

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE AKLI MOHAND OULHADJ-BOUIRA



Faculté des Sciences Appliquées Département : **Génie Electrique**

Mémoire de fin d'étude

Présenté par : **Ahlem Hammal – Khader Ines Douaa**

En vue de l'obtention du diplôme de **Master** en :

Filière : ELECTRONIQUE

Option : électroniques des systèmes embarqués

Thème :

Elaboration de couches minces de CuO dopé La et Ce

Devant le jury composé de :

Mr.M.Rezki

Président

Mr.S.Chelbi

Examineur

Mr.A. Bougherouat

Encadrant

Année Universitaire : 2025/2026

Dédicace

Avec l'aide de Dieu, le Tout-Puissant, qui a éclairé les chemins du savoir, j'ai pu réaliser ce modeste travail.

Je dédie ce mémoire à ma famille, pour son amour et ses sacrifices, à mes enseignants et encadrants, pour leurs précieux conseils et leur accompagnement, ainsi qu'à mes amis et camarades, pour leur soutien et leur présence tout au long de ce parcours.

Enfin, à toutes les personnes qui ont contribué, de près ou de loin, à l'aboutissement de ce travail, je leur exprime ma profonde gratitude.

Khader doua inesse

Dédicace

Grâce à la guidance de Dieu, le Tout-Puissant, ce travail a pu voir le jour.

Je l'offre en témoignage de reconnaissance à ma famille, qui a été mon pilier, à mes enseignants et encadrants, qui ont nourri mon esprit, et à mes collègues et amis, qui ont partagé les défis et les réussites de ce chemin.

À toutes celles et ceux qui ont apporté leur aide, leur inspiration ou leur soutien, je dédie ces pages avec respect et gratitude.

Hammal Ahlem

Remerciements

Avant toute chose, nous exprimons notre gratitude à Allah, Le Tout-Puissant, pour la force et la persévérance qu'Il nous a accordées afin de mener à bien ce travail. Nous tenons à remercier chaleureusement notre encadrant, Monsieur Ali Bougherouat, dont l'accompagnement précieux, la disponibilité et les conseils éclairés ont été essentiels à la réussite de ce mémoire. Nos familles, par leur amour et leurs sacrifices, ainsi que nos enseignants, par leur engagement et la richesse de leur enseignement, méritent toute notre reconnaissance. Nous remercions également les membres du jury pour l'honneur de leur évaluation et l'attention portée à ce travail. Enfin, nous adressons nos remerciements à toutes celles et ceux qui ont, directement ou indirectement, contribué à l'aboutissement de ce mémoire.

Sommaire

Sommaire

Intitulé	Page
Dédicace	
Remerciements	
Sommaire	
Liste des abréviations et symboles	
Liste des tableaux	
Liste des figures	
Introduction générale	01
Chapitre 1 : Généralités sur les couches minces de CuO dopées aux terres rares pour les applications photovoltaïques	
1.1 Introduction	02
1.2 Les matériaux semi-conducteurs pour les applications photovoltaïques	02
1.2.1 Généralités sur les semi-conducteurs	03
1.2.2 Semi-conducteurs intrinsèques et extrinsèques	03
1.2.3 Propriétés électriques et optiques des semi-conducteurs	03
1.2.4 Rôle des semi-conducteurs dans les cellules photovoltaïques	03
1.3 L'oxyde de cuivre (CuO)	04
1.3.1 Présentation générale du CuO	04
1.3.2 Structure cristalline	04
1.3.3 Propriétés physiques	05
1.3.4 Propriétés optiques	05
1.3.5 Propriétés électriques	05
1.3.6 Applications du CuO dans les dispositifs photovoltaïques	05
1.4 Dopage des couches minces de CuO	06
1.4.1 Principe du dopage	06
1.4.2 Influence du dopage sur les propriétés structurales	06
1.4.3 Influence du dopage sur les propriétés optiques	06

Sommaire

1.4.4 Influence du dopage sur les propriétés électriques	07
1.4.5 Travaux récents sur le CuO dopé	07
1.5 Les oxydes conducteurs transparents (TCO)	07
1.5.1 Définition des TCO	08
1.5.2 Propriétés requises d'un TCO	08
1.5.3 Principaux matériaux TCO	09
1.5.4 CuO comme matériau potentiel pour les applications TCO	10
1.5.5 Limites et perspectives du CuO dopé comme TCO	10
1.6 Applications photovoltaïques des couches minces de CuO dopées	11
1.6.1 CuO comme couche absorbante	11
1.6.2 CuO comme couche de transport de charges	12
1.6.3 Perspectives du CuO dopé dans les cellules solaires à couches minces	13
1.7 Conclusion	15
Chapitre 2 : Elaboration, caractérisation et modélisation SCAPS-1D des couches minces de CuO dopé (La–Ce)	
2.1 Introduction	16
2.2 Matériaux et réactifs utilisés	16
2.2.1 Choix du matériau CuO	17
2.2.2 Choix des dopants La et Ce	17
2.2.3 Substrats utilisés	17
2.2.4 Réactifs chimiques et leurs caractéristiques	18
2.3 Élaboration des couches minces de CuO dopé (La–Ce) :	19
2.3.1 Principe de la méthode Sol-Gel	20
2.3.2 Préparation de la solution précurseur de CuO pur	20
2.3.3 Préparation des solutions dopées La–Ce	21
2.3.4 Préparation et nettoyage des substrats	22

Sommaire

2.3.5 Dépôt des couches minces par Spin-Coating	22
2.3.6 Séchage des couches déposées	23
2.3.7 Traitement thermique (recuit)	24
2.4 Techniques de caractérisation des couches minces	24
2.4.1 Diffraction des Rayons X (DRX)	25
2.4.2 Spectroscopie UV-Visible	26
2.4.3 Mesure de l'angle de contact	26
2.5 Présentation du logiciel SCAPS-1D	27
2.6 Structure photovoltaïque simulée (Cellule CZTSSe)	28
2.6.1 Présentation de la technologie CZTSSe	28
2.6.2 Architecture de la cellule simulée	29
2.6.3 Paramètres physiques utilisés dans SCAPS-1D	30
2.7 Conclusion	31
Chapitre 3 : Influence du Dopage aux Terres Rares (La–Ce) sur les Propriétés des Couches Minces de CuO et leur Application dans les Cellules Solaires CZTSSe	
3.1 Introduction	32
PARTIE I : Étude Expérimentale des Couches Minces de CuO :(La–Ce)	32
3.2 Analyse de l'Hydrophilie des Couches Minces de CuO :(La–Ce)	32
3.2.1 Mesure de l'angle de contact	33
3.2.2 Influence du dopage La–Ce sur la mouillabilité	33
3.2.3 Discussion des propriétés hydrophiles	34
3.3 Caractérisation Optique par Spectroscopie UV-Visible	35
3.3.1 Longueurs d'onde d'absorption et absorbances	35
3.3.2 Influence du dopage La–Ce sur les propriétés optiques	36
3.3.3 Discussion des résultats optiques	36
3.4 Caractérisation Structurale par Diffraction des Rayons X	37

Sommaire

3.4.1 Analyse des diffractogrammes DRX	37
3.4.2 Influence du dopage La–Ce sur la structure cristalline	38
3.4.3 Discussion des résultats structuraux	38
3.5 Conclusion de la Partie Expérimentale	39
PARTIE II : Simulation Numérique de la Cellule Solaire CZTS _{Se} par SCAPS-1D	39
3.6 Présentation de la Structure Simulée	39
3.6.1 Architecture de la cellule photovoltaïque	40
3.6.2 Paramètres physiques utilisés dans SCAPS-1D	40
3.7 Influence de l'Épaisseur de la Couche TCO CuO : (La–Ce)	41
3.7.1 Effet sur la tension de circuit ouvert (V _{oc})	41
3.7.2 Effet sur la densité de courant de court-circuit (J _{sc})	41
3.7.3 Effet sur le facteur de forme (FF)	41
3.7.4 Effet sur le rendement de conversion (η)	42
3.8 Caractéristique Courant–Tension (J–V) dans les Conditions Optimales	43
3.8.1 Courbe caractéristique J–V	43
3.8.2 Paramètres photovoltaïques optimaux	43
3.8.3 Discussion des performances obtenues	44
3.9 Conclusion de la Partie Simulation	44
3.10 Conclusion	45
Conclusion Générale	46
Références	47
Résumé	53

Liste des abréviations et symboles

AZO :Aluminium-doped Zinc Oxide .

Ce :Le cérium.

Cu :Cuivre.

CuO :L'oxyde cuivrique.

Cu₂O :L'oxyde cuivreux.

CZTSSe :Copper Zinc Tin Sulfur Selenide.

DRX :Diffraction des Rayons X.

Eg :Bande interdite.

eV :Electron volt.

FTO :Fluorine Tin Oxide.

GZO :Gallium-doped Zinc oxide.

ITO :Indium Tin Oxide.

La :Le lanthane.

mA :Milliampère.

nm :Nanomètre.

O :Oxygène.

QE :Le rendement quantique externe.

RX :Rayon X.

SCAPS-1D :Solar Cell Capacitance Simulator in one dimension.

Sol-Gel :Solution-Gélification.

TCO :Transparent Conductive Oxides.

Liste des tableaux

Tableau 1.1 : Principaux matériaux TCO et leurs caractéristiques.	10
Tableau 2.1 : Réactifs utilisés pour l'élaboration des couches minces de CuO dopé (La–Ce).	18
Tableau 2.2 : Paramètres physiques des différentes couches utilisés dans la simulation SCAPS-1D.	30
Tableau 3.1 : Valeurs de l'angle de contact des couches minces de CuO :(La–Ce).	33
Tableau 3.2 : Longueurs d'onde d'absorption et absorbances des couches CuO :(La–Ce).	35
Tableau 3.3 : Paramètres physiques et électriques des couches constituant la cellule solaire simulée.	41
Tableau 3.4 : Paramètres photovoltaïques optimaux de la cellule simulée.	44

Liste des figures

Figure 1.1 : Structure cristalline monoclinique de l'oxyde de cuivre (CuO) [11].	04
Figure 1.2 : Structure simplifiée d'une cellule solaire utilisant le CuO comme couche absorbante [29].	12
Figure 1.3 : Utilisation du CuO comme couche de transport des trous dans une cellule solaire à couches minces [31].	13
Figure 1.4 : Perspectives d'utilisation du CuO dopé dans les cellules photovoltaïques à couches minces.	14
Figure 2.1 : Substrats en verre utilisés pour le dépôt des couches minces de CuO dopé (La–Ce).	18
Figure 2.2 : Réactifs chimiques utilisés pour la préparation des solutions précurseurs de CuO dopé (La–Ce).	19
Figure 2.3 : Organigramme général des étapes d'élaboration des couches minces de CuO dopé (La–Ce) par la méthode Sol-Gel.	20
Figure 2.4 : Préparation de la solution précurseur de CuO pur sous agitation magnétique.	21
Figure 2.5 : Préparation des solutions dopées de CuO :(La–Ce).	21
Figure 2.6 : Étapes de préparation et de nettoyage des substrats en verre.	22
Figure 2.7 : Schéma de principe du dépôt des couches minces par Spin-Coating.	23
Figure 2.8 : Séchage des couches minces après dépôt.	23
Figure 2.9 : Four utilisé pour le traitement thermique des couches minces de CuO dopé (La–Ce).	24
Figure 2.10 : Diffractomètre à rayons X utilisé pour la caractérisation structurale des couches minces de CuO dopé (La–Ce).	25

Liste des figures

Figure 2.11 : Spectrophotomètre UV-Visible utilisé pour l'étude des propriétés optiques des couches minces.	26
Figure 2.12 : Dispositif expérimental utilisé pour la mesure de l'angle de contact.	27
Figure 2.14 : Interface principale du logiciel SCAPS-1D.	28
Figure 2.17: Structure schématique de la cellule solaire CZTSSe intégrant la couche TCO CuQ:(La-Ce).	29
Figure 3.1 : Photographies d'une goutte d'eau déposée sur la surface de CuO : (a) dopage à 4 % en La–Ce, (b) dopage à 6 % en La–Ce.	33
Figure 3.2 : Variation de l'angle de contact en fonction du taux de dopage La–Ce.	34
Figure 3.3 : Diffractogrammes DRX des couches minces de CuO :(La–Ce) : (a) 2 %, (b) 4 %, (c) 6 % et (d) 8 %.	37
Figure 3.4 : Structure schématique de la cellule solaire CZTSSe simulée.	40
Figure 3.5 : Variation de (a) Voc, (b) Jsc, (c) FF et (d) η en fonction de l'épaisseur de la couche TCO CuO:(La–Ce).	42
Figure 3.6 : Courbe caractéristique courant–tension (J–V) de la cellule solaire CZTSSe optimisée de structure Verre/CuO:(La–Ce)/CdS/CZTSSe/Mo.	43

Introduction Générale

Introduction générale

Face à l'augmentation de la demande énergétique mondiale et aux préoccupations environnementales liées à l'utilisation des combustibles fossiles, le développement des énergies renouvelables est devenu une nécessité. Parmi celles-ci, l'énergie solaire photovoltaïque occupe une place importante grâce à son abondance, sa disponibilité et son caractère non polluant.

Les cellules solaires à couches minces représentent une technologie prometteuse en raison de leur faible coût de fabrication et de leur potentiel d'amélioration. Les performances de ces dispositifs dépendent fortement des propriétés des différentes couches qui les composent, notamment les oxydes conducteurs transparents (TCO), chargés d'assurer à la fois une bonne transmission de la lumière et une conductivité électrique élevée.[83]

L'oxyde de cuivre (CuO) est un matériau semi-conducteur qui suscite un intérêt croissant grâce à son abondance naturelle, son faible coût et sa stabilité chimique. Cependant, ses propriétés peuvent être améliorées par l'introduction de dopants adaptés. Parmi les différentes approches étudiées, le dopage aux terres rares, notamment par le lanthane (La) et le cérium (Ce), apparaît comme une solution prometteuse pour optimiser les propriétés structurales et optiques du CuO.

Dans ce contexte, ce travail a pour objectif d'étudier l'influence du dopage La–Ce sur les propriétés des couches minces de CuO élaborées par la méthode Sol-Gel et déposées par Spin-Coating. Les couches obtenues ont été caractérisées par mesure de l'angle de contact, spectroscopie UV-Visible et diffraction des rayons X (DRX). Par ailleurs, une étude numérique a été réalisée à l'aide du logiciel SCAPS-1D afin d'évaluer l'utilisation de ces couches comme TCO dans une cellule solaire de structure Verre/CuO:(La–Ce)/CdS/CZTSSe/Mo.

Ce mémoire est organisé en trois chapitres. Le premier chapitre présente les généralités relatives aux semi-conducteurs, au CuO, au dopage par les terres rares et aux TCO. Le deuxième chapitre décrit les matériaux utilisés, les méthodes d'élaboration ainsi que les techniques de caractérisation et de simulation. Enfin, le troisième chapitre est consacré à la présentation et à la discussion des résultats expérimentaux et numériques obtenus.

Chapitre 1 :

**Généralités sur les couches minces de CuO
dopées aux terres rares pour les applications
photovoltaïques**

Chapitre 1 : Généralités sur les couches minces de CuO dopées aux terres rares pour les applications photovoltaïques

1.1 Introduction

Le développement des technologies photovoltaïques et optoélectroniques repose en grande partie sur la mise au point de matériaux semi-conducteurs présentant des propriétés structurales, optiques et électriques adaptées aux exigences des dispositifs modernes. Parmi les matériaux les plus étudiés, les oxydes métalliques semi-conducteurs occupent une place importante grâce à leur stabilité chimique, leur faible coût de production et leur compatibilité avec les technologies à couches minces [1,2].

L'oxyde de cuivre (CuO) est un semi-conducteur de type p qui suscite un intérêt croissant en raison de son abondance naturelle, de sa non-toxicité et de ses propriétés physicochimiques intéressantes. Ces caractéristiques lui permettent d'être envisagé dans diverses applications telles que les capteurs, les dispositifs optoélectroniques, les cellules photovoltaïques et les couches fonctionnelles à base d'oxydes métalliques [3].

Afin d'améliorer les performances du CuO, plusieurs stratégies ont été explorées, notamment le dopage par des éléments métalliques. Parmi ces derniers, les terres rares présentent un intérêt particulier grâce à leurs configurations électroniques spécifiques et à leur capacité à modifier significativement les propriétés du matériau hôte. Le lanthane (La) et le cérium (Ce) figurent parmi les dopants les plus étudiés pour l'amélioration des propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de CuO [4,5].

Dans ce contexte, ce chapitre présente tout d'abord des généralités sur les matériaux semi-conducteurs utilisés dans les applications photovoltaïques, puis les principales propriétés de l'oxyde de cuivre. Les concepts liés au dopage ainsi que l'influence des terres rares, notamment le lanthane et le cérium, sur les performances des couches minces de CuO seront ensuite abordés. Enfin, les perspectives d'utilisation de ces matériaux dans les dispositifs photovoltaïques seront discutées.

1.2 Les matériaux semi-conducteurs pour les applications photovoltaïques

Les matériaux semi-conducteurs occupent une place essentielle dans le domaine photovoltaïque grâce à leur capacité à convertir l'énergie lumineuse en énergie électrique. Leurs propriétés électriques et optiques leur permettent d'absorber le rayonnement solaire et de générer des porteurs de charge responsables de la production du courant électrique. Parmi les matériaux les plus utilisés figurent le silicium, les composés à couches minces et les oxydes métalliques semi-conducteurs [6,7].

Chapitre 1 : Généralités sur les couches minces de CuO dopées aux terres rares pour les applications photovoltaïques

1.2.1 Généralités sur les semi-conducteurs

Les semi-conducteurs sont des matériaux dont la conductivité électrique se situe entre celle des conducteurs et celle des isolants. Cette propriété est liée à leur structure électronique caractérisée par la présence d'une bande interdite séparant la bande de valence de la bande de conduction. Les semi-conducteurs sont largement utilisés dans les composants électroniques et les dispositifs photovoltaïques en raison de leurs propriétés facilement modulables [7].

1.2.2 Semi-conducteurs intrinsèques et extrinsèques

Les semi-conducteurs intrinsèques correspondent aux matériaux purs dont les propriétés électriques dépendent uniquement de leur composition chimique. Afin d'améliorer leur conductivité, il est possible d'introduire de faibles quantités d'impuretés dans le matériau. Ce procédé, appelé dopage, conduit à la formation de semi-conducteurs extrinsèques de type n ou de type p selon la nature des dopants utilisés [8].

1.2.3 Propriétés électriques et optiques des semi-conducteurs

Les propriétés électriques des semi-conducteurs sont principalement liées à la concentration et à la mobilité des porteurs de charge. Leurs propriétés optiques dépendent quant à elles de leur capacité à absorber le rayonnement lumineux. Ces caractéristiques jouent un rôle déterminant dans les performances des dispositifs photovoltaïques et optoélectroniques [9].

1.2.4 Rôle des semi-conducteurs dans les cellules photovoltaïques

Dans une cellule photovoltaïque, le semi-conducteur constitue la couche active responsable de l'absorption des photons et de la génération des paires électron-trou. Sous l'effet du champ électrique interne de la jonction, les charges produites sont séparées puis collectées afin de générer un courant électrique. Les performances de la cellule dépendent directement des propriétés du matériau semi-conducteur utilisé [10].

Parmi les matériaux étudiés pour ces applications, les oxydes métalliques semi-conducteurs, notamment l'oxyde de cuivre (CuO), suscitent un intérêt croissant en raison de leur faible coût, de leur abondance et de leurs propriétés adaptées aux technologies photovoltaïques à couches minces.

Chapitre 1 : Généralités sur les couches minces de CuO dopées aux terres rares pour les applications photovoltaïques

1.3 L'oxyde de cuivre (CuO)

L'oxyde de cuivre (CuO) est un semi-conducteur de type p appartenant à la famille des oxydes métalliques. Il attire une attention croissante dans les domaines de l'optoélectronique, de la photocatalyse, des capteurs et des cellules photovoltaïques en raison de son faible coût, de son abondance naturelle et de sa faible toxicité. Grâce à ses propriétés physiques et optiques intéressantes, le CuO est considéré comme un matériau prometteur pour diverses applications énergétiques [1,12].

1.3.1 Présentation générale du CuO

Le cuivre peut former principalement deux oxydes stables : l'oxyde cuivreux (Cu_2O) et l'oxyde cuivrique (CuO). Parmi eux, le CuO est le plus stable thermodynamiquement à température ambiante. Il se présente sous forme d'un semi-conducteur de type p possédant une bande interdite relativement faible, favorable à l'absorption du rayonnement visible [1].

Le CuO peut être élaboré sous différentes formes telles que les poudres, les nanoparticules, les nanofils ou les couches minces. Cette diversité de structures lui permet d'être utilisé dans de nombreux dispositifs électroniques et photovoltaïques.

1.3.2 Structure cristalline

Le CuO cristallise dans une structure monoclinique appartenant au groupe d'espace $C2/c$. Cette structure est constituée d'atomes de cuivre et d'oxygène organisés de manière régulière dans le réseau cristallin. Les propriétés du matériau dépendent fortement de sa cristallinité, de la taille des grains et des défauts présents dans la structure [11].

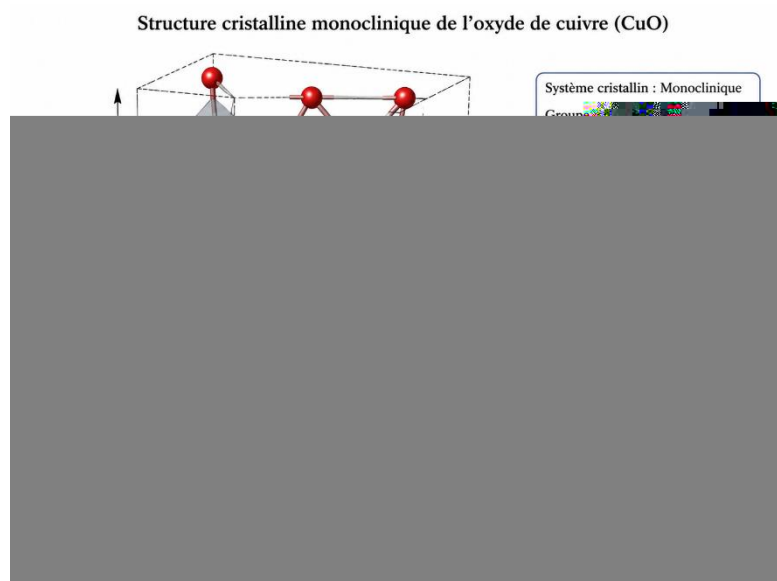


Figure 1.1 : Structure cristalline monoclinique de l'oxyde de cuivre (CuO) [11].

Chapitre 1 : Généralités sur les couches minces de CuO dopées aux terres rares pour les applications photovoltaïques

1.3.3 Propriétés physiques

Le CuO est un matériau de couleur noire possédant une bonne stabilité chimique et thermique. Il présente une densité d'environ $6,3 \text{ g/cm}^3$ et une température de fusion élevée. Sa stabilité dans diverses conditions environnementales constitue un avantage important pour les applications technologiques [12].

Par ailleurs, les propriétés physiques du CuO peuvent être modifiées par le dopage, permettant ainsi d'adapter le matériau à des applications spécifiques.

1.3.4 Propriétés optiques

Les propriétés optiques du CuO jouent un rôle essentiel dans les applications photovoltaïques. Ce matériau présente un fort coefficient d'absorption dans le domaine visible, ce qui favorise la génération des porteurs de charge sous éclairage solaire [13].

La valeur de l'énergie de bande interdite du CuO est généralement comprise entre 1,2 et 2,1 eV selon la méthode d'élaboration et les conditions de dépôt. Cette plage de valeurs rend le matériau particulièrement intéressant pour l'absorption d'une large partie du spectre solaire.

1.3.5 Propriétés électriques

Le CuO est naturellement un semi-conducteur de type p dont la conduction électrique est principalement assurée par les trous. Sa résistivité électrique dépend fortement de la qualité cristalline, de la concentration en défauts et des éléments dopants introduits dans la structure [14].

L'amélioration des propriétés électriques constitue l'un des principaux objectifs des travaux de recherche portant sur le CuO, notamment à travers le dopage par différents éléments métalliques ou terres rares.

1.3.6 Applications du CuO dans les dispositifs photovoltaïques

Grâce à ses propriétés optiques et électriques, le CuO est utilisé dans plusieurs types de dispositifs photovoltaïques. Il peut intervenir comme couche absorbante, couche de transport des charges ou matériau fonctionnel dans les cellules solaires à couches minces [15,16].

L'intérêt croissant porté au CuO s'explique également par son faible coût de production et sa compatibilité avec des techniques d'élaboration simples telles que le Sol-Gel et le Spin-Coating. De plus, l'amélioration de ses propriétés par dopage ouvre de nouvelles perspectives pour son utilisation dans les technologies photovoltaïques de nouvelle génération.

Chapitre 1 : Généralités sur les couches minces de CuO dopées aux terres rares pour les applications photovoltaïques

1.4 Dopage des couches minces de CuO

Le dopage constitue une technique largement utilisée pour modifier et améliorer les propriétés des matériaux semi-conducteurs. Il consiste à introduire de faibles quantités d'éléments étrangers dans la structure cristalline du matériau afin de modifier ses caractéristiques structurales, optiques et électriques. Dans le cas de l'oxyde de cuivre (CuO), le dopage est fréquemment utilisé pour optimiser ses performances en vue d'applications photovoltaïques et optoélectroniques [17,18].

1.4.1 Principe du dopage

Le dopage consiste à incorporer des atomes dopants dans le réseau cristallin du matériau hôte. Ces atomes peuvent remplacer certains atomes du réseau ou occuper des positions interstitielles. Leur présence modifie la concentration des porteurs de charge ainsi que les propriétés physiques du matériau [17].

Dans les couches minces de CuO, différents éléments métalliques ont été utilisés comme dopants afin d'améliorer la conductivité électrique, la transmission optique ou encore la stabilité structurale du matériau.

1.4.2 Influence du dopage sur les propriétés structurales

L'introduction d'éléments dopants peut entraîner des modifications de la structure cristalline du CuO. Ces modifications se traduisent généralement par des variations de la taille des cristallites, de la morphologie de surface et du degré de cristallinité des couches minces [18].

Selon la nature et la concentration du dopant, des contraintes internes peuvent également apparaître dans le réseau cristallin, influençant ainsi les propriétés globales du matériau.

1.4.3 Influence du dopage sur les propriétés optiques

Le dopage peut modifier de manière significative les propriétés optiques du CuO. Il influence notamment la transmission optique, le coefficient d'absorption et l'énergie de bande interdite. Dans certains cas, l'introduction de dopants permet d'améliorer la transparence des couches minces ou d'ajuster leur réponse spectrale selon les besoins de l'application visée [19].

Ces modifications sont particulièrement importantes pour les dispositifs photovoltaïques où l'interaction entre le matériau et le rayonnement solaire joue un rôle déterminant.

Chapitre 1 : Généralités sur les couches minces de CuO dopées aux terres rares pour les applications photovoltaïques

1.4.4 Influence du dopage sur les propriétés électriques

Les propriétés électriques du CuO sont fortement dépendantes de la concentration et de la mobilité des porteurs de charge. L'introduction d'éléments dopants peut conduire à une amélioration de la conductivité électrique et à une réduction de la résistivité du matériau [20]. L'optimisation des propriétés électriques constitue l'un des principaux objectifs des travaux de dopage, notamment pour les applications nécessitant un transport efficace des charges électriques.

1.4.5 Travaux récents sur le CuO dopé

Au cours des dernières années, de nombreux travaux ont été consacrés à l'amélioration des propriétés du CuO par dopage. Différents éléments tels que Al, Zn, Mg, Ag, Ni, Co, La et Ce ont été étudiés afin d'optimiser les caractéristiques structurales, optiques et électriques des couches minces [18,21].

Les résultats rapportés dans la littérature montrent que le choix du dopant et sa concentration influencent fortement les performances du matériau. Parmi les dopants les plus prometteurs figurent les terres rares, qui permettent souvent d'obtenir une amélioration simultanée de plusieurs propriétés du CuO. Cette particularité explique l'intérêt croissant porté au dopage par le lanthane (La) et le cérium (Ce), qui feront l'objet de la section suivante.

1.5 Les oxydes conducteurs transparents (TCO)

Les oxydes conducteurs transparents (Transparent Conductive Oxides, TCO) constituent une famille de matériaux particulièrement importante dans le domaine des technologies photovoltaïques et optoélectroniques. Ils se caractérisent par leur capacité à combiner une forte transmission de la lumière visible avec une bonne conductivité électrique, deux propriétés généralement difficiles à obtenir simultanément dans un même matériau [22,23].

Dans les cellules photovoltaïques, les TCO jouent un rôle essentiel en assurant la collecte des charges électriques photogénérées tout en permettant au rayonnement solaire d'atteindre la couche active. Les performances des dispositifs photovoltaïques dépendent donc fortement des propriétés optiques et électriques de ces matériaux [23].

Chapitre 1 : Généralités sur les couches minces de CuO dopées aux terres rares pour les applications photovoltaïques

1.5.1 Définition des TCO

Les oxydes conducteurs transparents sont des matériaux semi-conducteurs à large bande interdite qui présentent simultanément une transmission élevée dans le domaine visible et une faible résistivité électrique. Cette combinaison de propriétés est rendue possible grâce à la présence d'une forte concentration de porteurs de charge libres tout en maintenant une faible absorption de la lumière visible [22,23].

Les TCO les plus utilisés dans les dispositifs photovoltaïques sont l'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO), l'oxyde d'étain dopé au fluor (FTO) et l'oxyde de zinc dopé à l'aluminium (AZO). Toutefois, les contraintes liées au coût et à la disponibilité de certains éléments ont conduit au développement de nouveaux matériaux alternatifs destinés à remplacer les TCO conventionnels [24].

1.5.2 Propriétés requises d'un TCO

Pour être utilisé efficacement dans les dispositifs photovoltaïques, un matériau TCO doit satisfaire plusieurs exigences fondamentales.

a) Transparence optique élevée

La principale fonction d'un TCO est de permettre le passage du rayonnement lumineux vers la couche active de la cellule photovoltaïque. Une transmission optique supérieure à 80 % dans le domaine visible est généralement recherchée afin de minimiser les pertes optiques et d'améliorer l'absorption du rayonnement solaire [23].

b) Faible résistivité électrique

Les couches TCO doivent présenter une faible résistivité électrique afin de faciliter le transport des charges photogénérées vers les électrodes externes. Une bonne conductivité électrique permet de réduire les pertes ohmiques et d'améliorer les performances globales du dispositif photovoltaïque [24].

c) Large bande interdite

Les matériaux TCO possèdent généralement une énergie de bande interdite supérieure à 3 eV. Cette caractéristique limite l'absorption de la lumière visible et contribue au maintien d'une forte transparence optique [22,24].

d) Bonne stabilité chimique et thermique

Les TCO doivent conserver leurs propriétés optiques et électriques durant les différentes étapes de fabrication ainsi qu'au cours du fonctionnement du dispositif. Une bonne stabilité

Chapitre 1 : Généralités sur les couches minces de CuO dopées aux terres rares pour les applications photovoltaïques

chimique et thermique est donc indispensable pour assurer la durabilité des cellules photovoltaïques [24,25].

Le développement de nouveaux matériaux capables de satisfaire simultanément ces exigences constitue un enjeu important dans le domaine photovoltaïque. Parmi les matériaux étudiés, les couches minces de CuO dopées suscitent un intérêt croissant en raison de leur faible coût, de leur abondance naturelle et de la possibilité d'améliorer leurs propriétés par l'introduction de dopants appropriés.

1.5.3 Principaux matériaux TCO

Plusieurs oxydes conducteurs transparents sont actuellement utilisés dans les dispositifs photovoltaïques et optoélectroniques. Les matériaux les plus répandus sont l'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO), l'oxyde d'étain dopé au fluor (FTO), l'oxyde de zinc dopé à l'aluminium (AZO) et l'oxyde de zinc dopé au gallium (GZO). Chacun de ces matériaux présente des avantages et des limitations en termes de conductivité électrique, de transparence optique, de stabilité et de coût de fabrication [23,24].

a) ITO (Indium Tin Oxide)

L'ITO est constitué d'oxyde d'indium (In_2O_3) dopé à l'étain (Sn). Il représente l'un des TCO les plus performants grâce à sa très faible résistivité électrique et à sa transmission optique pouvant dépasser 90 % dans le domaine visible. Cependant, son utilisation est limitée par le coût élevé et la rareté de l'indium [22,23].

b) FTO (Fluorine Tin Oxide)

Le FTO est obtenu par dopage de l'oxyde d'étain (SnO_2) avec du fluor. Il présente une bonne stabilité chimique et thermique ainsi qu'une transparence élevée. Grâce à sa résistance aux hautes températures, il est largement utilisé dans les cellules solaires à couches minces et les dispositifs optoélectroniques [24].

c) AZO (Aluminium-doped Zinc Oxide)

L'AZO est composé d'oxyde de zinc dopé à l'aluminium. Il constitue une alternative économique à l'ITO en raison de l'abondance et du faible coût de ses éléments constitutifs. L'AZO combine une bonne transparence optique avec une conductivité électrique satisfaisante, ce qui explique son intérêt croissant dans les applications photovoltaïques [25].

d) GZO (Gallium-doped Zinc Oxide)

Le GZO est obtenu par dopage du ZnO avec du gallium. Il possède des propriétés optiques et électriques comparables à celles de l'AZO, avec une meilleure stabilité dans

Chapitre 1 : Généralités sur les couches minces de CuO dopées aux terres rares pour les applications photovoltaïques

certaines conditions environnementales. Ce matériau est considéré comme l'un des candidats les plus prometteurs pour remplacer les TCO conventionnels à base d'indium [25].

Tableau 1.1 : Principaux matériaux TCO et leurs caractéristiques.

Matériau	Transmission (%)	Résistivité ($\Omega\cdot\text{cm}$)	Principaux avantages
ITO	> 90	$\sim 10^{-4}$	Très haute conductivité
FTO	80 – 90	$\sim 10^{-3}$	Bonne stabilité thermique
AZO	80 – 90	$\sim 10^{-3}$	Faible coût
GZO	80 – 90	$\sim 10^{-3}$	Bonne stabilité et abondance

1.5.4 CuO comme matériau potentiel pour les applications TCO

Face aux limitations des TCO conventionnels, notamment le coût élevé de l'indium et les préoccupations liées à la disponibilité de certaines matières premières, de nouveaux matériaux sont activement étudiés. Parmi eux, l'oxyde de cuivre (CuO) suscite un intérêt croissant en raison de son abondance naturelle, de son faible coût et de sa faible toxicité [26]. Le CuO possède des propriétés semi-conductrices intéressantes ainsi qu'une bonne capacité d'absorption du rayonnement visible. Bien que ses caractéristiques électriques et optiques soient généralement inférieures à celles des TCO conventionnels, plusieurs travaux ont montré que le dopage permet d'améliorer significativement ses performances. Ainsi, le CuO dopé apparaît comme un matériau prometteur pour le développement de nouvelles couches conductrices transparentes destinées aux cellules photovoltaïques à couches minces [26,27].

1.5.5 Limites et perspectives du CuO dopé comme TCO

Malgré ses nombreux avantages, le CuO présente encore certaines limitations qui freinent son utilisation comme TCO. Sa transmission optique reste généralement inférieure à celle des matériaux conventionnels tels que l'ITO ou l'AZO, tandis que sa résistivité électrique demeure relativement élevée [27].

Afin de surmonter ces limitations, de nombreuses recherches sont actuellement consacrées à l'amélioration des propriétés du CuO par dopage. L'introduction d'éléments métalliques ou de terres rares permet notamment de modifier la structure cristalline, d'augmenter la concentration des porteurs de charge et d'améliorer les propriétés optiques du matériau. Parmi les dopants étudiés, le lanthane (La) et le cérium (Ce) ont montré des résultats particulièrement prometteurs [28].

Chapitre 1 : Généralités sur les couches minces de CuO dopées aux terres rares pour les applications photovoltaïques

Ces perspectives encouragent le développement de nouvelles générations de couches minces de CuO dopées capables de répondre aux exigences des dispositifs photovoltaïques modernes tout en réduisant les coûts de fabrication et l'impact environnemental.

1.6 Applications photovoltaïques des couches minces de CuO dopées

Grâce à ses propriétés semi-conductrices, son faible coût de production et son abondance naturelle, l'oxyde de cuivre (CuO) est considéré comme un matériau prometteur pour les applications photovoltaïques. L'amélioration de ses caractéristiques par dopage a permis d'élargir son champ d'utilisation dans les cellules solaires à couches minces. Selon l'architecture du dispositif, le CuO dopé peut être utilisé comme couche absorbante ou comme couche de transport des charges [29,30].

1.6.1 CuO comme couche absorbante

Dans les cellules photovoltaïques, la couche absorbante constitue l'élément principal responsable de l'absorption du rayonnement solaire et de la génération des paires électron-trou. Grâce à son énergie de bande interdite comprise entre 1,2 et 2,1 eV et à son fort coefficient d'absorption optique, le CuO est capable d'absorber une grande partie du spectre solaire visible [29]. L'utilisation du CuO comme couche absorbante présente plusieurs avantages, notamment son faible coût, sa non-toxicité et sa compatibilité avec diverses techniques d'élaboration de couches minces. De nombreuses études ont montré que les performances photovoltaïques peuvent être améliorées par le contrôle des paramètres de dépôt et par l'introduction de dopants appropriés [30].

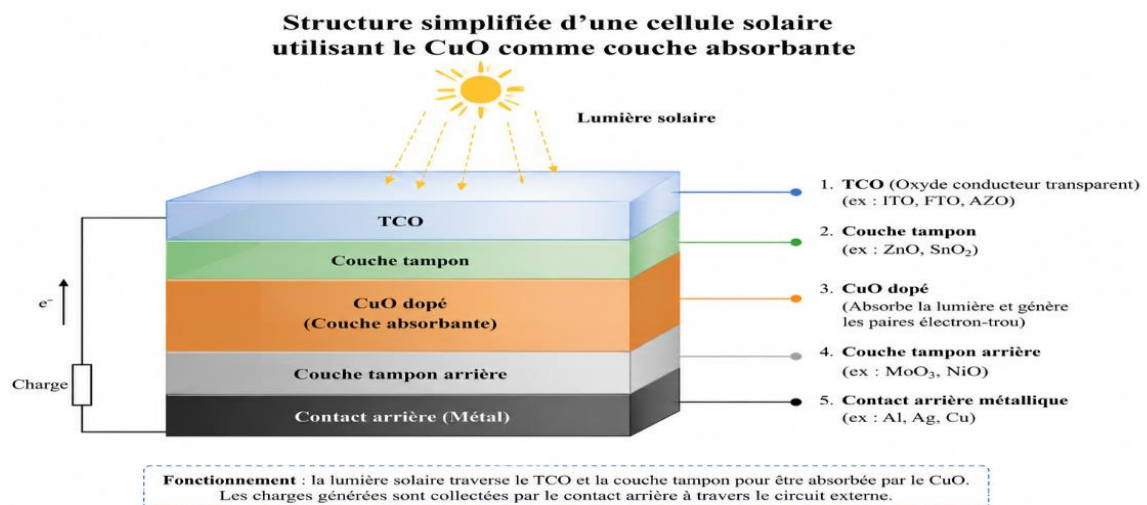


Figure 1.2 : Structure simplifiée d'une cellule solaire utilisant le CuO comme couche absorbante [29].

Chapitre 1 : Généralités sur les couches minces de CuO dopées aux terres rares pour les applications photovoltaïques

1.6.2 CuO comme couche de transport de charges

Outre son rôle potentiel comme couche absorbante, le CuO peut également être utilisé comme couche de transport des trous (HTL : Hole Transport Layer) dans certaines architectures photovoltaïques. Dans ce cas, il facilite l'extraction et le transport des porteurs de charge tout en limitant les phénomènes de recombinaison [31]. Les couches minces de CuO dopées présentent plusieurs caractéristiques favorables à cette fonction, notamment une bonne conductivité de type p, une stabilité chimique élevée et une compatibilité avec différents matériaux absorbants. Ces propriétés permettent d'améliorer le rendement global des cellules photovoltaïques [31].

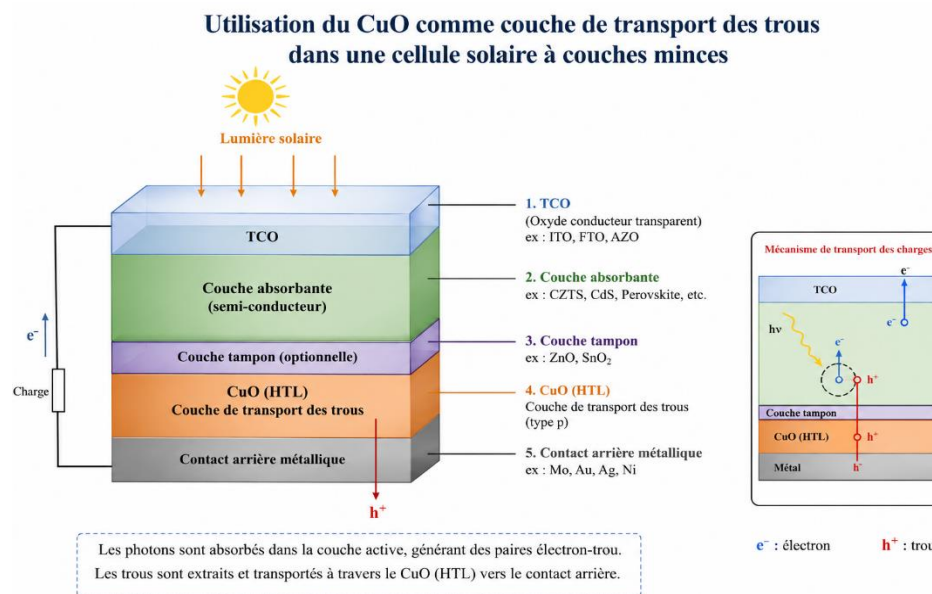


Figure 1.3 : Utilisation du CuO comme couche de transport des trous dans une cellule solaire à couches minces [31].

1.6.3 Perspectives du CuO dopé dans les cellules solaires à couches minces

Les recherches actuelles visent à améliorer les propriétés du CuO afin de renforcer son potentiel dans les technologies photovoltaïques de nouvelle génération. Le dopage constitue l'une des approches les plus efficaces pour optimiser les propriétés structurales, optiques et électriques du matériau [30].

L'introduction d'éléments dopants permet notamment :

- d'améliorer la conductivité électrique ;
- d'ajuster l'énergie de bande interdite ;
- d'augmenter la mobilité des porteurs de charge ;
- de réduire les mécanismes de recombinaison ;
- d'améliorer la stabilité des couches minces.

Chapitre 1 : Généralités sur les couches minces de CuO dopées aux terres rares pour les applications photovoltaïques

Parmi les différents dopants étudiés, les terres rares telles que le lanthane (La) et le cérium (Ce) présentent un intérêt particulier en raison de leur capacité à modifier favorablement les propriétés du CuO. Ces améliorations ouvrent la voie au développement de nouvelles cellules photovoltaïques à couches minces plus performantes et plus économiques [32].

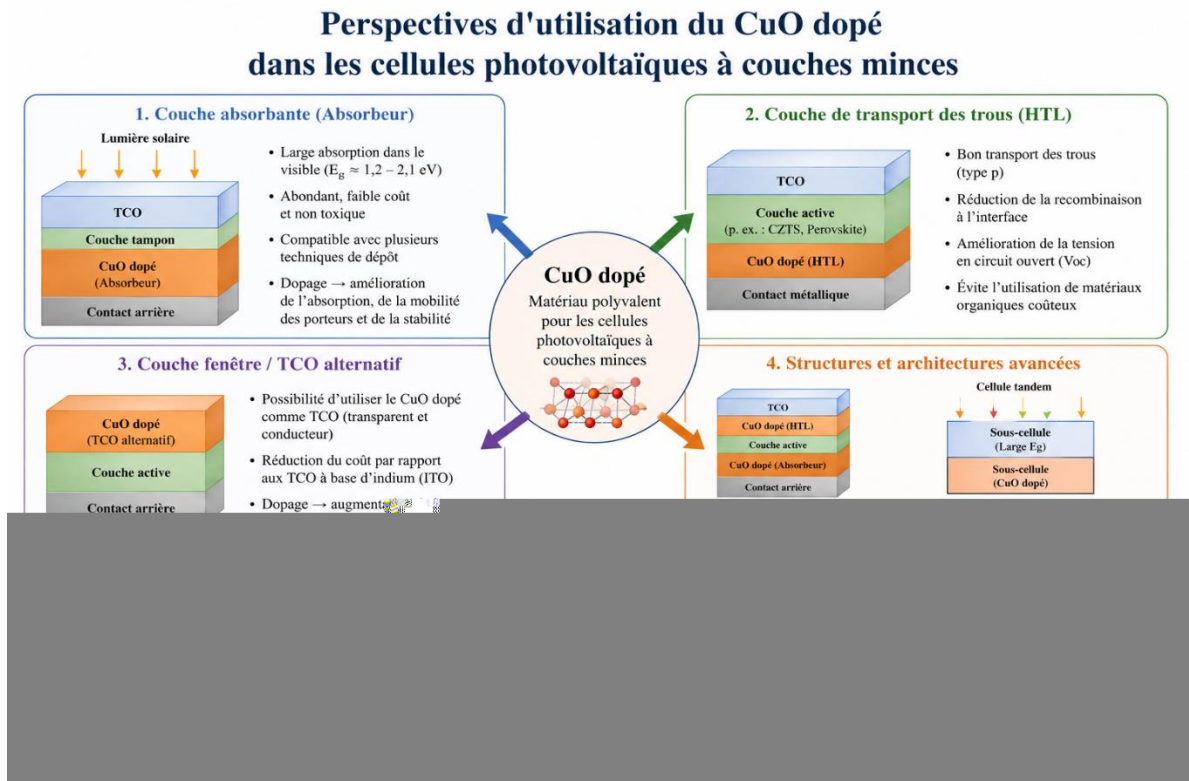


Figure 1.4 : Perspectives d'utilisation du CuO dopé dans les cellules photovoltaïques à couches minces.

Les résultats obtenus dans la littérature montrent que le CuO dopé constitue une alternative prometteuse aux matériaux conventionnels utilisés dans les cellules solaires. Toutefois, des efforts supplémentaires restent nécessaires afin d'optimiser ses performances et de favoriser son intégration à grande échelle dans les dispositifs photovoltaïques modernes.

Chapitre 1 : Généralités sur les couches minces de CuO dopées aux terres rares pour les applications photovoltaïques

1.7 Conclusion

Dans ce chapitre, les notions fondamentales relatives aux matériaux semi-conducteurs et à leur utilisation dans les applications photovoltaïques ont été présentées. Une attention particulière a été accordée à l'oxyde de cuivre (CuO), matériau semi-conducteur de type p qui suscite un intérêt croissant en raison de son faible coût, de son abondance naturelle et de ses propriétés optiques et électriques favorables aux dispositifs photovoltaïques.

L'étude bibliographique a également montré que les performances du CuO peuvent être significativement améliorées par le dopage, lequel influence directement les caractéristiques structurales, optiques et électriques des couches minces. Par ailleurs, les oxydes conducteurs transparents (TCO) ont été présentés en mettant en évidence leur rôle essentiel dans les cellules solaires ainsi que les propriétés requises pour leur utilisation dans les dispositifs photovoltaïques modernes.

Les différentes applications du CuO dopé dans les cellules solaires à couches minces ont également été abordées, notamment son utilisation comme couche absorbante ou couche de transport des charges. Les résultats rapportés dans la littérature montrent que ce matériau représente une alternative prometteuse aux matériaux conventionnels grâce à ses avantages économiques et environnementaux.

Les éléments développés dans ce chapitre constituent ainsi la base théorique du présent travail. Le chapitre suivant sera consacré à la description des matériaux, des méthodes d'élaboration, des techniques de caractérisation et de la méthodologie de simulation utilisées pour l'étude des couches minces de CuO dopées au lanthane (La) et au cérium (Ce).

Chapitre 2 :

**Elaboration, caractérisation et
modélisation SCAPS-1D des couches
minces de CuO dopé (La–Ce)**

Chapitre 2 : Elaboration, caractérisation et modélisation SCAPS-1D des couches minces de CuO dopé (La–Ce)

2.1 Introduction

Ce chapitre est consacré à la présentation de la méthodologie expérimentale et numérique adoptée pour l'élaboration et l'étude des couches minces de CuO dopé au lanthane (La) et au cérium (Ce). L'objectif principal est d'évaluer l'influence de ces dopants sur les propriétés structurales, optiques et de surface du matériau en vue de son utilisation dans les dispositifs photovoltaïques.

Dans un premier temps, les matériaux, réactifs et substrats utilisés sont présentés, suivis d'une description détaillée du procédé d'élaboration des couches minces par la méthode Sol-Gel associée à la technique de dépôt Spin-Coating. Les différentes étapes de préparation des solutions précurseurs, du dépôt, du séchage et du traitement thermique sont également décrites.

Dans un second temps, les techniques de caractérisation employées pour l'étude des couches élaborées sont exposées. Ces analyses comprennent la diffraction des rayons X (DRX) pour l'identification de la structure cristalline, la spectroscopie UV-Visible pour l'évaluation des propriétés optiques et la mesure de l'angle de contact pour l'étude des propriétés de surface et de mouillabilité.

Enfin, le logiciel de simulation SCAPS-1D ainsi que la structure photovoltaïque retenue sont présentés. Les paramètres expérimentaux obtenus seront exploités dans la simulation numérique afin d'étudier l'impact du CuO dopé (La–Ce) sur les performances d'une cellule solaire à couches minces de type CZTSSe. Cette approche permet d'établir un lien entre les propriétés expérimentales du matériau et son potentiel d'intégration dans les dispositifs photovoltaïques de nouvelle génération.

2.2 Matériaux et réactifs utilisés

L'élaboration des couches minces de CuO dopé au lanthane (La) et au cérium (Ce) nécessite l'utilisation de matériaux et de réactifs soigneusement sélectionnés afin d'obtenir des films présentant des propriétés adaptées aux applications photovoltaïques. Le choix du matériau hôte, des dopants et des précurseurs chimiques influence directement les propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces élaborées.

Dans cette étude, le CuO a été retenu comme matériau de base tandis que les terres rares La et Ce ont été utilisées comme dopants afin d'améliorer les performances du matériau. Les solutions précurseurs ont été préparées par la méthode Sol-Gel avant leur dépôt sur des substrats en verre par la technique Spin-Coating.

Chapitre 2 : Elaboration, caractérisation et modélisation SCAPS-1D des couches minces de CuO dopé (La–Ce)

2.2.1 Choix du matériau CuO

L'oxyde de cuivre (CuO) est un semi-conducteur de type p largement étudié pour les applications photovoltaïques et optoélectroniques en raison de son faible coût, de son abondance naturelle et de sa bonne stabilité chimique [33]. Il présente également une faible toxicité par rapport à plusieurs matériaux utilisés dans les technologies photovoltaïques conventionnelles.

Le CuO possède une énergie de bande interdite comprise généralement entre 1,2 et 2,1 eV selon les conditions d'élaboration et les techniques de dépôt utilisées [34]. Cette caractéristique lui confère une bonne capacité d'absorption du rayonnement solaire dans le domaine visible.

Grâce à sa compatibilité avec différentes méthodes de synthèse, notamment la méthode Sol-Gel, le CuO constitue un matériau attractif pour la fabrication de couches minces destinées aux dispositifs photovoltaïques [35]. Toutefois, certaines limitations liées à sa conductivité électrique et à ses propriétés optiques peuvent être surmontées par l'introduction de dopants appropriés [36].

2.2.2 Choix des dopants La et Ce

Grâce à leurs configurations électroniques particulières, les terres rares se distinguent par leur capacité à moduler les performances des matériaux semi-conducteurs. Dans ce travail, le lanthane (La) et le cérium (Ce) ont été sélectionnés en raison de leur impact marqué sur les caractéristiques structurales, optiques et électriques des couches minces de CuO [37].

L'introduction du lanthane vise principalement à renforcer la cristallinité de la matrice tout en atténuant les défauts du réseau, ce qui favorise le transport électrique [38]. Parallèlement, le cérium, caractérisé par la coexistence de plusieurs états d'oxydation stables, interagit directement avec la structure électronique du CuO. Ce dopage permet non seulement d'ajuster la réponse optique, mais aussi de modifier la concentration des porteurs de charge, un atout majeur pour les applications photovoltaïques [39].

En combinant simultanément le La et le Ce, l'objectif est d'exploiter la complémentarité de ces deux éléments afin d'aboutir à des films minces aux propriétés globales optimisées.

2.2.3 Substrats utilisés

Les dépôts ont été réalisés sur des substrats en verre en raison de leur transparence élevée dans le domaine visible, de leur stabilité chimique et de leur faible coût. Les substrats

Chapitre 2 : Elaboration, caractérisation et modélisation SCAPS-1D des couches minces de CuO dopé (La–Ce)

constituent un support adapté à l'élaboration des couches minces destinées aux applications photovoltaïques.

Avant le dépôt, les substrats ont été soigneusement nettoyés afin d'éliminer toute trace de poussière, de graisse ou d'impuretés pouvant affecter la qualité des couches déposées. Cette étape contribue à améliorer l'adhérence et l'uniformité des films obtenus [40].



Figure 2.1 : Substrats en verre utilisés pour le dépôt des couches minces de CuO dopé (La–Ce).

2.2.4 Réactifs chimiques et leurs caractéristiques

Les solutions précurseurs ont été préparées à partir de réactifs de haute pureté sélectionnés pour leur bonne solubilité et leur compatibilité avec la méthode Sol-Gel. Ces composés assurent la formation de la matrice de CuO ainsi que l'introduction des dopants La et Ce dans le matériau.

Tableau 2.1 : Réactifs utilisés pour l'élaboration des couches minces de CuO dopé (La–Ce).

Réactif	Formule chimique	Fonction
Acétate de cuivre monohydraté	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Précurseur du CuO
Nitrate de lanthane	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Source de La
Nitrate de cérium	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Source de Ce
Éthanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Solvant

Chapitre 2 : Elaboration, caractérisation et modélisation SCAPS-1D des couches minces de CuO dopé (La–Ce)

Réactif	Formule chimique	Fonction
Acide acétique	CH_3COOH	Agent stabilisant
Eau distillée	H_2O	Préparation des solutions
Verre microscope	—	Substrat de dépôt

Le choix de ces réactifs repose sur leur disponibilité commerciale, leur pureté chimique et leur aptitude à produire des couches minces homogènes adaptées aux applications photovoltaïques [41].

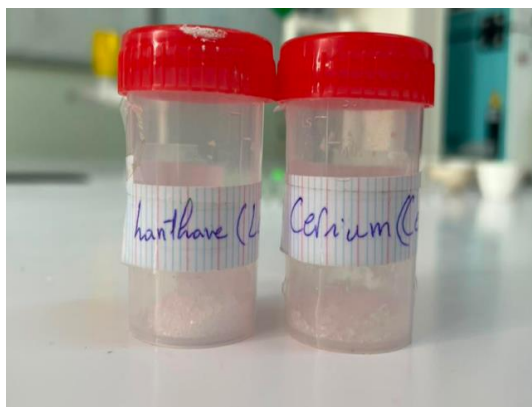


Figure 2.2 : Réactifs chimiques utilisés pour la préparation des solutions précurseurs de CuO dopé (La–Ce).

2.3 Élaboration des couches minces de CuO dopé (La–Ce) :

Les couches minces de CuO dopé au lanthane (La) et au cérium (Ce) ont été élaborées par la méthode Sol-Gel associée à la technique de dépôt par centrifugation (Spin-Coating). Cette méthode est largement utilisée pour la fabrication de couches minces en raison de sa simplicité, de son faible coût et de sa capacité à produire des films homogènes sur de grandes surfaces [42].

Le procédé d'élaboration comprend plusieurs étapes successives, allant de la préparation des solutions précurseurs jusqu'au traitement thermique final. Ces différentes étapes permettent d'obtenir des couches minces présentant des propriétés adaptées aux applications photovoltaïques.

Chapitre 2 : Elaboration, caractérisation et modélisation SCAPS-1D des couches minces de CuO dopé (La–Ce)

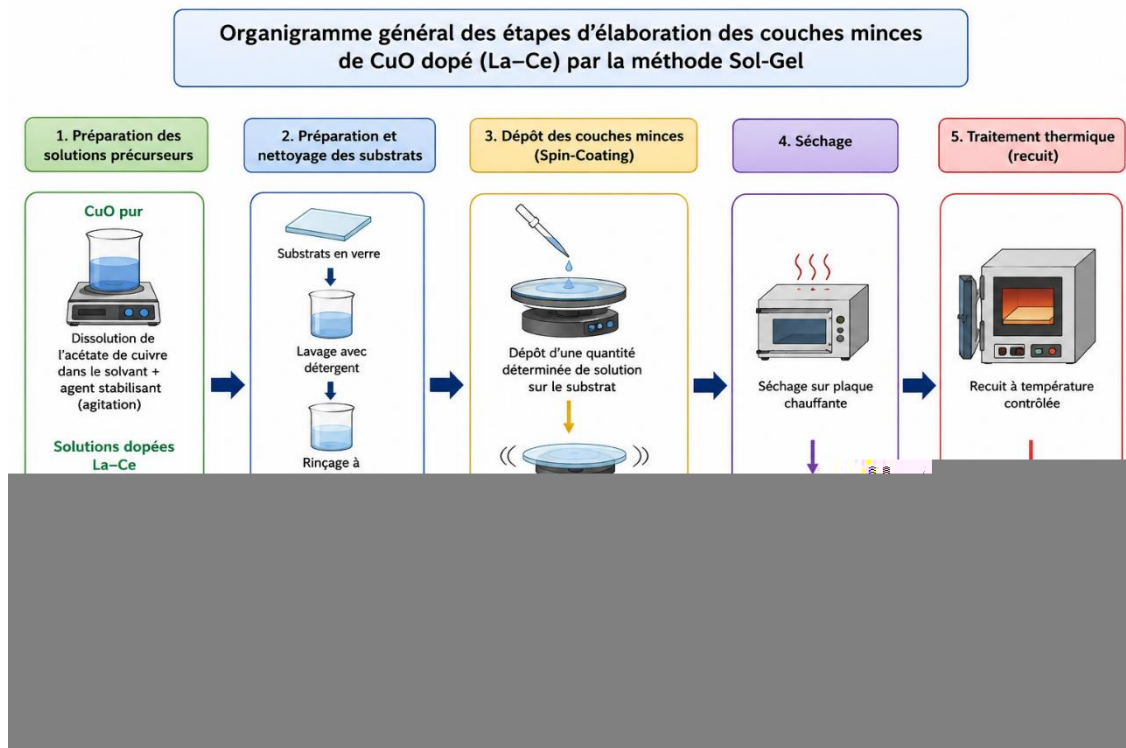


Figure 2.3 : Organigramme général des étapes d'élaboration des couches minces de CuO dopé (La–Ce) par la méthode Sol-Gel.

2.3.1 Principe de la méthode Sol-Gel

La méthode Sol-Gel est une technique chimique basée sur la préparation d'une solution homogène contenant les précurseurs métalliques nécessaires à la formation du matériau recherché [42]. Après dépôt sur un substrat approprié, la solution subit différentes transformations physiques et chimiques conduisant à la formation d'une couche mince solide.

Dans cette étude, cette méthode a été utilisée pour élaborer des couches minces de CuO dopé au lanthane et au cérium. Elle permet un bon contrôle de la composition chimique du matériau ainsi qu'une répartition homogène des dopants dans la matrice de CuO [43].

2.3.2 Préparation de la solution précurseur de CuO pur

La solution précurseur de CuO pur a été préparée à partir d'un sel de cuivre dissous dans un solvant approprié sous agitation magnétique continue. Un agent stabilisant a ensuite été ajouté afin d'assurer une bonne homogénéité de la solution et d'éviter la formation de précipités.

Chapitre 2 : Elaboration, caractérisation et modélisation SCAPS-1D des couches minces de CuO dopé (La–Ce)

L'agitation a été maintenue jusqu'à l'obtention d'une solution limpide et homogène. La solution obtenue a ensuite été laissée au repos pendant une courte période avant son utilisation pour le dépôt des couches minces.

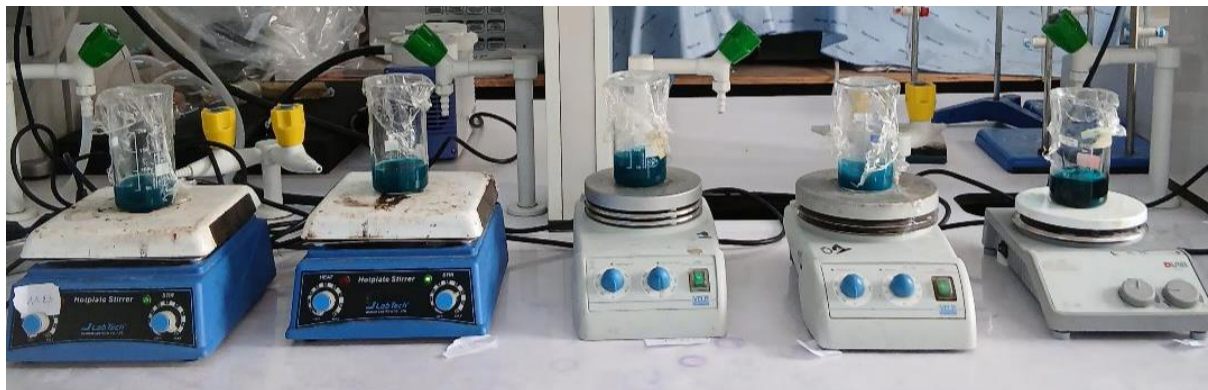


Figure 2.4 : Préparation de la solution précurseur de CuO pur sous agitation magnétique.

2.3.3 Préparation des solutions dopées La–Ce

Les solutions dopées ont été obtenues par l'ajout contrôlé des précurseurs du lanthane et du cérium à la solution mère de CuO. Les quantités introduites ont été calculées en fonction des concentrations de dopage retenues pour cette étude.

Les précurseurs des dopants ont été incorporés progressivement sous agitation magnétique afin d'assurer une répartition homogène des ions La et Ce dans la matrice du CuO. Les solutions obtenues ont ensuite été maintenues sous agitation jusqu'à l'obtention d'un mélange stable et homogène.

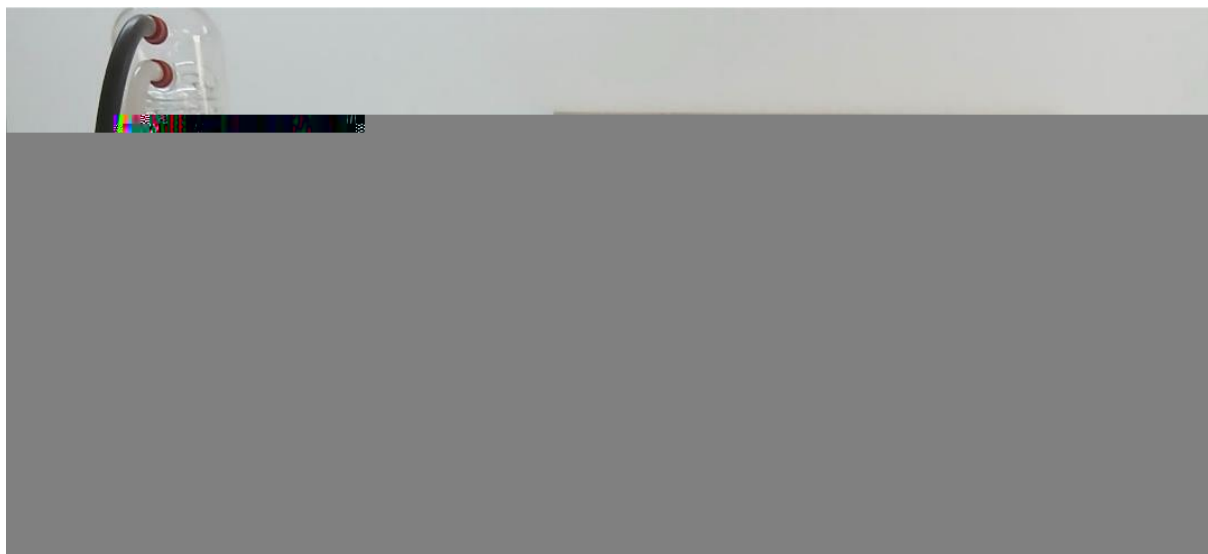


Figure 2.5 : Préparation des solutions dopées de CuO :(La–Ce).

Chapitre 2 : Elaboration, caractérisation et modélisation SCAPS-1D des couches minces de CuO dopé (La–Ce)

2.3.4 Préparation et nettoyage des substrats

Avant le dépôt, les substrats en verre ont été soumis à une procédure de nettoyage destinée à éliminer les poussières, les contaminants organiques et les différentes impuretés susceptibles d'affecter la qualité des couches minces.

Les substrats ont été lavés, rincés à l'eau distillée puis séchés avant leur utilisation. Cette étape contribue à améliorer l'adhérence des couches déposées et favorise l'obtention de films homogènes.

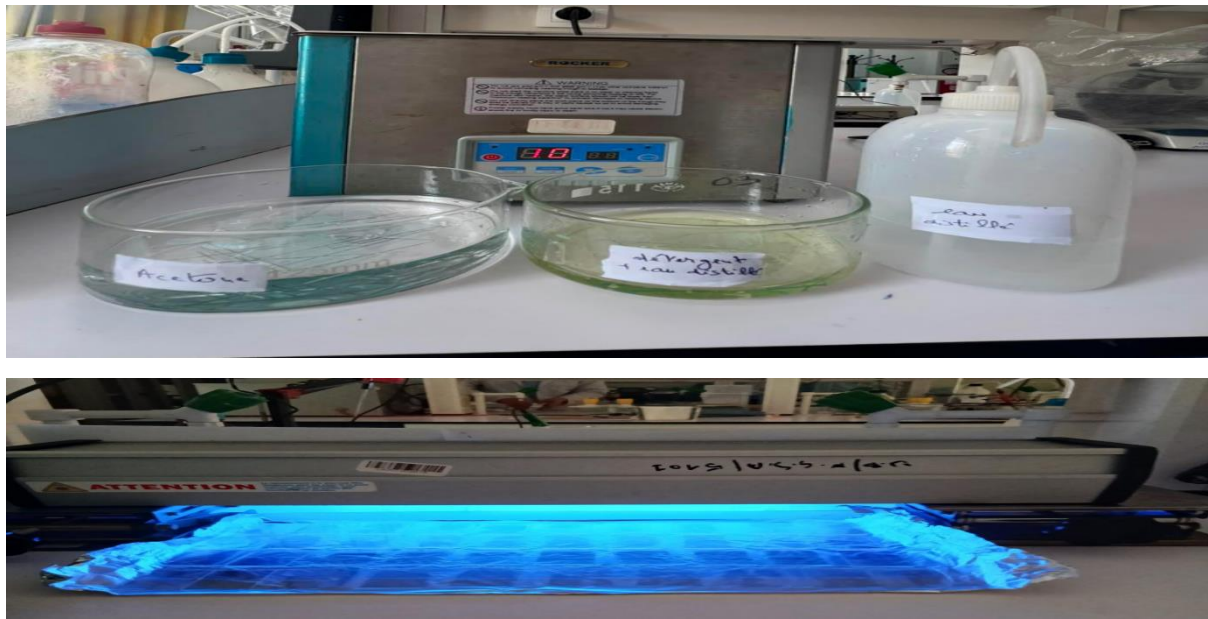


Figure 2.6 : Étapes de préparation et de nettoyage des substrats en verre.

2.3.5 Dépôt des couches minces par Spin-Coating

Le dépôt des couches minces a été réalisé par la technique Spin-Coating. Une quantité déterminée de solution précurseur a été déposée sur le substrat puis répartie uniformément sous l'effet de la rotation rapide du support.

Cette technique permet d'obtenir des couches minces homogènes dont l'épaisseur dépend principalement de la vitesse de rotation, de la durée du dépôt et des propriétés de la solution utilisée.

Chapitre 2 : Elaboration, caractérisation et modélisation SCAPS-1D des couches minces de CuO dopé (La–Ce)

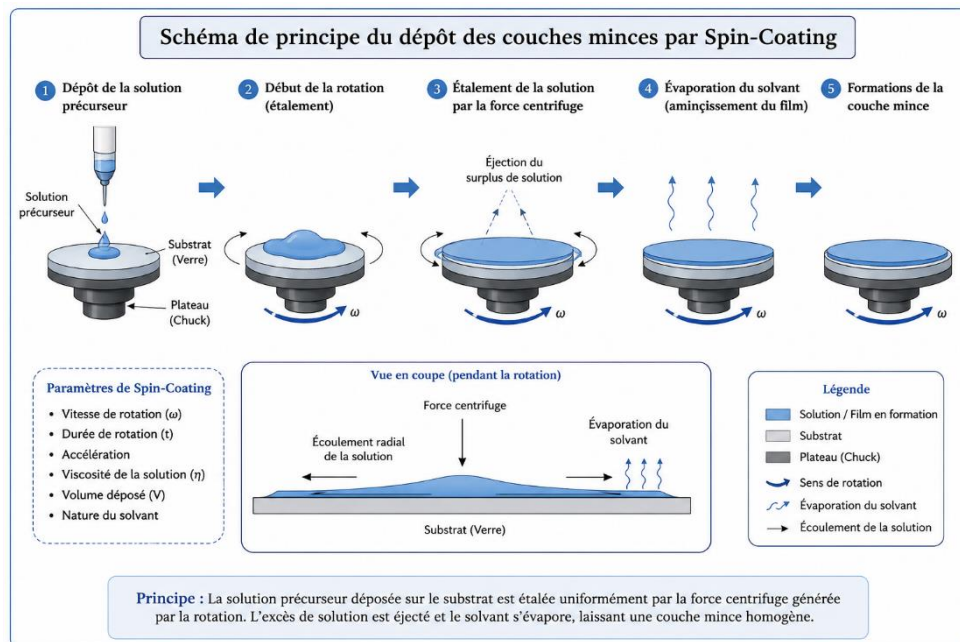


Figure 2.7 : Schéma de principe du dépôt des couches minces par Spin-Coating.

2.3.6 Séchage des couches déposées

Après le dépôt, les couches minces ont été soumises à une étape de séchage destinée à éliminer les solvants résiduels et à améliorer la stabilité du film avant le traitement thermique. Cette opération favorise également une meilleure adhérence de la couche au substrat et prépare le matériau à l'étape de recuit.



Figure 2.8 : Séchage des couches minces après dépôt.

Chapitre 2 : Elaboration, caractérisation et modélisation SCAPS-1D des couches minces de CuO dopé (La–Ce)

2.3.7 Traitement thermique (recuit)

Le traitement thermique constitue l'étape finale du procédé d'élaboration. Les échantillons ont été soumis à un recuit à température contrôlée afin de favoriser la décomposition des précurseurs, l'élimination des résidus organiques et l'amélioration de la cristallisation des couches minces.

Le recuit permet également de stabiliser la structure du matériau et d'améliorer ses propriétés structurales, optiques et électriques, essentielles pour les applications photovoltaïques.



Figure 2.9 : Four utilisé pour le traitement thermique des couches minces de CuO dopé (La–Ce).

2.4 Techniques de caractérisation des couches minces

Afin d'évaluer l'influence du dopage au lanthane (La) et au cérium (Ce) sur les propriétés des couches minces de CuO élaborées, plusieurs techniques de caractérisation ont été utilisées. Ces analyses permettent d'étudier la structure cristalline, les propriétés optiques, la morphologie de surface ainsi que les propriétés de mouillabilité des couches déposées. Les résultats obtenus fourniront des informations essentielles pour l'optimisation du matériau en vue de son utilisation dans les applications photovoltaïques.

Chapitre 2 : Elaboration, caractérisation et modélisation SCAPS-1D des couches minces de CuO dopé (La–Ce)

2.4.1 Diffraction des Rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique couramment utilisée pour l'étude de la structure cristalline des matériaux. Elle permet d'identifier les phases cristallines présentes, de déterminer l'orientation préférentielle des cristallites et d'estimer certains paramètres structuraux tels que la taille moyenne des cristallites et les contraintes internes [44].

Le principe de la DRX repose sur l'interaction entre un faisceau de rayons X monochromatique et les plans cristallins du matériau. Les pics de diffraction obtenus sont analysés afin de déterminer la structure cristalline des couches minces et d'évaluer l'effet du dopage La–Ce sur les caractéristiques structurales du CuO.



Figure 2.10 : Diffractomètre à rayons X utilisé pour la caractérisation structurale des couches minces de CuO dopé (La–Ce).

Chapitre 2 : Elaboration, caractérisation et modélisation SCAPS-1D des couches minces de CuO dopé (La–Ce)

2.4.2 Spectroscopie UV-Visible

Les propriétés optiques des couches minces ont été étudiées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible. Cette technique permet de mesurer la transmission et l'absorption du matériau dans les domaines ultraviolet et visible du spectre électromagnétique [45].

Les données expérimentales obtenues permettent de déterminer plusieurs paramètres optiques importants tels que le coefficient d'absorption, la transmittance et l'énergie de bande interdite (E_g). Ces paramètres sont particulièrement utiles pour évaluer l'influence du dopage sur les performances optiques du matériau.



Figure 2.11 : Spectrophotomètre UV-Visible utilisé pour l'étude des propriétés optiques des couches minces.

2.4.3 Mesure de l'angle de contact

La mesure de l'angle de contact constitue une méthode simple et efficace pour caractériser les propriétés de surface des matériaux. Elle consiste à déposer une goutte de liquide sur la surface de l'échantillon puis à mesurer l'angle formé entre la goutte et la surface solide [46].

Cette technique permet d'évaluer le caractère hydrophile ou hydrophobe des couches minces. Une faible valeur de l'angle de contact indique généralement une bonne mouillabilité de la surface tandis qu'une valeur élevée traduit une interaction plus faible entre le liquide et le matériau.

Chapitre 2 : Elaboration, caractérisation et modélisation SCAPS-1D des couches minces de CuO dopé (La–Ce)

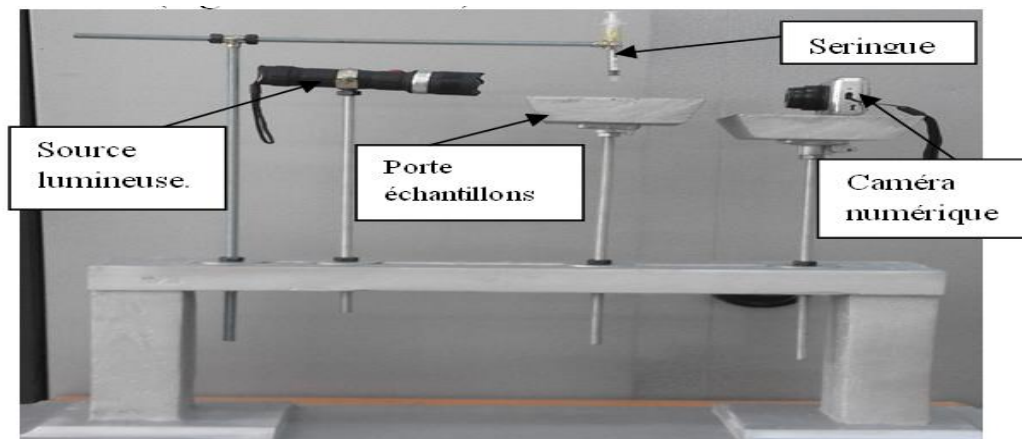


Figure 2.12 : Dispositif expérimental utilisé pour la mesure de l'angle de contact.

2.5 Présentation du logiciel SCAPS-1D

SCAPS-1D (Solar Cell Capacitance Simulator in One Dimension) est un logiciel de simulation numérique développé au Département ELIS de l'Université de Gand (Belgique) pour l'étude et l'optimisation des cellules solaires à couches minces [48]. Grâce à sa simplicité d'utilisation et à sa fiabilité, il est devenu l'un des outils les plus utilisés pour la modélisation des dispositifs photovoltaïques.

Le logiciel permet de simuler le comportement électrique et optoélectronique des cellules solaires en tenant compte des propriétés physiques des différents matériaux constituant la structure photovoltaïque. Il résout numériquement les équations fondamentales des semi-conducteurs, notamment l'équation de Poisson ainsi que les équations de continuité des électrons et des trous [49].

SCAPS-1D offre la possibilité d'étudier l'influence de nombreux paramètres tels que l'épaisseur des couches, la concentration de dopage, la mobilité des porteurs de charge, la densité des défauts, les propriétés optiques et la température de fonctionnement. Il permet également de simuler les caractéristiques courant-tension ($J-V$), le rendement quantique externe (QE), les diagrammes des bandes d'énergie ainsi que les paramètres photovoltaïques essentiels tels que la tension de circuit ouvert (V_{oc}), le courant de court-circuit (J_{sc}), le facteur de forme (FF) et le rendement de conversion (η).

Dans ce travail, SCAPS-1D est utilisé pour évaluer l'impact des propriétés expérimentales des couches minces de CuO dopé au lanthane et au cérium sur les performances d'une cellule solaire à couches minces de type CZTSSe. Les paramètres

Chapitre 2 : Elaboration, caractérisation et modélisation SCAPS-1D des couches minces de CuO dopé (La–Ce)

obtenus à partir des caractérisations expérimentales seront intégrés dans le modèle numérique afin d'étudier leur influence sur le comportement photovoltaïque du dispositif simulé.

L'utilisation de SCAPS-1D permet ainsi d'établir un lien entre les résultats expérimentaux obtenus sur les couches minces élaborées et les performances photovoltaïques prédites par simulation, contribuant à l'évaluation du potentiel du CuO dopé (La–Ce) pour les applications photovoltaïques.

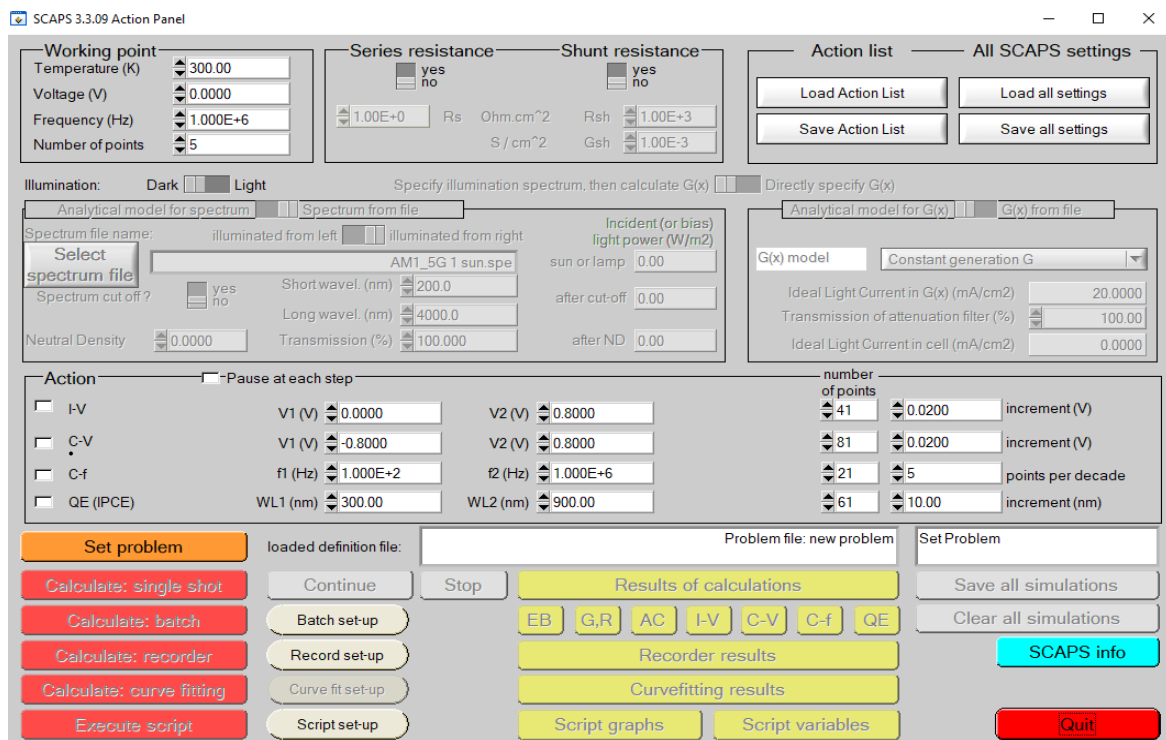


Figure 2.14 : Interface principale du logiciel SCAPS-1D.

2.6 Structure photovoltaïque simulée (Cellule CZTSSe)

2.6.1 Présentation de la technologie CZTSSe

Les cellules solaires à base de CZTSSe ($\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$) constituent une alternative prometteuse aux technologies photovoltaïques conventionnelles en raison de l'abondance et de la faible toxicité des éléments qui les composent [50]. Contrairement à certaines technologies utilisant des matériaux rares ou toxiques, les cellules CZTSSe reposent sur des éléments largement disponibles tels que le cuivre, le zinc, l'étain, le soufre et le sélénium.

Le matériau CZTSSe possède un coefficient d'absorption élevé ainsi qu'une énergie de bande interdite ajustable en fonction du rapport soufre/sélénium, généralement comprise

Chapitre 2 : Elaboration, caractérisation et modélisation SCAPS-1D des couches minces de CuO dopé (La–Ce)

entre 1,0 et 1,5 eV [51]. Ces caractéristiques en font un excellent matériau absorbant pour les cellules photovoltaïques à couches minces.

Grâce à leurs performances croissantes et à leur faible impact environnemental, les cellules CZTSSe font actuellement l'objet de nombreuses recherches visant à améliorer leur rendement et leur stabilité à long terme.

2.6.2 Architecture de la cellule simulée

Dans cette étude, les couches minces de CuO dopé au lanthane et au cérium élaborées expérimentalement sont utilisées comme couche conductrice transparente (TCO) dans une cellule solaire à couches minces de type CZTSSe.

La structure photovoltaïque retenue pour la simulation sous SCAPS-1D est la suivante :

Verre / CuO:(La–Ce) / CdS / CZTSSe / Mo

Où :

- **CuO:(La–Ce)** : couche conductrice transparente (TCO) élaborée expérimentalement ;
- **CdS** : couche tampon (Buffer Layer) ;
- **CZTSSe** : couche absorbante responsable de la génération des porteurs de charge ;
- **Mo** : contact arrière métallique assurant la collecte des charges.

Dans cette configuration, la lumière incidente traverse d'abord la couche TCO puis la couche tampon avant d'être absorbée par la couche CZTSSe où sont générées les paires électron-trou contribuant à la conversion photovoltaïque.

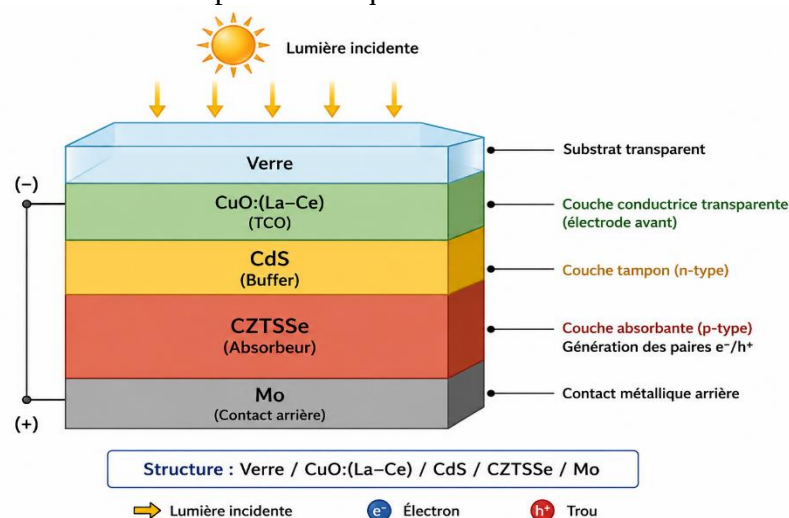


Figure 2.17 : Structure schématique de la cellule solaire CZTSSe intégrant la couche TCO CuO:(La–Ce).

Chapitre 2 : Elaboration, caractérisation et modélisation SCAPS-1D des couches minces de CuO dopé (La–Ce)

2.6.3 Paramètres physiques utilisés dans SCAPS-1D

La simulation numérique nécessite l'introduction des paramètres physiques et électriques des différentes couches constituant la cellule solaire. Ces paramètres comprennent notamment l'épaisseur des couches, l'énergie de bande interdite, l'affinité électronique, la permittivité relative, la mobilité des porteurs de charge ainsi que les concentrations de dopage.

Les propriétés expérimentales obtenues pour les couches minces de CuO:(La–Ce), notamment la transmission optique et l'énergie de bande interdite, seront utilisées comme données d'entrée dans le logiciel SCAPS-1D. Les paramètres des couches CdS et CZTSSe seront sélectionnés à partir de données de la littérature spécialisée.

Tableau 2.2 : Paramètres physiques des différentes couches utilisés dans la simulation SCAPS-1D.

Paramètre	CuO:(La–Ce)	CdS	CZTSSe
Épaisseur (nm)	Expérimentale	Littérature	Littérature
Bande interdite E_g (eV)	Expérimentale	2,4	1,1–1,5
Affinité électronique (eV)	À déterminer	4,2	4,5
Permittivité relative	Littérature	Littérature	Littérature
Type de conduction	p ou n	n	p

Les résultats des simulations permettront d'évaluer l'effet des propriétés du CuO dopé (La–Ce) sur les performances photovoltaïques de la cellule, notamment la tension de circuit ouvert (V_{oc}), le courant de court-circuit (J_{sc}), le facteur de forme (FF) et le rendement de conversion (η).

Chapitre 2 : Elaboration, caractérisation et modélisation SCAPS-1D des couches minces de CuO dopé (La–Ce)

2.7 Conclusion

Dans ce chapitre, les différentes étapes de l'élaboration des couches minces de CuO dopé au lanthane et au cérium ont été présentées. Les matériaux et réactifs utilisés ainsi que le procédé Sol-Gel associé à la technique de dépôt Spin-Coating ont été décrits en détail, depuis la préparation des solutions précurseurs jusqu'au traitement thermique final.

Les techniques de caractérisation retenues pour l'étude des couches élaborées ont également été présentées. La diffraction des rayons X permettra d'analyser la structure cristalline des films, tandis que la spectroscopie UV-Visible fournira des informations sur leurs propriétés optiques. La mesure de l'angle de contact permettra quant à elle d'évaluer les propriétés de surface et la mouillabilité des couches minces obtenues.

Par ailleurs, le logiciel SCAPS-1D ainsi que la structure photovoltaïque basée sur l'architecture Verre / CuO:(La–Ce) / CdS / CZTSSe / Mo ont été introduits afin de préparer l'étude numérique des performances de la cellule solaire. Les paramètres expérimentaux extraits des caractérisations serviront de données d'entrée pour la simulation.

L'ensemble des méthodes expérimentales et numériques présentées dans ce chapitre constitue la base de l'étude développée dans le chapitre suivant, consacré à l'analyse et à la discussion des résultats obtenus concernant les propriétés des couches minces de CuO dopé (La–Ce) et leur influence sur les performances photovoltaïques de la cellule CZTSSe simulée.

Chapitre 3 :

**Influence du Dopage aux Terres Rares (La–Ce) sur
les Propriétés des Couches Minces de CuO et leur
Application dans les Cellules Solaires CZTSSe**

Chapitre 3 : Influence du Dopage aux Terres Rares (La–Ce) sur les Propriétés des Couches Minces de CuO et leur Application dans les Cellules Solaires CZTSSe

3.1 Introduction

Les oxydes conducteurs transparents (TCO) jouent un rôle essentiel dans les cellules solaires à couches minces en assurant la transmission du rayonnement solaire et la collecte des charges électriques. Parmi les matériaux candidats, l'oxyde de cuivre (CuO) présente des propriétés intéressantes pouvant être améliorées par l'introduction de dopants appropriés.

Dans ce contexte, ce chapitre est consacré à l'étude expérimentale et numérique des couches minces de CuO dopé (La–Ce) élaborées par la méthode Sol-Gel. L'objectif principal est d'évaluer l'influence du dopage aux terres rares sur les propriétés du matériau et d'examiner son aptitude à être utilisé comme oxyde conducteur transparent dans les cellules solaires à couches minces.

La première partie présente les résultats de caractérisation des couches élaborées à travers les mesures d'angle de contact, la spectroscopie UV-Visible et la diffraction des rayons X (DRX). Ces analyses permettent d'étudier l'effet du dopage La–Ce sur les propriétés de surface, optiques et structurales du CuO.

La seconde partie est consacrée à la simulation numérique d'une cellule solaire à base de CZTSSe réalisée à l'aide du logiciel SCAPS-1D. Une structure de type Verre/CuO :(La–Ce)/CdS/CZTSSe/Mo est étudiée afin d'évaluer l'influence de la couche TCO sur les performances photovoltaïques de la cellule.

Ainsi, ce chapitre vise à établir un lien entre les propriétés expérimentales des couches minces de CuO :(La–Ce) et leurs performances potentielles dans les dispositifs photovoltaïques à couches minces.

PARTIE I : Étude Expérimentale des Couches Minces de CuO :(La–Ce)

3.2 Analyse de l'Hydrophilie des Couches Minces de CuO :(La–Ce)

L'étude de l'hydrophilie constitue une étape importante dans la caractérisation des couches minces destinées aux applications photovoltaïques. Les propriétés de mouillabilité influencent directement l'adhésion des couches successives déposées lors de la fabrication des dispositifs multicouches. Afin d'évaluer l'effet du dopage aux terres rares (La–Ce) sur les propriétés de surface du CuO, des mesures d'angle de contact ont été réalisées à température ambiante à l'aide de gouttes d'eau déposées sur les différents échantillons élaborés [52], [53].

Chapitre 3 : Influence du Dopage aux Terres Rares (La–Ce) sur les Propriétés des Couches Minces de CuO et leur Application dans les Cellules Solaires CZTSSe

3.2.1 Mesure de l'angle de contact

La Figure 3.1 présente des photographies représentatives des gouttes d'eau déposées sur les couches minces de CuO :(La–Ce) dopées à 4 % et 6 %. Les angles de contact mesurés sont respectivement de 34° et 44°.

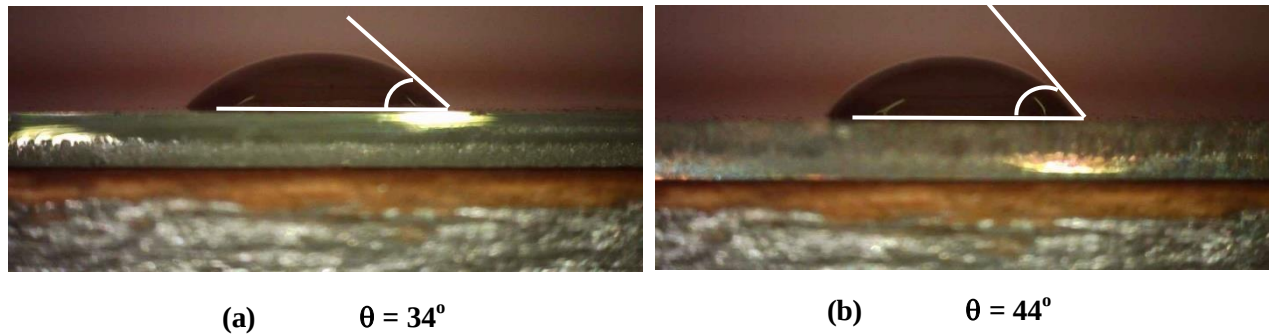


Figure 3.1 : Photographies d'une goutte d'eau déposée sur la surface de CuO : (a) dopage à 4 % en La–Ce, (b) dopage à 6 % en La–Ce.

Les valeurs d'angle de contact obtenues pour l'ensemble des échantillons sont inférieures à 90°, ce qui indique que toutes les couches présentent un caractère hydrophile. Cette propriété est favorable aux applications photovoltaïques puisqu'elle améliore l'adhésion entre les différentes couches constituant la cellule solaire [54].

3.2.2 Influence du dopage La–Ce sur la mouillabilité

Les valeurs expérimentales de l'angle de contact sont regroupées dans le Tableau 3.1.

Tableau 3.1 : Valeurs de l'angle de contact des couches minces de CuO :(La–Ce).

Taux de dopage La–Ce (%)	0	2	4	6	8
Angle de contact (°)	31	32,3	34,8	42	30

Chapitre 3 : Influence du Dopage aux Terres Rares (La–Ce) sur les Propriétés des Couches Minces de CuO et leur Application dans les Cellules Solaires CZTSSe

La variation de l'angle de contact en fonction du taux de dopage est illustrée à la Figure 3.2.

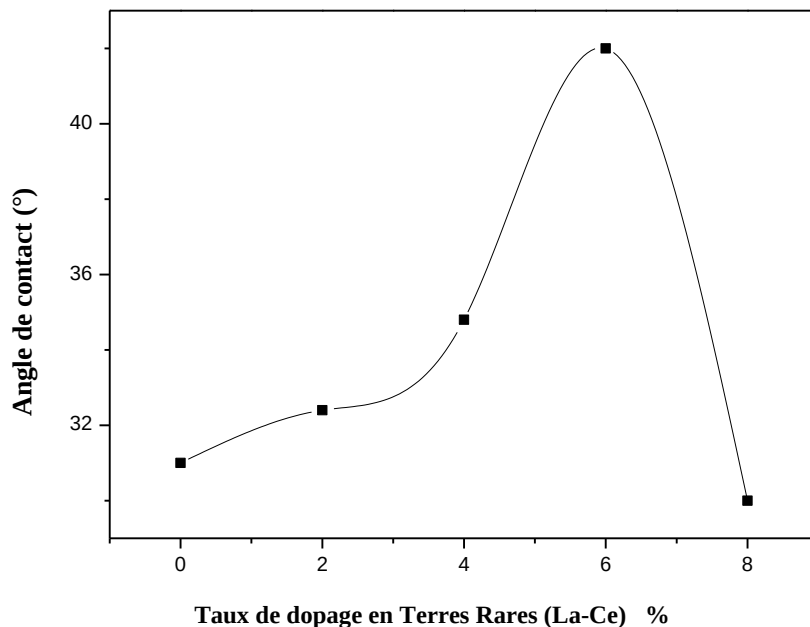


Figure 3.2 : Variation de l'angle de contact en fonction du taux de dopage La–Ce.

Les résultats montrent une augmentation progressive de l'angle de contact lorsque la concentration du dopage passe de 0 % à 6 %. L'angle de contact évolue ainsi de 31° pour le CuO pur à environ 42° pour l'échantillon dopé à 6 %, indiquant une diminution de la mouillabilité de la surface. Au-delà de cette concentration, une diminution importante est observée pour l'échantillon dopé à 8 %, dont l'angle de contact atteint environ 30°.

Cette évolution suggère que l'introduction des ions La et Ce modifie l'énergie de surface du matériau et influence directement les interactions entre la surface du CuO et les molécules d'eau [55].

3.2.3 Discussion des propriétés hydrophiles

L'évolution de l'angle de contact met en évidence l'influence du dopage aux terres rares sur les propriétés de surface des couches minces de CuO. L'augmentation observée jusqu'à 6 % peut être attribuée à des modifications de la microstructure de surface et à une variation de l'énergie libre superficielle induite par l'incorporation des ions La^{3+} et Ce^{3+} dans le réseau du CuO [56].

La diminution importante de l'angle de contact à 8 % traduit une amélioration de la mouillabilité et du caractère hydrophile de la couche. Cette évolution peut être liée à une

Chapitre 3 : Influence du Dopage aux Terres Rares (La–Ce) sur les Propriétés des Couches Minces de CuO et leur Application dans les Cellules Solaires CZTSSe

augmentation du nombre de sites actifs à la surface ou à des modifications morphologiques favorisant l'étalement de la goutte d'eau [57].

Dans l'ensemble, les couches minces de CuO:(La–Ce) conservent un caractère hydrophile pour toutes les concentrations étudiées. Parmi les échantillons analysés, la couche dopée à 8 % présente la meilleure mouillabilité, tandis que la concentration de 6 % correspond à l'angle de contact le plus élevé. Ces résultats montrent que le dopage La–Ce constitue un moyen efficace pour ajuster les propriétés de surface du CuO en fonction des exigences des applications photovoltaïques [58].

3.3 Caractérisation Optique par Spectroscopie UV-Visible

La caractérisation optique des couches minces de CuO :(La–Ce) a été réalisée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible afin d'évaluer l'influence du dopage aux terres rares sur le comportement optique du matériau. Les propriétés optiques des couches conductrices transparentes constituent un paramètre important pour les applications photovoltaïques, puisqu'elles conditionnent l'interaction du matériau avec le rayonnement incident ainsi que son aptitude à être utilisé dans les dispositifs à couches minces [59], [60].

3.3.1 Longueurs d'onde d'absorption et absorbances

Les principales longueurs d'onde d'absorption ainsi que les absorbances correspondantes des couches minces de CuO :(La–Ce) sont regroupées dans le Tableau 3.2.

Tableau 3.2 : Longueurs d'onde d'absorption et absorbances des couches CuO :(La–Ce).

Taux de dopage La–Ce (%)	Longueur d'onde λ (nm)	Absorbance
2 %	473,5	-0,016
	373,5	0,001
4 %	473,5	-0,002
	419,0	0,004
	374,0	0,016
	270,5	3,696
6 %	640,5	-0,004
	624,0	-0,007
	440,0	-0,005
	376,0	0,005
8 %	640,0	0,017
	623,5	0,016

Chapitre 3 : Influence du Dopage aux Terres Rares (La–Ce) sur les Propriétés des Couches Minces de CuO et leur Application dans les Cellules Solaires CZTSSe

Taux de dopage La–Ce (%)	Longueur d'onde λ (nm)	Absorbance
	554,0	0,015
	473,5	0,022
	373,5	0,046

L'analyse des résultats montre que les propriétés optiques évoluent significativement avec l'augmentation de la concentration du dopage La–Ce. Pour la concentration de 2 %, les valeurs d'absorbance restent très faibles et varient entre -0,016 et 0,001. L'échantillon dopé à 4 % présente une augmentation notable de l'absorption avec une absorbance maximale de 3,696 observée à 270,5 nm.

Pour la concentration de 6 %, les absorbances demeurent faibles, comprises entre -0,007 et 0,005. En revanche, l'échantillon dopé à 8 % présente des valeurs positives plus élevées, variant entre 0,015 et 0,046, la valeur maximale étant observée à 373,5 nm.

3.3.2 Influence du dopage La–Ce sur les propriétés optiques

Les résultats obtenus mettent en évidence l'influence du dopage La–Ce sur le comportement optique des couches minces de CuO. Les variations observées au niveau des absorbances et des longueurs d'onde d'absorption indiquent que l'incorporation des ions La^{3+} et Ce^{3+} modifie l'interaction du matériau avec le rayonnement électromagnétique [61], [62].

La concentration de 4 % se distingue par une absorbance particulièrement élevée dans le domaine ultraviolet, traduisant une forte interaction avec le rayonnement incident. Cette évolution peut être associée à des modifications de la structure électronique et à l'apparition de niveaux énergétiques supplémentaires induits par le dopage aux terres rares [63].

À des concentrations plus élevées, notamment 6 % et 8 %, les absorbances diminuent fortement et restent relativement faibles. Cette évolution montre que le taux de dopage joue un rôle important dans l'ajustement des propriétés optiques du CuO.

3.3.3 Discussion des résultats optiques

L'étude UV-Visible confirme que le dopage La–Ce influence directement les propriétés optiques des couches minces de CuO. Les différences observées entre les échantillons étudiés montrent que les ions de terres rares modifient les mécanismes d'absorption du matériau.

Parmi les concentrations étudiées, l'échantillon dopé à 4 % présente la plus forte capacité d'absorption avec une absorbance maximale de 3,696 à 270,5 nm. À l'inverse, les

Chapitre 3 : Influence du Dopage aux Terres Rares (La–Ce) sur les Propriétés des Couches Minces de CuO et leur Application dans les Cellules Solaires CZTSse

couches dopées à 2 % et 6 % présentent les plus faibles valeurs d'absorbance. L'échantillon dopé à 8 % montre un comportement intermédiaire avec une absorbance maximale de 0,046.

Ces résultats indiquent que le dopage La–Ce constitue une voie efficace pour ajuster les propriétés optiques du CuO en fonction des exigences des applications photovoltaïques. La concentration de 4 % apparaît comme la plus favorable du point de vue de l'absorption optique parmi les échantillons étudiés [64], [65].

3.4 Caractérisation Structurale par Diffraction des Rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) a été utilisée afin d'étudier l'influence du dopage aux terres rares (La–Ce) sur les propriétés structurales des couches minces de CuO élaborées par la méthode Sol-Gel. Cette technique permet d'évaluer l'évolution de l'organisation structurale du matériau et l'effet de l'incorporation des ions La^{3+} et Ce^{3+} dans le réseau cristallin du CuO [66], [67].

3.4.1 Analyse des diffractogrammes DRX

La Figure 3.3 présente les diffractogrammes DRX des couches minces de CuO : (La–Ce) élaborées avec différentes concentrations de dopage (2 %, 4 %, 6 % et 8 %).

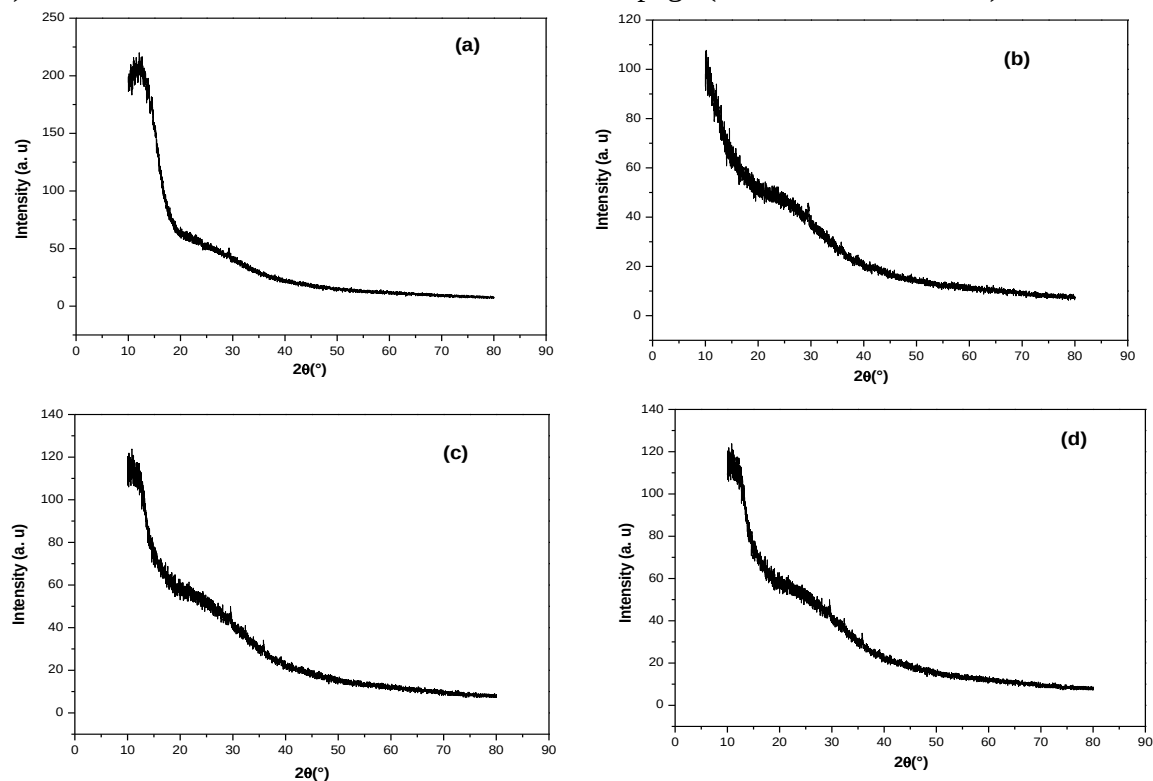


Figure 3.3 : Diffractogrammes DRX des couches minces de CuO : (La–Ce) : (a) 2 %, (b) 4 %, (c) 6 % et (d) 8 %.

Chapitre 3 : Influence du Dopage aux Terres Rares (La–Ce) sur les Propriétés des Couches Minces de CuO et leur Application dans les Cellules Solaires CZTSSe

L'analyse des diffractogrammes montre que l'intensité de diffraction diminue progressivement avec l'augmentation de l'angle 2θ . Les courbes obtenues présentent un comportement similaire pour l'ensemble des concentrations étudiées, indiquant que le dopage La–Ce n'entraîne pas de modification importante de la structure générale des couches élaborées.

observe néanmoins des différences au niveau des intensités enregistrées dans la région des faibles angles, notamment entre 10° et 30° , traduisant l'influence du dopage sur l'organisation locale du matériau. Les couches dopées à 6 % et 8 % présentent des profils relativement plus intenses que ceux observés pour les concentrations plus faibles.

3.4.2 Influence du dopage La–Ce sur la structure cristalline

Les résultats obtenus montrent que l'introduction des ions La et Ce modifie progressivement l'organisation structurale des couches minces de CuO. L'augmentation de l'intensité observée pour certaines concentrations suggère une amélioration de l'ordre structural et une meilleure homogénéité du matériau [68].

Les terres rares possèdent des rayons ioniques supérieurs à celui du cuivre, ce qui peut entraîner des distorsions locales du réseau cristallin et influencer les mécanismes de croissance des couches minces. L'incorporation de ces ions peut également modifier la densité des défauts structuraux et affecter la taille des domaines cristallins [69].

L'évolution observée sur les diffractogrammes indique que le dopage La–Ce agit sur la structure du CuO tout en conservant l'organisation globale du matériau. Cette stabilité structurale est un avantage pour les applications photovoltaïques nécessitant des couches homogènes et stables.

3.4.3 Discussion des résultats structuraux

L'étude DRX met en évidence l'effet du dopage aux terres rares sur les propriétés structurales des couches minces de CuO. Les variations observées au niveau des intensités de diffraction traduisent une modification de l'organisation du matériau sous l'effet de l'incorporation des ions La^{3+} et Ce^{3+} .

Les échantillons dopés à 6 % et 8 % présentent des profils de diffraction relativement plus intenses, suggérant une amélioration de la qualité structurale des couches. Cette évolution peut contribuer à l'amélioration des propriétés optiques et électriques du matériau, recherchées pour les applications photovoltaïques [70].

L'ensemble des résultats confirme que le dopage La–Ce constitue une approche

Chapitre 3 : Influence du Dopage aux Terres Rares (La–Ce) sur les Propriétés des Couches Minces de CuO et leur Application dans les Cellules Solaires CZTSSe

efficace pour ajuster les propriétés structurales du CuO et optimiser ses performances potentielles comme oxyde conducteur transparent dans les cellules solaires à couches minces [71].

3.5 Conclusion de la Partie Expérimentale

Les résultats expérimentaux obtenus ont permis d'évaluer l'influence du dopage aux terres rares (La–Ce) sur les propriétés de surface, optiques et structurales des couches minces de CuO élaborées par la méthode Sol-Gel.

L'étude de l'hydrophilie a montré que toutes les couches présentent un caractère hydrophile, avec une amélioration de la mouillabilité pour la concentration de 8 %. L'analyse UV-Visible a révélé une forte influence du dopage sur les propriétés optiques du matériau, la concentration de 4 % présentant la plus forte absorbance parmi les échantillons étudiés.

Les résultats de diffraction des rayons X ont mis en évidence l'effet du dopage La–Ce sur l'organisation structurale des couches minces de CuO. Les concentrations les plus élevées ont montré une amélioration relative de la qualité structurale des couches élaborées.

Au regard des résultats obtenus, la concentration de **8 % en La–Ce** présente le meilleur compromis entre les propriétés hydrophiles et structurales observées expérimentalement. Cette composition a donc été retenue pour la simulation numérique de la cellule solaire à base de CZTSSe réalisée à l'aide du logiciel SCAPS-1D.

PARTIE II : Simulation Numérique de la Cellule Solaire CZTSSe par SCAPS-1D

3.6 Présentation de la Structure Simulée

Afin d'évaluer l'influence de la couche conductrice transparente CuO :(La–Ce) sur les performances photovoltaïques, une étude numérique a été réalisée à l'aide du logiciel SCAPS-1D. Ce logiciel permet de simuler le comportement électrique des cellules solaires à couches minces en tenant compte des propriétés physiques et électroniques des différentes couches constituant le dispositif [72], [73].

L'objectif de cette simulation est d'étudier l'impact de la couche CuO dopée aux terres rares sur les performances d'une cellule solaire à base de CZTSSe et d'identifier les conditions optimales permettant d'améliorer son rendement photovoltaïque.

Chapitre 3 : Influence du Dopage aux Terres Rares (La–Ce) sur les Propriétés des Couches Minces de CuO et leur Application dans les Cellules Solaires CZTSSe

3.6.1 Architecture de la cellule photovoltaïque

La structure photovoltaïque étudiée est constituée des couches suivantes :

Verre / CuO :(La–Ce) / CdS / CZTSSe / Mo

Dans cette architecture, la couche CuO :(La–Ce) joue le rôle d'oxyde conducteur transparent (TCO), assurant la transmission du rayonnement solaire ainsi que la collecte des porteurs de charge. La couche CdS constitue la couche fenêtre de type n, tandis que le CZTSSe représente la couche absorbante responsable de la génération des paires électron-trou sous illumination. Enfin, le molybdène (Mo) est utilisé comme contact arrière [74], [75].

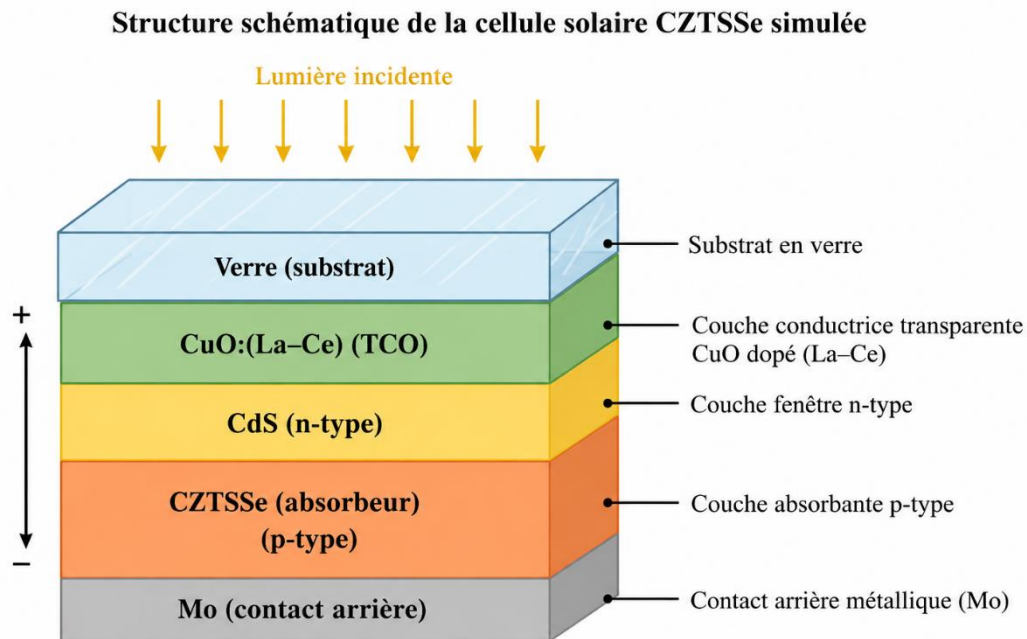


Figure 3.4 : Structure schématique de la cellule solaire CZTSSe simulée.

3.6.2 Paramètres physiques utilisés dans SCAPS-1D

Les paramètres physiques et électriques utilisés dans les simulations sont présentés dans le Tableau 3.3. Ces valeurs ont été sélectionnées à partir des résultats expérimentaux obtenus pour les couches CuO :(La–Ce) ainsi que des données rapportées dans la littérature pour les matériaux CdS et CZTSSe [76], [77].

Chapitre 3 : Influence du Dopage aux Terres Rares (La–Ce) sur les Propriétés des Couches Minces de CuO et leur Application dans les Cellules Solaires CZTSSe

Tableau 3.3 : Paramètres physiques et électriques des couches constituant la cellule solaire simulée.

Paramètre	CuO :(La–Ce)	CdS	CZTSSe
Type de conduction	p	n	p
Épaisseur (nm)	1500–3500	50	3000
Bande interdite E_g (eV)	1,90	2,42	1,13
Affinité électronique χ (eV)	3,20	4,50	4,50
Permittivité relative ϵ_r	10	10	9
N_c (cm ⁻³)	$2,2 \times 10^{18}$	$2,2 \times 10^{18}$	$2,2 \times 10^{18}$
N_v (cm ⁻³)	$1,8 \times 10^{19}$	$1,8 \times 10^{19}$	$1,8 \times 10^{19}$
μ_n (cm ² /V.s)	100	100	100
μ_p (cm ² /V.s)	25	25	25
Concentration de dopage (cm ⁻³)	1×10^{18}	1×10^{17}	1×10^{16}

3.7 Influence de l'Épaisseur de la Couche TCO CuO :(La–Ce)

Afin d'évaluer l'effet de l'épaisseur de la couche TCO sur les performances de la cellule solaire, plusieurs simulations ont été réalisées en faisant varier l'épaisseur de CuO :(La–Ce) entre 1500 et 3500 nm tout en conservant constants les autres paramètres du dispositif.

3.7.1 Effet sur la tension de circuit ouvert (V_{oc})

La Figure 3.5(a) montre que la tension de circuit ouvert augmente progressivement avec l'épaisseur de la couche CuO:(La–Ce). La valeur de V_{oc} passe d'environ 1,044 V pour une épaisseur de 1500 nm à près de 1,068 V pour une épaisseur de 3500 nm.

Cette amélioration peut être attribuée à une meilleure extraction des porteurs de charge et à une diminution des phénomènes de recombinaison au niveau des interfaces [78].

3.7.2 Effet sur la densité de courant de court-circuit (J_{sc})

La Figure 3.5(b) présente l'évolution de J_{sc} en fonction de l'épaisseur du TCO. Les résultats montrent une augmentation continue du courant de court-circuit, passant d'environ 25,6 mA/cm² à 27,4 mA/cm² lorsque l'épaisseur augmente de 1500 à 3500 nm.

Cette évolution traduit une amélioration du transport des charges photogénérées au sein de la cellule solaire [79].

3.7.3 Effet sur le facteur de forme (FF)

Le facteur de forme augmente également avec l'épaisseur de la couche CuO:(La–Ce), comme le montre la Figure 3.5(c). Les valeurs évoluent d'environ 84,2 % à 86,3 %, indiquant

Chapitre 3 : Influence du Dopage aux Terres Rares (La–Ce) sur les Propriétés des Couches Minces de CuO et leur Application dans les Cellules Solaires CZTSSe

une réduction des pertes résistives dans le dispositif photovoltaïque [80].

3.7.4 Effet sur le rendement de conversion (η)

La Figure 3.5(d) montre une augmentation progressive du rendement de conversion avec l'épaisseur du TCO. Le rendement passe d'environ 22,5 % à 25,2 % lorsque l'épaisseur augmente de 1500 nm à 3500 nm.

Cette amélioration résulte de l'augmentation simultanée de V_{oc} , J_{sc} et FF observée au cours de l'étude. L'épaisseur de 3500 nm permet d'obtenir les meilleures performances parmi les valeurs étudiées.

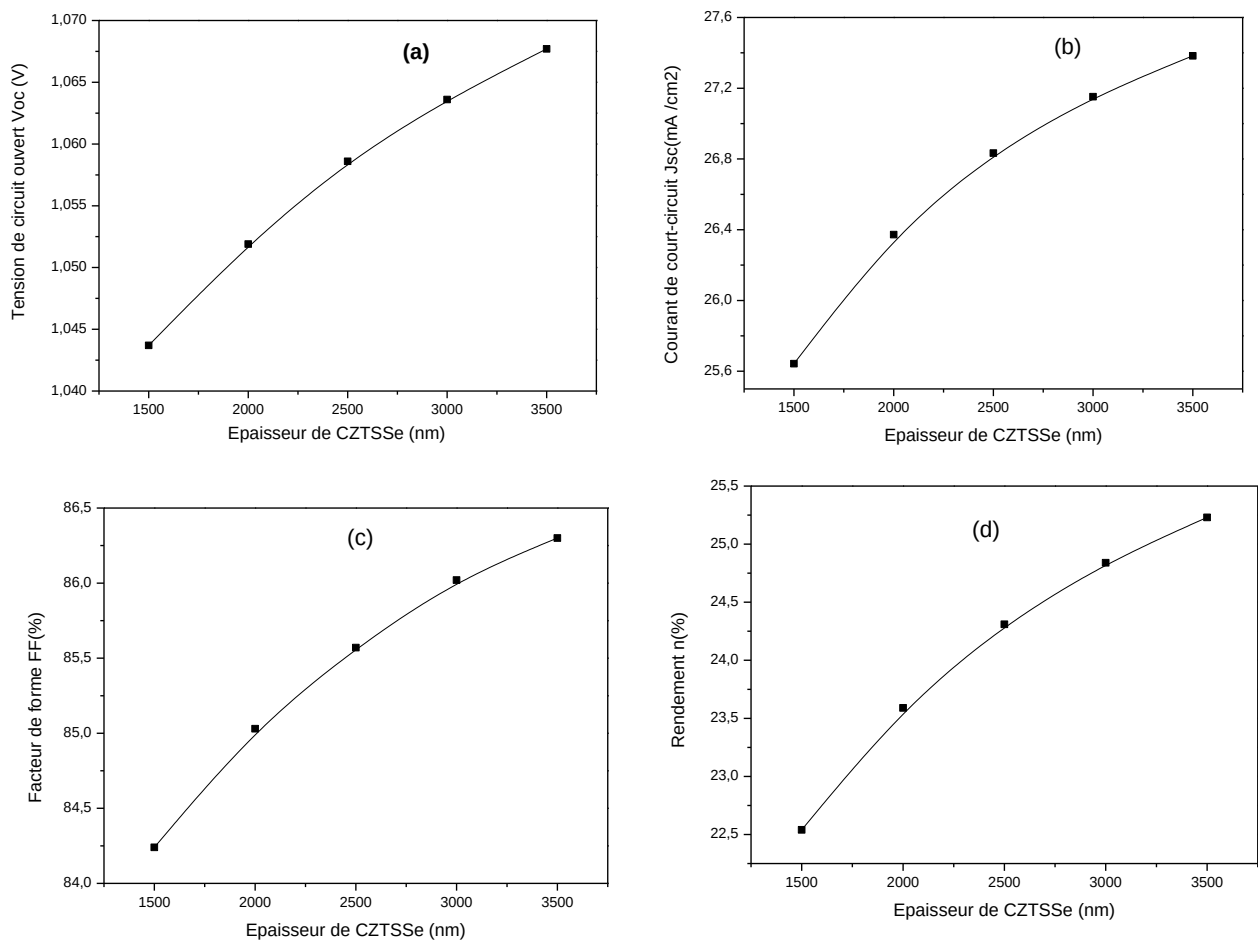


Figure 3.5 : Variation de (a) V_{oc} , (b) J_{sc} , (c) FF et (d) η en fonction de l'épaisseur de la couche TCO CuO:(La–Ce).

Chapitre 3 : Influence du Dopage aux Terres Rares (La–Ce) sur les Propriétés des Couches Minces de CuO et leur Application dans les Cellules Solaires CZTSSe

3.8 Caractéristique Courant–Tension (J–V) dans les Conditions Optimales

3.8.1 Courbe caractéristique J–V

Après optimisation de l'épaisseur de la couche TCO, la caractéristique courant–tension (J–V) de la cellule solaire a été simulée sous les conditions standards AM1.5G (1000 W/m², 300 K).

La Figure 3.6 présente la courbe J–V obtenue pour la structure optimisée :

Verre / CuO:(La–Ce) / CdS / CZTSSe / Mo

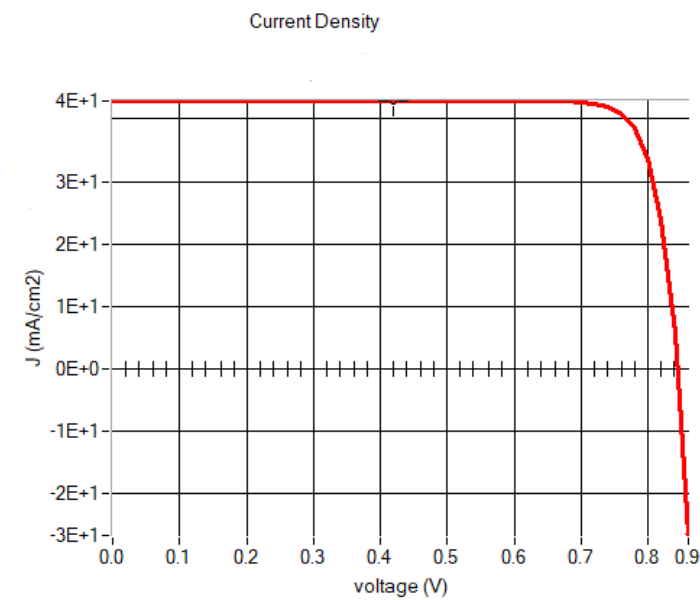


Figure 3.6 : Courbe caractéristique courant–tension (J–V) de la cellule solaire CZTSSe optimisée de structure Verre/CuO:(La–Ce)/CdS/CZTSSe/Mo.

La courbe présente le comportement typique d'une cellule photovoltaïque performante. Le courant reste pratiquement constant jusqu'à proximité de la tension de circuit ouvert avant de décroître rapidement, ce qui traduit une bonne qualité électrique de la cellule [81].

3.8.2 Paramètres photovoltaïques optimaux

Les principaux paramètres photovoltaïques extraits de la simulation sont résumés dans le Tableau 3.4.

Chapitre 3 : Influence du Dopage aux Terres Rares (La–Ce) sur les Propriétés des Couches Minces de CuO et leur Application dans les Cellules Solaires CZTSSe

Tableau 3.4 : Paramètres photovoltaïques optimaux de la cellule simulée.

Paramètre	Valeur
Voc (V)	0,89
Jsc (mA/cm ²)	39,8
FF (%)	86,3
η (%)	25,2

3.8.3 Discussion des performances obtenues

Les résultats montrent que la structure photovoltaïque étudiée présente des performances prometteuses avec un rendement supérieur à 25 %. La densité de courant élevée observée est principalement liée aux excellentes propriétés d'absorption du CZTSSe, tandis que le facteur de forme élevé traduit une bonne qualité électrique de la jonction [82].

L'utilisation de la couche CuO:(La–Ce) comme TCO contribue à améliorer le transport des charges et à réduire les pertes par recombinaison. Les résultats obtenus démontrent ainsi le potentiel de cette structure pour les applications photovoltaïques à couches minces.

3.9 Conclusion de la Partie Simulation

L'étude numérique réalisée à l'aide du logiciel SCAPS-1D a permis d'évaluer l'influence de la couche CuO:(La–Ce) sur les performances d'une cellule solaire à base de CZTSSe. Les simulations ont montré que l'augmentation de l'épaisseur de la couche TCO améliore progressivement les paramètres photovoltaïques de la cellule, notamment la tension de circuit ouvert, la densité de courant de court-circuit, le facteur de forme et le rendement.

L'épaisseur optimale de 3500 nm a permis d'obtenir un rendement de conversion d'environ 25,2 %, associé à une densité de courant de près de 39,8 mA/cm² et un facteur de forme supérieur à 86 %. Ces résultats confirment l'intérêt du CuO dopé (La–Ce) comme oxyde conducteur transparent pour les cellules solaires CZTSSe et montrent son potentiel pour le développement de dispositifs photovoltaïques à haut rendement.

Chapitre 3 : Influence du Dopage aux Terres Rares (La–Ce) sur les Propriétés des Couches Minces de CuO et leur Application dans les Cellules Solaires CZTSSe

3.10 Conclusion

Dans ce chapitre, une étude expérimentale et numérique des couches minces de CuO dopé (La–Ce) a été réalisée afin d'évaluer leur potentiel pour les applications photovoltaïques.

Les résultats expérimentaux ont montré que le dopage La–Ce influence les propriétés hydrophiles, optiques et structurales des couches élaborées. Les mesures d'angle de contact ont confirmé le caractère hydrophile des couches, tandis que les analyses UV-Visible et DRX ont mis en évidence l'effet du dopage sur les propriétés d'absorption et l'organisation structurale du CuO.

La simulation numérique de la structure Verre/CuO:(La–Ce)/CdS/CZTSSe/Mo réalisée à l'aide du logiciel SCAPS-1D a montré une amélioration progressive des performances photovoltaïques avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche TCO. Les meilleures performances ont été obtenues pour une épaisseur de 3500 nm, avec une tension de circuit ouvert de 0,89 V, une densité de courant de court-circuit de 39,8 mA/cm², un facteur de forme de 86,3 % et un rendement de conversion atteignant 25,2 %.

L'analyse de la caractéristique courant–tension (J–V) a confirmé la bonne qualité électrique de la cellule simulée ainsi que l'efficacité de la couche CuO:(La–Ce) dans le transport des charges. Ces résultats démontrent que le dopage aux terres rares constitue une approche intéressante pour améliorer les performances du CuO et renforcer son aptitude à être utilisé comme oxyde conducteur transparent.

Dans l'ensemble, cette étude met en évidence le potentiel des couches minces de CuO:(La–Ce) pour l'intégration dans les cellules solaires CZTSSe à couches minces et ouvre des perspectives prometteuses pour le développement de dispositifs photovoltaïques performants et à faible coût.

Conclusion Générale

Conclusion

Dans ce travail, des couches minces de CuO dopé aux terres rares (La–Ce) ont été élaborées par la méthode Sol-Gel et déposées par la technique Spin-Coating. L'objectif principal était d'étudier l'influence du dopage sur les propriétés du CuO et d'évaluer son potentiel comme oxyde conducteur transparent (TCO) pour les applications photovoltaïques à couches minces.

L'étude expérimentale a montré que le dopage La–Ce influence significativement les propriétés de surface, optiques et structurales des couches élaborées. Les mesures d'angle de contact ont révélé que toutes les couches conservent un caractère hydrophile, avec des valeurs comprises entre 30° et 42°, favorables à l'adhésion des différentes couches constituant une cellule solaire. Les analyses UV-Visible ont mis en évidence une forte dépendance des propriétés optiques au taux de dopage, la concentration de 4 % présentant l'absorbance maximale (3,696 à 270,5 nm). Les résultats de diffraction des rayons X ont également confirmé l'effet du dopage sur l'organisation structurale du matériau tout en préservant sa stabilité globale.

Au regard des résultats obtenus, la concentration de 8 % en La–Ce a été retenue pour la simulation numérique, car elle présente le meilleur compromis entre les propriétés hydrophiles et structurales observées expérimentalement.

L'étude numérique réalisée à l'aide du logiciel SCAPS-1D sur une cellule solaire de structure Verre/CuO:(La–Ce)/CdS/CZTSSe/Mo a permis d'évaluer l'impact de la couche TCO sur les performances photovoltaïques. Les résultats ont montré une amélioration progressive des paramètres électriques avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche absorbante CZTSSe. Dans les conditions optimales, la cellule simulée a atteint une tension de circuit ouvert V_{oc} d'environ 1,07 V, une densité de courant de court-circuit J_{sc} de 27,4 mA/cm², un facteur de forme FF de 86,3 % et un rendement de conversion η de 25,2 %.

L'ensemble des résultats expérimentaux et numériques obtenus démontre que le dopage aux terres rares constitue une approche efficace pour améliorer les propriétés du CuO et renforcer son aptitude à être utilisé comme couche TCO dans les cellules solaires à couches minces. Les performances obtenues confirment le potentiel du CuO:(La–Ce) comme matériau prometteur pour le développement de dispositifs photovoltaïques à haut rendement.

Comme perspectives, il serait intéressant d'approfondir l'étude des propriétés électriques des couches élaborées, d'explorer d'autres concentrations de dopage ou combinaisons de terres rares, ainsi que de réaliser expérimentalement les cellules photovoltaïques simulées afin de comparer les performances réelles aux résultats numériques obtenus.

Références

Références

- [1] U. Ozgur et al., "A comprehensive review of ZnO materials and devices," *J. Appl. Phys.*, vol. 98, p. 041301, 2005.
- [2] D. S. Ginley, H. Hosono, and D. C. Paine, *Handbook of Transparent Conductors*. Springer, 2010.
- [3] M. Batzill and U. Diebold, "The surface and materials science of tin oxide," *Prog. Surf. Sci.*, 2005.
- [4] M. Kaur et al., "Rare earth doped metal oxide thin films for optoelectronic applications," *J. Mater. Sci.*, 2019.
- [5] S. M. Sze and K. K. Ng, *Physics of Semiconductor Devices*. Wiley, 2007.
- [6] B. G. Streetman and S. Banerjee, *Solid State Electronic Devices*. Pearson Education, 2006.
- [7] J. Nelson, *The Physics of Solar Cells*. Imperial College Press, 2003.
- [8] R. F. Pierret, *Semiconductor Device Fundamentals*. Addison-Wesley, 1996.
- [9] P. Würfel and U. Würfel, *Physics of Solar Cells: From Basic Principles to Advanced Concepts*. Wiley-VCH, 2016.
- [10] B. Balamurugan and B. R. Mehta, "Optical and structural properties of nanocrystalline CuO thin films," *Thin Solid Films*, vol. 396, pp. 90–96, 2001.
- [11] A. Aslani and V. Oroojpour, "CO gas sensing of CuO nanostructures," *Sens. Actuators B*, 2011.
- [12] B. P. Rai, "Cupric oxide (CuO) solar cells: A review," *Sol. Cells*, vol. 25, pp. 265–272, 1988.
- [13] H. Kidowaki, T. Oku, T. Akiyama, A. Suzuki, and B. Jeyadevan, "Fabrication and characterization of CuO-based solar cells," *J. Mater. Sci. Res.*, vol. 1, no. 1, pp. 138–143, 2012.
- [14] M. Hussain et al., "Copper oxide thin films: Properties and applications," *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 114, p. 105088, 2020.
- [15] F. A. Akgul et al., "Structural and optical properties of CuO thin films prepared by sol-gel method," *J. Alloys Compd.*, vol. 593, pp. 120–125, 2014.
- [16] S. M. A. Durrani et al., "Optical properties of CuO thin films," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 258, pp. 4491–4496, 2012.
- [17] K. L. Chopra, S. Major, and D. K. Pandya, "Transparent conductors—A status review," *Thin Solid Films*, vol. 102, no. 1, pp. 1–46, 1983.
- [18] T. Minami, "Transparent conducting oxide semiconductors for transparent electrodes," *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 20, no. 4, pp. S35–S44, 2005.

Références

- [19] K. Ellmer, "Past achievements and future challenges in the development of optically transparent electrodes," *Nat. Photonics*, vol. 6, no. 12, pp. 809–817, 2012.
- [20] D. Mahana, A. K. Mauraya, P. Singh, and S. K. Muthusamy, "Evolution of CuO thin films through thermal oxidation of Cu films prepared by physical vapour deposition techniques," *Solid State Communications*, vol. 366–367, p. 115152, 2023, doi: 10.1016/j.ssc.2023.115152.
- [21] M. Ming et al., "Static and dynamic strain-driven photoluminescence tuning in rare-earth doped perovskite oxide thin films," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 991, p. 174534, Jul. 2024, doi: 10.1016/j.jallcom.2024.174534.
- [22] S. Dsouza, A. Prakash, R. Gokul, S. Chattopadhyay, and M. G. Mahesha, "Influence of La doping on the microstructure and optoelectronic behavior of CuO thin films," *Results in Materials*, vol. 28, p. 100812, Dec. 2025, doi: 10.1016/j.rinma.2025.100812.
- [23] M. Kaur, "Effect of Ce doping on crystallite size, band gap, dielectric and antibacterial properties of photocatalyst copper oxide nano-structured thin films," *Materials Science and Engineering: B*, vol. 283, p. 115799, Sep. 2022, doi: 10.1016/j.mseb.2022.115799.
- [24] L. C. Klein, *Sol-Gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics and Specialty Shapes*, Elsevier Science, 1988, ISBN: 9780815511540.
- [25] C. J. Brinker and G. W. Scherer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Academic Press, 2013.
- [26] L. L. Hench and J. K. West, "The sol-gel process," *Chem. Rev.*, vol. 90, no. 1, pp. 33–72, 1990.
- [27] B. D. Cullity and S. R. Stock, *Elements of X-Ray Diffraction*. Prentice Hall, 2001.
- [28] J. I. Pankove, *Optical Processes in Semiconductors*. Dover Publications, 1971.
- [29] Y. Yuan and T. R. Lee, *Contact Angle and Wetting Properties*. Springer, 2013.
- [30] J. Goldstein et al., *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. Springer, 2018.
- [31] M. Burgelman, K. Decock, A. Niemegeers, J. Verschraegen, and S. Degraeve, *SCAPS Manual and User Guide*. University of Gent, Belgium.
- [32] M. Burgelman, P. Nollet, and S. Degraeve, "Modelling polycrystalline semiconductor solar cells," *Thin Solid Films*, vols. 361–362, pp. 527–532, 2000.
- [33] B. Shin et al., "Thin film solar cell with 8.4% power conversion efficiency using an earth-abundant Cu₂ZnSnS₄ absorber," *Prog. Photovoltaics*, 2013.
- [34] M. A. Green, E. D. Dunlop, J. Hohl-Ebinger, M. Yoshita, and A. W. Y. Ho-Baillie, "Solar cell efficiency tables," *Prog. Photovoltaics*, 2023.

Références

- [35] M. A. Gondal, Q. A. Drmosh, Z. H. Yamani, and T. A. Saleh, "Preparation and characterization of CuO thin films for solar energy applications," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 256, no. 9, pp. 2985–2990, 2010.
- [36] M. M. Rashad, E. A. Abdel-Aal, and A. A. Ibrahim, "Structural and surface properties of nanocrystalline CuO thin films prepared by sol-gel method," *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, vol. 24, no. 8, pp. 2956–2962, 2013.
- [37] D. K. Owens and R. C. Wendt, "Estimation of the surface free energy of polymers," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 13, no. 8, pp. 1741–1747, 1969.
- [38] A. K. Zak, W. H. A. Majid, M. E. Abrishami, and R. Yousefi, "Synthesis, characterization and surface properties of doped CuO nanostructures," *Ceram. Int.*, vol. 37, no. 1, pp. 393–398, 2011.
- [39] M. M. El-Nahass, H. M. Zeyada, and A. M. Farag, "Effect of surface morphology on wettability and optical properties of metal oxide thin films," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 205, no. 7, pp. 2458–2464, 2010.
- [40] M. S. Mohajerani, A. Lak, and M. Mazloom-Ardakani, "Surface wettability and interface properties of metal oxide thin films for photovoltaic applications," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 132, pp. 416–422, 2015.
- [41] S. H. Mohamed, "Influence of surface properties on thin-film photovoltaic device performance," *Renew. Energy*, vol. 101, pp. 1013–1020, 2017.
- [42] A. K. Zak, W. H. A. Majid, M. E. Abrishami, and R. Yousefi, "Synthesis, characterization and optical properties of CuO nanoparticles prepared by a simple sol-gel method," *Ceram. Int.*, vol. 37, no. 1, pp. 393–398, 2011.
- [43] M. M. Rashad, E. A. Abdel-Aal, and A. A. Ibrahim, "Optical and structural properties of CuO thin films prepared by sol-gel spin coating technique," *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, vol. 24, no. 8, pp. 2956–2962, 2013.
- [44] N. Serin, T. Serin, S. Horzum, and Y. Celik, "Annealing effects on the optical and electrical properties of CuO thin films," *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 20, no. 4, pp. 398–401, 2005.
- [45] R. K. Gupta and K. Ghosh, "Influence of rare-earth dopants on the optical behavior of CuO thin films," *Mater. Res. Bull.*, vol. 48, no. 12, pp. 4824–4830, 2013.
- [46] S. D. Shinde, G. E. Patil, and D. D. Kajale, "Effect of dopant concentration on optical properties of CuO thin films prepared by sol-gel technique," *J. Alloys Compd.*, vol. 509, no. 34, pp. 8794–8799, 2011.
- [47] P. S. Patil, "Versatility of chemical spray pyrolysis technique," *Mater. Chem. Phys.*, vol.

Références

59, no. 3, pp. 185–198, 1999.

[48] B. D. Cullity and S. R. Stock, *Elements of X-Ray Diffraction*, 3rd ed. Prentice Hall, 2001.

[49] C. Suryanarayana and M. G. Norton, *X-Ray Diffraction: A Practical Approach*. Springer, 1998.

[50] M. M. Rashad, E. A. Abdel-Aal, and A. A. Ibrahim, "Structural characterization of CuO thin films prepared by sol-gel spin coating technique," *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, vol. 24, no. 8, pp. 2956–2962, 2013.

[51] A. K. Zak, W. H. A. Majid, M. E. Abrishami, and R. Yousefi, "Structural and optical properties of CuO nanoparticles synthesized by sol-gel method," *Ceram. Int.*, vol. 37, no. 1, pp. 393–398, 2011.

[52] R. K. Gupta and K. Ghosh, "Influence of dopant concentration on structural and optical properties of CuO thin films," *Mater. Res. Bull.*, vol. 48, no. 12, pp. 4824–4830, 2013.

[53] M. A. Gondal, Q. A. Drmosh, Z. H. Yamani, and T. A. Saleh, "Characterization of CuO thin films and their applications in solar energy conversion," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 256, no. 9, pp. 2985–2990, 2010.

[54] K. Ito and T. Nakazawa, "Electrical and optical properties of Cu₂O thin films prepared by thermal oxidation," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 27, no. 11, pp. 2094–2097, 1988, doi: 10.1143/JJAP.27.2094.

[55] S. Siebentritt and S. Schorr, "Title unknown," *Prog. Photovoltaics*, 2012.

[56] M. A. Green, *Solar Cells*. UNSW Press, 1998.

[57] A. Luque and S. Hegedus, *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*. Wiley, 2011.

[58] X. Wu, "Title unknown," *Sol. Energy*, 2004.

[59] J. P. Enriquez and X. Mathew, "Title unknown," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2003.

[60] S. Siebentritt, "Why are kesterite solar cells not 20% efficient?," *Thin Solid Films*, vol. 535, pp. 1–4, 2013.

[61] M. A. Green, "Solar cell efficiency tables (supplementary)," *Prog. Photovoltaics*, 2020.

[62] J. F. Geisz et al., "Six-junction III–V solar cells with 47.1% conversion efficiency under 143 Suns," *Nat. Energy*, vol. 5, pp. 326–335, 2020.

[63] P. Jackson et al., "Effects of heavy alkali elements in Cu(In,Ga)Se₂ solar cells with efficiencies up to 22.6%," *Phys. Status Solidi RRL*, vol. 10, no. 8, pp. 583–586, 2016.

[64] M. Powalla et al., "Thin-film solar cells exceeding 22% efficiency: An overview on Cu(In,Ga)Se₂ and Cu₂ZnSnSe₄," *Adv. Energy Mater.*, vol. 8, no. 13, p. 1701869, 2018.

Références

- [65] W. Wang et al., "Device characteristics of CZTSSe thin-film solar cells with 12.6% efficiency," *Adv. Energy Mater.*, vol. 4, no. 7, p. 1301465, 2014.
- [66] Y. S. Lee et al., "Cu₂ZnSnSe₄ thin-film solar cells by thermal co-evaporation with 11.6% efficiency and improved minority-carrier diffusion length," *Adv. Energy Mater.*, vol. 5, no. 7, p. 1401372, 2015.
- [67] D. B. Mitzi, "Solution-processed inorganic semiconductors," *J. Mater. Chem.*, vol. 14, no. 15, pp. 2355–2365, 2004.
- [68] S. R. Kodigala, *Thin Films and Nanostructures: Cu(In_{1-x}Ga_x)Se₂ Based Thin Film Solar Cells*. Academic Press, 2010.
- [69] A. Luque and S. Hegedus, *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*, 2nd ed. Wiley, 2011.
- [70] M. Yamaguchi, "III–V compound multi-junction solar cells," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 75, no. 1-2, pp. 261–269, 2003.
- [71] H. S. Jung et al., "Transparent conducting oxide films for thin film solar cells," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 45, no. 10, p. 103001, 2012.
- [72] T. D. Lee and A. U. Ebong, "A review of thin film solar cell technologies and challenges," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 70, pp. 1286–1297, 2017.
- [73] A. Shah et al., "Photovoltaic technology: The case for thin-film solar cells," *Science*, vol. 285, no. 5428, pp. 692–698, 1999.
- [74] K. Ramanathan et al., "Properties of 19.2% efficiency ZnO/CdS/CuInGaSe₂ thin-film solar cells," *Prog. Photovoltaics*, vol. 11, no. 4, pp. 225–230, 2003.
- [75] M. A. Green, "Third generation photovoltaics: Ultra-high conversion efficiency at low cost," *Prog. Photovoltaics*, vol. 9, no. 2, pp. 123–135, 2001.
- [76] H. W. Schock and R. Noufi, "CIGS-based solar cells for the next century," *Prog. Photovoltaics*, vol. 8, no. 1, pp. 151–160, 2000.
- [77] U. Rau and H. W. Schock, "Electronic properties of Cu(In,Ga)Se₂ heterojunction solar cells—recent achievements, current understanding, and future challenges," *Appl. Phys. A*, vol. 69, no. 2, pp. 131–147, 1999.
- [78] A. N. Tiwari et al., "Cu₂ZnSnS₄ thin film solar cells from electroplated precursors," *Thin Solid Films*, vol. 517, no. 7, pp. 2451–2454, 2009.
- [79] K. Ito, *Copper Zinc Tin Sulfide-Based Thin-Film Solar Cells*. Wiley, 2015.
- [80] S. Delbos, "Kesterite thin films for photovoltaics: A review," *EPJ Photovoltaics*, vol. 3, p. 35004, 2012.
- [81] J. J. Scragg, *Copper Zinc Tin Sulfide Thin Films for Photovoltaics*. Springer, 2011.

Références

- [82] L. M. Peter, "Towards sustainable photovoltaics: The search for new materials," *Phil. Trans. R. Soc. A*, vol. 369, no. 1942, pp. 1840–1856, 2011.
- [83] G. T. Chavan *et al.*, "A Brief Review of Transparent Conducting Oxides (TCO): The Influence of Different Deposition Techniques on the Efficiency of Solar Cells," *Nanomaterials*, vol. 13, no. 7, p. 1226, Mar. 2023.

Résumé

Ce travail porte sur l'étude expérimentale et numérique des couches minces de CuO dopé au lanthane (La) et au cérium (Ce), élaborées par la méthode Sol-Gel et déposées par Spin-Coating. Les propriétés de surface, optiques et structurales ont été étudiées à l'aide des mesures d'angle de contact, de la spectroscopie UV-Visible et de la diffraction des rayons X (DRX).

Les résultats obtenus ont montré que le dopage La–Ce influence les propriétés du CuO et améliore son aptitude à être utilisé comme oxyde conducteur transparent (TCO). Une simulation numérique réalisée sous SCAPS-1D sur une cellule solaire de structure Verre/CuO:(La–Ce)/CdS/CZTSSe/Mo a permis d'obtenir un rendement de conversion atteignant 25,2 % dans les conditions optimales.

Mots-clés : CuO:(La–Ce), Sol-Gel, Spin-Coating, TCO, CZTSSe, SCAPS-1D, photovoltaïque.

Abstract

This work focuses on the experimental and numerical study of CuO thin films doped with lanthanum (La) and cerium (Ce), prepared by the Sol-Gel method and deposited using the Spin-Coating technique. Surface, optical, and structural properties were investigated through contact angle measurements, UV-Visible spectroscopy, and X-ray diffraction (XRD).

The results showed that La–Ce doping influences the properties of CuO and improves its suitability as a transparent conductive oxide (TCO). Numerical simulations performed using SCAPS-1D on a Glass/CuO:(La–Ce)/CdS/CZTSSe/Mo solar cell structure yielded a conversion efficiency of up to 25.2% under optimal conditions.

Keywords: CuO:(La–Ce), Sol-Gel, Spin-Coating, TCO, CZTSSe, SCAPS-1D, photovoltaics.

الملخص

يتناول هذا العمل الدراسة التجريبية والعديدية للأغشية الرقيقة من أكسيد النحاس (CuO) المطعم باللانثانوم (La) والسيريوم (Ce)، والمحضرة بطريقة السول-جيل (Sol-Gel) والمترسبة بتقنية الطلاء بالدوران (Spin-Coating). تم تقييم الخصائص السطحية والبصرية والبنية باستخدام قياسات زاوية التلامس، ومطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV-Visible)، وحيود الأشعة السينية (XRD).

أظهرت النتائج أن تطعيم CuO بعنصري La و Ce يحسن خصائصه ويعزز إمكانية استخدامه كأكسيد موصل شفاف (TCO). كما أظهرت المحاكاة العددية باستخدام برنامج SCAPS-1D لخلية شمسية ذات البنية Verre/CuO:(La-Ce)/CdS/CZTSSe/Mo مردود تحويل بلغ 25.2 % في الظروف المثلى.

الكلمات المفتاحية: CuO:(La-Ce)، السول-جيل، الطلاء بالدوران، SCAPS-1D، CZTSSe، TCO، الخلايا الشمسية.