadmium) Cellules CdS (Sulfure de Cadmium) Silicium amorphe (a-Si) Silicium microcristallin (μ -Si)	Cellules DSSC (à colorant) Cellules à points quantiques (QD) Cellules solaires organiques (OSC) Cellules à pérovskite (PSC) Cellules à concentration (CPV) Jonctions multiples, etc.

À l'heure actuelle, les panneaux solaires en silicium occupent une place dominante sur le marché des énergies renouvelables en raison de leur maturité technologique. Toutefois, leur coût élevé, lié aux procédés de fabrication à haute température et aux frais d'installation, représente un frein à leur adoption à grande échelle [15].

Cela a conduit à l'exploration de nouvelles alternatives, comme les cellules solaires à couches minces, notamment celles à base de tellurure de cadmium (CdTe) et de sélénure de cuivre, indium et gallium (CuInGaSe). Bien qu'efficaces (jusqu'à 20 %), ces technologies présentent des inconvénients en matière d'impact environnemental, notamment au niveau de leur recyclage [15].

D'autres options plus écologiques, telles que les cellules solaires à colorants ou à points quantiques, sont en développement, mais offrent pour l'instant des performances inférieures aux technologies actuelles [15].

En parallèle, les cellules solaires à pérovskites halogénées hybrides (PSCs) suscitent un intérêt croissant. Elles combinent plusieurs avantages : des matériaux abondants et peu coûteux, une fabrication à basse température, et une excellente cristallinité des couches minces, comparable à celle des wafers de silicium, mais sans nécessiter de traitements thermiques complexes. Ces caractéristiques leur confèrent un fort potentiel pour devenir une solution efficace et accessible dans le domaine de l'énergie solaire [15].

1.3 Les cellules Solaires à Pérovskite

Les cellules solaires à pérovskite ont montré un impressionnant progrès au niveau du rendement de conversion, passant de 3,8 % en 2009 à 27 % en 2025, un record pour une technologie naissante [16].

Elles se distinguent par un fort coefficient d'absorption optique, leur permettant d'absorber efficacement la lumière sur des films de faible épaisseur. De plus, leur gap énergétique direct et ajustable, par modification de la composition chimique, permet d'optimiser la bande interdite pour un meilleur rendement. Ces cellules offrent aussi une longue durée de vie des porteurs de charge, favorisant une collecte efficace des électrons et des trous. Enfin, la simplicité de leur procédé de fabrication, compatible avec des températures modérées et des substrats flexibles, ouvre la voie à des applications à grande échelle et à faible coût [17].

1.3.1 Les Pérovskites

Le terme *pérovskite* désigne initialement la structure cristalline du minéral CaTiO_3 (figure 1.3), identifié en 1839 dans les montagnes de l'Oural par le minéralogiste allemand Gustav Rose, et nommé en hommage au minéralogiste russe Lev Perovski [18].



Figure 1.3 Photographie du Minéral pérovskite CaTiO_3 [17].

De manière générale, les pérovskites désignent les matériaux de formule ABX_3 adoptant une structure cristalline de type cubique (figure 1.4), tétragonale ou orthorhombique, selon la nature des éléments constituants. Dans la structure idéale, les cations A occupent les sommets de la maille cubique (ou pseudo-cubique), tandis que les cations

B sont situés au centre de la maille. Ces cations B sont octaédriquement coordonnés par les anions X, formant un réseau BX_6 . [18].

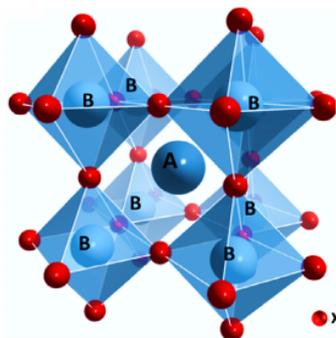


Figure 1.4 Structure cristalline d'une pérovskite ABX_3 . [19].

En fonction de la nature chimique de l'anion X, les pérovskites peuvent être classifiées selon les catégories suivantes [19] :

- a- Pérovskites oxydes inorganiques ($X = O$)
- b- Pérovskites halogénées ($X = F, Cl, Br, I$)
- c- Pérovskites hydrures ($X = H$)
- d- Pérovskites hydroxydes ($X = OH$)

Pérovskites halogénées hybrides (organique – inorganique)

Les pérovskites hybrides sont des matériaux cristallins composés de molécules contenant une partie organique et une partie inorganique.

Parmi ces matériaux, les pérovskites hybrides halogénées se distinguent par leurs performances particulièrement prometteuses, notamment dans les domaines de l'énergie solaire, du fait qu'elles combinent les avantages des matériaux inorganiques et organiques (figure 1.5). Ces composés adoptent une structure cristalline de type ABX_3 , où A correspond à un cation organique monovalent, le plus souvent le méthylammonium ($CH_3NH_3^+$) ou le formamidinium ($CH(NH_2)_2^+$), B à un cation métallique divalent tel que le plomb (Pb^{2+}), et X à un anion halogénure (iode I^- , brome Br^- ou chlore Cl^-). La formule chimique la plus emblématique dans le domaine photovoltaïque est $CH_3NH_3PbI_3$ [20].

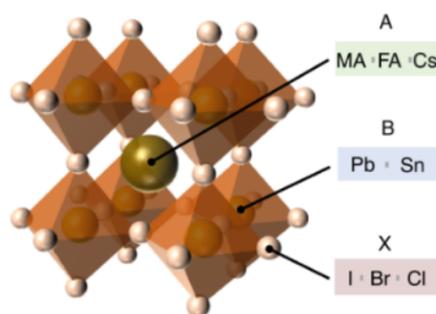


Figure 1.5 Structure cristalline d'une pérovskite halogénée hybride [21].

1.3.2 Architecture des cellules solaires à pérovskite

Deux principales architectures sont utilisées dans les cellules solaires à pérovskite (PSC) : la structure normale (n-i-p) et la structure inversée (p-i-n), comme illustré dans la figure 1.6. Les deux types incluent un oxyde conducteur transparent (TCO) (tel que FTO ou ITO), une couche de transport d'électrons (ETM), une couche active de pérovskite, une couche de transport de trous (HTM) et une électrode métallique de contact arrière [22].

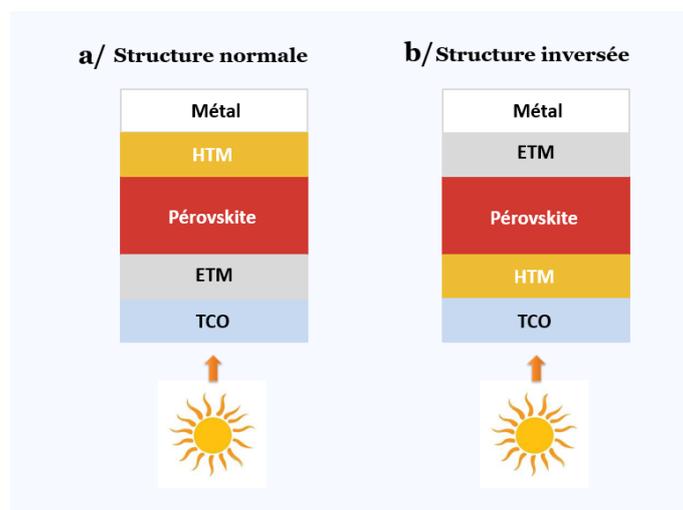


Figure 1.6 Structures types des cellules solaires à pérovskite : (a) n-i-p ; (b) p-i-n [22].

1.3.3 Fonctionnement d'une cellule solaire à pérovskite

Le principe de fonctionnement d'une cellule solaire à pérovskite repose sur l'absorption de la lumière par la couche pérovskite, qui génère des paires électron-trou. Grâce à la faible énergie de liaison des excitons, ces paires se dissocient rapidement en porteurs de charge libres. Les électrons sont transportés vers le matériau de transport d'électrons (ETM) et les trous vers le matériau de transport de trous (HTM). Ces charges sont ensuite collectées par les électrodes et transférées vers le circuit externe, produisant ainsi un courant électrique [17] comme illustré dans la figure 1.7.

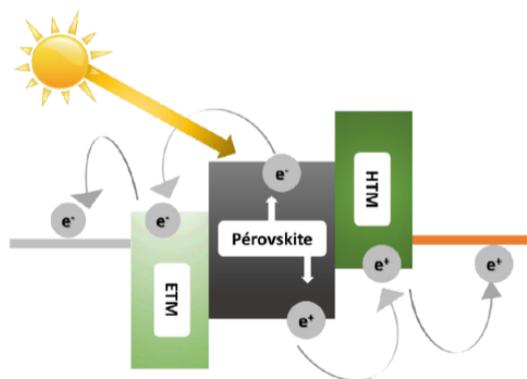


Figure 1.7 Schéma du principe de fonctionnement d'une cellule solaire à pérovskite [17].

1.3.4 Les matériaux de transport de charges

1.3.4.1 Les matériaux de transport des électrons (ETM)

Le matériau de transport des électrons est un composant essentiel des cellules solaires à pérovskite (PSCs) et contribue aux performances du dispositif. Le rôle de l'ETM est de faciliter l'extraction des électrons photogénérés de la couche de pérovskite, de les transporter vers l'électrode et de bloquer les trous photogénérés. Ainsi, le niveau d'énergie de l'ETM doit correspondre à celui de la pérovskite. Le niveau d'énergie du bas de sa bande de conduction doit être compris entre celui de la pérovskite et le niveau de Fermi des électrodes afin d'éviter les pertes et d'assurer une extraction efficace des charges. Pour bloquer les trous, l'énergie du sommet de la bande de valence de l'ETM doit également être inférieure à celle de la pérovskite. Par conséquent, le choix de l'ETM est très important [11].

1.3.4.2 Les matériaux de transport des trous (HTM)

Le matériau de transport des trous (HTM) est un élément clé dans la structure des cellules solaires à pérovskite (PSCs). Son rôle est de collecter les trous photogénérés dans la couche active de pérovskite et de les transporter efficacement vers l'électrode, tout en bloquant les électrons pour éviter les recombinaisons. Pour bien fonctionner, l'HTM doit avoir des niveaux d'énergie compatibles avec ceux de la pérovskite. Les performances de cette couche dépendent également de sa stabilité, de sa conductivité et de sa transparence [18]. Ce matériau a donc un impact direct sur l'efficacité et la fiabilité des PSCs. Il sera examiné plus en détail dans la section suivante.

1.4 Les matériaux de transport des trous (HTM)

Les matériaux de transport de trous (HTM) sont essentiels dans les cellules à pérovskite (PSC), car ils assurent l'extraction et le transport efficace des trous. Un HTM idéal doit répondre à plusieurs critères clés [23].

Les matériaux de transport de trous (HTM) sont essentiels dans les cellules à pérovskite, car ils assurent l'extraction et le transport efficace des trous. Un HTM idéal doit

répondre à plusieurs critères clés [23] :

1. **Alignement des niveaux d'énergie** : La bande de valence (VB) du HTM doit être plus élevée que celle de la pérovskite pour permettre un transfert efficace des trous, tandis que sa bande de conduction (CB) doit être suffisamment basse pour empêcher la recombinaison des électrons.
2. **Haute mobilité des trous** : Une conductivité élevée est importante pour garantir un transport rapide des charges vers l'électrode arrière et minimiser les pertes.
3. **Compatibilité avec les solvants** : Pour les procédés en solution, le solvant ne doit pas dégrader la couche de pérovskite sous-jacente et doit permettre la formation d'un film uniforme.
4. **Stabilité chimique et photochimique** : Le HTM doit résister aux dégradations induites par la lumière et les réactions chimiques pour assurer la durabilité des PSC.
5. **Transparence optique élevée** : Notamment dans les architectures inversées, une bonne transparence est essentielle pour maximiser l'absorption lumineuse et améliorer le rendement global [23].

1.4.1 Les matériaux organiques de transport de trous

Les matériaux organiques ont été largement utilisés comme HTM dans les structures inversées de PSCs, où ils ont permis d'obtenir des rendements de conversion de puissance prometteurs. Parmi les plus courants figurent des polymères conducteurs. Toutefois, ces polymères présentent des inconvénients majeurs : leur nature acide et hygroscopique réduit considérablement la stabilité des dispositifs, et leur coût de préparation élevé constitue un frein à leur production à grande échelle [18].

1.4.2 Les matériaux inorganique de transport de trous

En alternative, les semi-conducteurs inorganiques de type p ont récemment suscité un intérêt croissant en tant que HTM. Ils offrent une meilleure stabilité chimique et thermique, une mobilité de trous supérieure, ainsi qu'une bonne capacité de collecte des charges, tout en permettant des procédés de fabrication simples, diversifiés et à faible coût. Grâce à leur large bande interdite, ces matériaux présentent une forte transmittance, tandis que leur bande de valence profonde permet d'obtenir une tension de circuit ouvert (VOC) élevée. Par ailleurs, leurs bords de bande de conduction bas bloquent efficacement le transport des électrons vers l'anode.

Dans une structure de type p-i-n, la HTM inorganique agit non seulement comme une couche sélective, mais aussi comme une couche optique transparente cruciale pour l'obtention d'un rendement élevé [18]. Dans ce contexte, des composés tels que le CuSCN et les NiO_x, présentant des niveaux énergétiques élevés compatibles avec les structures des PSCs, sont particulièrement étudiés afin d'améliorer leur performance et leur stabilité [23] (figure 1.8).

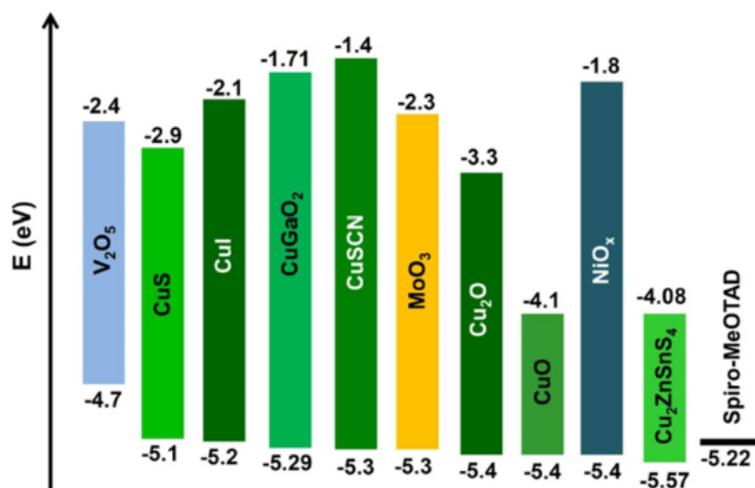


Figure 1.8 Diagramme des niveaux d'énergie des HTM inorganiques représentatifs (CuI, CuSCN, Cu₂O, CuO, CuS, Cu₂ZnSnS₄, NiO_x, MoO₃, V₂O₅ et CuGaO₂), ainsi que le niveau HOMO du spiro-MeOTAD [23].

1.4.2.1 Thiocyanate de cuivre CuSCN

Le thiocyanate de cuivre, de formule chimique CuSCN, est un composé inorganique soluble dans l'eau. Il se présente sous la forme d'un solide cristallin blanc, thermiquement stable à température ambiante, mais pouvant se décomposer avant d'atteindre son point de fusion. Ce composé est constitué de cations Cu⁺ et d'anions SCN⁻, formant une structure à coordination linéaire.

En solution, CuSCN est peu dissocié en raison de sa très faible solubilité, avec un produit de solubilité estimé à $pK_{sp} \approx 14,3$. Il existe sous différentes formes cristallines (polymorphes), influencées par les conditions de synthèse, telles que la température, le solvant ou la concentration des réactifs.

La synthèse du CuSCN peut être réalisée par précipitation chimique à partir d'une solution contenant des ions cuivre(I) et des ions thiocyanate, ou par électrodéposition depuis des solutions aqueuses contenant du cuivre(II) et du SCN⁻, sous potentiel négatif. Ces méthodes permettent de contrôler la morphologie, l'épaisseur et la cristallinité du film déposé.

Application dans les cellules solaire à pérovskite :

Le CuSCN est largement étudié pour ses propriétés semi-conductrices de type p, sa transparence optique et sa stabilité chimique. Il est notamment utilisé comme couche de transport de trous (HTL) dans les cellules solaires à pérovskite, les dispositifs électroluminescents organiques (OLED), les capteurs chimiques et certains dispositifs optoélectroniques. Ses bonnes propriétés électroniques et sa compatibilité avec des procédés à basse température en font un matériau prometteur dans le domaine des technologies photovoltaïques.

Afin de proposer des alternatives inorganiques performantes aux HTM classiques, plusieurs études se sont intéressées au thiocyanate de cuivre (CuSCN). Dans une publi-

cation de 2018, Shlenskaya et al. [24] ont utilisé l'électrodéposition pour obtenir des couches poreuses de CuSCN, démontrant que cette structure fonctionne bien comme couche conductrice de trous dans des cellules photovoltaïques à pérovskite. Un peu plus tôt, Qiaoyue Xi et ses collaborateurs [25] ont développé des cellules inversées hautement efficaces basées sur des nanostructures de CuSCN 3D, rapportant un rendement de conversion maximale de 11,40%. Ces travaux illustrent l'importance de la morphologie et de la cristallinité du CuSCN sur la qualité des films de pérovskite, et soulignent l'importance du contrôle des conditions de croissance du HTL pour optimiser les performances des cellules.

1.4.2.2 Oxyde de nickel NiO

L'oxyde de nickel (NiO), appartient à la famille des oxydes transparent conducteurs (TCO), c'est un semiconducteur antiferromagnétique.

Les nanoparticules de NiOx (NPs) présentent un large éventail d'applications, notamment dans les cathodes de batteries, en catalyse, en tant qu'électrodes pour les piles à combustible, dans les dispositifs électrochromes (ELD), les capteurs de gaz, ainsi que dans les matériaux magnétiques. Elles sont également exploitées dans les fenêtres intelligentes, les photocathodes sensibilisées aux colorants, les supercondensateurs électrochimiques, ainsi que comme couches de transport de trous (HTL) dans les cellules solaires à pérovskite.

En tant que HTL, le NiOx se distingue par sa bande de valence profonde, sa haute transmittance optique, sa grande stabilité et son faible coût, ce qui en fait un matériau particulièrement prometteur pour les PSCs. À cet effet, le nitrate de nickel est un composé inorganique de formule $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, le plus souvent rencontré sous forme hydratée. En effet, la forme anhydre étant peu courante, le terme « nitrate de nickel » fait généralement référence au nitrate de nickel(II) hexahydraté. Sa formule peut s'écrire de deux façons : $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ou, de manière plus explicite, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_2$. Cette dernière notation met en évidence que l'ion nickel(II) est coordonné à six molécules d'eau dans la structure du sel hydraté [9].

Application dans les cellules solaire à pérovskite :

Le NiOx est un matériau reconnu pour sa stabilité chimique et thermique, présentant un ensemble de propriétés électriques et optiques qui le rendant adapté à de nombreuses applications dans les domaines de l'électronique et de l'optoélectronique. Récemment, plusieurs études ont été menées sur des cellules solaires à pérovskite (PSC) utilisant le NiOx, dans le but d'améliorer la fiabilité et l'efficacité de ces dispositifs.

Afin d'obtenir une couche mince, uniforme et homogène, PeiHuan Lee et ses collaborateurs [26] ont mis en œuvre un procédé d'émulsion pour synthétiser des nanoparticules de NiOx, ce qui leur a permis d'atteindre un rendement de conversion photovoltaïque (PCE) de 18,13%. De leur côté, Shuangjie Wang et al [27]. ont introduit un liquide ionique (NiOx-IL) durant le processus de synthèse, aboutissant à un PCE encore plus prometteur de 22,62%. Ces résultats soulignent l'importance cruciale des conditions de synthèse, la taille et la morphologie des nanoparticules de NiOx, qui influencent fortement leurs propriétés structurales, électriques, optiques, compositionnelles et magnétiques.

En général, la voie expérimentale adoptée pour la synthèse des NPs de NiOx est très cruciale pour régir un certain nombre de facteurs clés, y compris la cristallinité, la taille et la forme, la composition et la pureté du produit. Jusqu'à présent, en comparaison avec d'autres méthodes conventionnelles comme la pyrolyse par pulvérisation, la co-précipitation, le sol-gel, la pyrolyse par micro-ondes, la décomposition thermique, l'électrochimie est une technique efficace et simple pour la synthèse des NPs parce qu'elle offre une surface spécifique comparativement grande avec une étape de traitement à basse température. Elle a réussi à surmonter des difficultés telles que l'utilisation d'équipements spécialisés coûteux, la faible consommation d'énergie, la pureté élevée et la fabrication à grande échelle [18].

1.5 Techniques d'élaboration des couches minces

Une couche mince est un revêtement dont l'épaisseur varie de quelques couches atomiques jusqu'à plusieurs micromètres (généralement de l'ordre de 1 à 10 μm). Lorsqu'elle est déposée sur un substrat, cette couche modifie les propriétés physiques, chimiques, mécaniques, optiques ou électroniques de ce dernier, ce qui en fait un outil essentiel dans de nombreux domaines technologiques (microélectronique, optique, photovoltaïque, etc.).

Au cours des dernières décennies, les technologies de revêtement ont attiré une attention considérable, principalement en raison de leurs avantages fonctionnels par rapport aux matériaux en vrac, de leur flexibilité de traitement et de leur coût.

Diverses méthodes ont été développées pour le dépôt de couches minces sur différents types de substrats. Ces procédés peuvent être classés selon la phase d'élaboration (liquide ou vapeur) ainsi que selon leur nature (physique ou chimique).

En phase liquide, les méthodes les plus couramment employées comprennent : le dépôt chimique en solution, l'électrodéposition électrochimique, ainsi que la méthode sol-gel, largement utilisée pour la synthèse de matériaux à structure contrôlée.

Parmi les autres approches basées sur des solutions, on retrouve également le dépôt par centrifugation (spin coating), le dépôt par immersion (dip coating), et la méthode d'étalement (spreading), qui permettent un contrôle précis de l'uniformité et de l'épaisseur des films déposés [28].

Parmi ces techniques, certaines sont présentées ci-dessous :

1.5.1 Méthode d'évaporation sous vide

L'évaporation sous vide, appartenant aux techniques de dépôt en phase vapeur (PVD), consiste à chauffer un matériau dans une chambre à basse pression jusqu'à sa vaporisation, afin de le condenser sous forme de couche mince sur un substrat. Cette transformation s'effectue généralement par l'application d'une source d'énergie concentrée, telle qu'un faisceau électronique ou un laser, permettant de vaporiser le matériau cible. La vapeur ainsi générée se dépose ensuite sur un substrat, formant un film mince uniforme. Ce procédé est largement utilisé dans le domaine des revêtements fonctionnels pour diverses applications (voir Fig. 1.9) [29].

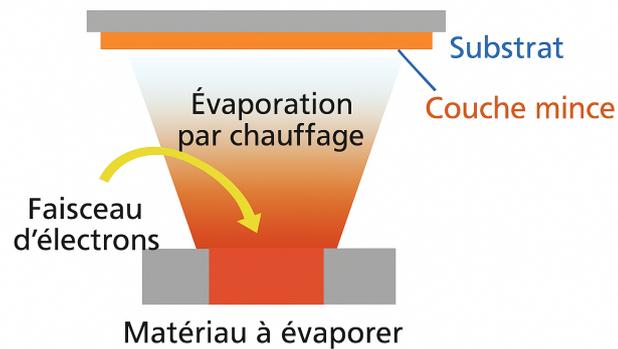


Figure 1.9 Méthode d'évaporation sous vide [29].

Le processus d'évaporation sous vide comprend deux étapes : l'évaporation du matériau fonctionnel et sa condensation sur la surface d'un substrat approprié. Dans l'évaporation sous vide à haute pression, le chauffage électrique ou le chauffage par faisceau d'électrons est utilisé pour faire fondre, gazéifier et évaporer les matériaux de revêtement [29].

1.5.2 Méthode du spin-coating (Enduction centrifuge)

Spin coating est une méthode utilisée pour déposer des films minces de matériaux sur un substrat, couramment dans des domaines tels que la microélectronique et la nanotechnologie. Ce procédé repose sur la rotation rapide d'un substrat, entraînant l'étalement d'un liquide précurseur pour former un film mince et uniforme comme illustré dans la Fig. 1.10. Voici les étapes principales du processus [29] :

1. Préparation : Le substrat (souvent en silicium ou en verre) est nettoyé pour éliminer les contaminants, puis le précurseur liquide (matériau de dépôt) est préparé en dissolvant le matériau dans un solvant pour obtenir une solution homogène.
2. Dispersion : Une petite quantité de précurseur est déposée au centre du substrat à l'aide d'une pipette ou d'un dispositif automatique, influençant l'épaisseur du film en fonction du volume et de la viscosité.
3. Rotation : Le substrat est placé sur un spin coater, un appareil qui le fait tourner rapidement. La force centrifuge entraîne l'étalement du liquide, formant un film mince.
4. Évaporation : À mesure que le liquide s'étale, le solvant s'évapore, laissant une fine couche du matériau sur le substrat.
5. Recuit (optionnel) : Un traitement thermique peut être appliqué pour éliminer les résidus de solvant et améliorer les propriétés du film, telles que l'adhérence et la cristallinité.

Cette méthode permet de contrôler l'épaisseur du film en ajustant la vitesse de rotation, le volume de liquide et la viscosité de la solution [29].

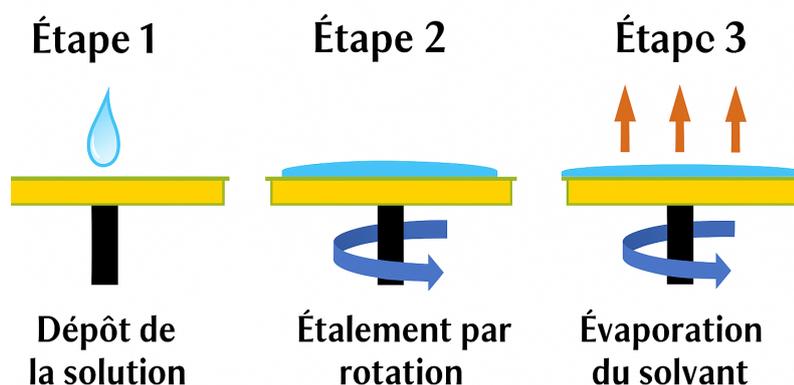


Figure 1.10 Étapes du spin-coating d'un film mince sur un substrat [29].

Cette méthode présente plusieurs avantages, notamment une haute uniformité, grâce à la force centrifuge qui garantit un étalement uniforme du précurseur liquide sur le substrat, permettant de contrôler précisément l'épaisseur du film. Il est également polyvalent, car il peut être utilisé avec une grande variété de matériaux tels que des polymères, des résines photosensibles, des nanoparticules et des composés organiques, ce qui le rend adapté à de nombreuses applications. De plus, ce procédé est rapide, avec des temps de rotation courts, variant de quelques secondes à quelques minutes selon l'épaisseur du film et la vitesse de rotation [29].

1.5.3 Méthode d'électrodéposition

L'électrodéposition est une méthode électrochimique de formation de films aussi bien métalliques que sous forme d'oxydes. Cette technique repose sur le passage d'un courant électrique à travers une solution contenant des ions métalliques du métal à déposer. Sous l'effet de ce courant, les ions migrent vers le substrat et s'y déposent, formant une couche mince et homogène [29].

Le processus est illustré dans la Fig. 1.11.

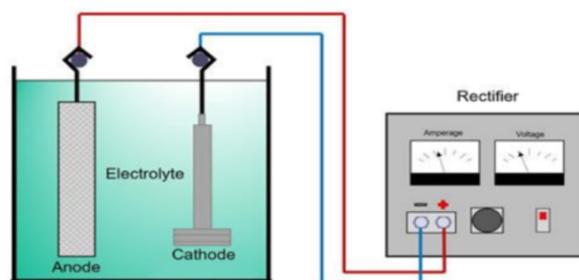


Figure 1.11 Schéma du processus de dépôt par électrodéposition [29].

Le temps nécessaire à l'électrodéposition d'un matériau dépend de plusieurs facteurs, notamment :

- L'intensité du courant électrique appliqué ;
- La concentration de l'électrolyte ;
- La surface des électrodes ;
- La température de la solution de placage ;
- La distance entre la cathode et l'anode.

Les méthodes électrochimiques sont utilisées pour caractériser toutes les composantes des cellules photovoltaïques, elles donnent des informations importantes sur les niveaux d'énergie des composants, la réversibilité des réactions électrochimiques et la cinétique des processus électrochimiques, en utilisant la voltammétrie cyclique et la chronoampérométrie [30].

1.5.3.1 Voltammétrie cyclique

La voltammétrie cyclique est l'une des techniques les plus utilisées pour étudier les réactions électrochimiques car elle fournit rapidement des informations pertinentes sur la thermodynamique et la cinétique du processus d'oxydoréduction étudié. La configuration à trois électrodes est couramment utilisée pour réaliser des mesures en voltampérométrie cyclique. Elle comprend une électrode de travail, une électrode de référence et une contre-électrode (ou électrode auxiliaire).

Au cours de l'expérience, le potentiel appliqué à l'électrode de travail est balayé à une vitesse constante, puis inversé après avoir atteint une valeur déterminée, tandis que le courant est enregistré en continu. Le potentiel est mesuré entre l'électrode de travail et l'électrode de référence, tandis que le courant circule entre l'électrode de travail et la contre-électrode. Les résultats sont généralement représentés sous forme de courbes courant-potentiel (I vs E), comme illustré dans la Fig. 1.12 [31].

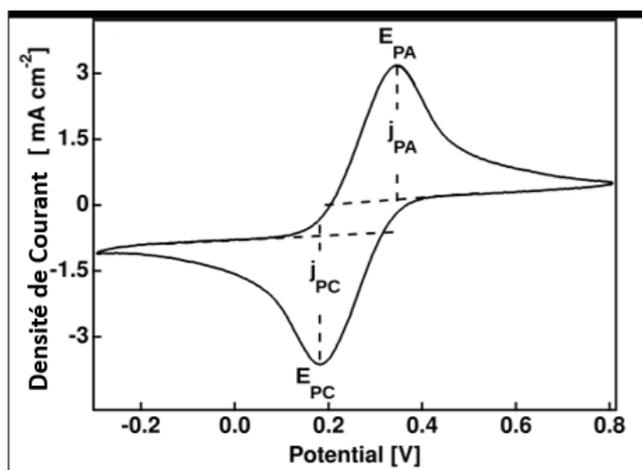


Figure 1.12 Graphe du voltammogramme cyclique [31].

I_{pa} , I_{pc} : courants de pic anodique et cathodique ;

E_{pa} , E_{pc} : potentiels de pic anodique et cathodique ;

Au cours de la réaction électrochimique, le matériau se dépose progressivement à la surface de l'électrode, entraînant une augmentation des densités de courant d'oxydation et de réduction. Ainsi, lors de balayages successifs (plusieurs cycles d'électropolymérisation), la hausse progressive de l'amplitude du courant à chaque cycle témoigne de l'avancement de la modification de la surface.

1.5.3.2 Chronoampérométrie

La chronoampérométrie est une technique électrochimique qui consiste à enregistrer l'évolution du courant en fonction du temps sous un potentiel constant. Elle est utile pour l'étude du processus impliquant la formation d'une nouvelle phase, comme dans le cas du dépôt de couches minces contrôlées et de très faible épaisseur. Cette méthode permet de mettre en évidence, de manière quantitative grâce à des modèles théoriques, les phénomènes transitoires de nucléation.

Par ailleurs, l'électrodéposition électrochimique présente plusieurs avantages significatifs [32] :

- Elle ne nécessite aucun catalyseur, ce qui en fait une méthode propre et respectueuse de l'environnement ;
- L'épaisseur du film déposé peut être finement contrôlée en ajustant la quantité d'électricité consommée pendant la synthèse.

1.6 Paramètres photovoltaïques d'une cellule solaire

Les propriétés d'une cellule solaire photovoltaïque sont caractérisées par un certain nombre de paramètres extraits de caractéristique courant-tension.

1.6.1 Caractéristique courant-tension (I-V)

On mesure la capacité d'une cellule à générer de l'énergie en se basant sur son courant-tension. Cette caractéristique permet d'obtenir aisément certains paramètres qui nous informeront des phénomènes physiques qui se déroulent dans la cellule.

1.6.2 Courant du court-circuit

Il s'agit du courant photo-électrique produit par le rayonnement. Ce photocourant augmente de manière linéaire avec l'intensité d'illumination de la cellule, la surface éclairée, la longueur d'onde du rayonnement, la mobilité des porteurs et la température pour une distribution spectrale spécifique [33]. Le courant I_{cc} est le courant de court-circuit obtenu lorsque $V=0$.

Le courant de court-circuit est représenté de la manière suivante :

$$I_{ph} = I_{cc}$$

La tension mesurée aux bornes des électrodes est connue sous le nom de tension de circuit ouvert V_{co} lorsque la cellule est laissée en circuit ouvert (courant nul).

1.6.3 Tension en circuit ouvert

C'est la tension mesurée aux bornes de la cellule et pour laquelle le courant débité par la cellule solaire est nul, elle est donnée par la relation :

$$V_{co} = nV_{th} \log \left(1 + \frac{I_{ph}}{I_s} \right)$$

Où :

- **n** : le facteur de qualité de la diode ; sans dimension.
- **Is** : le courant de saturation en Ampère (A).
- **Iph** : un terme tenant compte du photo-courant (courant photogène) en Ampère (A).
- V_{th} : Le potentiel thermique en Volt (V), il est donné par : $V_{th} = \frac{KT}{Q}$ où :
 - **K** : la constante de Boltzmann ($1,38066 \times 10^{-23}$ J/K = $8,61400 \times 10^{-5}$ eV/K).
 - **T** : la température absolue en Kelvin (K).
 - **Q** : la charge absolue d'un électron en coulomb ($1,60281 \times 10^{-19}$ C).

1.6.4 Point du fonctionnement P_m (V_m et I_m)

La puissance maximale d'une cellule photovoltaïque éclairée est la grandeur essentielle pour évaluer sa performance, elle est donnée par la relation :

$$P_m = V_{mp} \times I_{mp}$$

Elle traduit, sur la caractéristique courant-tension, le point de fonctionnement MPP (V_{mp} , I_{mp}), qui est situé au coude de la caractéristique courant-tension. Ce point est appelé point de puissance maximale, où les valeurs de tension V_{mp} et de courant I_{mp} sont également appelées tension et courant maximaux, respectivement.

1.6.5 Facteur de forme FF

Le facteur de forme (FF) « en anglais : Fill Factor » représente l'efficacité de la cellule solaire, il est défini comme le rapport entre la puissance maximale et le produit (I_{cc}); d'où il est donné par la relation :

$$FF = \frac{P_M}{V_{CO} \times I_{CC}} = \frac{I_{MP} \times V_{MP}}{I_{CC} \times V_{CO}}$$

Chacune de ces grandeurs (V_{MP} , I_{MP} , I_{CC} , V_{CO}) est représentée sur la figure 1.13.

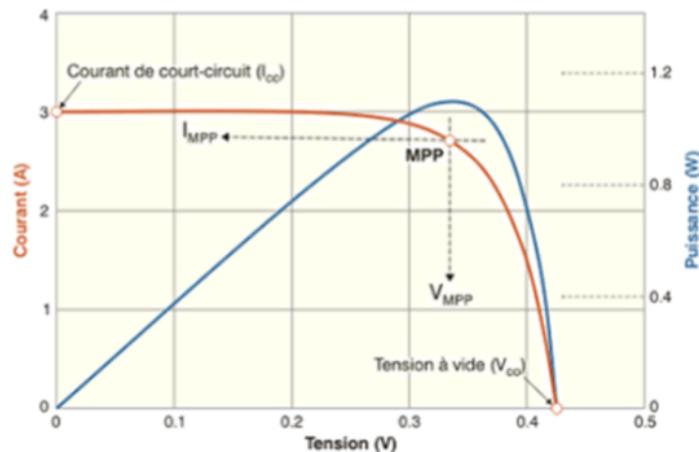


Figure 1.13 Caractéristique courant-tension (rouge) et puissance tension (bleu) [34].

Ce paramètre est compris entre 0 et 1, on l'exprime en %, il qualifie la forme plus ou moins rectangulaire de la caractéristique courant - tension de la cellule solaire. Si celle-ci était carrée le facteur de forme serait égal à 1, la puissance PM sera égale à V_{CO} . Cependant, le facteur de forme généralement prend des valeurs entre 0.6 et 0.85.

1.6.6 Rendement η

Il est défini comme le rapport entre la puissance maximale produite par la cellule et la puissance du rayonnement solaire qui arrive sur la cellule. Si S est la surface de la cellule (en m^2) et E est l'éclairement ou irradiance (en W/m^2), alors le rendement énergétique s'écrit :

$$\eta = \frac{P_M}{P_{inc} \times S}$$

Avec :

P_{inc} : puissance incidente,

S : surface de la cellule photovoltaïque.

Où :

$$P_M = FF \times I_{CC} \times V_{CO}$$

Chapitre 2

Méthodologie Expérimentale

2.1 Introduction

Nous décrivons dans ce chapitre la nature des produits chimiques, les électrodes et la cellule ainsi que les méthodes de synthèses et d'analyses utilisés qui sont : la voltamétrie cyclique et la chronoampérométrie.

Nous présentons aussi les différentes techniques de caractérisation structurale et chimique utilisées qui sont : la microscopie électronique à balayage (MEB) et l'analyse chimique élémentaire, la diffraction des rayons X (DRX) et l'angle de contact. Ces techniques sont utilisées pour caractériser l'électrode de travail élaborée à base de semi-conducteur inorganique (CuSCN et NiOx).

2.2 Produits chimiques utilisés

Pour notre étude, nous avons utilisé des produits et des réactifs chimiques. Leurs purités ainsi que les noms des fournisseurs sont présentés dans le tableau 2.1.

Tableau 2.1 : Produits chimiques utilisés

Produit	Pureté	Fabricant
Sulfate de Cuivre(II) (CuSO ₄)	100 %	SIGMA - ALDRICH
Thiocyanate de Potassium (KSCN)	99 %	SIGMA - ALDRICH
Acide Éthylènediaminetétraacétique (EDTA)	100 %	SIGMA - ALDRICH
Nitrate de Nickel(II) hexahydraté (Ni(NO ₃) ₂ · 6 H ₂ O)	100 %	SUPELCO-EMSURE.ACS
Acide Chlorhydrique (HCl)	37 %	AnalaR NORMAPUR
Poudre de Zinc (Zn)	99.9 %	SIGMA - ALDRICH
Éthanol (C ₂ H ₆ O)	96 %	BIOCHEM Chemopharma
Isopropanol (C ₃ H ₈ O)	99.5 %	Honeywell
Peroxyde d'Hydrogène (H ₂ O ₂)	34.5–36.5 %	Honeywell
Acide Sulfurique (H ₂ SO ₄)	95 %	VWR CHEMICALS
Chlorobenzène (C ₆ H ₅ Cl)	99.8 %	SIGMA - ALDRICH
Fullerene C60	99.5 %	SIGMA - ALDRICH

2.3 Elaboration de l'électrode de travail

2.3.1 Décapage sélectif de la couche conductrice à base d'oxyde d'étain dopé au fluor FTO ($\text{SnO}_2 : \text{F}$)

Avant toute étape de dépôt, le traitement du substrat FTO par décapage sélectif (etching) est essentiel pour définir précisément la zone active de la cellule solaire. Cette opération consiste à retirer sélectivement la couche conductrice d'oxyde d'étain dopé au fluor sur certaines zones du verre, afin d'éviter tout court-circuit entre les différentes couches déposées par la suite. Ce processus contribue donc directement à la fiabilité et aux performances du dispositif final [35].

À cette fin, des lames de verre-FTO, qui est un substrat en verre recouvert d'une couche d'oxyde d'étain dopé au fluor (Fluorine-doped Tin Oxide), sont découpées aux dimensions souhaitées à l'aide d'un stylo diamanté (voir a figure 2.1).

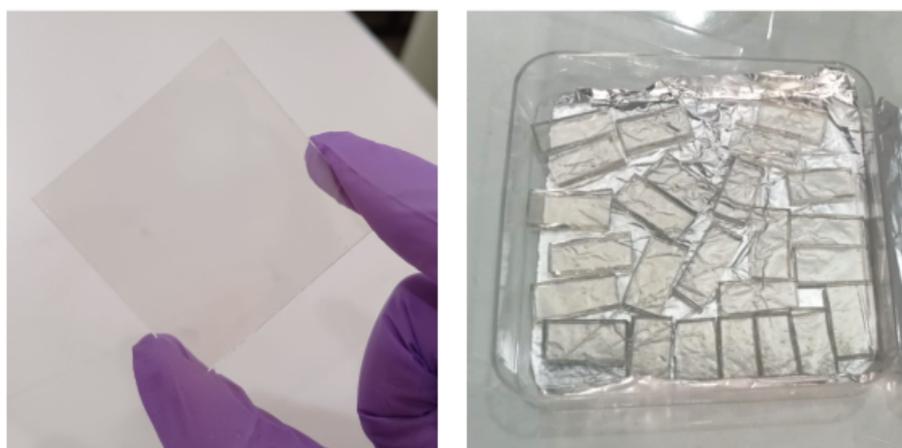


Figure 2.1 Lame de verre FTO initiale et fragments découpés aux dimensions souhaitées à l'aide d'un stylo diamanté.

- Les substrats FTO ensuite sont fixés sur une plaque de verre à l'aide d'un ruban adhésif Kapton, de manière à ne laisser exposée que la zone à décaper. Cette étape permet de protéger les zones non concernées par le traitement.
- Une goutte d'acide chlorhydrique (HCl) à 6 M est déposée sur la zone exposée, suivie immédiatement par l'ajout d'une petite quantité de poudre de zinc métallique. La réaction est amorcée par l'ajout de quelques gouttes supplémentaires de HCl (6 M) sur le zinc.
- La réduction du film FTO est maintenue pendant environ 5 minutes à température ambiante. Le contact entre le zinc et l'acide génère un potentiel réducteur suffisant pour dégrader localement la couche conductrice à base d'oxyde d'étain dopé au fluor ($\text{SnO}_2 : \text{F}$).
- La couche conductrice de FTO est ainsi localement retirée. Pour vérifier l'efficacité du décapage, la résistivité de la zone traitée est mesurée à l'aide d'un multimètre.

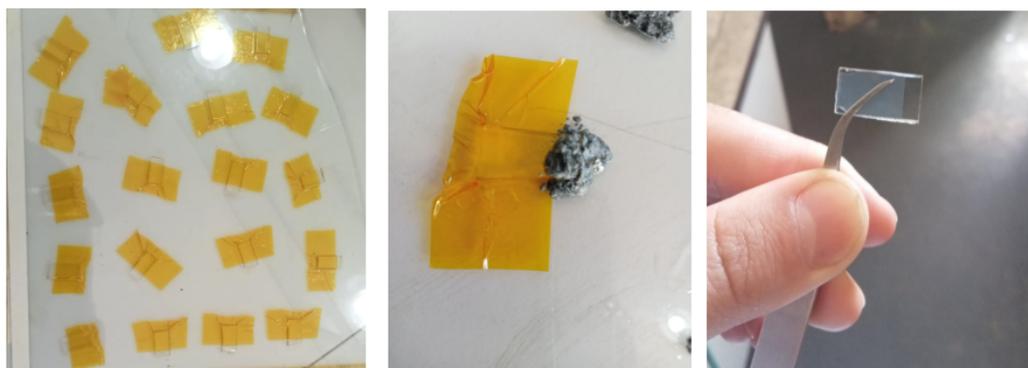


Figure 2.2 Substrat fixé sur une plaque de verre à l'aide d'un ruban Kapton avant, pendant et après le décapage.

2.3.2 Nettoyage des substrats

La nettoyage des échantillons constitue une étape essentielle et déterminante dans l'élaboration de l'électrode de travail.

Les lames de verre-FTO sont ensuite nettoyées et dégraissées afin d'éliminer toute impureté présente en surface. Ce nettoyage est essentiel, car la présence de contaminants peut altérer les propriétés électriques, physiques et la stabilité des échantillons. De plus, une surface mal préparée compromettrait la qualité des modifications ultérieures.

Le nettoyage des échantillons a été réalisé selon les étapes suivantes, afin d'assurer une surface propre et exempte de contaminants :

a. **Pré-nettoyage savonneux :**

Placer les échantillons dans un bécher contenant une solution savonneuse préparée avec de l'eau déionisée, afin d'éliminer les particules présentes à la surface. Nettoyer ensuite délicatement chaque échantillon à l'aide d'une brosse en plastique, en frottant la surface pour retirer les saletés visibles, puis rincer soigneusement à l'eau du robinet.

b. **Rinçage à l'eau déionisée :** Effectuer un second rinçage à l'eau déionisée afin d'éliminer tout résidu provenant de l'eau savonneuse et de l'eau du robinet.

c. **Nettoyage à l'aide d'un bain à ultrasons :**

Principe du bain à ultrasons :

Le bain à ultrasons est une méthode de nettoyage qui consiste à immerger les pièces dans une cuve contenant un liquide, généralement de l'eau ou une solution spécifique, mise en vibration par des transducteurs ultrasonores. Ces derniers génèrent des ondes à haute fréquence provoquant des microcavités et des turbulences au sein du liquide, permettant ainsi de décoller efficacement les saletés, même dans les zones difficilement accessibles. Cette technique est reconnue pour son efficacité et sa douceur, permettant d'éliminer les impuretés incrustées sans endommager les surfaces traitées (voir figure 2.3).



Figure 2.3 Bain à ultrasons

c.1. Nettoyage à l'eau déionisée :

Lors du nettoyage, les échantillons sont immergés dans de l'eau déionisée puis soumis à un bain à ultrasons pendant 15 minutes. Cette étape permet d'éliminer efficacement les particules et les contaminants solubles sans risque de dépôt minéral, assurant ainsi une surface propre et homogène.

c.2. Nettoyage à l'éthanol :

L'objectif principal de l'étape à l'éthanol est d'éliminer les résidus organiques persistants. En tant que solvant organique polaire, l'éthanol permet de dissoudre les traces de matières organiques telles que les graisses, les huiles et les résines présentes sur le substrat. Pour ce faire, les échantillons sont immergés dans un bécher rempli d'éthanol, puis placés dans un bain à ultrasons pendant 15 minutes.



Figure 2.4 Nettoyage des substrats en verre-FTO dans un cristallisateur à eau déminéralisée et à l'éthanol dans un bain ultrasonique

d. Trempage dans l'isopropanol :

Les échantillons sont immergés dans de l'isopropanol pendant 24 heures afin d'assurer un dégraissage en profondeur. Ce solvant, légèrement moins polaire

que l'éthanol, est particulièrement efficace pour éliminer les contaminants organiques gras ou peu polaires. De plus, son pouvoir d'évaporation élevé permet un séchage rapide sans laisser de résidus sur les surfaces traitées.

e. Nettoyage chimique (solution de Piranha) :

La solution Piranha, mélange d'acide sulfurique concentré et de peroxyde d'hydrogène (3:1 en volume), est un oxydant très puissant utilisé pour le nettoyage de substrats inertes. Elle élimine efficacement les résidus organiques tenaces (graisses, vernis, photoresist, etc.) et décompose la matière organique en profondeur.

Ce traitement introduit des groupes hydroxyle ($-OH$) à la surface, favorisant l'élimination des traces de solvants comme l'éthanol et l'isopropanol, et rendant la surface fortement hydrophile. Les échantillons sont généralement immergés dans la solution pendant 20 minutes afin d'assurer une décontamination optimale.

f. Rinçage final :

Rincer abondamment les échantillons à l'eau déionisée afin d'éliminer les résidus acides. Cette étape permet de neutraliser les espèces réactives restantes et d'assurer la propreté chimique des surfaces.

g. Séchage à l'azote :

En appliquant un flux d'azote pur sur le substrat FTO, l'évaporation de l'eau résiduelle est accélérée, tout en évitant l'introduction d'humidité ou de molécules d'oxygène réactive. Ce procédé permet d'obtenir une surface propre, chimiquement inerte et exempte de contaminants.

2.3.3 Dispositif de réalisation de la couche de transport de trous

Dans le cadre de cette étude, les mesures électrochimiques ont été réalisées à l'aide d'un potentiostat, un appareil permettant de contrôler précisément le potentiel appliqué entre une électrode de travail (ET) et une électrode de référence (Ref), tout en mesurant simultanément le courant traversant une contre-électrode (CE). Il permet d'étudier les réactions chimiques qui impliquent un transfert d'électrons (réactions d'oxydoréduction) et de caractériser des matériaux en termes de leur comportement électrochimique. Le potentiostat opère en utilisant un système à trois électrodes :

- L'électrode de travail est constituée d'un substrat en oxyde d'étain dopé au fluor (FTO) déposé sur verre, sur lequel s'effectue la réduction électrochimique du CuSCN.
- L'électrode de référence utilisée est une électrode Ag/AgCl, permettant un contrôle précis du potentiel appliqué à l'électrode de travail.
- La contre-électrode est une plaque de platine, assurant la fermeture du circuit électrique et le passage du courant dans la solution électrolytique.

Le potentiostat applique une tension entre l'électrode de travail et l'électrode de référence et utilise un amplificateur opérationnel pour maintenir cette tension à une valeur définie, indépendamment des changements de résistance dans la solution ou des caractéristiques de l'électrode.

Le courant qui résulte de la réaction électrochimique à l'électrode de travail est mesuré entre l'électrode de travail et le contre-électrode. Ce courant est souvent proportionnel à la concentration des espèces analytiques dans la solution.

Le potentiostat peut être utilisé pour effectuer diverses techniques électrochimiques, telles que la voltammétrie cyclique, la chronopotentiométrie, la chronoampérométrie. Il est connecté à un ordinateur via une interface dédiée.

Dans le cadre de ce travail, l'appareil utilisé est un potentiostat de marque VMP3, piloté à l'aide du logiciel EC-LAB (version 10.19) (figure 2.5). Cette configuration permet de réaliser plusieurs d'expériences électrochimiques, notamment la chronoampérométrie (CA) et la voltampérométrie cyclique (CV), tout en offrant une large plage de vitesses de balayage, ce qui facilite la caractérisation précise du système étudié.

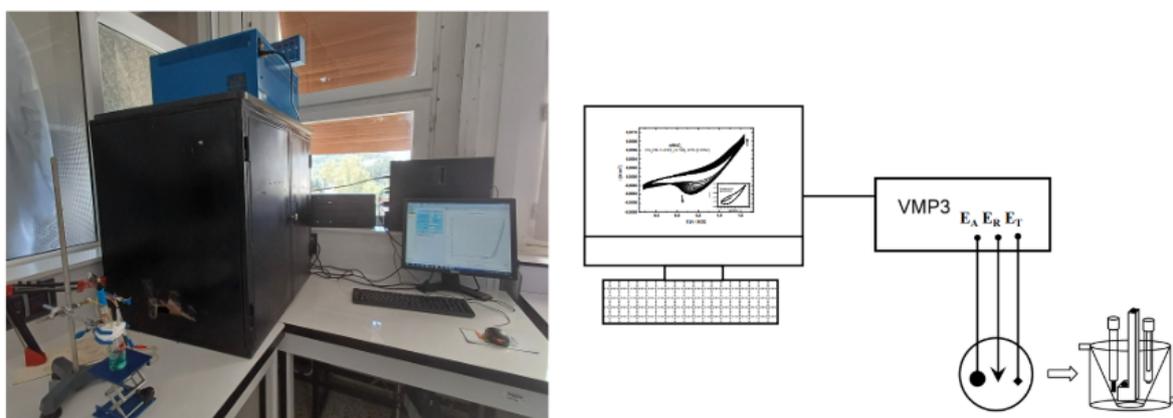


Figure 2.5 Potentiostat VMP3 et son schéma [36].

2.3.4 Préparation des solutions

2.3.4.1 Préparation de la solution électrolytique pour la déposition du thiocyanate de cuivre(I) CuSCN

Afin d'évaluer les performances de la couche de transport de trous (HTM) à base de CuSCN, nous avons préparé trois solutions précurseurs électrolytiques différentes.

Les solutions électrolytiques de CuSCN ont été préparées selon différents rapports molaires de CuSO_4 :EDTA :KSCN (1:1:0,25; 1:1:1; et 1:1:2), en utilisant une concentration de 12 mM pour les sels de CuSO_4 .

La masse de chaque composé à dissoudre a été calculée à l'aide de la relation :

$$m = C \times V \times M$$

- m est la masse à peser (en g),
- C est la concentration souhaitée (en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$),
- V est le volume de la solution (en L),

- M est la masse molaire du composé (en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$), ici : $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$: $M = 249,685$ g/mol, EDTA : $M = 292,2438$ g/mol, $M = 97,181$ g/mol.

Dans un volume déterminé d'eau déionisée V , le $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ a été dissous sous agitation magnétique jusqu'à complète dissolution, c'est-à-dire en l'absence visible de résidus solides. Une quantité appropriée d'EDTA a ensuite été ajoutée afin d'atteindre une concentration de 12 mM. L'intensification de la coloration bleue plus intense a alors été observée à cette étape indique la formation d'un complexe entre les ions Cu^{2+} et l'EDTA. Enfin, une quantité calculée de KSCN a été introduite pour atteindre également une concentration finale de 12 mM. L'agitation a été maintenue jusqu'à obtention d'une solution homogène.

La figure 2.6 représente l'évolution visuelle de la solution de CuSO_4 avant (a) et après (b) l'ajout d'EDTA.

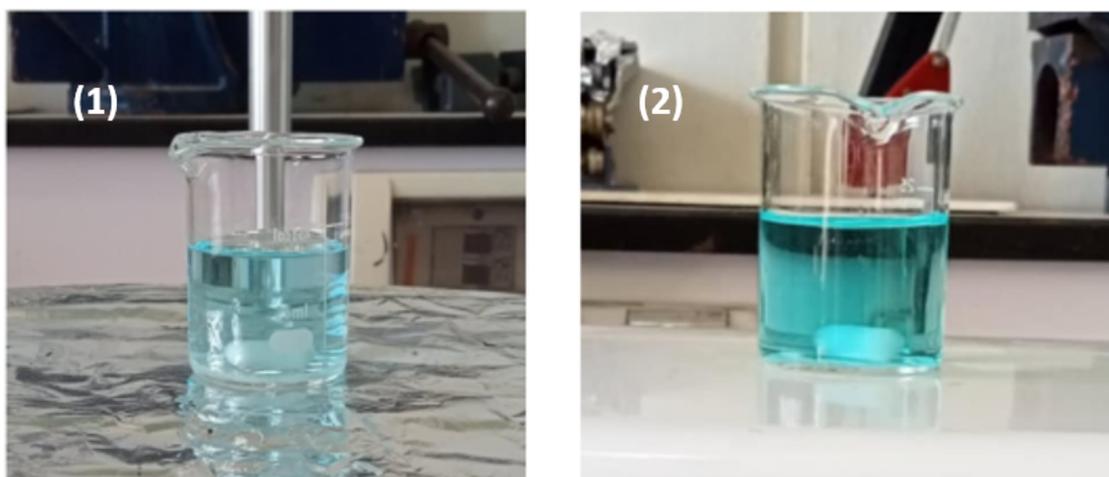


Figure 2.6 Évolution visuelle de la solution de CuSO_4 avant (1) et après (2) l'ajout d'EDTA.

Les films minces de CuSCN ont été obtenus par électrodéposition sur des substrats conducteurs en FTO. La solution électrolytique utilisée contenait 12 mM de Cu(II) , introduit sous forme de sulfate de cuivre ($\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$), un complexant aminocarboxylique (EDTA), ainsi qu'un sel de thiocyanate (KSCN).

2.3.4.2 Préparation de la solution électrolytique pour la déposition de la couche d'oxydes de nickel NiO_x

Afin de préparer une couche de transport de trous (HTM) à base de NiO_x , une solution électrolytique nitrate de nickel(II) $\text{Ni(NO}_3)_2$ a été élaborée à partir de nitrate de nickel(II) hexahydraté ($\text{Ni(NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$). L'objectif de cette étude est d'évaluer l'influence de la concentration du précurseur sur les propriétés du film déposé, et d'optimiser les conditions de dépôt en vue d'améliorer l'efficacité du transport de charges.

Dans le cadre de cette étude, quatre solutions électrolytiques de nitrate de nickel(II) ont

été préparées à des concentrations différentes, à savoir 0.02 mM, 0.05 mM, 0.1 mM et 0.2 mM. Pour cela, le nitrate de nickel(II) hexahydraté ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) a été dissous dans de l'eau déionisée, en veillant à obtenir une dissolution complète pour chaque concentration.

Chaque solution a été agitée magnétiquement jusqu'à dissolution complète du sel. Les solutions obtenues ont ensuite été laissées au repos pendant 24 heures à température ambiante afin de permettre leur stabilisation avant utilisation.

Les solutions préparées à différentes concentrations $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ sont utilisés dans la figure 2.7.



Figure 2.7 Différentes concentrations de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ utilisées.

2.3.4.3 Préparation de la solution précurseur de la couche pérovskite à triple cations (MA^+ , FA^+ , Cs^+) et anions mixtes (Br^- , I^-), à l'air ambiant

La structure de la pérovskite réalisée à l'air ambiant est la suivante : $\text{Cs}_x\text{FAMA}_{1-x}\text{Pb}(\text{I}_{0.83}\text{Br}_{0.17})_3$.

On pèse d'abord les différents sels (FAI , MABr , PbI_2 et PbBr_2) auxquels on ajoute le mélange de solvants (DMF/DMSO), qu'on maintient sous agitation jusqu'à dissolution complète des sels. On obtient alors une solution de couleur jaune (voir figure 2.8). On prélève ensuite des volumes précis de cette solution et d'une solution de CsI dans du DMSO , afin d'obtenir la stoechiométrie souhaitée.

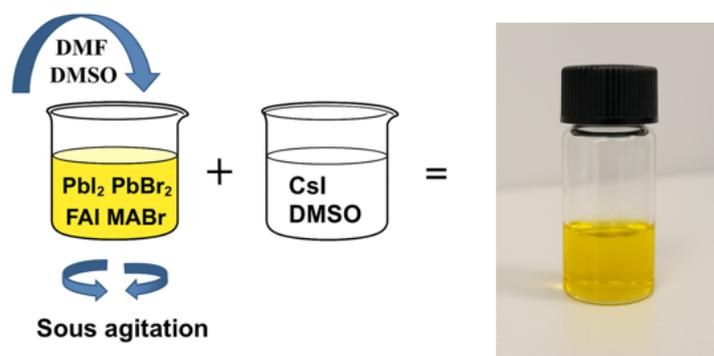


Figure 2.8 Préparation de la solution précurseur de pérovskite.

2.3.5 Électrodéposition de la couche de transport de trous

2.3.5.1 Électrodéposition de la couche du thiocyanate de cuivre(I) CuSCN

Le dépôt électrochimique de CuSCN sur le substrat verre FTO est effectué par un système composé de trois électrodes (Figure 2.9) : L'ensemble est immergé dans un bécher contenant une solution précurseur de CuSCN, maintenue à température ambiante. La modification de la surface du FTO par du CuSCN a été effectuée à l'aide de deux techniques électrochimiques : la voltampérométrie cyclique (CV) et la chronoampérométrie (CA), en utilisant un potentiostat contrôlé par ordinateur. Après le dépôt, les électrodes ont été soigneusement rincées à l'eau déionisée, puis séchées sous un flux d'azote.



Figure 2.9 Schéma du dispositif électrochimique utilisé pour l'électrodéposition de couches de transport de trous.

Électrodéposition par voltammétrie cyclique (CV)

La technique de voltampérométrie cyclique (CV) a été mise en œuvre sur un électrolyte précurseur de CuSCN en vue d'étudier les mécanismes électrochimiques impliqués dans le dépôt de la couche de CuSCN sur un substrat en verre conducteur de type FTO. L'échantillon a été intégré au sein de la cellule électrochimique précédemment décrite.

Les mesures électrochimiques ont été réalisées en balayant le potentiel dans une fenêtre allant de $-1,0$ V à $+1,4$ V par rapport à l'électrode de référence Ag/AgCl. Dans le but d'analyser l'impact des paramètres expérimentaux sur les mécanismes électrochimiques mis en jeu lors du dépôt de CuSCN, plusieurs essais ont été effectués. La vitesse de balayage a été systématiquement modifiée (10 mV/s, 20 mV/s, 30 mV/s, 50 mV/s et 100 mV/s), de même que le nombre de cycles appliqués et la concentration de la solution en KSCN. Ces variations ont permis de suivre en détail l'évolution des processus d'oxydation et de réduction intervenant pendant le dépôt électrochimique, et

d'identifier les conditions optimales pour un revêtement homogène et reproductible. À l'issue de chaque expérience, l'électrode a été soigneusement rincée à l'eau déionisée afin d'éliminer tout résidu de solution, puis séchée sous un flux d'azote sec pour préserver la propreté de la surface.

Électrodéposition par chronoampérométrie (CA)

L'électrodéposition du CuSCN a été réalisée dans une cellule contenant un substrat FTO préalablement décapé, selon la méthode de chronoampérométrie, c'est-à-dire à potentiel constant. Ce procédé repose sur la formation préalable en solution d'un complexe $\text{Cu}^{2+}\text{-SCN}^-$, suivie de la réduction électrochimique de Cu^{2+} en Cu^+ à la cathode, puis de la précipitation du thiocyanate de cuivre solide, selon la réaction [37] [38] :



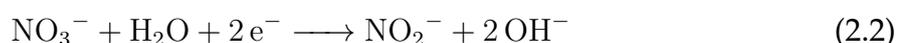
Dans notre cas, un potentiel de $-0,4 \text{ V}$ a été appliqué, correspondant au potentiel de réduction optimal pour la formation du CuSCN. La durée du dépôt, variant de quelques minutes à plusieurs dizaines de minutes (5, 10, 15 min), ainsi que la concentration des réactifs, ont été ajustées afin d'obtenir l'épaisseur souhaitée. Le processus est arrêté dès que cette épaisseur est atteinte ou qu'un plateau de courant est observé. À l'issue de chaque expérience, l'électrode a été soigneusement rincée à l'eau déionisée puis séchée sous un flux d'azote.

Ce protocole permet d'obtenir des films de CuSCN uniformes, adhérents, à morphologie contrôlée, présentant une bonne stabilité.

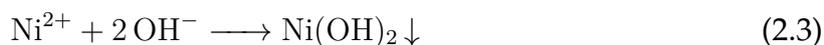
2.3.5.2 Électrodéposition de la couche des oxydes de nickel NiO_x

Le dépôt électrochimique de la couche de transport de trous sur le substrat verre/FTO est réalisé à l'aide d'une cellule électrochimique à trois électrodes, similaire à celle utilisée pour le dépôt de la couche de NiO_x . L'ensemble est immergé dans un bécher contenant une solution électrolytique de nitrate de nickel ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$), maintenue à température ambiante.

L'électrodéposition de l'hydroxyde de nickel est réalisée par la réduction électrochimique de la solution de nitrate de nickel. La réduction des ions nitrate génère localement des ions hydroxyde [39], selon la réaction :



Les ions OH^- ainsi générés provoquent une augmentation locale du pH à proximité de la surface de l'électrode, ce qui induit la précipitation de l'hydroxyde de nickel selon la réaction suivante :



La voltampérométrie cyclique (CV) et la chronoampérométrie (CA) ont été utilisées pour réaliser une étude électrochimique et effectuer le dépôt de NiO_x , à l'aide d'un potentiostat VMP3 contrôlé par ordinateur.

Etude électrochimique par voltammétrie cyclique (CV) La technique de voltampéro-

métrie cyclique (CV) a été appliquée à un électrolyte précurseur de Ni(OH)_2 afin d'étudier les mécanismes électrochimiques impliqués dans la formation d'une couche de Ni(OH)_2 sur un substrat conducteur de type FTO (fluorine-doped tin oxide). L'échantillon a été inséré dans une cellule électrochimique telle que décrite précédemment. Les mesures ont été réalisées en balayant le potentiel dans une fenêtre allant de -1.0 V à 1.5 V par rapport à l'électrode de référence Ag/AgCl .

Dans le but d'analyser l'influence des paramètres expérimentaux sur les processus électrochimiques, plusieurs essais ont été effectués en faisant varier la vitesse de balayage (10 mV s^{-1} , 20 mV s^{-1} , 30 mV s^{-1} et 50 mV s^{-1}), le nombre de cycles appliqués, ainsi que la concentration en $\text{Ni(NO}_3)_2$ de la solution. Ces variations ont permis de suivre l'évolution des phénomènes d'oxydation et de réduction survenant au cours du dépôt électrochimique.

Électrodéposition par chronoampérométrie (CA)

L'électrodéposition des oxydes de nickel (NiO_x) a été réalisée par chronoampérométrie à potentiel constant, dans une cellule électrochimique contenant un substrat FTO préalablement nettoyé et décapé. Cette méthode repose sur la formation préalable en solution d'une couche de Ni(OH)_2 , suivie de sa transformation thermique en NiO_x .

2.3.5.3 Recuit de la couche de $\text{Ni(NO}_3)_2$ en NiO_x

Après électrodéposition, les échantillons de Ni(OH)_2 sont soumis à un traitement thermique afin de les transformer en oxyde de nickel (NiO). Le recuit est réalisé dans un four à moufle, à une température de $300\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 2 heures, sous atmosphère d'air. Ce traitement permet la déshydratation thermique de l'hydroxyde selon la réaction suivante :



Ce processus favorise la cristallisation partielle du matériau et améliore généralement la stabilité thermique, la conductivité ainsi que l'adhérence du film sur le substrat. Le choix de la température et de la durée du recuit est basé sur des travaux antérieurs optimisant la conversion sans dégrader la structure du dépôt [40].

Par ailleurs, la littérature fait souvent référence au NiO_x plutôt qu'au NiO pur, car les films obtenus dans ces conditions de recuit (air, température modérée) présentent une stœchiométrie variable, avec la possible présence de défauts d'oxygène ou de mélanges d'états d'oxydation du nickel (Ni^{2+} et Ni^{3+}). L'utilisation du terme NiO_x reflète donc la nature partiellement amorphe ou non parfaitement définie de la phase obtenue.

Ainsi, le terme NiO_x désigne un oxyde de nickel non stœchiométrique, contenant un mélange d'espèces à l'état d'oxydation Ni^{2+} et Ni^{3+} . Ces formes, telles que NiO , Ni(OH)_2 , Ni_2O_3 ou NiOOH , peuvent coexister dans le matériau final et en influencer les propriétés physico-chimiques [41].

2.4 Conception de la cellule

2.4.1 Dépôt de la couche de pérovskite

La couche de pérovskite est déposée par la technique de spin-coating. Pour cela, une petite quantité de solution de pérovskite (quelques microlitres) est déposée sur le substrat à l'aide d'une micropipette. Le substrat est ensuite soumis à une rotation à une vitesse de 2000 tours par minute pendant 30 secondes, permettant une répartition uniforme de la solution. Après le dépôt, l'échantillon est placé sous vide jusqu'au changement de couleur de la couche, ce qui indique l'initiation de la cristallisation. Enfin, la couche est recuite sur une plaque chauffante à 100°C pendant 30 minutes afin de compléter la cristallisation et de stabiliser la structure de la pérovskite (voir figure 2.10).

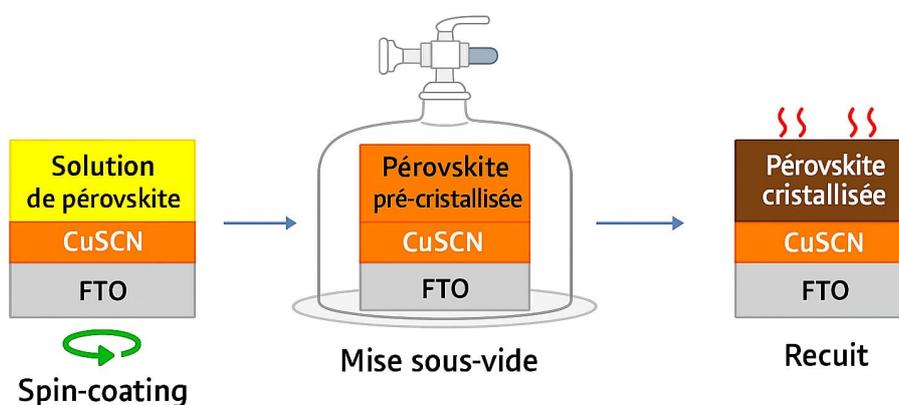


Figure 2.10 Étapes de dépôt de la couche de pérovskite.

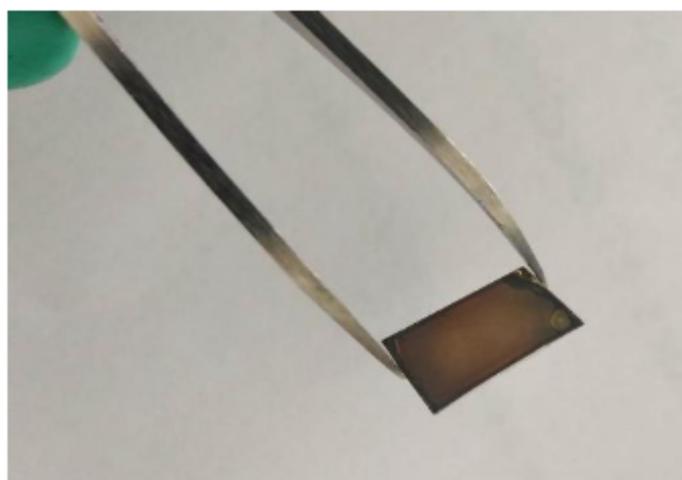


Figure 2.11 Image de la couche de pérovskite après cristallisation.

2.4.2 Dépôt de la couche de transport d'électrons C60

Nous avons utilisé le fullerène C₆₀ comme couche de transport d'électrons dans notre cellule solaire à pérovskite à architecture *p-i-n*, en raison de ses propriétés électroniques et physico-chimiques particulièrement avantageuses. En effet, ce matériau présente une excellente capacité d'extraction des électrons, une très haute mobilité électronique, ainsi qu'un caractère hydrophobe associé à une stabilité remarquable sous rayonnement ultraviolet, ce qui contribue à la durabilité de la couche fonctionnelle.

Par ailleurs, son utilisation sous forme sublimée de haute pureté (99.95 %) permet d'assurer une grande reproductibilité des performances. À cet égard, les travaux de Vlk et al [42] ont rapporté un rendement certifié de 30.9 %, maintenu sur huit cycles de dépôt consécutifs, soulignant l'impact déterminant de la qualité du matériau sur les performances globales de la cellule.

Le C₆₀ a été déposé par spin-coating, puis l'échantillon a été chauffé à 60 °C pendant deux minutes sur une plaque chauffante, afin de favoriser l'évaporation du solvant et assurer la stabilisation de la couche déposée.

2.4.3 Dépôt de l'électrode d'aluminium

L'électrode d'aluminium est déposée par la méthode d'évaporation sous vide. Cette technique permet la formation d'un contact électrique entre l'aluminium et la couche conductrice en FTO, assurant ainsi la fermeture du circuit.



Figure 2.12 Dépôt d'aluminium.

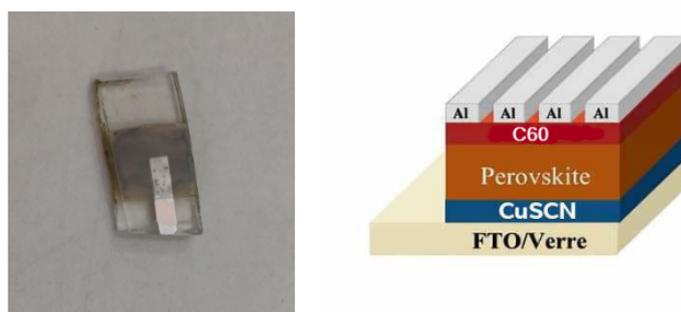


Figure 2.13 Cellule solaire à pérovskite assemblée et schéma de structure.

2.5 Techniques de caractérisations et d'analyses

2.5.1 Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique d'imagerie fondée sur les interactions entre un faisceau d'électrons focalisé et la matière [36]. Elle permet d'obtenir des images en haute résolution de la surface d'un échantillon en analysant les signaux émis lors du balayage, tels que les électrons secondaires, les électrons rétro-diffusés et les rayons X [29]. Ces signaux fournissent des informations précieuses sur la topographie, la morphologie et la composition chimique du matériau. La spectroscopie à dispersion d'énergie (EDX) associée au MEB permet une analyse élémentaire précise en identifiant les éléments via les rayons X émis [43].

Un système MEB comprend des composants essentiels comme une source d'électrons, des lentilles électromagnétiques, une platine porte-échantillon et plusieurs détecteurs [29] [43]. Le bon fonctionnement de l'appareil requiert également un environnement contrôlé comprenant un système de vide, un refroidissement adéquat, une isolation contre les vibrations et une protection contre les interférences électromagnétiques [29].

Les images MEB de notre travail ont été obtenues avec le microscope électronique JEOL équipé de l'analyseur EDX (spectroscopie d'analyse élémentaire) qui permet d'identifier les éléments présents en surface (Figure 2.14).



Figure 2.14 Microscope électronique à balayage JEOL.

2.5.2 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (XRD) est une méthode de caractérisation non destructive largement utilisée pour l'analyse des matériaux cristallins. Elle repose sur l'interaction des rayons X, qui sont des ondes électromagnétiques très pénétrantes à courte longueur

d'onde, avec la structure atomique des solides. Cette interaction produit un motif de diffraction qui dépend de l'arrangement périodique des atomes dans le matériau. [11].

Grâce à cette technique, il est possible d'obtenir des informations détaillées sur la structure cristalline, la composition en phases, l'orientation des cristaux, ainsi que sur des caractéristiques comme l'épaisseur des couches minces ou la taille des domaines cristallins, à condition que ces derniers soient supérieurs à quelques nanomètres (généralement entre 3 et 5 nm) [17][19]. La XRD est ainsi considérée comme une technique incontournable dans le domaine des sciences des matériaux, notamment en raison de sa précision, de sa reproductibilité et de sa capacité à analyser une grande variété de matériaux sans les altérer.

L'analyse des résultats repose sur l'étude des angles et des intensités des pics de diffraction enregistrés, ce qui permet de déduire les distances entre plans atomiques et de confirmer l'identité structurale d'un composé donné[11][29] :

2.5.3 Angle de contact et mouillabilité

L'angle de contact constitue un paramètre fondamental pour évaluer la mouillabilité d'un matériau par un liquide. Il permet de caractériser la manière dont un liquide interagit avec une surface solide, en tenant compte à la fois de considérations qualitatives et quantitatives [29].

Qualitativement, l'angle de contact reflète des phénomènes microscopiques tels que la rugosité de la surface, les énergies de surface propres aux matériaux, ou encore la présence éventuelle de revêtements. Ces éléments influencent le comportement du liquide au contact du solide, notamment son étalement ou sa rétraction [29].

Quantitativement, l'angle de contact, noté θ , est défini comme l'angle formé entre la surface du solide et la tangente à la surface de la goutte, au niveau de la ligne de contact où se rencontrent les trois phases : solide, liquide et gaz [29]. Il est mesuré à travers le liquide, à l'endroit précis du contact avec le solide. Cet angle, mesuré à l'équilibre, fournit des informations sur la nature des interactions moléculaires à l'interface, et, dans une moindre mesure, sur la topographie de la surface [44]. On le représente généralement par l'angle formé entre la surface et la tangente à la goutte, assimilée à une calotte sphérique (voir figure 2.15).

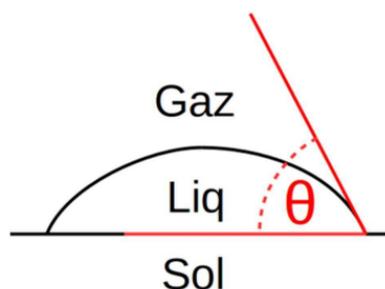


Figure 2.15 Schéma de l'angle de contact formé entre une goutte et une surface solide [44].

Selon la nature des matériaux, l'angle de contact peut varier entre deux extrêmes. Lorsque la mouillabilité est parfaite, l'angle est nul (la goutte s'étalement complètement). À

l'inverse, pour une surface dite super-hydrophobe, la goutte reste sphérique et l'angle atteint 180° [44].

Dans le cadre de cette étude, les mesures d'angle de contact ont été réalisées à l'aide d'un goniomètre DIGIDROP (voir figure 2.16). Cet appareil est équipé d'une caméra CCD qui permet de filmer la goutte en temps réel, déposée sur le substrat à l'aide d'une seringue de précision. Un logiciel de traitement d'image intégré calcule ensuite automatiquement l'angle de contact avec une marge d'erreur estimée à $\pm 2^\circ$. Le volume des gouttes est de l'ordre de quelques dizaines de microlitres. L'eau utilisée est de l'eau dé-ionisée, choisie pour sa pureté et sa stabilité chimique.

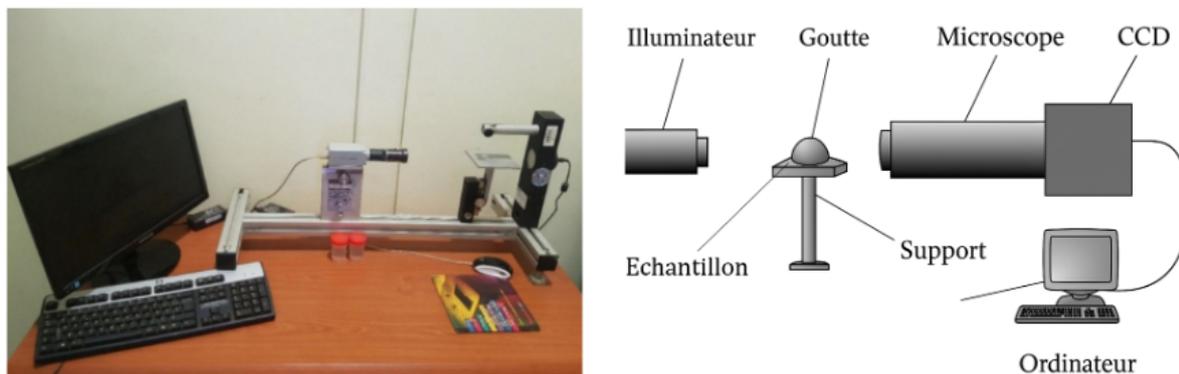


Figure 2.16 Goniomètre DIGIDROP utilisé pour la mesure de l'angle de contact et son schéma.

2.5.4 Caractérisation électrique de la cellule solaire

La caractérisation électrique courant-tension (I-V) de la cellule solaire est réalisée à l'aide d'un simulateur solaire. Cette procédure est effectuée d'abord dans l'obscurité, puis sous éclairage. Sous illumination, le courant de court-circuit (I_{cc}) et la tension en circuit ouvert (V_{co}) de la cellule sont mesurés à l'aide d'une lampe.

Les courbes I-V sont obtenues en mesurant le courant généré par la cellule solaire à pérovskite en fonction de la tension appliquée entre ses deux électrodes. L'application de la tension et la mesure du courant traversant le dispositif sont réalisées à l'aide d'un potentiostat de type VMP3, piloté par le logiciel EC-LAB (version 10.19).

Chapitre 3

Résultats et Discussion

3.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous présenterons et interpréterons les principaux résultats expérimentaux relatifs à l'élaboration électrochimique de dépôts de matériaux à transfert de trous sur un substrat en FTO. Nous aborderons également la synthèse et le dépôt de la pérovskite, ainsi que la fabrication des cellules solaires à base de pérovskites. Les caractérisations de nos dépôts ont été réalisées à l'aide de différentes méthodes électrochimiques, à savoir la voltampérométrie cyclique et la chronoampérométrie, ainsi que par microscopie électronique à balayage (MEB), ainsi que la spectroscopie d'analyse élémentaire (EDX), et par mesure de l'angle de contact.

Par la suite, les performances photovoltaïques des cellules solaires obtenues seront évaluées à caractérisations électriques. Enfin, une estimation des coûts de fabrication de la cellule solaire à pérovskite développée sera proposée, afin d'évaluer la viabilité économique du procédé mis en œuvre.

3.2 Caractérisations du substrat FTO

3.2.1 Caractérisation par MEB

La figure 3.1 présente une image obtenue par microscopie électronique à balayage (MEB) de la surface du semi-conducteur FTO.

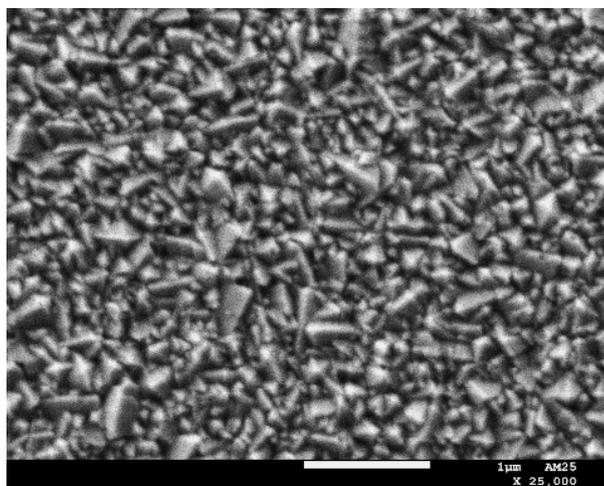


Figure 3.1 Images MEB de la surface du FTO.

L'observation met en évidence la présence de nanostructures de tailles variées, réparties de manière homogène sur l'ensemble de la surface. Une étude menée par Shanting Zhang [45], portant sur les couches minces d'oxyde d'étain dopé au fluor (FTO) destinées aux applications photovoltaïques, a rapporté une morphologie similaire du substrat FTO, confirmée également par des analyses MEB.

3.2.2 Caractérisation par mesure d'angle de contact

Afin d'évaluer les caractéristiques de surface du substrat FTO (Fluorine-doped Tin Oxide), des mesures d'angle de contact ont été réalisées à l'aide d'une goutte d'eau

déposée sur la surface (figure 3.2). L'image obtenue illustre la forme de la goutte et permet de déterminer l'angle formé entre le liquide et la surface solide. Ce paramètre reflète à la fois la nature chimique de la surface et sa topographie microscopique.

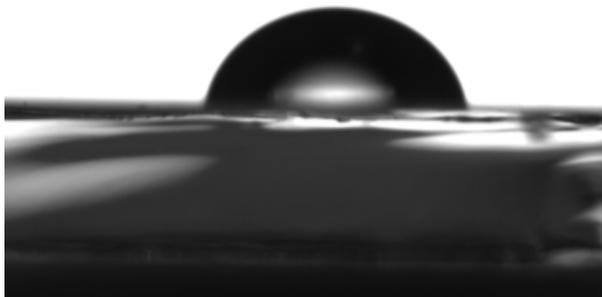


Figure 3.2 Photographie d'une goutte d'eau sur la surface du FTO.

Les résultats de la mesure de l'angle de contact indiquent que la surface du FTO est **hydrophile**, avec une valeur de 79° .

3.2.3 Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)

Nous avons caractérisé par le diffractomètre de rayons X (DRX) le substrat FTO afin de déterminer sa structure cristalline. La figure 3.3 montre les spectres de diffraction des rayons X du FTO sur des substrats de verre.

Le FTO présente plusieurs pics caractéristiques attribués aux plans cristallins du SnO_2 . Les principaux pics apparaissent généralement autour de $2\theta \approx 26,6^\circ$ (plan (110)), $33,8^\circ$ (101), $37,9^\circ$ (200), $51,7^\circ$ (211), $54,7^\circ$ (220), $61,8^\circ$ (310) et $65,9^\circ$ (301). Parmi eux, le pic situé à environ $2\theta \approx 26,6^\circ$, correspondant au plan (110), est souvent le plus intense et sert de repère pour l'identification du FTO dans un spectre DRX [45]. Ces valeurs peuvent légèrement varier en fonction des conditions expérimentales ou de la qualité du substrat.

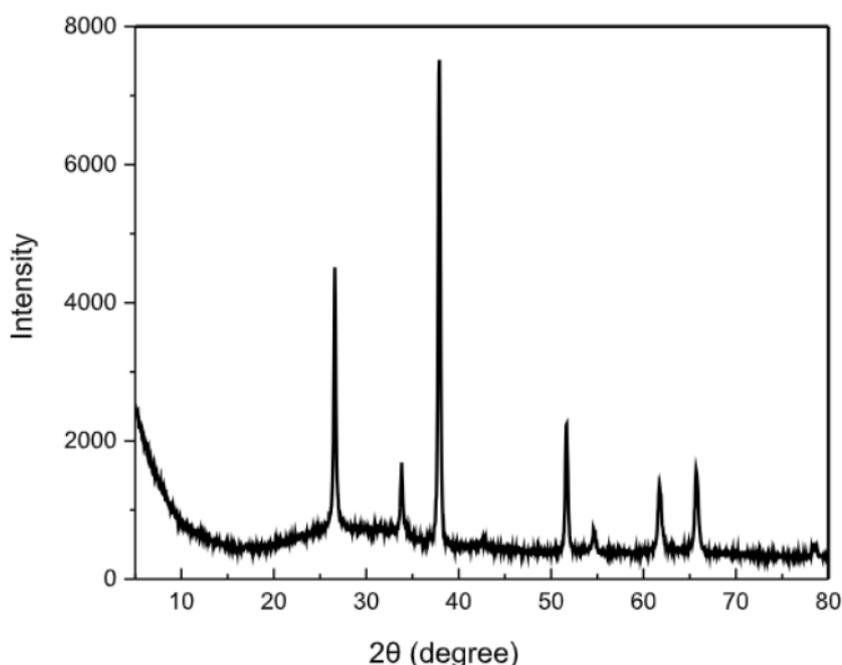


Figure 3.3 Spectre de diffraction des rayons X (DRX) du substrat FTO déposé sur verre.

3.3 Caractérisation des matériaux de transfert de trous CuSCN

Les différentes caractérisations ont été réalisées pour les différentes concentrations. Cependant, seuls les résultats d'une seule concentration sont présentés, les courbes obtenues et leur interprétation étant similaires pour les autres.

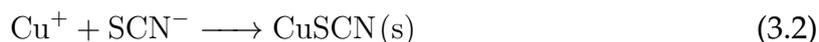
3.3.1 Etude électrochimique de CuSCN sur FTO par voltammétrie cyclique

En premier lieu, la voltammétrie cyclique permet de déterminer l'intervalle de tension dans lequel le cuivre se réduit et donc se dépose en balayant un intervalle de potentiel et de mesurer l'intensité des phénomènes observés. L'électrodéposition du thiocyanate de cuivre (CuSCN) s'effectue selon un mécanisme en deux étapes.

Dans un premier temps, une réduction électrochimique des ions cuivre(II) (Cu^{2+}), préalablement complexés par un agent chélatant tel que l'EDTA, conduit à la formation d'ions cuivre(I) (Cu^+), selon la réaction suivante :



Ensuite, dans une seconde étape, les ions Cu^+ ainsi générés réagissent chimiquement avec les ions thiocyanate (SCN^-) présents en solution pour former un précipité de CuSCN, selon un processus de précipitation chimique :



Ce mécanisme séquentiel permet de contrôler la formation du dépôt solide sur le substrat conducteur, en particulier lorsque la solution électrolytique contient un excès de SCN^- pour assurer une précipitation complète et sélective du CuSCN . Le contrôle des conditions électrochimiques et chimiques (potentiel appliqué, pH, température, concentration des réactifs) est essentiel pour obtenir des films homogènes, cristallins et adhérents.

La figure 3.4 présente le Voltammogramme cyclique du CuSCN de rapport 1:1:2 sur du FTO à une vitesse de balayage de 20 mV/s. La courbe voltamétrique présente deux

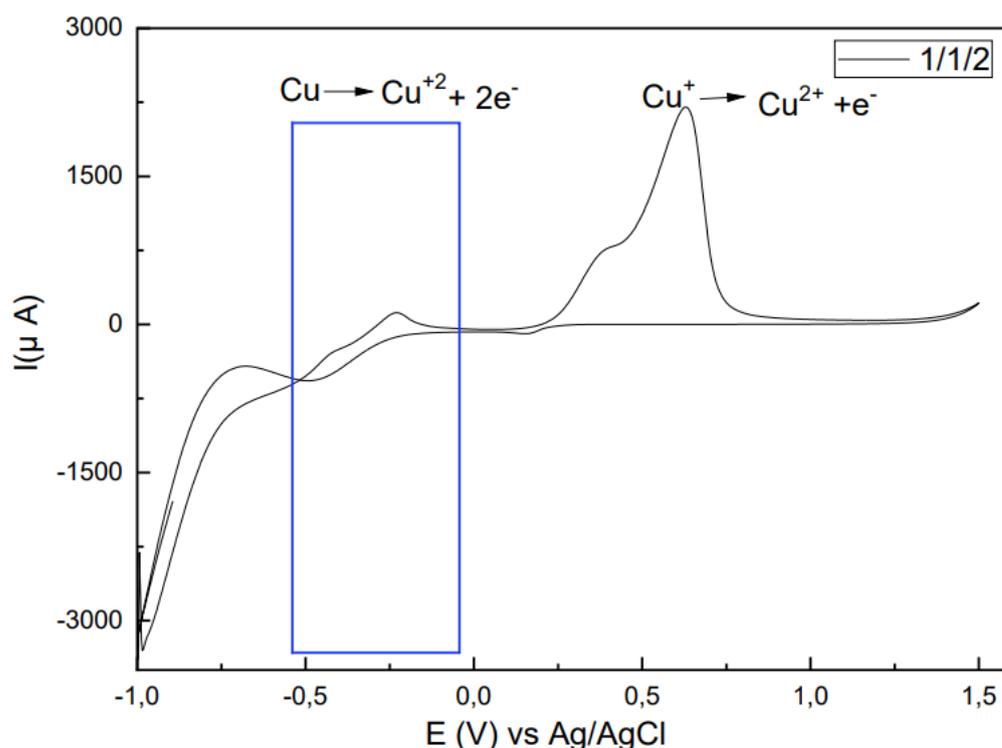


Figure 3.4 Voltammogramme cyclique du CuSCN (1:1:2) sur la surface verre-FTO à une vitesse de balayage de 20 mV/s.

pics anodiques successifs lors du balayage en potentiel positif. Le premier peut être attribué à l'oxydation de Cu^0 en Cu^+ , potentiellement présent à la surface. Le second pic, à plus haut potentiel, correspond vraisemblablement à l'oxydation de Cu^+ en Cu^{2+} .

N. Shlenskaya et al ont obtenu le même comportement électrochimique lors de l'électrodéposition de couches poreuses de CuSCN sur ITO comme matériau conducteur de trous pour les cellules solaires à pérovskite [24].

L'augmentation du nombre de cycles de balayage lors de l'électrodéposition conduit à une diminution progressive de l'intensité des pics d'oxydation. Ce comportement est attribué à la croissance continue du film de CuSCN sur l'électrode, entraînant une passivation de la surface électroactive (voir figure 3.5).

Ainsi, la formation de nouvelles espèces oxydables (Cu^0 ou Cu^+) devient progressivement plus limitée, et l'oxydation du film déjà formé est de moins en moins prononcée, comme en témoigne la décroissance des pics anodiques observés.

Cette séquence redox en deux étapes ($\text{Cu}^0 \longrightarrow \text{Cu}^+ \longrightarrow \text{Cu}^{2+}$) met en évidence la coexistence de plusieurs formes du cuivre et illustre la complexité du mécanisme électrochimique dans ce système. La position et l'intensité des pics varient selon les conditions expérimentales, notamment la plage de potentiel balayée, la concentration en cyanure et l'épaisseur du dépôt.

Nous constatons l'apparition d'un nouveau pic d'oxydation au fil des cycles de voltammétrie cyclique, caractéristique du film CuSCN . Ce pic est différent de ceux observés lors des premiers balayages, et il est directement lié à la présence et à l'évolution du film CuSCN déposé sur l'électrode.

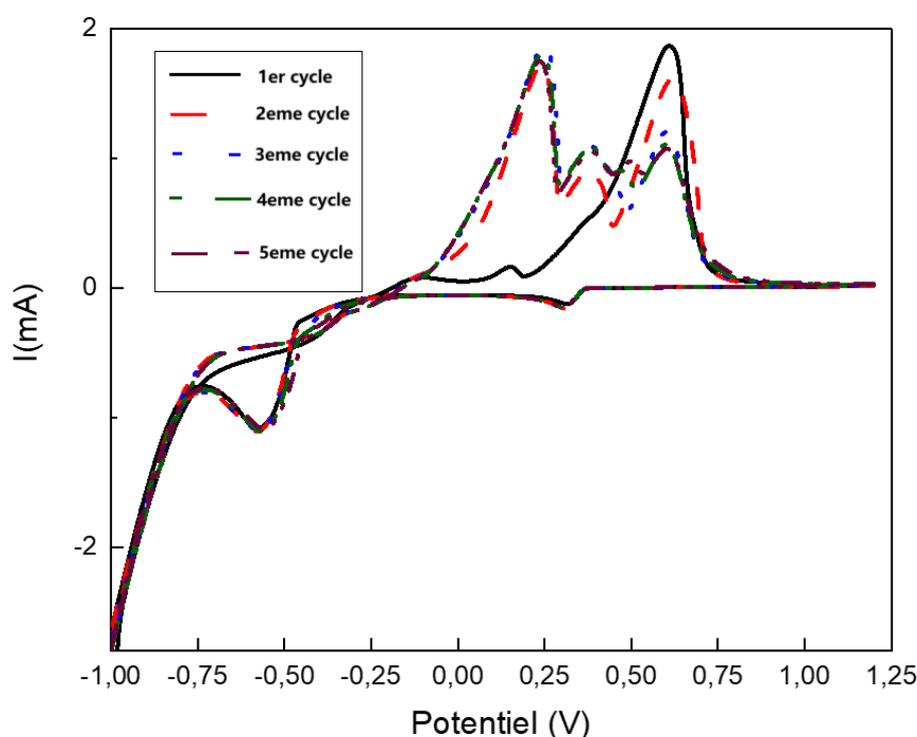


Figure 3.5 Voltammogrammes cycliques du CuSCN 1:1:0,25 sur du FTO à une vitesse de balayage de 20 mV/s, 4 cycles.

3.3.1.1 Influence de la concentration

Dans le but d'évaluer l'impact de la composition chimique de la solution électrolytique sur la qualité des films déposés (3.6), et donc sur l'efficacité du transport de charges, nous avons réalisé une série de mesures par voltammétrie cyclique en variant les différents rapports de CuSO_4 :EDTA :KSCN.



Figure 3.6 Dépôt de CuSCN sur substrat FTO selon différents rapports molaires des précurseurs (1:1:2, 1:1:1 et 1:1:0,25)

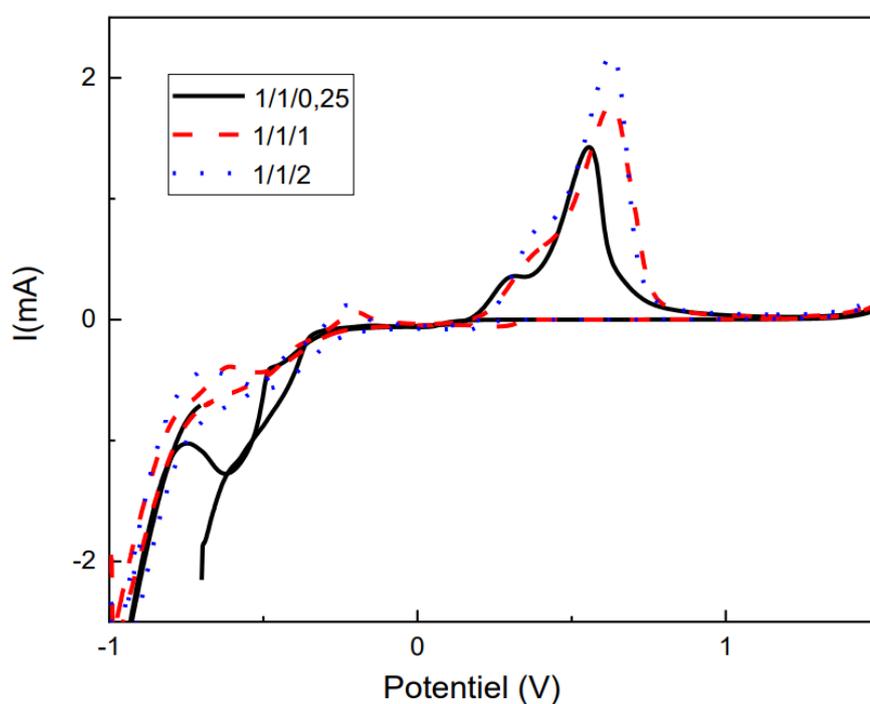


Figure 3.7 Effet de la variation des rapports molaires CuSO_4 :EDTA :KSCN sur le dépôt électrochimique du CuSCN à une vitesse de balayage de 20 mV/s.

La concentration des espèces en solution joue un rôle déterminant dans le mécanisme de dépôt électrochimique du CuSCN. Une concentration élevée en Cu^{2+} tend à accélérer la vitesse de croissance, mais peut nuire à l'uniformité du film déposé. À l'inverse, un excès de ligands complexants tels que le CN^- peut stabiliser excessivement les ions cuivre(II), ralentissant ainsi leur réduction et la formation du précipité CuSCN. Un équilibre optimal entre ces composants est donc essentiel pour assurer un dépôt homogène, contrôlé et reproductible.

3.3.1.2 Influence de la vitesse de balayage

La vitesse de balayage influence significativement le comportement électrochimique observé lors de l'électrodéposition de CuSCN. Une augmentation de la vitesse entraîne

une hausse de l'intensité des pics, un élargissement des courants capacitifs et un décalage des pics redox, traduisant une limitation cinétique croissante. À faible vitesse, la nucléation est progressive, permettant la formation de films plus épais et homogènes, tandis qu'à haute vitesse, la cinétique de dépôt est plus rapide mais le film obtenu est souvent plus mince et moins structuré (voir figure 3.8).

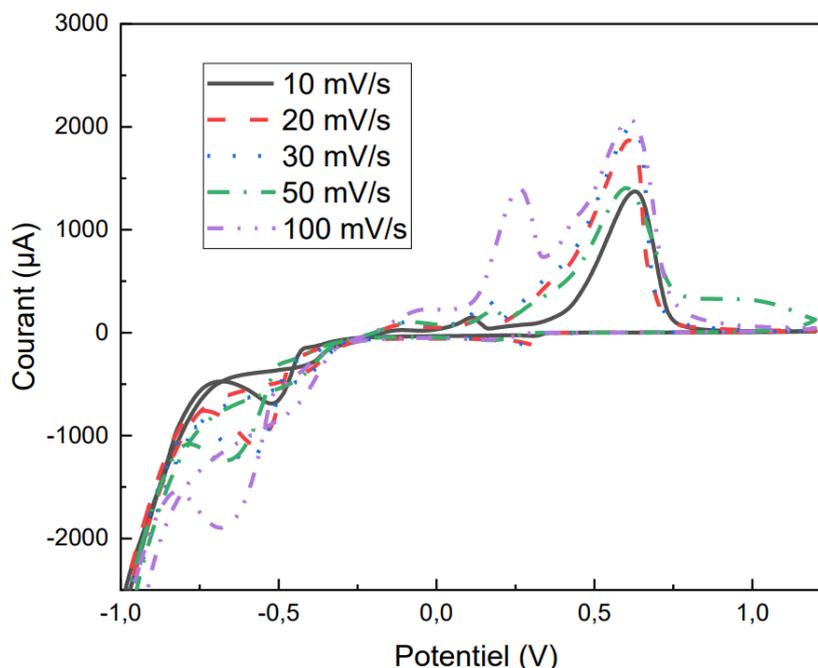


Figure 3.8 Voltammogrammes cycliques du CuSCN avec un rapport molaire CuSO_4 : EDTA : KSCN = 1:1:0,25 sur une électrode FTO, enregistrés à différentes vitesses de balayage.

3.3.2 Dépôt du CuSCN par chronoampérométrie

La formation du film de CuSCN par chronoampérométrie repose sur une série d'étapes physico-chimiques qui se déroulent à l'interface électrode/solution. Cette réaction implique la précipitation directe du CuSCN à partir des ions Cu^+ et SCN^- présents en solution, conduisant à la formation d'un dépôt solide sur la cathode conductrice en fonction du temps de dépôt. Au fur et à mesure de l'électrodéposition, les grains de CuSCN s'organisent en structures plus ou moins compactes selon les paramètres opératoires tels que le potentiel appliqué, la durée de dépôt, la concentration des espèces en solution et la température. Ces conditions influencent directement la morphologie, la densité et la qualité cristalline du film obtenu.

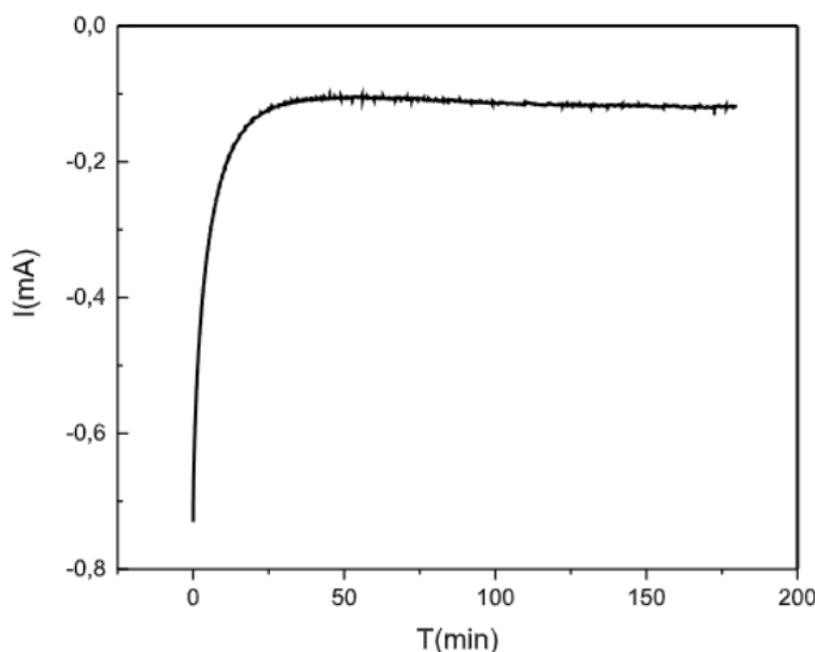


Figure 3.9 Chronoampérométrie du CuSO_4 :EDTA :KSCN = 1:1:1 sur du FTO pour un temps de dépôt de 5 min et un potentiel de -0,4V.

L'analyse de la chronoampérométrie révèle une croissance du courant au cours du temps (voir figure 3.9). Ce comportement suggère un mécanisme de nucléation progressive, caractérisé par l'apparition continue de nouveaux sites de dépôt sur la surface de l'électrode. En conséquence, la surface électrochimiquement active augmente progressivement, favorisant ainsi la croissance du dépôt. Cette dynamique conduit à une formation accrue de CuSCN , en raison du nombre croissant de sites disponibles pour la réaction de précipitation.

3.3.3 Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)

Analyse par diffraction des rayons X des films minces de CuSCN de rapport 1:1:1 déposés par chronoampérométrie pour un potentiel de 1,3V et un temps de 5min (Figure 3.10).

Les motifs de diffraction révèlent plusieurs pics intenses localisés aux angles 2θ suivants : $16,16^\circ$, $27,22^\circ$, $32,64^\circ$, $34,57^\circ$, $47,07^\circ$, $49,87^\circ$ et $50,10^\circ$. Ces pics sont respectivement attribués aux plans cristallins (003), (101), (006), (104), (110), (009) et (113) d'une phase rhomboédrique du CuSCN , comme l'ont observé Yong Ni et al [46].

L'analyse des positions et des intensités des pics confirme que les films obtenus sont polycristallins et présentent une bonne cristallinité. De plus, les résultats obtenus correspondent étroitement au modèle de diffraction de la phase β - CuSCN répertoriée dans la base de données JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards), fiche n° 29-0581. Cette correspondance confirme la formation de la phase souhaitée de CuSCN et atteste de la qualité structurale des couches déposées.

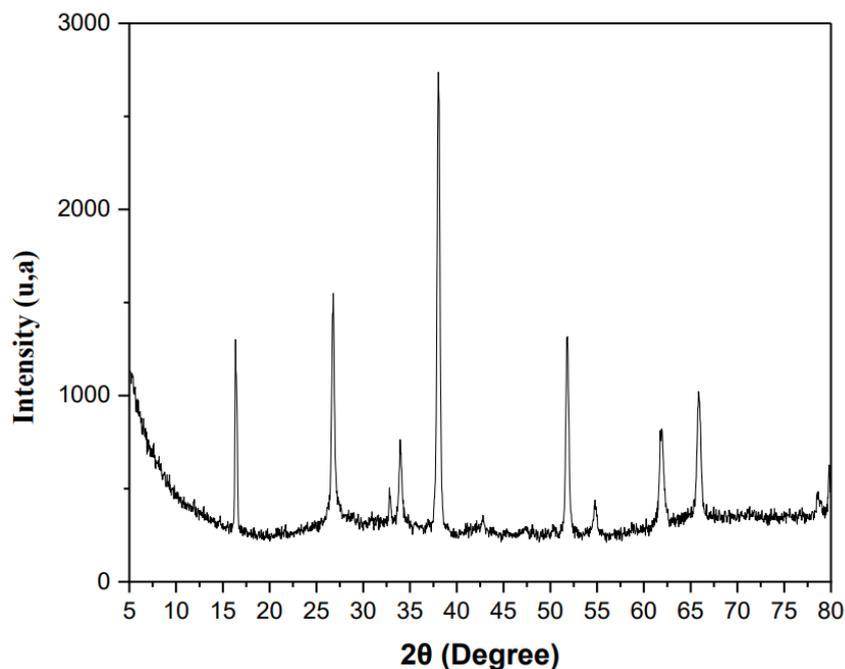


Figure 3.10 Spectre de diffraction des rayons X (DRX) du CuSCN du CuSO_4 :EDTA :KSCN = 1:1:1 déposé sur substrat FTO.

3.3.4 Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB)

Afin d'analyser la structure de la surface des dépôts du CuSCN sur des substrats de FTO, la microscopie électronique à balayage (MEB) a été employée (Figure 3.11).

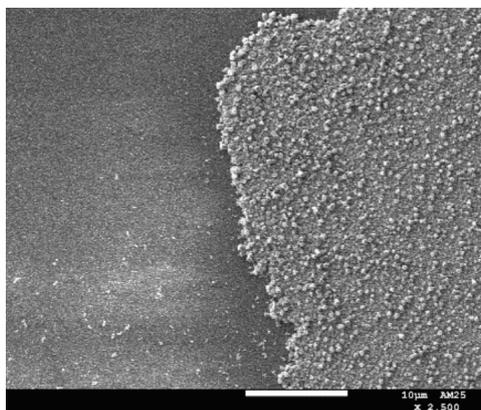


Figure 3.11 Images MEB de dépôt du CuSCN du CuSO_4 :EDTA :KSCN = 1:1:1 déposé sur substrat FTO.

La morphologie des couches minces de CuSCN, déposées sur un substrat en verre à partir d'une solution avec un rapport CuSO_4 : EDTA : KSCN de 1:1:0,25 et pendant 5 minutes, révèle la formation de cristaux bien définis en forme de nanofils, comme présenté dans la figure 3.11. Ces résultats sont conformes aux observations de Chappaz-Gillot et al. [47], qui ont rapporté une morphologie similaire pour le CuSCN électrodéposé à température ambiante à partir d'une solution aqueuse de sulfate de cuivre stabilisée par EDTA (Figure 3.12).

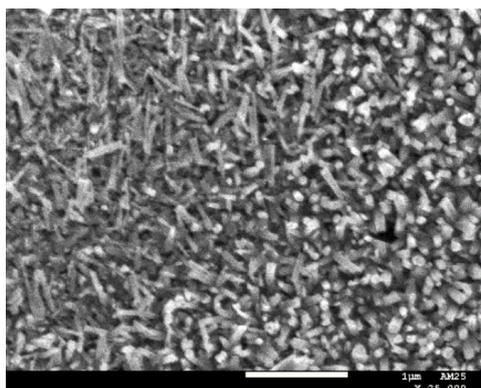


Figure 3.12 Morphologie des couches minces de CuSCN déposées sur substrat FTO (rapport $\text{CuSO}_4 : \text{EDTA} : \text{KSCN} = 1 : 1 : 0,25$) observée par microscopie électronique à balayage (MEB).

Lorsque la concentration du CuSO_4 est plus grande que celle du KSCN, ces structures en forme de nanofils s'élargissent et deviennent plus densément compactées, traduisant une croissance continue et une meilleure cohésion entre les cristaux. La nanofils observée, illustrée sur les micrographies de la Figure 3.13, est particulièrement avantageuse du point de vue électrochimique. En effet, cette structure tridimensionnelle offre une surface spécifique élevée, favorable aux échanges d'électrons et à l'efficacité des réactions électrochimiques, ce qui est essentiel pour des applications dans les dispositifs photovoltaïques ou électrocatalytiques.

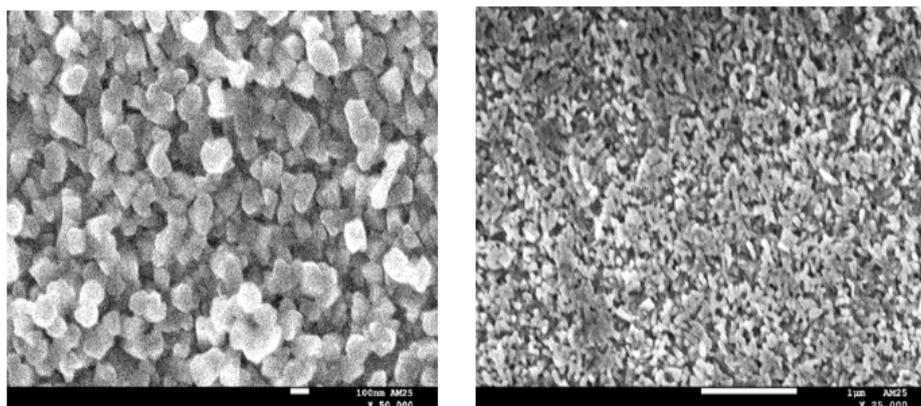


Figure 3.13 Morphologie des couches minces de CuSCN déposées sur substrat FTO (rapport $\text{CuSO}_4 : \text{EDTA} : \text{KSCN} = 1 : 1 : 1$) observée par microscopie électronique à balayage).

3.3.5 Caractérisation spectromètre à dispersion en énergie (EDS)

La figure 3.14 montre le spectre EDX de la structure FTO/CuSCN, obtenu après un dépôt électrochimique par chronoampérométrie pendant 5 minutes, réalisé à partir d'une solution précurseur présentant un rapport molaire $\text{CuSO}_4 : \text{EDTA} : \text{KSCN} = 1 : 1 : 1$. Le spectre du film correspondant à cette structure met en évidence la présence des principaux éléments constitutifs du CuSCN, à savoir le cuivre (Cu), le soufre (S),

le carbone (C) et l'azote (N). La présence de ces pics confirme la réussite du dépôt du CuSCN sur le substrat FTO.

Un signal associé à l'oxygène (O) est également détecté, ce qui peut être attribué au substrat FTO ou à une légère oxydation de surface.

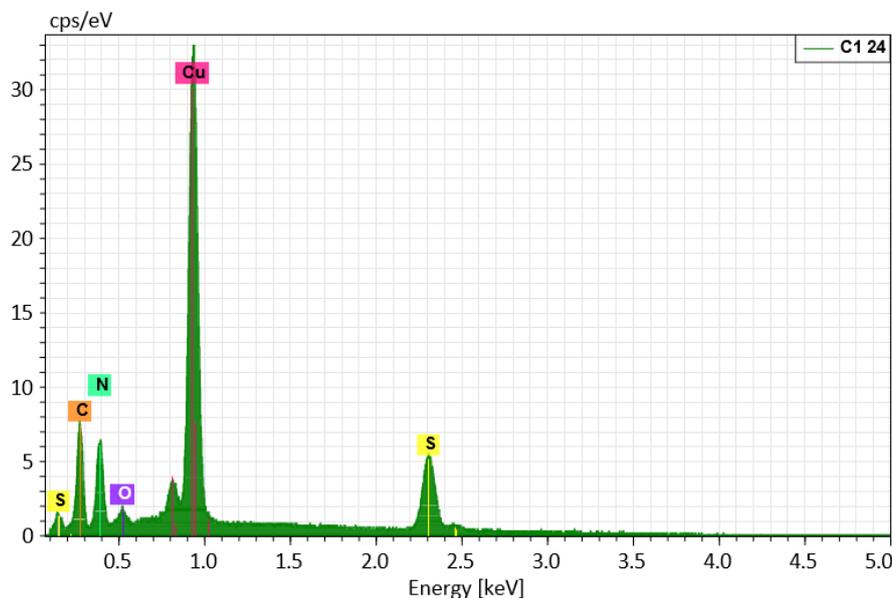


Figure 3.14 Analyse EDX de la structure FTO/CuSCN déposée électrochimiquement pendant 5 minutes à partir d'une solution CuSO_4 : EDTA : KSCN = 1 : 1 : 1.

Tableau 3.1 : Résultats de l'analyse EDS pour l'échantillon 1:1:1.

Élément	Num. At.	Masse [%]	Masse Norm. [%]	Atome [%]
Cuivre	29	64.45	63.78	34.42
Soufre	16	19.01	18.81	20.12
Azote	7	8.85	8.75	21.43
Carbone	6	7.77	7.69	21.95
Oxygène	8	0.98	0.97	2.08
Total		101.05	100.00	100.00

Une analyse EDS a été réalisée pour deux solutions précurseurs présentant des rapports molaires CuSO_4 : EDTA : KSCN de 1:1:1 (figure 3.14) et 1:1:0.25 (figure 3.15). Cette démarche a pour objectif d'étudier l'effet de la concentration en thiocyanate (SCN) sur la composition élémentaire du dépôt de CuSCN. Cette observation suggère que la réduction de la concentration de KSCN limite la formation de la phase CuSCN, contrairement au rapport équimolaire 1:1:1 qui favorise une composition plus riche et homogène en cuivre, soufre et azote.

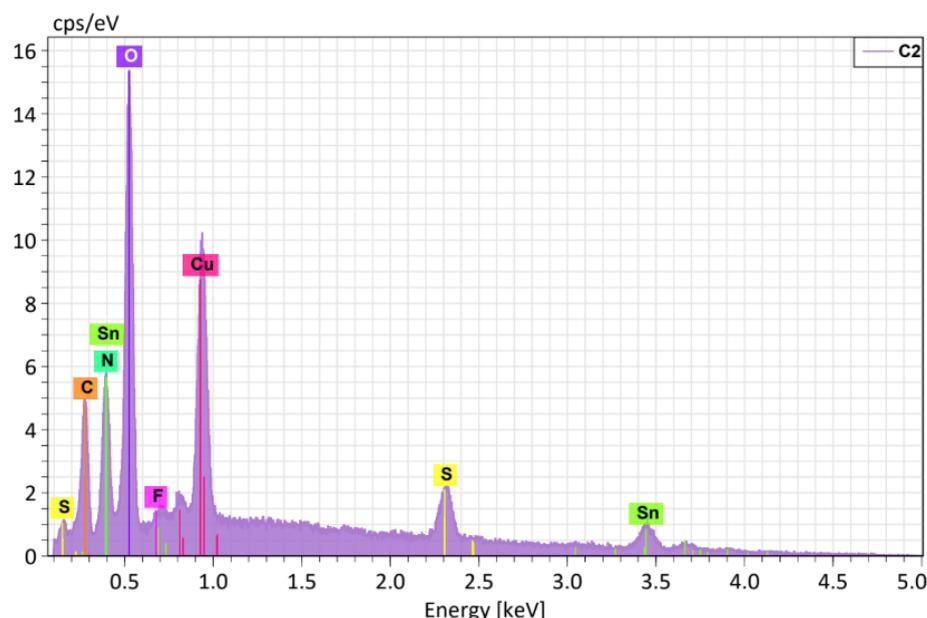


Figure 3.15 Analyse EDX de la structure FTO/CuSCN déposée électrochimiquement pendant 5 minutes à partir d'une solution CuSO_4 : EDTA : KSCN = 1 : 1 : 0,25.

Tableau 3.2 : Résultats de l'analyse EDS pour l'échantillon 1:1:0,25.

Élément	N° atomique	Masse [%]	Masse normalisée [%]	Atomes [%]
Étain (Sn)	50	42.40	43.12	13.39
Cuivre (Cu)	29	24.67	25.09	14.55
Oxygène (O)	8	17.06	17.35	39.98
Azote (N)	7	5.12	5.21	13.72
Soufre (S)	16	4.90	4.99	5.73
Carbone (C)	6	3.82	3.89	11.93
Fluor (F)	9	0.35	0.36	0.69
Total		98.34	100.00	100.00

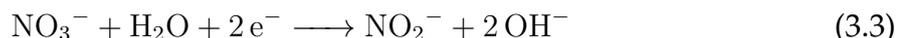
3.4 Caractérisation des matériaux de transfert de trous NiO_x

3.4.1 Étude électrochimique du $\text{Ni}(\text{OH})_2$ déposé sur FTO par voltammétrie cyclique

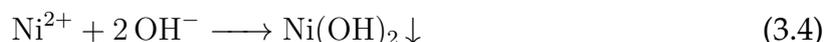
Comme pour le cas du CuSCN, la voltammétrie cyclique permet de déterminer l'intervalle de potentiel dans lequel la précipitation du $\text{Ni}(\text{OH})_2$ est favorisée, en balayant une plage de tension afin d'identifier les réactions électrochimiques impliquant la réduction des nitrates et la formation locale d'ions OH^- , responsables du dépôt.

L'électrodéposition du dihydroxyde de Nickel $\text{Ni}(\text{OH})_2$ s'effectue selon un mécanisme en deux étapes [39].

Dans un premier temps, une réduction des nitrates (NO_3^-) a lieu à la cathode. Cette réaction génère localement des ions OH^- , ce qui élève le pH au voisinage de l'électrode, via :



Ensuite, dans une seconde étape, les ions OH^- ainsi générés réagissent chimiquement avec les ions nickel(II) (Ni^{2+}) présents en solution, ce qui induit la précipitation de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ sous forme d'un film mince à la surface du FTO, selon la réaction :



Ainsi, la stratégie consiste à augmenter le pH à la surface de l'électrode, favorisant la formation du dépôt solide de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ sans ajout direct d'ions OH^- dans la solution.

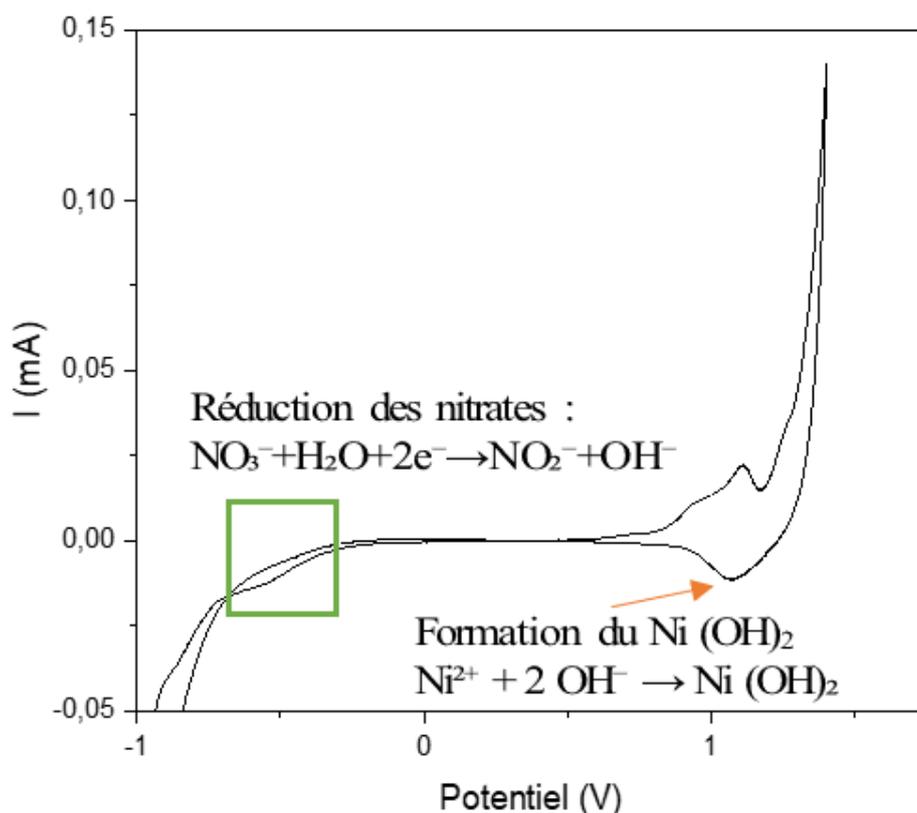


Figure 3.16 voltammogramme cyclique de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ formé sur électrode FTO dans une solution aqueuse 0,1 M à une vitesse de balayage de 20 mV/s.

La figure 3.16 présente le voltammogramme cyclique de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ formé sur FTO dans une solution aqueuse 0,1 M à une vitesse de balayage de 20 mV/s. La courbe voltamétrique obtenue met en évidence plusieurs pics caractéristiques liés à la formation du film de $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

Le phénomène principal observé à des potentiels négatifs est un large pic cathodique, attribué à la réduction des ions nitrate (NO_3^-). Cette réaction constitue l'étape clé du processus, car elle génère localement des ions OH^- , indispensables à la précipitation du $\text{Ni}(\text{OH})_2$ sur l'électrode. Ce mécanisme est bien établi dans la littérature, notamment

dans l'étude menée par R. S. Jayashree et P. Vishnu Kamath sur l'électrodéposition de Ni(OH)_2 à partir de solutions de nitrate de nickel [39].

Dans un second temps, lors du balayage vers les potentiels anodiques, un pic d'oxydation net apparaît, correspondant à l'oxydation du Ni(OH)_2 en NiOOH , selon le couple redox réversible Ni(II)/Ni(III) . Cette réversibilité est confirmée par la présence d'un pic de réduction bien défini au retour cathodique, centré autour de +1,0 V, qui traduit la réduction de NiOOH en Ni(OH)_2 .



Le voltammogramme cyclique à plusieurs cycles, présenté en figure 3.17, illustre l'évolution progressive du système électrochimique, en lien avec la formation et le développement du film de Ni(OH)_2 à la surface de l'électrode.

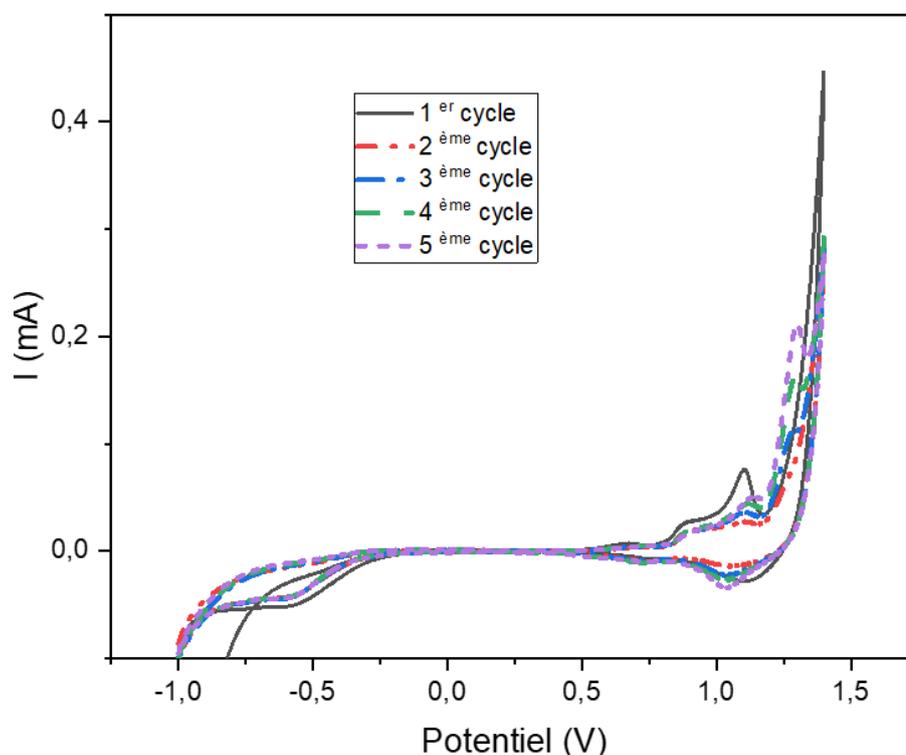


Figure 3.17 Voltammogrammes cycliques du Ni(OH)_2 enregistrés dans une solution aqueuse 0,1 M, sur un substrat FTO, à une vitesse de balayage de 20 mV/s pendant 5 cycles.

Au fil des cycles, les pics d'oxydation et de réduction deviennent plus intenses, ce qui montre que le film de Ni(OH)_2 se forme progressivement sur l'électrode. L'augmentation progressive de l'intensité des pics d'oxydation et de réduction au fil des cycles est directement liée à la présence et à l'évolution du film de Ni(OH)_2 . À mesure que ce film s'épaissit, une quantité croissante de matière peut être oxydée en NiOOH , puis réduite à nouveau, ce qui se traduit par des courants de plus en plus marqués. En parallèle, le pic de réduction des nitrates, observable dans la zone des potentiels négatifs, devient

plus large à chaque cycle, bien que son intensité reste globalement stable. Cet élargissement suggère une modification des conditions locales à l'électrode, probablement due à l'évolution de la surface active et à l'accumulation progressive du film, qui influence la diffusion des ions et la distribution du potentiel à l'interface électrode-solution.

3.4.1.1 Influence de la concentration

Le voltammogramme cyclique obtenu pour différentes concentrations de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ (0,05 M, 0,1 M et 0,2 M) met en évidence l'influence de la concentration de l'électrolyte sur l'intensité des pics électrochimiques.

Comme le montre la figure 3.18, l'intensité des pics augmente avec la concentration. Les courbes à 0,05 M et 0,1 M présentent des intensités similaires, tandis qu'à 0,2 M, une augmentation nette de l'intensité des pics liés à la formation du film de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ est observée. Cette augmentation s'explique par la présence d'une plus grande quantité d'ions Ni^{2+} dans la solution, ce qui favorise la formation d'une couche plus épaisse de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ à la surface de l'électrode.

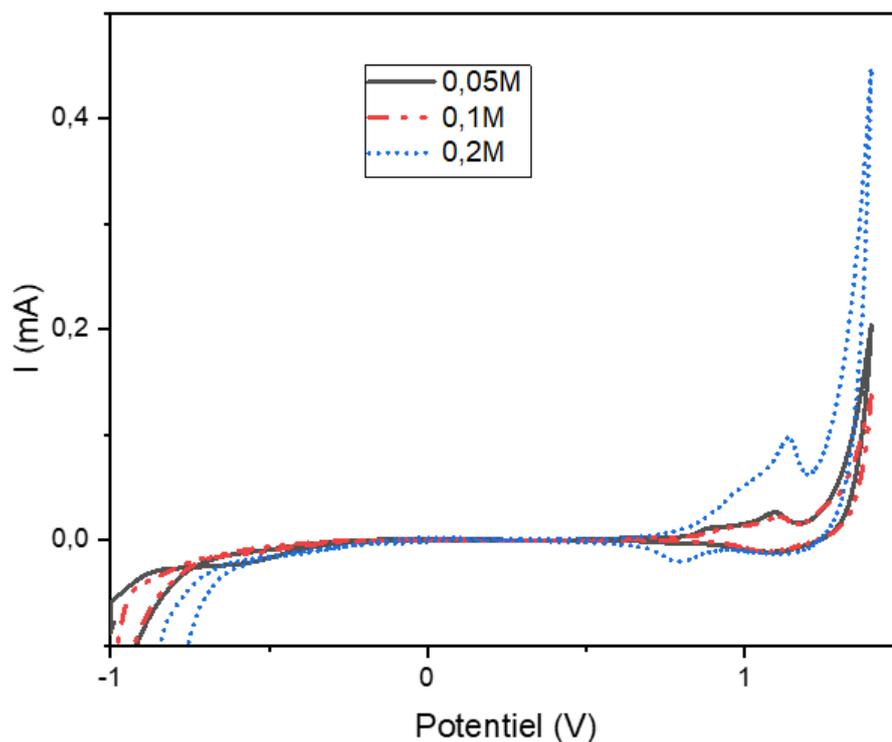


Figure 3.18 Effet de la variation de la concentration de l'électrolyte sur le dépôt électrochimique du $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

3.4.1.2 Influence de la vitesse de balayage

La vitesse de balayage influence significativement le comportement électrochimique observé lors de l'électrodéposition du $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

Comme le montre la figure 3.19, les voltammogrammes cycliques obtenus à différentes vitesses de balayage montrent une diminution de l'intensité des pics d'oxydation et de

réduction avec l'augmentation de la vitesse. Ce comportement suggère que la formation du film de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ est fortement influencée par la durée d'exposition au potentiel électrochimique adéquat.

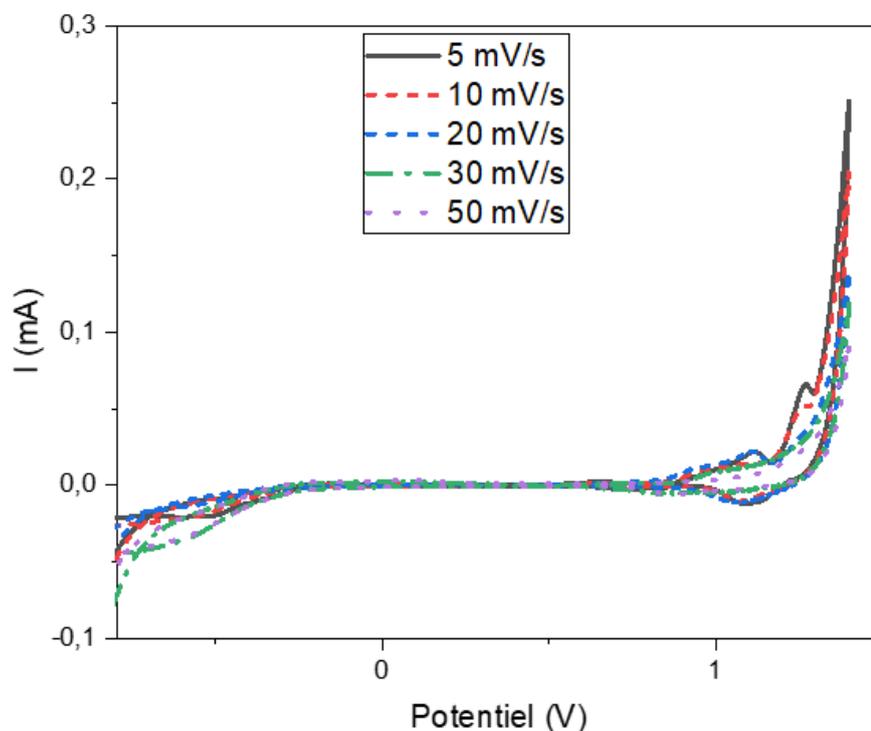


Figure 3.19 Voltammogrammes cycliques du $\text{Ni}(\text{OH})_2$ sur une électrode FTO, enregistrés à différentes vitesses de balayage.

À grande vitesse, le temps de génération locale d' OH^- est insuffisant pour permettre une précipitation efficace du $\text{Ni}(\text{OH})_2$, ce qui limite la croissance du film et réduit l'activité électrochimique observée [39].

3.4.2 Dépôt du $\text{Ni}(\text{OH})_2$ par chronoampérométrie

L'étude électrochimique par voltammétrie cyclique a permis d'identifier la zone de réduction du nitrate entre $-1,0$ V et $-0,3$ V vs Ag/AgCl. Sur cette base, les potentiels de $-1,0$ V et $-0,8$ V ont été retenus pour réaliser des expériences complémentaires en chronoampérométrie.

Ainsi, lorsque l'on applique un potentiel suffisamment négatif, une réaction de réduction du nitrate a d'abord lieu à la surface de l'électrode. Cette réaction génère localement des ions OH^- , ce qui entraîne une augmentation du pH à l'interface électrode/solution, conduisant à la formation de l'hydroxyde de nickel $\text{Ni}(\text{OH})_2$ sous forme de film solide sur la cathode conductrice.

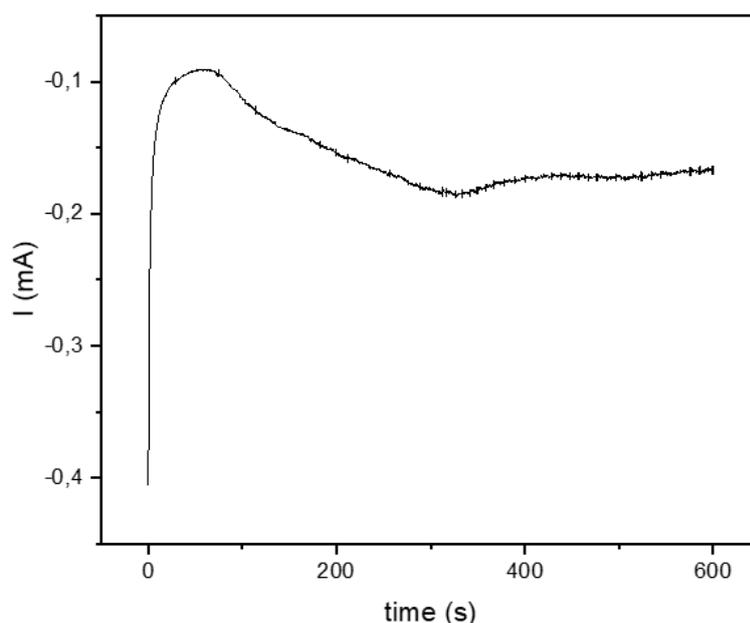


Figure 3.20 Courbe chronoampérométrique obtenue pour un potentiel de -0.8 V/EC lors dépôt de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ à partir d'un électrolyte à $0,1$ M sur FTO.

L'analyse de la chronoampérométrie illustrée dans la figure 3.21 met en évidence une variation caractéristique du courant cathodique au cours du temps, traduisant un processus de nucléation puis de croissance du dépôt. Dans un premier temps, on observe une augmentation du courant, attribuée à un mécanisme de nucléation progressive : de nouveaux sites actifs apparaissent progressivement à la surface de l'électrode, favorisant ainsi la croissance du dépôt. Ce phénomène a également été décrit par Park et al. [40], qui l'associe à la nécessité de surmonter une énergie d'activation initiale plus élevée pour initier la nucléation, par rapport à celle requise pour la croissance.

Ensuite, le courant commence à diminuer. La précipitation de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ se poursuit, mais la consommation rapide des espèces réactives (NO_3^- et Ni^{2+}) entraîne un appauvrissement local à l'interface, rendant le dépôt limité par la diffusion. Ainsi, la vitesse de croissance devient dépendante du transport des ions depuis la solution vers l'électrode. À mesure que le film se forme, la surface électrochimiquement active s'étend, jusqu'à atteindre un régime plus stable où la croissance se poursuit de manière plus régulière.

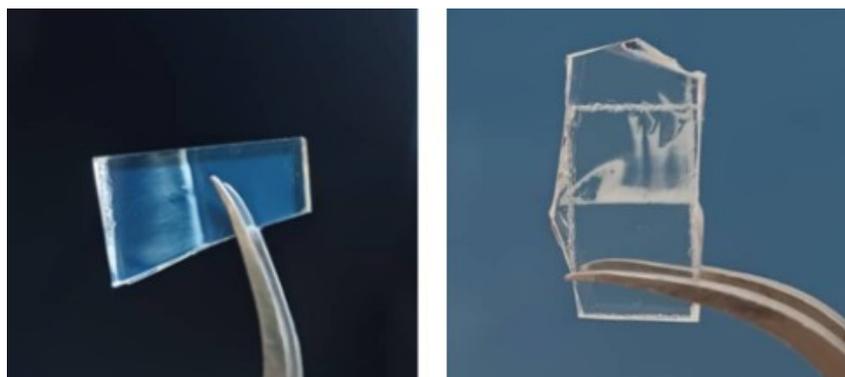


Figure 3.21 Dépôt de Ni(OH)_2 sur un substrat FTO à partir d'une solution de $\text{Ni(NO}_3)_2$ 0,1 M, à différents potentiels : (a) $-0,8$ V, (b) $-1,0$ V, avant recuit.

Deux dépôts ont été réalisés par chronoampérométrie à des potentiels de $-0,8$ V et $-1,0$ V. Visuellement, les films obtenus d'une couleur blanchâtre, présentent une morphologie non homogène, comme illustré dans la figure 3.21. Cette irrégularité peut s'expliquer par l'absence d'agitation de la solution pendant la déposition, favorisant ainsi une distribution inégale des espèces réactives à la surface de l'électrode. Il est aussi possible que le FTO présente des zones de conductivité différentes, ce qui pourrait modifier localement le courant appliqué et conduire à une croissance inégale du film.

3.4.3 Recuit des dépôts de Ni(OH)_2

La figure 3.22 présente les dépôts de Ni(OH)_2 après recuit à 300 °C pendant 2 heures. On observe un changement d'une couleur blanchâtre au gris foncé, caractéristique de la conversion thermique du film du Ni(OH)_2 au NiO_x [39].

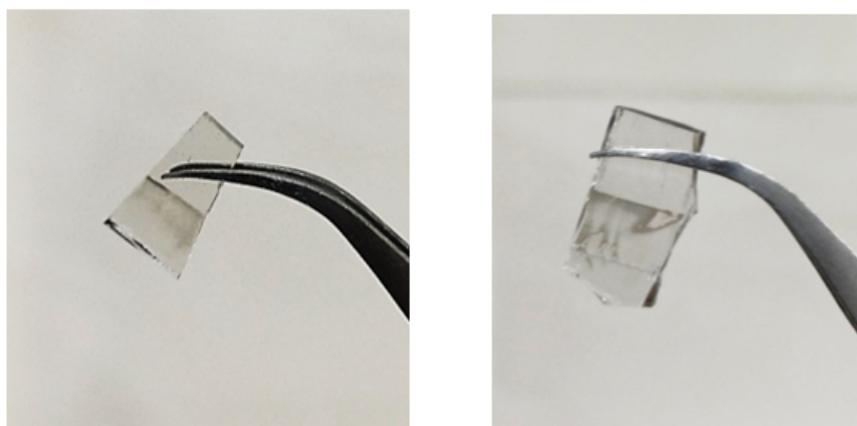


Figure 3.22 Transformation des dépôts de Ni(OH)_2 en NiO_x après recuit.

3.5 Caractérisation de la couche pérovskite

3.5.1 Caractérisation de la couche pérovskite par MEB

L'image MEB illustrée à la figure 3.23 montre un film de pérovskite assez homogène, avec quelques défauts localisés. Sa morphologie reste conforme à ce qui est généralement observé dans la littérature [11].

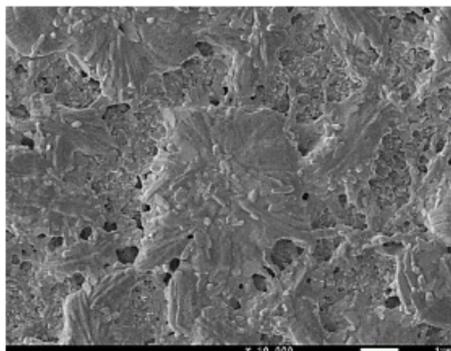


Figure 3.23 Image MEB en vue de surface du film de pérovskite.

3.5.2 Caractérisation de la couche pérovskite par DRX

La figure 3.24 présente le spectre de diffraction des rayons X de la couche de pérovskite, mettant en évidence des pics caractéristiques situés aux alentours de $14,1^\circ$, $20,0^\circ$, $23,5^\circ$, $28,2^\circ$, $31,6^\circ$, $40,5^\circ$ et $43,2^\circ$ (2θ), correspondant respectivement aux plans cristallographiques (100)/(001), (110), (111), (200), (210)/(211), (220) et (310). Les pics observés confirment la présence d'une phase pérovskite bien cristallisée, en accord avec les données couramment rapportées dans la littérature [11].

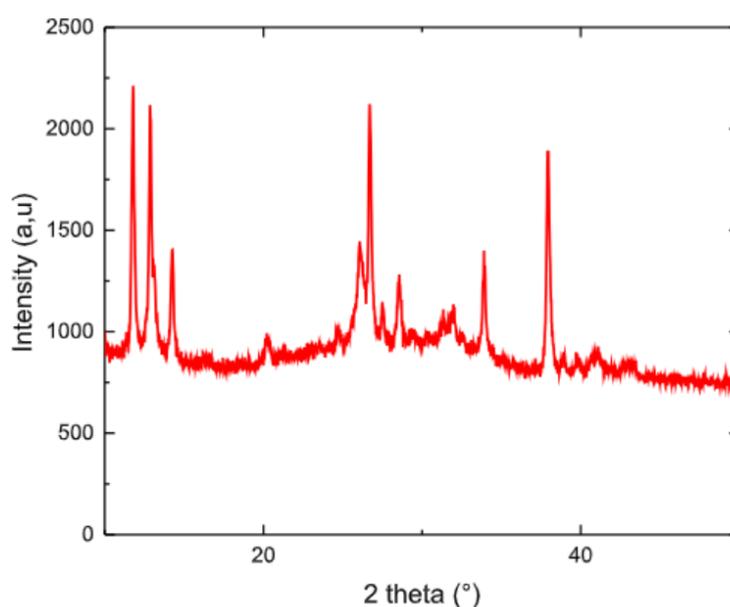


Figure 3.24 Spectre de diffraction des rayons X de la couche pérovskite.

3.6 Caractérisation du courant-tension (I-V) de la cellule

Cette section présente les résultats de la caractérisation I-V des cellules élaborées avec les paramètres optimaux (concentration et temps de dépôt). Cette analyse permet d'extraire les principaux paramètres électriques : courant de court-circuit (I_{cc}), tension en circuit ouvert (V_{co}), courant et tension au point de puissance maximale (I_{max} , V_{max}), ainsi que le rendement de conversion. Les mesures ont été réalisées par balayage en tension sous un éclairage simulé de 100 mW/cm^2 .

Les courbes courant-tension obtenues sont présentées sur les figures 3.25 et 3.26, correspondant respectivement aux cellules solaires, de surface active de $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$, fabriquées avec des rapports de concentration 1:1:0.25 et 1:1:1 de la solution précurseur de CuSCN. Dans les deux cas, la couche de CuSCN a été déposée sur substrat FTO par chronoampérométrie durant 10 minutes. Les mesures ont été effectuées à la fois sous obscurité et sous illumination.

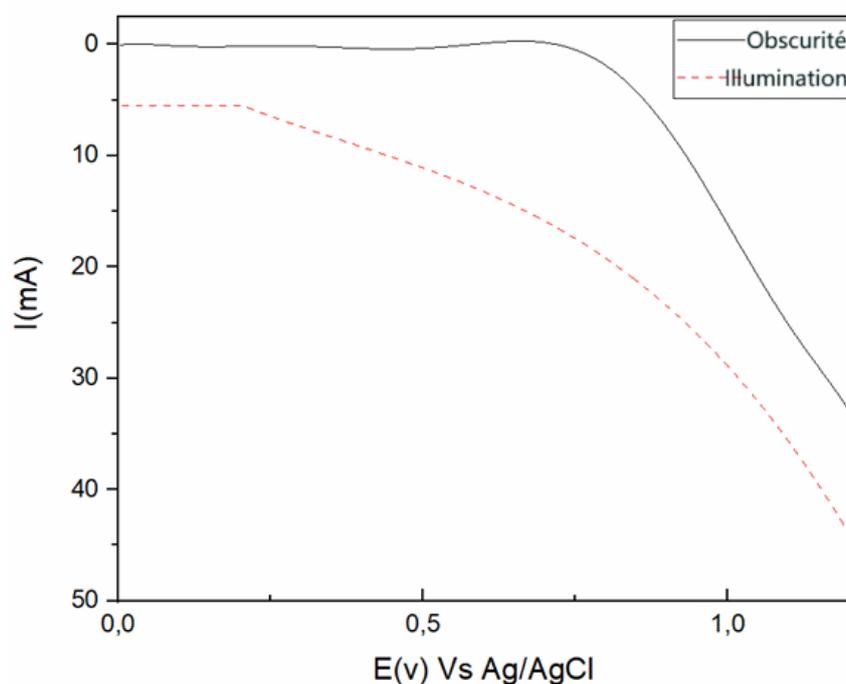


Figure 3.25 Courbe courant-tension de la cellule solaire intégrant une couche de transport de trous en CuSCN, élaborée avec un rapport de concentration de 1:1:0.25 et un temps de dépôt de 10 minutes.

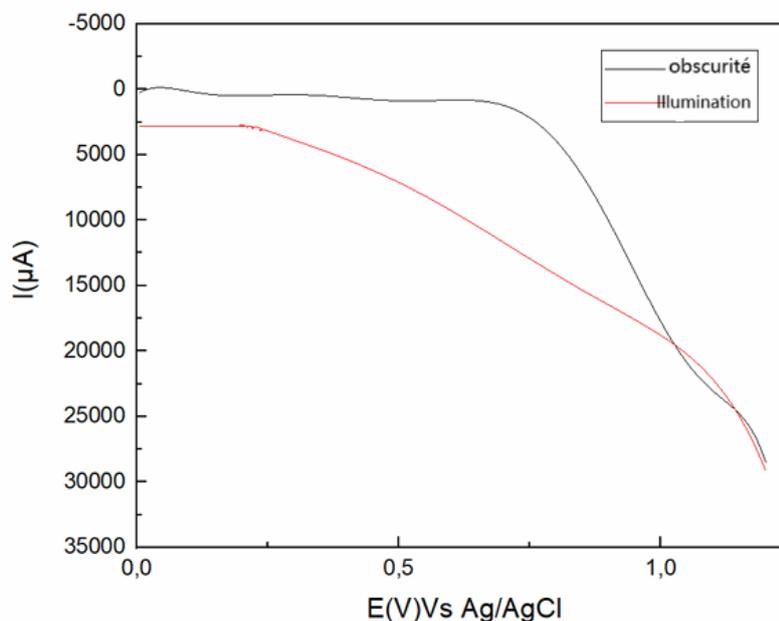


Figure 3.26 Courbe courant-tension de la cellule solaire intégrant une couche de transport de trous en CuSCN, élaborée avec un rapport de concentration de 1:1:1 et un temps de dépôt de 10 minutes.

À partir de chaque figure, on détermine les différents paramètres électriques (I_{cc} , V_{co} , P_{max} , I_{max} , V_{max}) de chaque cellule.

Exemple de calcul du rendement de conversion en puissance

À partir de la figure 3.25, on détermine les différents paramètres caractéristiques de la cellule :

- **Courant de court-circuit (I_{cc})** : Il s'agit du courant lorsque le potentiel appliqué à la cellule est nul.
 $I_{cc} = 2,809 \text{ mA}$
- **Tension en circuit ouvert (V_{co})** : Il s'agit du potentiel maximum que la cellule peut fournir lorsque le courant est nul.
 $V_{co} = 1,25 \text{ V}$
- **Point de fonctionnement** : $I_{mp} = 5,673 \text{ mA}$ et $V_{mp} = 0,422 \text{ V}$

En appliquant la loi du facteur de forme, on a :

$$FF = \frac{P_m}{V_{co} \times I_{cc}} = \frac{I_{mp} \times V_{mp}}{V_{co} \times I_{cc}} = \frac{10,379 \times 0,459}{1,278 \times 5,448} = 0,684$$

En appliquant la formule du rendement, on obtient :

$$\eta = \frac{FF \times I_{cc} \times V_{co}}{P_{inc} \times S} = \frac{0,683 \times 5,448 \times 1,278}{100 \times 1} = 0,047$$

Les paramètres photovoltaïques obtenus sont rassemblés dans le tableau 3.3.

Tableau 3.3 : Paramètres photovoltaïques des cellules solaires pour des rapports 1:1:0,25 et 1:1:1 avec un temps de dépôt de 10 minutes.

Cellule	V_{co} (V)	I_{cc} (mA)	V_{mp} (V)	I_{mp} (mA)	FF (%)	η (%)
1 : 1 : 0,25	1,278	5,448	0,459	10,379	0,684	0,047
1 : 1 : 1	1,250	2,809	0,422	5,673	0,681	0,024

Les courbes courant–tension des cellules solaires à pérovskite montrent que la cellule avec un rapport CuSO_4 : EDTA : KSCN = 1:1:0,25 est plus sensible que celle avec un rapport de 1:1:1. Cette différence s’explique par l’épaisseur du film de CuSCN formé sur le verre-FTO. Une concentration plus élevée en KSCN (rapport 1:1:1) produit un film plus épais, ce qui probablement gêne le transfert de charge et réduit l’absorption lumineuse, impactant négativement le rendement de la cellule. Ceci est dû à l’effet de la concentration en KSCN sur la morphologie des films : comme observé précédemment par MEB, la couche de la cellule élaborée avec un rapport de concentration 1:1:1 est plus dense que celle obtenue avec un rapport 1:1:0,25. Cette structure dense limite la porosité et donc la surface spécifique disponible pour l’absorption de la lumière.

3.7 Évaluation économique de la cellule solaire développée en laboratoire

L’objectif fondamental de tout projet d’ingénierie est d’optimiser l’efficacité ou de réduire les pertes. C’est pourquoi une analyse technico-économique s’impose systématiquement pour évaluer la viabilité du projet. Dans notre cas, nous avons estimé le coût de fabrication d’une cellule solaire à pérovskite intégrant une couche de transport de trous inorganique. Cette estimation prend en compte :

- les matières premières utilisées pour sa conception ;
- la consommation énergétique des équipements impliqués.

Les calculs sont exprimés en Dinar Algérien (DA) et tiennent compte des éventuelles taxes.

3.7.1 Calcul du coût de la matière première

Les prix indiqués dans le Tableau 3.4 sont basés sur les tarifs fournis par la société **SIGMA ALDRICH**, spécialisée dans la vente de matériel pour laboratoire. Ces tarifs ont été extraits d’un catalogue. À ces prix d’achat s’ajoutent des frais supplémentaires, tels que les coûts de livraison et les droits de douane éventuellement applicables. Le prix toutes taxes comprises (TTC) est ensuite obtenu en appliquant une **TVA de 19 %** au prix hors taxe (HT).

Tableau 3.4 : Prix des produits chimiques utilisés (échelle laboratoire).

Produit	Quantité	Prix (DA)
Sulfate de cuivre(II)	500 g	27 426,00
Thiocyanate de potassium	500 g	13 968,00
Acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA)	500 g	26 377,00
FTO (50×50×2.2 mm) 13 Ω	5 EA	15 286,00
N,N-diméthylformamide (DMF)	500 ml	10 701,00
diméthylsulfoxyde (DMSO)	500 ml	30 573,00
Iodure de formamidinium (FAI)	5 g	33 570,00
Bromure de méthylammonium (MABr)	25 g	100 261,00
Bromure de plomb(II)	100 g	8 423,00
Iodure de plomb(II)	50 g	9 187,00
Iodure de césium	10 g	18 284,00
Fullerène C ₆₀	5 g	13 398,00
Chlorobenzène	1 l	24 728,00

Le tableau 3.5 présente le coût des matières premières utilisées pour la fabrication de la cellule solaire à pérovskite. À cet effet, un échantillon de verre/FTO de dimensions 20 mm × 10 mm a été utilisé, ainsi que 30 µl de solution de pérovskite, 20 ml de CuSCN et 20 µl de C₆₀.

Tableau 3.5 : Coût de la matière première utilisée pour la cellule solaire à pérovskite.

Produit	Quantité	Prix (DA)
Solution précurseur CuSCN	20 ml	7,64
Verre/FTO	20 mm × 10 mm	235,17
Solution Pérovskite	30 µl	16,80
Solution C60	20 µl	0,50
Prix total HT		260,11
TVA		49,42
Prix total TTC		309,53

Ainsi, le coût des matières premières nécessaires à la fabrication d'une cellule solaire à pérovskite d'une surface active de 1 cm × 1 cm (Figure 3.27) est estimé à environ **310 DA**.

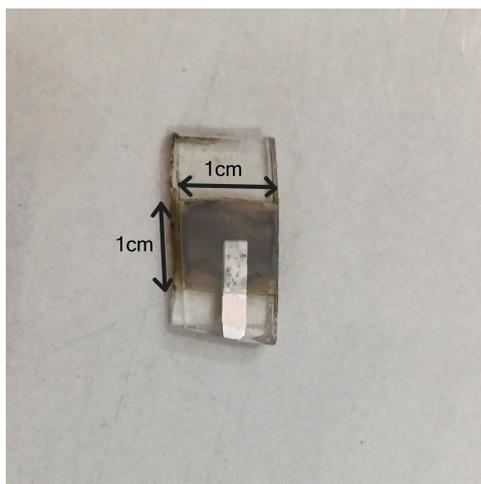


Figure 3.27 Cellule solaire à pérovskite réalisée 1 cm × 1 cm.

3.7.2 Calcul du coût de l'énergie

Les appareils nécessaires au processus d'électrodéposition doivent être alimentés en énergie, principalement électrique, durant leur fonctionnement. L'équipement principal utilisé est un potentiostat de type VMP3 (Figure 3.28) [48], accompagné d'un ordinateur et d'un moniteur. La consommation énergétique associée à ces dispositifs est présentée ci-dessous en termes de puissance requise, puis traduite en coût énergétique.

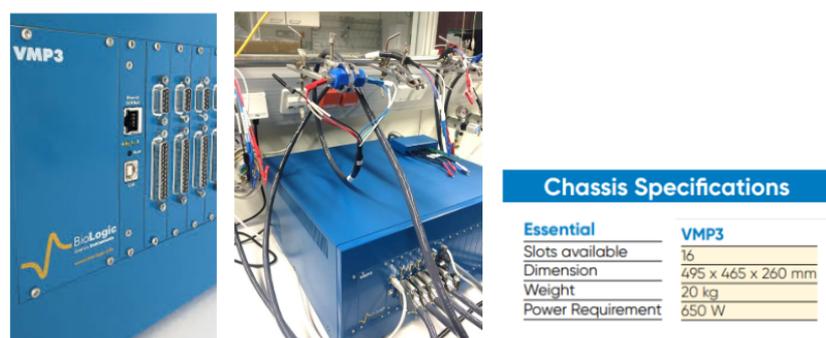


Figure 3.28 Fiche technique du potentiostat utilisé VMP3 [48].

Le coût énergétique a été calculé en se basant à la tarification appliquée au secteur industriel en Algérie, telle que définie par **Sonelgaz** depuis le 1er janvier 2016, avec un tarif unitaire de **4,17 DA/kWh**.

Le temps de dépôt étant de 10 minutes, l'énergie consommée par l'appareillage a donc été calculée sur cette durée d'utilisation.

$$\text{Énergie consommée (kWh)} = \text{Puissance de l'appareil (kW)} \times \text{Temps d'utilisation (h)}$$

$$\text{Coût énergétique (DA)} = \text{Énergie consommée (kWh)} \times \text{Prix d'un kWh (DA)}$$

Tableau 3.6 : Puissance des appareils utilisés et leur coût énergétique.

Appareils	Puissance (W)	Prix (DA)
Potentiostat VMP3	650	0,452
Outils informatiques (ordinateur et moniteur)	200	0,139
Prix énergétique total		0,591

Étant donné que le coût énergétique est négligeable par rapport à celui de la matière première, son impact sur le coût final est très faible. Ainsi, le coût total reste sensiblement le même, aux alentours de 310 DA.

$$\text{Coût total (DA)} = \text{Coût énergétique (DA)} + \text{Coût des matières premières (DA)}$$

Mise à l'échelle industrielle des cellules solaires à pérovskite

Avant d'envisager un passage à l'échelle industrielle, il est essentiel d'évaluer la disponibilité des matières premières nécessaires à la production. À cet effet, des études approfondies doivent être menées afin de vérifier l'accessibilité et la stabilité de l'approvisionnement des matériaux impliqués, notamment les composés entrant dans la formulation de la solution précurseur de pérovskite, le CuSCN (thiocyanate de cuivre(I)) ainsi que le FTO.

De plus, en rapportant le coût de fabrication de la cellule solaire à pérovskite à l'échelle pilote en dinar algérien par mètre carré, on obtient :

$$\begin{aligned} 1 \times 1 &= 1 \text{ cm}^2 && \Rightarrow 310 \text{ DA} \\ 1 \text{ m}^2 &= 10\,000 \text{ cm}^2 && \Rightarrow 10\,000 \times 310 = 3\,100\,000 \text{ DA} \end{aligned}$$

Le coût de fabrication des cellules solaires à base de pérovskite est actuellement plus élevé que celui des panneaux photovoltaïques classiques, sans prendre en compte les coûts des composants spécifiques et des équipements. À titre indicatif, le prix d'un panneau photovoltaïque classique varie entre 30000 et 45000 DA/m² [49][50][51].

Cependant, cet écart économique peut se réduire avec le temps grâce à l'augmentation progressive de la production cumulée (Figure 3.29) . En effet, plus la quantité produite s'accumule, plus les coûts fixes se répartissent sur un grand nombre d'unités, ce qui permet de diminuer le coût unitaire par effet d'économie d'échelle. Ainsi, même si le coût initial reste élevé, la montée en échelle de la production pourrait rendre la technologie pérovskite compétitive à moyen et long terme.

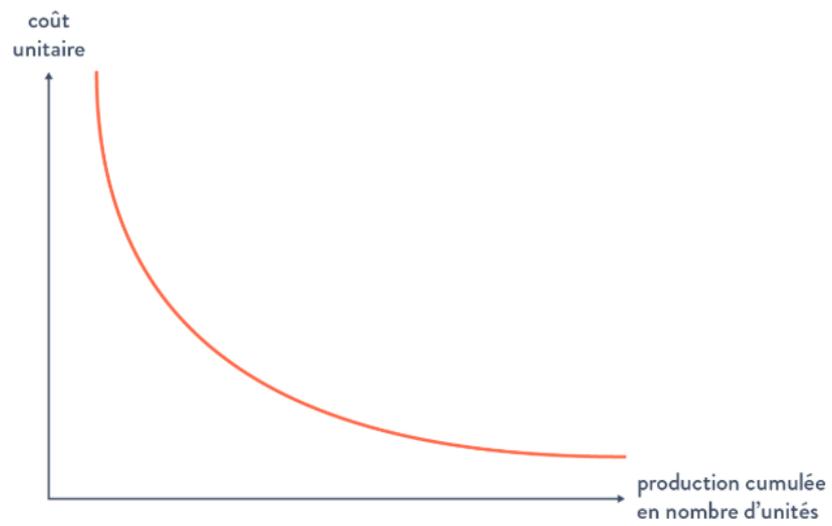


Figure 3.29 Courbe de l'économie d'échelle.

Conclusion Générale

L'objectif principal de ce projet de fin d'études consiste en l'élaboration et la caractérisation des couches de transport de trous (HTL – *Hole Transport Layer*) destinées aux cellules solaires à pérovskite. Dans cette optique, nous avons porté notre attention sur deux matériaux inorganiques prometteurs : le thiocyanate de cuivre (CuSCN) et l'oxyde de nickel (NiO_x).

Une étude électrochimique préliminaire par cyclovoltmétrie nous a permis d'identifier précisément les fenêtres de potentiel nécessaires au dépôt électrochimique des couches. Les films de CuSCN et de NiO_x ont ensuite été déposés par chronoampérométrie à potentiel constant, à partir de solutions électrolytiques appropriées, respectivement constituées de CuSO_4 :EDTA :KSCN et de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$.

Les couches déposées ont été analysées par différentes techniques de caractérisation afin d'évaluer leur morphologie, leur composition chimique et leur structure.

Grâce à la caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB), nous avons pu analyser la morphologie des différentes couches de la cellule. Pour la couche de CuSCN, déposée à partir d'une solution avec un rapport CuSO_4 :EDTA :KSCN de 1 :1 :0,25, le MEB a révélé une morphologie en nanofils bien définis, favorables aux transferts électroniques. Une augmentation de la concentration en KSCN a conduit à une structure plus compacte, ce qui traduit une croissance continue du film et une meilleure cohésion entre les cristaux.

Les analyses par spectroscopie EDX et diffraction des rayons X (DRX) ont confirmé la composition élémentaire et la structure cristalline des couches déposées. L'EDX a permis de vérifier la présence et la répartition des éléments caractéristiques (tels que Cu, S, N pour CuSCN), tandis que la DRX a confirmé la formation des phases cristallines attendues.

En revanche, en raison de contraintes de temps et de moyens de caractérisation limités, l'analyse approfondie des films de NiO_x , ainsi que l'évaluation des conditions d'électrodéposition à partir des différentes solutions de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, n'ont pas pu être finalisées. Par conséquent, l'étude s'est concentrée sur la fabrication de cellules solaires utilisant le CuSCN comme matériau de transport de trous.

Les cellules solaires à pérovskite ont été fabriquées selon une architecture inversée en déposant successivement plusieurs couches. La couche de transport de trous (HTL) est déposée en premier, suivie de la couche active pérovskite, puis de la couche de transport d'électrons (ETL) à base de C_{60} . Enfin, l'électrode d'aluminium a été déposée par évaporation sous vide, assurant un bon contact avec la couche conductrice FTO et la fermeture du circuit électrique.

Les cellules élaborées ont montré une sensibilité lors des caractérisations électriques, déviant d'un comportement typique de résistance. Les caractéristiques photovoltaïques ont été déterminées à partir des mesures courant-tension (I-V) sous illumination simulée (100 mW cm^{-2}). Ces dernières ont montré que la cellule la plus sensible est celle élaborée avec une concentration plus faible en KSCN, atteignant un rendement de 0.047 % et un facteur de forme de 0,68.

Il est important de rappeler que les cellules solaires à pérovskite sont particulièrement sensibles aux conditions environnementales : l'humidité, l'oxygène et la chaleur accélèrent leur dégradation chimique et optique. C'est pour cela que les dispositifs offrant les meilleurs rendements sont généralement fabriqués en boîte à gants, dans un environnement contrôlé. Dans notre étude, les cellules ont été réalisées en conditions ambiantes, sans contrôle de l'humidité ou de l'oxygène, ni encapsulation. Ainsi, bien que les conditions expérimentales n'aient pas permis d'atteindre des rendements élevés, le fait d'obtenir des dispositifs fonctionnels, même à des efficacités réduites, constitue une première étape significative et prometteuse.

Aussi, bien que le coût de fabrication des cellules à pérovskite demeure élevé à ce stade, cela s'explique par le fait que cette technologie en est encore à un stade fondamental, sans réelle industrialisation. Les matériaux, les procédés et les équipements sont encore optimisés à l'échelle du laboratoire, ce qui contribue significativement à ces coûts. Néanmoins, leur intégration dans des dispositifs de faible puissance constitue une application réaliste et pertinente. Elle représente une première étape concrète, en attendant un avancement permettant d'améliorer leur stabilité et de réduire les coûts à plus grande échelle.

Perspectives

Dans une perspective de continuité et d'optimisation des performances des dispositifs élaborés, il serait pertinent de :

- Optimiser les couches de CuSCN, en étudiant l'effet de leur morphologie et de leur épaisseur sur les performances optoélectroniques des cellules, afin d'augmenter leur rendement ;
- Approfondir l'étude des couches de NiOx en optimisant les conditions de dépôt (notamment en fonction des concentrations de l'électrolyte et du temps de déposition) et en caractérisant les films après recuit, afin d'évaluer leur potentiel en tant que couche HTL ;
- Compléter l'étude par des caractérisations approfondies : des techniques telles que la spectroscopie UV-Vis et la spectroscopie XPS permettraient de mieux évaluer les propriétés optiques et chimiques des couches, et d'en améliorer la qualité et l'uniformité.

Références

- [1] Agence internationale de l'énergie. *Global Energy Review 2025 – Dataset*. <https://www.iea.org/data-and-statistics/data-product/global-energy-review-2025-dataset>. Consulté le 6 juin 2025.
- [2] Techniques de l'Ingénieur. *La consommation d'électricité a fait bondir la demande mondiale d'énergie en 2024*. Consulté en juin 2025. url : <https://www.techniques-%20ingenieur.fr/actualite/articles/la-consommation-deelectricite-a-fait-bondir-la-demande-mondiale-denergie-en-2024-144895/>.
- [3] Reporterre. *La consommation mondiale d'énergie a fortement augmenté en 2024, la chaleur en cause*. Consulté en juin 2025. url : <https://reporterre.net/La-consommation-mondiale-d-energie-a-fortement-augmente-en-2024-la-chaleur-en-cause>.
- [4] Connaissance des Énergies. *Production d'énergie dans le monde*. Consulté en juin 2025. s.d. url : <https://www.connaissancedesenergies.org/fiche-pedagogique/production-denergie-dans-le-monde>.
- [5] C. Philibert. ``Les énergies renouvelables : jusqu'où ?" In : *Futuribles* 376 (2011), p. 29-45. url : <https://www.researchgate.net/publication/275129917>.
- [6] F. Collard. *Les énergies renouvelables*. Courrier hebdomadaire n° 2252-2253. 2015. url : <https://www.cairn.info/revue-courrier-hebdomadaire-du-crisp-2015-22-2252.htm>.
- [7] D. Huang, H. Xiang, R. Ran, W. Wang, W. Zhou et Z. Shao. ``Recent Advances in Nanostructured Inorganic Hole-Transporting Materials for Perovskite Solar Cells". In : *Nanomaterials* 12.15 (2022), p. 2592. doi : 10.3390/nano12152592. url : <https://doi.org/10.3390/nano12152592>.
- [8] Q. Wang, Z. Lin, J. Su, Z. Hu, J. Chang et Y. Hao. ``Recent progress of inorganic hole transport materials for efficient and stable perovskite solar cells". In : *Nano Select* 2 (2021), p. 1055-1080. doi : 10.1002/nano.202000238. url : <https://doi.org/10.1002/nano.202000238>.
- [9] A. Gharbi. ``Synthèse de matériaux nano-composites par voie solaire et leurs applications dans l'environnement". Génie Mécanique. Thèse de Doctorat en Sciences. Université Kasdi Merbah Ouargla, 2022.
- [10] Ministère de la Transition écologique et de la Cohésion des territoires. *Chiffres clés de l'énergie 2024 - International*. Calculs SDES, d'après les données de l'AIE. <https://www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr/edition-numerique/chiffres-cles-energie-2024/11-international.2024>.

- [11] I. M. Asuo. "Ambient-Processed Halide Perovskites for Photovoltaic and Optoelectronic Devices". Pages 5--24. Doctoral dissertation. Institut national de la recherche scientifique, INRS-EMT, 2021.
- [12] S. Bouzaghrou et D. Berrian. "Développement des modèles mathématiques d'un générateur photovoltaïque défectueux". Mémoire de master. Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene, Algérie, 2015, p. 3-5.
- [13] M. Toumi et H. Messaoudi. "Étude de fonctionnement d'une cellule solaire Grätzel". Mémoire de master. Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, 2017, p. 15-16.
- [14] J. Pastuszak et P. Wegierek. "Photovoltaic Cell Generations and Current Research Directions for Their Development". In : *Materials* 15.16 (2022), p. 5542.
- [15] D. T. Gangadharan. "Investigation on Effects of Aromatic Organic Cations in Halide Perovskites for Solar Cell Application". Anglais. Thèse de doctorat. Institut national de la recherche scientifique - Énergie, Matériaux et Télécommunications, 2020, p. 3.
- [16] National Renewable Energy Laboratory. *Best Research-Cell Efficiency Chart*. Consulté le 10 juin 2025. 2025. url : <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency>.
- [17] A. TOURE. "Etude de stabilité des pérovskites aux halogénures mixtes plom-bate de Formamidinium FAPbX₃ avec X={Cl, Br, I}". Thèse de doctorat. València, Espagne : Universitat Politècnica de València, 2024, p. 24.
- [18] G. M. Arumugam, S. K. Karunakaran, C. Liu, C. Zhang, F. Guo, S. Wu et Y. Mai. "Inorganic hole transport layers in inverted perovskite solar cells : A review". In : *Nano Select* 2.6 (2021), p. 1081-1101.
- [19] M. Christy, S. Choi, J. Kwon, J. Jeong, U. Paik et T. Song. "The Perfect Imperfections of Perovskite Oxide Catalysts in the Aspect of Defect Equilibria". In : *Small Science* 5.2 (2024). Consulté pages 2--4, p. 2400036.
- [20] M. Bennaoum. "Étude théorique des cellules solaires à base de pérovskites". Thèse de doctorat. Université Djillali Liabès, Sidi Bel Abbès, 2021.
- [21] Y. Zhou, L. M. Herz, A. K.-Y. Jen et M. Saliba. "Advances and challenges in understanding the microscopic structure--property--performance relationship in perovskite solar cells". In : *Nature Energy* 7 (2022), p. 794-807. url : <https://doi.org/10.1038/s41560-022-01096-5>.
- [22] O. Shargaieva. "Formation and Stability of Hybrid Perovskites". Thèse de doct. Humboldt-Universität zu Berlin, 2018. doi : 10.18452/19530. url : <https://doi.org/10.18452/19530>.
- [23] J. Chen et N.-G. Park. "Inorganic Hole Transporting Materials for Stable and High Efficiency Perovskite Solar Cells". Anglais. In : *The Journal of Physical Chemistry C* 122.10 (2018), p. 5299-5306. doi : 10.1021/acs.jpcc.7b11826.
- [24] N. Shlenskaya, A. S. Tutantsev, N. A. Belich, E. A. Goodilin, M. Grätzel et A. B. Tarasov. "Title of the article if known". In : *Mendeleev Communications* 28 (2018), p. 378-380.

- [25] Q. Xi, Z. Liu, Y. Zhang, Y. Lu, Z. Liu, C. Yi, Q. Luo, R. Chen, B. Chen et Y. Chen. ``High Efficient Inverted Solar Cells based on Perovskite Grown Mediated by CuSCN Nanostructures". In : *Nanoscale* 9 (2017), p. 4928-4935. doi : 10.1039/C7NR01135K.
- [26] P.-H. Lee, B.-T. Li, C.-F. Lee, Z.-H. Huang, Y.-C. Huang et W.-F. Su. ``High-efficiency perovskite solar cell using cobalt doped nickel oxide hole transport layer fabricated by NIR process". In : *Solar Energy Materials and Solar Cells* 208 (2020), p. 110382. doi : 10.1016/j.solmat.2019.110382.
- [27] S. Wang, Y. Li, J. Yang, T. Wang, B. Yang, Q. Cao, X. Pu, L. Etgar, J. Han, J. Zhao, X. Li et A. Hagfeldt. ``Critical Role of Removing Impurities in Nickel Oxide on High-Efficiency and Long-Term Stability of Inverted Perovskite Solar Cells". In : *Angewandte Chemie International Edition* 60.48 (2021), p. 25231-25237. doi : 10.1002/anie.202116534.
- [28] F. Z. Tighilt. ``Synthèse et greffage de polymères sur les semi-conducteurs. Applications dans le domaine de l'environnement". Thèse de doctorat, École Nationale Polytechnique. Thèse de doctorat. Alger, Algérie : École Nationale Polytechnique, 2013.
- [29] R. D. Prasad, S. B. Teli, R. S. Prasad, R. B. Prasad, S. R. Prasad, P. Sinha, A. Sinha, P. Sinha, M. Saxena, R. R. Prasad, R. S. Pandé, N. Chormode, K. G. Deshmukh, P. S. Sawalkar, U. D. Kadam, C. Chipulkar, N. Prasad, M. Y. Padvi et Z. Guo. ``A Review on Thin Film Technology and Nanomaterial Characterization Techniques". In : *ES Materials and Manufacturing* (2024).
- [30] R. Belbezza et S. Benkadi. ``Élaboration d'une contre électrode flexible à base de Polypyrrole pour cellule solaire à colorant". Génie de l'Environnement. Thèse d'ingénieur d'État. Juin 2021.
- [31] J. Wu et al. ``Counter electrodes in dye-sensitized solar cells". In : *Chemical Society Reviews* 46.19 (2017), p. 5975-6023.
- [32] Y. Karar. ``Electrodéposition de couches minces bismuth-manganèse en milieux eutectiques profonds (Deep Eutectic Solvents) pour l'élaboration de la phase magnétique LTP-BiMn". Thèse de doctorat. Université Grenoble Alpes, 2022.
- [33] N. Touafek. ``Contribution à l'étude d'une cellule solaire en couches minces à base de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ ". Option : Semi-conducteurs en biomédecine. Thèse de doctorat. Constantine, Algérie : Université des Frères Mentouri - Constantine, 15 juin 2015.
- [34] Y. Abdellaoui et M. Melaine. ``Élaboration et caractérisation d'électrodes à base de polypyrrole pour cellules solaires à colorant". Centre de Recherche en Technologie des Semi-conducteurs pour l'Énergétique (CRTSE), Algérie. Mémoire de fin d'études. École Nationale Polytechnique, Département de Génie de l'Environnement, 2019.
- [35] A. Elattar, M. Saber, A. Hewail, G. Khabiri, R. Ghannam, M. Khalil et A. Khalil. ``Optimization of key parameters towards high performance perovskite solar cells". In : *2020 IEEE International Conference on Electronics, Circuits and Systems (ICECS)*. 2020, p. 1-4. doi : 10.1109/ICECS49266.2020.9294855.

- [36] A. Bahloul. ``Synthèse, caractérisation et utilisation de matériaux composites à base de POC + MnO₂ comme matériaux d'électrodes dans les piles Zn-MnO₂". Thèse de doctorat. Sétif, Algérie : Université Ferhat Abbas Sétif, Faculté des Sciences, Département de Chimie, 2011.
- [37] K. Okabe, Y. Selk, T. Oekermann et T. Yoshida. ``Cathodic electrodeposition of CuSCN thin films". In : *Transactions of the Materials Research Society of Japan* 33.4 (2008), p. 1325-1328.
- [38] Y. Ni, Z. Jin et Y. Fu. ``Electrodeposition of p-Type CuSCN Thin Films by a New Aqueous Electrolyte With Triethanolamine Chelation". In : *Journal of the American Ceramic Society* 90.9 (2007), p. 2966-2973. doi : 10.1111/j.1551-2916.2007.01832.x.
- [39] R. S. Jayashree et P. V. Kamath. ``Nickel hydroxide electrodeposition from nickel nitrate solutions : mechanistic studies". In : *Journal of Power Sources* 93.1-2 (fév. 2001), p. 273-278. doi : 10.1016/S0378-7753(00)00568-1.
- [40] I. J. Park, G. Kang, M. A. Park, J. S. Kim, S. W. Seo, D. H. Kim, K. Zhu, T.-W. Park et J. K. Kim. ``Highly Efficient and Uniform 1 cm² Perovskite Solar Cells with an Electrochemically Deposited NiO_x Hole-Extraction Layer". In : *ChemSusChem* 10.12 (juin 2017), p. 2660-2667. doi : 10.1002/cssc.201700612.
- [41] I. Kafedjiska. ``Nickel oxide (NiO₂) as a hole-transporting layer for monolithic CIGS-perovskite tandem solar cells". Ph.D. thesis. Technische Universität Berlin, 2023. doi : 10.14279/depositonce-17096. url : <https://doi.org/10.14279/depositonce-17096>.
- [42] A. A. Said, E. Aydin, E. Ugur, Z. Xu, C. Deger, B. Vishal, A. Vlk, P. Dally, B. K. Yildirim, R. Azmi, J. Liu, E. A. Jackson, H. M. Johnson, M. Gui, H. Richter, A. R. Pininti, H. Bristow, M. Babics, A. Razzaq, S. Mandal, T. G. Allen, T. D. Anthopoulos, M. Ledinský, I. Yavuz et S. De Wolf. ``Sublimed C₆₀ for efficient and repeatable perovskite-based solar cells". In : *Nature Communications* 15.1 (2024), p. 708. doi : 10.1038/s41467-024-44668-w.
- [43] J. Despujols. ``Spectrométrie d'émission des rayons X. Fluorescence X". In : *Techniques de l'Ingénieur, Spectrométries* (2000).
- [44] Y. Dufil. ``Self-Assembled Monolayer and Noble Metal Nanostructures : Preparation and Application to Organic Photovoltaics". Thèse de doctorat. Canada : Queen's University, 2019.
- [45] S. Zhang. ``Study of fluorine-doped tin oxide (FTO) thin films for photovoltaics applications". Primary referee : Prof. Dr. Andreas Klein, Secondary referee : Prof. Dr. Ulrike Kramm. Doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.) Darmstadt, Germany : Technische Universität Darmstadt, mars 2017.
- [46] Y. Ni, Z. Jin et Y. Fu. ``Electrodeposition of p-Type CuSCN Thin Films by a New Aqueous Electrolyte With Triethanolamine Chelation". In : *Journal of the American Ceramic Society* 90.8 (2007), p. 2962-2967. doi : 10.1111/j.1551-2916.2007.01832.x.
- [47] C. Chappaz-Gillot, R. Salazar, S. Berson et V. Ivanova. ``Insights into CuSCN nanowire electrodeposition on flexible substrates". In : *Electrochimica Acta* 110 (2013), p. 375-381. doi : 10.1016/j.electacta.2013.06.049.

- [48] B. S. Instruments. *Electrochemistry instruments catalog*. <https://www.biologic.net>. Catalog reference EC-BR-034. 2020.
- [49] Les Énergies Renouvelables. *Prix des tuiles solaires photovoltaïques*. 2024. url : <https://www.les-energies-renouvelables.eu/conseils/photovoltaique/tuile-solaire/prix/> (visité le 09/06/2025).
- [50] La Prime Énergie. *Prix des panneaux solaires photovoltaïques en 2024*. 2024. url : <https://www.laprimeenergie.fr/les-travaux/le-panneau-solaire/prix> (visité le 09/06/2025).
- [51] Hello Watt. *Prix des panneaux solaires : €/m² en 2025*. 2025. url : <https://www.hellowatt.fr/panneaux-solaires-photovoltaïques/prix-panneau-solaire-m2> (visité le 09/06/2025).