

UNIVERSITÉ DE LIMOGES
Ecole Doctorale Sciences et Ingénierie pour l'Information
Faculté des Sciences et Techniques de Limoges
Institut XLIM UMR CNRS 7252 – Département MINACOM

Thèse N ° 62-2011

THESE

Pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université de Limoges

Spécialité : « Electronique des Hautes Fréquences, Photonique et systèmes »

Présentée et soutenue par

M. Hussein MELHEM

Le 30 novembre 2011

Nouvelles électrodes poreuses de TiO₂ à base de nanocristaux synthétisés par pyrolyse laser pour cellules solaires sensibilisées à colorant à l'état solide

Thèse dirigée par Johann BOUCLÉ et Bernard RATIER

Composition du Jury

M. T. TOUPANCE , Professeur à l'Université Bordeaux I	Rapporteur
M. F. GOUBARD , Professeur à l'Université de Cergy-Pontoise	Rapporteur
Mme. N. HERLIN-BOIME , Chercheur au CEA-Saclay	Examineur
M. B. RATIER , Professeur à l'Université de Limoges	Examineur
Mme. C. DI BIN , Maître de Conférences, Université de Limoges	Examineur
M. J. BOUCLÉ , Maître de Conférences, Université de Limoges	Examineur

Remerciements

Je remercie Monsieur Bernard RATIER, à la tête de l'équipe « Optoélectronique plastique », institut XLIM / Université de Limoges, pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à Monsieur Johann BOUCLÉ, maître de conférences à l'Institut XLIM à l'université de Limoges, avec qui j'ai eu le grand plaisir de travailler tout au long de cette thèse. Je lui adresse ma gratitude pour sa disponibilité, les conseils, l'encouragement, la patience et son analyse critique de mon travail lors des nombreuses et fructueuses discussions. Je le remercie de m'avoir laissé la liberté d'aborder mon sujet de recherche et de développer ainsi mon sens de l'autonomie.

Je remercie tout particulièrement Madame Catherine DI BIN, maître de conférences à l'Institut XLIM à l'université de Limoges, pour son co-encadrement, sa disponibilité, son amabilité. Je lui suis profondément reconnaissant de m'avoir conseillé et de m'aider pour la correction de mon rapport.

Mes plus sincères remerciements vont également à Monsieur Thierry TOUPANCE, Professeur à l'Université Bordeaux I, et à Monsieur Fabrice GOUBARD, Professeur à l'Université de Cergy-Pontoise, pour avoir accepté de juger ce travail en tant que rapporteurs.

Une pensée va à l'équipe du CEA de Saclay, surtout à Madame Nathalie HERLIN, Chercheur au CEA-Saclay, Monsieur Yann LECONTE, Chercheur au CEA-Saclay, et a Pardis SIMON, docteur au CEA-Saclay, pour les synthèses de nanopoudres de TiO_2 , et à leur caractérisation pendant notre collaboration.

Je remercie Monsieur Pierre CARLES, Ingénieure de recherche au SPCTS, pour son aide concernant les mesures MEB.

D'une manière générale, j'adresse mes remerciements à tous les membres de l'équipe « Optoélectronique plastique », pour leur accueil, leur disponibilité et pour l'ambiance chaleureuse qui y règne.

Sommaire

Introduction Générale.....	I-13
Chapitre I.....	I-17
I. Introduction.....	I-19
II. La conversion photovoltaïque : historique et principe	I-19
II.1. Principe de la conversion PV et paramètres photovoltaïques	I-21
II.2. Spectre solaire incident.....	I-26
III. Les filières technologiques- état de l'art	I-28
III.1. Cellules photovoltaïques inorganiques.....	I-30
III.2. Cellules à base de semi-conducteurs organiques	I-30
III.3. Les cellules hybrides non sensibilisées	I-36
IV. Cellules solaires sensibilisées à colorant.....	I-37
IV.1. Principe de fonctionnement et état de l'art	I-38
IV.2. Processus physiques impliqués et cinétiques électroniques.....	I-41
IV.3. Caractéristiques des colorants utilisés.....	I-43
IV.4. Caractéristique de l'électrolyte	I-45
V. Les cellules sensibilisées à colorants à l'état solide.....	I-47
V.1. Remplacement de l'électrolyte liquide par un composé solide	I-47
V.2. Etat de l'art des cellules à base de spiro-OMeTAD	I-53
V.3. Problématique de l'électrode poreuse de TiO ₂	I-54
V.4. Influence de l'électrode poreuse sur les performances.....	I-55
V.5. Procédés d'élaboration des électrodes poreuses.....	I-56

VI. Objectifs généraux de la thèse.....	I-61
VI.1. Utilisation de nanocristaux de TiO ₂ synthétisés par pyrolyse laser.....	I-61
VI.2. Principe, état de l'art, et spécificités de la pyrolyse Laser	I-62
VI.3. Avantages de la technique pyrolyse laser	I-64
VI.4. Objectifs de la thèse	I-65
VII. Conclusion	I-66
Références Bibliographiques	I-67
Chapitre II	II-79
I. Fabrication des électrodes poreuses de TiO₂ et réalisation des cellules solaires sensibilisées à colorant	II-81
I.1. Réalisation des électrodes poreuses de TiO ₂ à base de nanocristaux synthétisés par pyrolyse laser.....	II-82
I.2. Réalisation des électrodes poreuses de référence à base d'un colloïde commercial.....	II-86
I.3. Réalisation des dispositifs photovoltaïques sensibilisés à colorant à l'état solide à l'aide des électrodes poreuses réalisées	II-86
II. Techniques de caractérisation des matériaux et des dispositifs	II-92
II.1. Diffraction des Rayons X	II-92
II.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)	II-93
II.3. Spectroscopie d'absorption UV/visible	II-94
II.4. Mesure des épaisseurs par profilomètre mécanique	II-94
II.5. Etude du remplissage des pores de TiO ₂ par le Spiro- OMeTAD par analyse thermogravimétrique.....	II-95

II.6. Caractérisations des dispositifs photovoltaïques	II-97
Références Bibliographiques	II-107
Chapitre III.....	III-109
I. Propriétés physico-chimiques des nanoparticules de TiO₂ synthétisées par pyrolyse laser	III-111
I.1. Propriétés morphologiques	III-112
I.2. Propriétés structurales	III-113
I.3. Propriétés optiques de la nanopoudre	III-114
II. Elaboration et optimisation des électrodes poreuses de TiO₂	III-115
II.1. Optimisation de la formulation précurseur ou « colle » de TiO ₂	III-115
II.2. Comparaison de la morphologie avec la couche commerciale de référence (DyeSol)	III-118
II.3. Propriétés structurales.....	III-120
II.4. Sensibilisation des électrodes par un colorant et surface spécifique.....	III-122
III. Optimisation des cellules solaires hybrides sensibilisées.....	III-124
III.1. Optimisation de la couche bloqueuse de TiO ₂ dense	III-125
III.2. Optimisation de la sensibilisation et influence du traitement TiCl ₄	III-130
III.3. Influence du rapport TiO ₂ :EC dans la formulation	III-133
III.4. Influence de l'épaisseur de l'électrode poreuse	III-137
III.5. Influence de la concentration en spiro-OMeTAD sur les performances photovoltaïques.....	III-140
III.6. Influence du solvant utilisé pour la sensibilisation	III-142
IV. Performances des électrodes poreuses par rapport à la référence commerciale	III-145

IV.1. Systèmes sensibilisés par le N719.....	III-146
IV.2. Utilisation du colorant organique D102.....	III-150
IV.3. Influence de la morphologie des électrodes sur le remplissage des pores par le verre moléculaire.....	III-154
IV.4. Cinétiques des charges photo-générées.....	III-159
V. Influence du traitement au TiCl₄ sur les performances des SSDSSC	III-163
VI. Conclusions.....	III-170
Références Bibliographiques	III-172
Chapitre IV.....	IV-175
I. Bref état de l'art sur l'influence d'un dopage à l'azote dans le domaine des SSDSSC	IV-177
II. Synthèse et caractéristiques des nanoparticules TiO₂ dopé à l'azote.....	IV-179
II.1. Synthèse des nanoparticules TiO ₂ dopé-N.....	IV-179
II.2. Propriétés morphologiques	IV-181
II.3. Propriétés structurales.....	IV-183
II.4. Propriétés optiques.....	IV-183
III. Propriétés des électrodes poreuses à base de nanocristaux dopés (N-TiO₂)	IV-185
III.1. Morphologie des électrodes poreuses dopées	IV-185
III.2. Propriétés structurales	IV-187
IV. Propriétés optiques des photo-anodes dopées (N-TiO₂)	IV-189
V. Utilisation des électrodes poreuses dopées (N-TiO₂) pour SSDSSC	IV-190
V.1. Propriétés optiques des électrodes N-TiO ₂ sensibilisées.....	IV-190
V.2. Performances photovoltaïques.....	IV-192

V.3. Influence du dopage sur le rendement quantique externe	IV-195
V.4. Cinétiques des charges photo-générées avec le dopage N	IV-198
VI. Conclusion.....	IV-201
Références Bibliographiques	IV-202
Conclusion Générale et Perspectives	207

INTRODUCTION GENERALE

Introduction Générale

Aujourd'hui, le développement des énergies renouvelables est devenu un enjeu principal au niveau mondial depuis le choc pétrolier des années 1970. Cette tendance a permis en 2009, et pour la première fois depuis 1982, une baisse de 1.1% de la consommation mondiale d'énergie primaire (pétrole, charbon, etc...). En 2010, la consommation en énergie renouvelable a augmenté de 5,6 %, ^[1] illustrant le rôle important des énergies vertes comme alternatives aux énergies fossiles dans la production d'énergie. Ainsi, les énergies éolienne, géothermique, hydroélectrique, ainsi que solaire font l'objet d'un effort de recherche important aujourd'hui. L'énergie solaire est considérée comme la source d'énergie la plus disponible sur terre en raison d'une réserve quasi-infinie, permettant de couvrir plus que largement l'ensemble des besoins énergétiques liés à l'activité humaine sur une année. Dans ce contexte, la conversion photovoltaïque de l'énergie solaire représente un enjeu majeur. A l'heure actuelle, les cellules photovoltaïques les plus efficaces sont celles qui utilisent des matériaux inorganiques comme le silicium (90 % du marché), et atteignent des rendements de conversion élevés de près de 25 % en laboratoire. ^[2] Cependant, en raison de leur coût élevé associés aux contraintes technologiques rencontrées pour leur fabrication, les recherches vers des matériaux alternatifs et moins coûteux sont nécessaires. Parmi les voies explorées, , les cellules solaires sensibilisées à colorants, introduites par O'Regan et Gratzel en 1991, font l'objet de recherches intenses en raison de rendements significatifs (>10%) permettant le développement d'applications commerciales bon marché. ^[3] Ces dispositifs sont basés sur l'utilisation d'un semi-conducteur inorganique nanocristallin à base de dioxyde de titane (TiO₂), sensibilisé par un colorant organique absorbant les rayonnements solaires. Les recherches effectuées au cours des deux dernières décennies ont permis d'atteindre aujourd'hui un rendement de conversion de puissance de plus de 11 %. ^[4,5] Cependant, ces systèmes présentent des limitations fortes en raison de l'utilisation d'un électrolyte liquide, nécessaire à la régénération du colorant photo-excité. L'utilisation d'un matériau liquide volatil et inflammable complexifie en effet les étapes d'assemblage des dispositifs, et génère la présence de fuites éventuelles ou de phénomènes de

corrosion. Ces différents aspects ont poussé les chercheurs à envisager des solutions alternatives, dans le but de démontrer des cellules sensibilisées stables et fabriquées à bas coût.

Notamment, le remplacement de l'électrolyte liquide par un matériau solide comme un verre moléculaire présente de nombreux avantages technologiques. Au cours des dernières années, une recherche importante a visé le développement de semi-conducteurs organiques solides présentant des propriétés de transport de charges adaptées, et pouvant infiltrer les électrodes nanoporeuses de TiO_2 sur de grandes épaisseurs. Les spécificités d'une cellule sensibilisée à base solide et la flexibilité du matériau organique transporteur de trous dans la cellule sont des propriétés attrayantes. Malgré la grande flexibilité dans la synthèse de matériaux organiques p-conjugués susceptibles de remplir ces conditions, les performances des cellules sensibilisées à colorant à l'état solide demeurent inférieures à celles des cellules « liquides », avec des rendements tout juste supérieurs à 6% aujourd'hui.^[6] Dans ce contexte, l'électrode poreuse de TiO_2 est un élément clé qui conditionne une grande partie des processus physiques impliqués dans la génération du courant.^[7] Notamment, la morphologie de l'électrode doit être adaptée à la sensibilisation par un colorant organique et à l'imprégnation par un électrolyte solide moléculaire, sa cristallinité doit permettre une bonne percolation des électrons, et son procédé de fabrication doit être compatible pour les grandes surfaces et les technologies d'impression bas coût. Aujourd'hui, les électrodes poreuses de TiO_2 utilisées dans les cellules sensibilisées à colorant sont élaborées à partir de suspensions colloïdales préparées à l'aide de différents procédés, qui utilisent en grande majorité des étapes limitantes : croissance hydrothermale en étuve, synthèse en four à températures élevées, etc. Dans ce contexte, ce travail de thèse, réalisé au sein de l'institut XLIM (UMR CNRS 6172, Université de Limoges), vise le développement de nouvelles électrodes poreuses de TiO_2 basées sur l'utilisation de nanocristaux synthétisés par la technique de pyrolyse laser. La technique de synthèse, développée au sein du Service des Photons, Atomes et Molécules (Laboratoire Francis Perrin, CEA/IRAMIS de Saclay), est une technique physique de production à des taux élevés de nanocristaux aux propriétés physiques bien contrôlées, compatible avec la production à l'échelle industrielle. L'objectif principal de ce travail de thèse consiste ainsi à évaluer la

technique de pyrolyse laser pour la production de nanocristaux de TiO_2 adaptés à l'application photovoltaïque, par le développement d'électrodes poreuses de morphologie adaptée utilisable dans des dispositifs sensibilisés à colorant à l'état solide.

Ce mémoire est organisé en quatre chapitres principaux. Le premier chapitre présente une synthèse bibliographique concernant l'effet photovoltaïque et les principales filières photovoltaïques existantes. Plus particulièrement, nous présenterons un état de l'art des cellules hybrides sensibilisées à colorant, en nous focalisant sur les approches à base d'un électrolyte solide. Puis, la problématique des électrodes poreuses de dioxyde de titane (TiO_2) sera abordée. Finalement, nous présenterons en détail la technique de synthèse de nanocristaux de TiO_2 par pyrolyse laser et ses avantages par rapport aux techniques conventionnelles, ce qui permettra de définir le cadre de cette étude.

Dans le deuxième chapitre, nous décrivons les différentes stratégies d'élaboration utilisées pour réaliser les électrodes poreuses de TiO_2 à partir des nanocristaux synthétisés par pyrolyse laser, ainsi que le procédé d'élaboration des cellules solaires hybrides sensibilisées à colorants utilisant un verre moléculaire solide (le spiro-OMeTAD) comme électrolyte. Nous terminerons ce chapitre en présentant les différentes techniques de caractérisation utilisées pour déterminer les propriétés des dispositifs et les performances des cellules solaires sensibilisées.

Dans le troisième chapitre, nous décrivons tout d'abord les propriétés physico-chimiques des nanoparticules de TiO_2 synthétisées par pyrolyse laser, en présentant leurs propriétés morphologiques, structurales et optiques. Puis nous présentons la stratégie de dépôt et les étapes d'optimisation des électrodes poreuses réalisées à partir de ces nanocristaux. Par la suite, nous discutons les performances photovoltaïques des cellules sensibilisées élaborées à partir des nouvelles électrodes poreuses réalisées au travers de leurs caractéristiques courant-tension mesurées sous éclairage solaire standard, leur rendement quantique externe et par la mesure des cinétiques de charges évaluées à partir des photo-courants et photo-tensions résolues en temps. En particulier, nous étudions le remplissage des électrodes poreuses par le verre moléculaire organique transporteur de trous (électrolyte solide spiro-OMeTAD), en utilisant la technique d'analyse thermogravimétrique (ATG). Les performances des

électrodes réalisées seront comparées tout au long de ce chapitre à celles d'électrodes de TiO₂ de référence, élaborées à partir d'une colle commerciale de TiO₂.

Enfin, dans le quatrième chapitre, nous présentons un ensemble de résultats préliminaires associés à l'utilisation de nanocristaux de TiO₂ dopé à l'azote pour l'application photovoltaïque. Une première section présente un bref état de l'art concernant l'utilisation d'électrodes poreuses dopées à l'azote dans les dispositifs sensibilisés à colorant. Puis, en comparant les performances d'électrodes poreuses dopées et non dopées, nous mettrons en évidence l'influence du dopage sur les propriétés optiques des dispositifs et la photo-génération de charges. La discussion s'appuiera sur les caractérisations physiques effectuées sur les électrodes poreuses (morphologie, structure cristalline, etc...), ainsi que sur les estimations des cinétiques de charges dans les couches actives (recombinaison et transport).

¹ BP, Statistical Review of World Energy (2011)

² M. A. Green, "Solar cell efficiency tables (version 38)" *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, vol. 19 (2011): 565-572..

³ Brian O'Regan et Michael Grätzel, "A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films," *Nature*, vol. 353 (1991): 737-740.

⁴ M. Grätzel, "The advent of mesoscopic injection solar cells," *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 14 (2006): 429-442.

⁵ Chia-Yuan Chen et al., "Highly Efficient Light-Harvesting Ruthenium Sensitizer for Thin-Film Dye-Sensitized Solar Cells," *ACS Nano* 3, no. 10 (Octobre 27, 2009): 3103-3109.

⁶ N. Cai et al., "An Organic D- π -A Dye for Record Efficiency Solid-State Sensitized Heterojunction Solar Cells" *Nano Lett.*, no. 4 (March 2011): 1452- 1456.

⁷ J. Zhao, et al., "Photocatalytic oxidation for indoor air purification: a literature review" *Building and Environment*, vol. 38 (2003): 645-654.

Chapitre I

**Généralités sur la conversion photovoltaïque
et les cellules sensibilisées à colorants :
problématique de l'électrode nanoporeuse
d'oxyde de titane**

I. Introduction

Ce travail ambitionne l'étude et l'élaboration d'une cellule solaire hybride sensibilisée à colorant à l'état solide, basée sur une électrode poreuse traitée à partir des nanocristaux TiO_2 synthétisés par pyrolyse laser.

Ce premier chapitre va permettre d'introduire la conversion de l'énergie solaire en électricité et le principe de fonctionnement des cellules photovoltaïques. Nous décrirons ainsi de façon synthétique l'état de l'art associé aux différents types de cellules photovoltaïques, qu'elles soient inorganiques, organiques et hybrides. En particulier, nous présenterons en détail les cellules sensibilisées à colorants en décrivant leur fonctionnement et la problématique des électrodes poreuses de dioxyde de titane (TiO_2). Finalement, après avoir exposé les différentes stratégies d'élaboration utilisées pour réaliser ces électrodes nanostructurées, nous présenterons la technique de synthèse de nanocristaux de TiO_2 par pyrolyse laser et ses avantages par rapport aux techniques conventionnelles, puis nous exposerons la stratégie que nous avons mise en œuvre pour la réalisation d'électrodes poreuses pour l'application photovoltaïque hybride visée.

II. La conversion photovoltaïque : historique et principe

Le soleil reste la plus grande source d'énergie pour notre planète même si elle est intermittente. Aujourd'hui, les populations ont saisi l'intérêt du soleil et de la capture de son énergie afin de la transformer en énergie électrique. Le besoin croissant d'énergie dans le monde conduit à un épuisement progressif des réserves d'énergie fossiles et à une augmentation de la pollution liée à leur utilisation. Il s'avère donc nécessaire de rechercher de nouvelles sources renouvelables d'énergie. Parmi celles-ci, l'énergie solaire représente une alternative intéressante à condition de savoir la capturer, la transformer et la stocker. Les dispositifs photovoltaïques sont utilisés pour transformer l'énergie solaire en électricité.

En 1839, le physicien français Alexandre Edmond Becquerel a découvert «*l'effet photovoltaïque*» par l'observation de la différence de potentiel apparaissant entre deux électrodes de platine immergées dans un liquide contenant un sel d'halogénure de métal lorsque le dispositif était éclairé. ^[1] La première cellule solaire

à base de sélénium fut fabriquée par Charles Fritts en 1883. Mais jusqu'à la seconde guerre mondiale, cette découverte reste une curiosité de laboratoire, et ce, jusqu'en 1954 lorsque trois chercheurs des laboratoires Bell Labs aux Etats-Unis développent une cellule solaire à base de silicium présentant un rendement de conversion de 6%. [2]

En 1958, les premiers satellites alimentés par des cellules solaires sont envoyés dans l'espace. Ce développement notable est stimulé par le financement des gouvernements pour améliorer les cellules solaires et pour encourager l'utilisation d'énergies renouvelables suite aux chocs pétroliers de 1973 et 1980. Depuis cette crise, le marché photovoltaïque (PV) est en permanent essor du fait des rendements croissants et de la diminution régulière des coûts de production (Figure I-1).

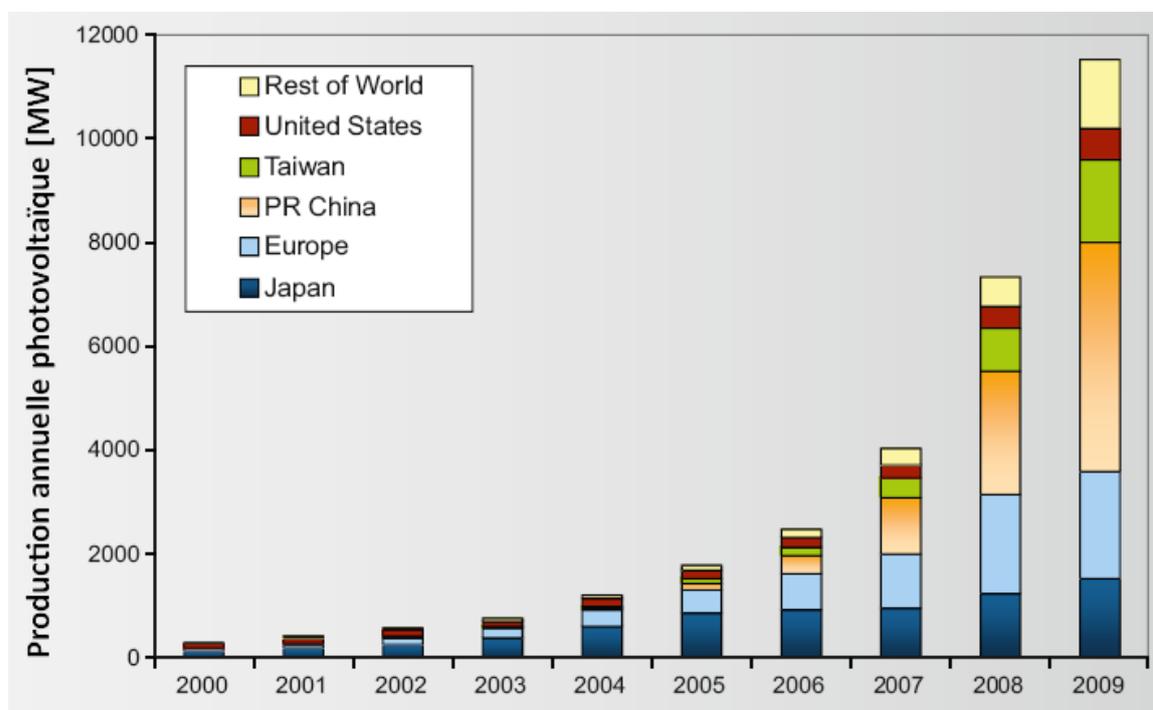


Figure I-1 : Evolution de la production annuelle du domaine photovoltaïque [3]

Néanmoins, malgré ces développements, un coût encore élevé de la technologie et des installations rend nécessaire le développement de nouvelles filières permettant la démonstration de solutions compétitives à grande échelle.

II.1. Principe de la conversion PV et paramètres photovoltaïques

Les cellules photovoltaïques sont des dispositifs électroniques permettant de convertir l'énergie lumineuse en énergie électrique. Cette conversion est basée sur l'effet photovoltaïque qui consiste en la génération de charges électriques suite à une excitation du matériau engendrée par l'absorption de photons. Les charges créées diffusent de la couche active vers un circuit électrique extérieur via des électrodes. Les processus de génération et de transport de charges impliquent l'utilisation de matériaux semi-conducteurs comme éléments de base des cellules photovoltaïques. Classiquement, une cellule photovoltaïque est constituée d'une jonction composée d'un semi-conducteur inorganique de type 'n' et d'un semi-conducteur inorganique de type 'p', insérés entre deux électrodes.

La conversion photovoltaïque dans ces cellules est initiée par l'absorption des photons par les matériaux semi-conducteurs. ^[4] Après l'absorption, deux porteurs libres sont générés dans le semi-conducteur : l'électron excité par l'énergie d'un photon va passer dans la bande de conduction laissant ainsi un trou dans la bande de valence. Près de la zone de jonction, le champ électrique interne généré par la charge d'espace, pousse les électrons libres vers le semi-conducteur de type 'n' et vice versa pour les trous. Le courant électrique est le résultat direct de la circulation des charges vers le circuit extérieur.

Le tracé de la caractéristique courant-tension $I(V)$ ou $J(V)$ (*avec J , la densité de courant*) permet d'extraire les différents paramètres photovoltaïques qui permettent d'évaluer les performances des dispositifs. La Figure I-2, représente schématiquement une caractéristique courant-tension dans le noir et sous éclairage. Dans l'obscurité, la cellule photovoltaïque se comporte comme une diode (jonction PN) et présente une rectification caractéristique. Quand la cellule solaire est éclairée, des photons sont absorbés au sein de la couche active de la cellule et il y a génération de paires électrons-trous. Ces porteurs sont responsables d'un courant électrique aux bornes des cellules. La caractéristique courant/tension $I(V)$, ou bien la caractéristique densité de courant/tension $J(V)$ permet d'extraire les paramètres photovoltaïques, qui sont définis ci-dessous.

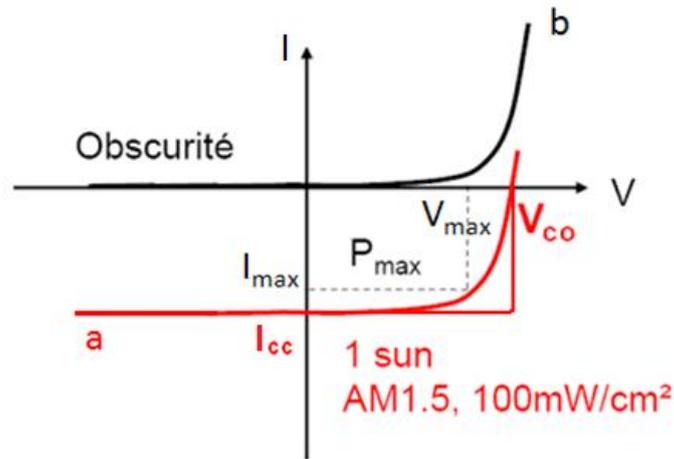


Figure I-2 : Caractéristiques (I/V) d'une cellule photovoltaïque

(a) sous-éclairage, (b) dans le noir

➤ **Densité de courant de court-circuit**

La densité de courant de court-circuit, noté J_{cc} où ($J_{cc} = I_{cc}/S$), correspond à la valeur du courant traversant une unité de surface du dispositif lorsqu'aucune différence de potentiel n'est appliquée entre les électrodes. Ce courant, qui est le courant photo-généré dans la cellule, est proportionnel à l'intensité lumineuse, la largeur de la surface éclairée, et la mobilité des porteurs.

➤ **La tension de circuit-ouvert**

La tension de circuit-ouvert, notée V_{co} , correspond à la différence de potentiel mesurée aux bornes des cellules sous éclairement lorsque celle-ci ne débite pas de courant dans le circuit extérieur. Elle est liée à la nature des matériaux qui constituent la couche active de la cellule, mais aussi aux cinétiques de recombinaison des porteurs au sein du dispositif.

➤ **Point de puissance maximale de la cellule**

La puissance électrique maximale P_{max} délivrée par une cellule photovoltaïque correspond au maximum du produit de la tension appliquée par le courant mesuré aux bornes de la cellule :

$$P_{max} = \max (V \times I) = V_{max} \times I_{max}$$

On définit généralement la densité de puissance maximale délivrée, en utilisant la densité de courant au lieu du courant :

$$P_{max} = V_{max} \times J_{max}$$

Graphiquement, P_{max} correspond à la surface du rectangle défini dans le quatrième quadrant de la courbe $J(V)$ (*Figure I-2*) à partir de l'origine du repère (0 ; 0) et du point de puissance maximale (V_{max} ; J_{max}). .

Plus la cellule solaire montre un comportement idéal, plus ce rectangle se rapproche du rectangle défini à partir de V_{co} et J_{cc} . L'écart par rapport au cas idéal provient des résistances aux contacts, à la faible mobilité des matériaux semi-conducteurs, ou encore aux fuites de courant dans la cellule.

➤ **Facteur de Forme**

Le facteur de forme (FF), nommé aussi facteur de remplissage (*fill factor*), est le rapport entre les surfaces de puissance maximales réelles (P_{max}) et idéales ($V_{co} \times J_{cc}$) définies précédemment et illustrées (*Figure I-2*). Il est donc défini par la relation suivante :

$$FF = \frac{V_{max} \times I_{max}}{V_{co} \times I_{cc}} = \frac{P_{max}}{V_{co} \times J_{cc}}$$

Le facteur de forme est donc toujours inférieur à 1 dans la pratique.

➤ **Rendement de conversion de puissance (η)**

Le rendement de conversion de puissance (η) est défini à partir des paramètres précédents par :

$$\eta = \frac{\text{Puissance électrique maximale délivrée}}{\text{Puissance lumineuse incidente}} = \frac{V_{co} \times J_{cc} \times FF}{P_i}$$

Où P_i est la puissance lumineuse incidente (W/m^2), et J_{cc} est la densité du courant (W/m^2) définie par : $J_{cc} = I_{cc}/S$ où S est la surface de la couche active éclairée.

➤ **Schéma équivalent d'une cellule photovoltaïque**

Une cellule photovoltaïque sous éclairage peut être modélisée par une diode à semi-conducteurs idéale parcourue par un courant $i = I_s \left[\exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1 \right]$ en parallèle avec un générateur de courant délivrant sous éclairage un photo-courant $I_{ph} = I_{cc}$ (Figure I-3-b). I_s est le courant de saturation inverse de la diode, q la charge de l'électron, k la constante de Boltzmann et T la température.

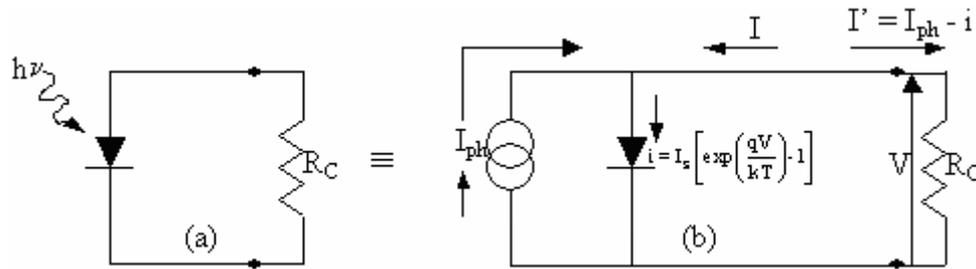


Figure I-3 : Circuit électrique équivalent d'une jonction PN idéale sous illumination : (a) Cellule photovoltaïque et (b) son schéma équivalent [5]

Lorsque la jonction est reliée à une résistance de charge R_C , la tension V apparaît par la chute ohmique du courant à travers la résistance R_C (en circuit ouvert, $R_C \rightarrow \infty$ et $V \rightarrow V_{CO}$). Dans le cas réel, il est nécessaire de prendre en compte la nature des contacts électriques aux électrodes, ainsi que les propriétés de transport des différentes couches composant la cellule, sous la forme d'une résistance R_s placée en série avant la résistance de charge R_C . De même, les éventuelles fuites de courant observées dans une cellule en conditions réelles ainsi que les phénomènes de recombinaisons, peuvent être modélisés à l'aide d'une résistance « parallèle » (« shunt ») R_{sh} , connectée en parallèle avec la diode idéale. Une cellule parfaite présente alors $R_s = 0$ et $R_{sh} \rightarrow +\infty$, alors qu'une cellule imparfaite verra sa caractéristique présenter des déformations spécifiques conduisant à diminuer le facteur de forme. [5]

➤ **Rendement quantique externe**

Le rendement quantique externe EQE (*external quantum efficiency*), nommé aussi IPCE (*Incident Photon to Current Efficiency*) permet d'évaluer l'efficacité de la conversion des photons en électrons en fonction des longueurs d'ondes absorbées. Il représente le rapport entre le nombre d'électrons générés et le nombre de photons incidents à la longueur d'onde λ . Pour mesurer l'IPCE d'une cellule photovoltaïque, il faut l'exciter par une lumière monochromatique calibrée. Le rendement quantique externe est une donnée importante pour comprendre le fonctionnement d'une cellule solaire en mettant en évidence les contributions des matériaux actifs à la génération des charges. Il est complémentaire au rendement énergétique. L'IPCE est défini par la relation suivante :

$$IPCE(\lambda) = \frac{J_{cc}(\lambda)}{P_i(\lambda) \times \lambda} \times \frac{h \times c}{e}$$

Où P_i est la puissance lumineuse incidente, h est la constante de Planck, c est la célérité de la lumière, et e est la charge électrique. En remplaçant les trois constantes par leur valeur numérique, on obtient :

$$IPCE(\lambda) = 1240 \times \frac{J_{cc}(\lambda)}{P_i(\lambda) \times \lambda}$$

J_{cc} est exprimée en A/cm^2 , P_i en W/cm^2 et λ en nm. La puissance lumineuse P_i est évaluée pour chaque longueur d'onde en mesurant le courant délivré aux bornes d'une photodiode de réponse spectrale calibrée placée sous l'incidence du système lampe/monochromateur considéré.

On note de plus que la connaissance du spectre d'IPCE d'une cellule solaire donnée permet d'évaluer a priori le courant de court-circuit J_{cc} délivré par cette dernière sous irradiance solaire standard. On peut en effet écrire :

$$J_{sc} = q \int b(\lambda) \cdot IPCE(\lambda) \cdot d\lambda$$

Avec $b(\lambda)$ le flux incident de photons à la longueur d'onde λ . Si la valeur estimée est très supérieure à la valeur effectivement mesurée sous irradiance solaire standard, cela peut par exemple indiquer que des limitations importantes dues à des recombinaisons se déroulent au sein de la cellule.

Le développement de composants PV performants vise donc principalement à améliorer l'absorption optique des matériaux utilisés, leur compatibilité énergétique (positions respectives des bandes de conduction et de valence), ainsi que les propriétés de transport des charges photo-générées. Un des aspects principaux concerne donc la possibilité d'absorber l'ensemble des photons solaires incidents. Les principales caractéristiques du rayonnement solaire sont rappelées dans le paragraphe suivant.

II.2. Spectre solaire incident

Le rayonnement solaire est constitué de photons de différentes longueurs d'ondes. Le spectre solaire correspond ainsi à la répartition en longueurs d'onde de la puissance lumineuse émise, reçue en un lieu donné.

L'intensité lumineuse émise par le soleil sous incidence normale par rapport à la surface de la terre est appelée la constante solaire. Cette constante solaire est influencée par la diffusion, la réflexion et l'absorption des particules présentes dans la couche atmosphérique (ozone, oxygène, eau ...). Elle est approximativement de 1.4 kW/m² au-dessus de la couche atmosphérique et est réduite à 1 kW/m² à la surface de la terre. Cette perte d'énergie est quantifiée à l'aide d'un coefficient nommé coefficient de « masse d'air » AM_x (Air Mass), où x est défini par la relation : $x \approx 1/\sin\theta$, et où θ est l'angle entre l'incidence des rayons lumineux et l'horizontale à la terre (*Figure I-4*).

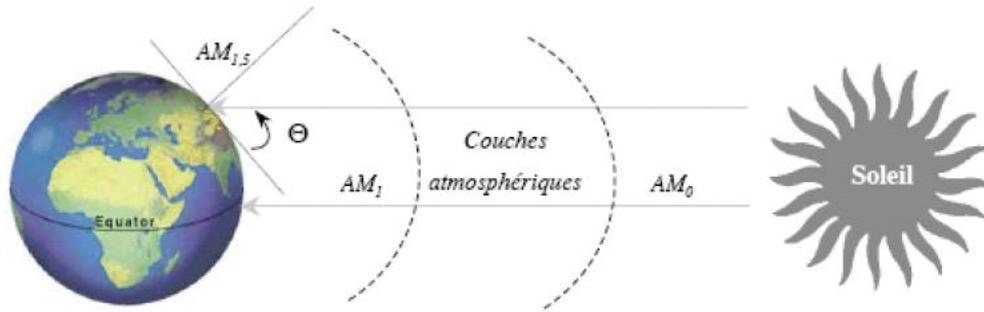


Figure I-4 : Constante d'illumination ^[6]

On définit AM0 comme l'éclairement solaire au-dessus de l'atmosphère à incidence normale. AM1 correspond à l'éclairement à la surface de la terre sous la même incidence. AM1.5 correspond aux conditions dans laquelle la lumière atteint la surface de la terre avec un angle incident de 48.2° par rapport à la normale. Le spectre d'émission du soleil, représenté sur la *Figure I-5*, est composé de 6.4 % de lumière ultraviolette, de 48 % de lumière visible et de 45.6 % de lumière infrarouge. L'éclairement maximal est situé entre 450 nm et 700 nm.

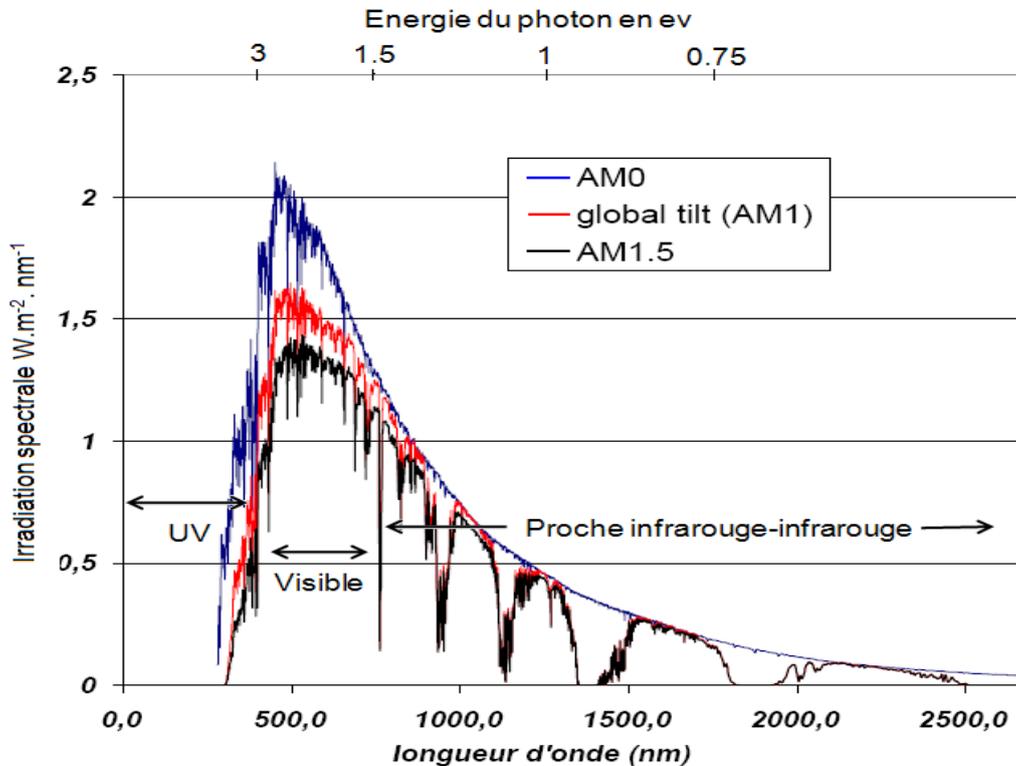


Figure I-5 : Spectres extraterrestre AM0, terrestre AM1 et AM1.5. ^[7]

Aujourd'hui, le spectre AM1.5G définit la norme choisie pour déterminer les performances des cellules solaires de façon universelle. Il est donc nécessaire de reproduire en laboratoire ce spectre AM1.5G du mieux possible en utilisant un simulateur solaire calibré pour compenser les différences spectrales entre le spectre solaire réel et celui de la lampe utilisée pour le reproduire (les détails de ces procédures de calibration seront présentés dans le chapitre II).

III. Les filières technologiques- état de l'art

L'énergie photovoltaïque est aujourd'hui produite via différentes technologies qui se différencient soit par les matériaux employés, soit par leur principe même (Figure I-6).

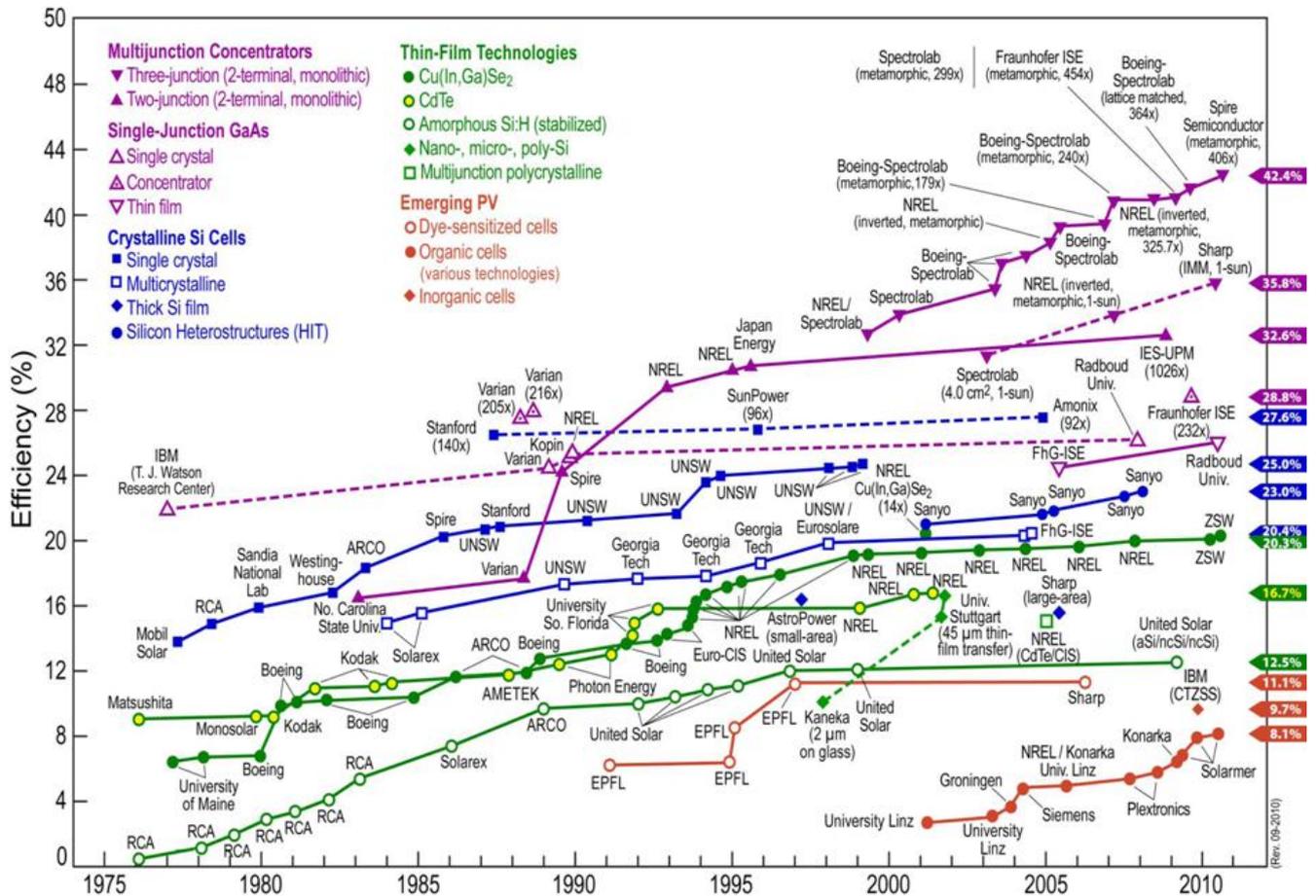


Figure I-6 : Comparaison des différentes technologies avec les meilleurs rendements obtenus pour des cellules solaires à l'échelle du laboratoire [8]

Depuis 1993, les meilleurs rendements de conversion certifiés pour les différents types de cellules photovoltaïques sont présentés et actualisés par M. A. Green (ARC Photovoltaics Centre of Excellence, University of New South Wales, Sydney, Australia).^[9] Comme le montre la *Figure I-6*, les cellules développées à base de matériaux inorganiques (Si, Ga, As, Cd, Te, etc...) présentent à ce jour les meilleurs rendements de conversion. Initialement basées sur l'utilisation de semi-conducteurs inorganiques massifs (cellules de première génération), ces filières ont ensuite cherché à développer des approches à base de matériaux polycristallins ou amorphes, puis sous forme de couches minces (2^{ème} génération), moins onéreuses à fabriquer. Au début des années 1990, de nouveaux concepts à la base des cellules de 3^{ème} génération, sont apparus pour répondre aux contraintes technologiques et énergétiques fortes des filières inorganiques conventionnelles, ou pour dépasser les limites intrinsèques des cellules mono-jonctions. En particulier, les premières cellules photo-électrochimiques hybrides ont été développées par le groupe du professeur M. Grätzel de l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne en Suisse.^[10] Ce type de cellules repose sur l'utilisation d'un semi-conducteur inorganique nanocristallin sensibilisé par un colorant métallo-organique, conduisant rapidement à des rendements dépassant les 10%. Plus récemment, l'avènement des polymères semi-conducteurs, récompensé par les prix Nobel de Chimie en 2000, ont permis l'émergence de nouvelles approches tout-organique.^[11] Bien que présentant des rendements plus faibles, ces concepts se sont avérés extrêmement intéressants en raison de leur facilité de mise en œuvre pour fabriquer des cellules solaires grandes surfaces utilisant des substrats flexibles, à l'aide de technologies d'impression à bas coût. Bien que leur durée de vie reste aujourd'hui à améliorer, la constante progression de leurs rendements de conversion (jusqu'à 8.3 % en 2010) a permis la commercialisation des premiers modules ces cinq dernières années. Dans les sections suivantes, nous présentons un bref état de l'art des différentes filières photovoltaïques, incluant les matériaux inorganiques et organiques, avant de décrire plus en détail le fonctionnement des cellules hybrides sensibilisées à colorant, objet de ce travail de thèse.

III.1. Cellules photovoltaïques inorganiques

A l'heure actuelle, les cellules photovoltaïques inorganiques sont les plus performantes dans le domaine du photovoltaïque en raison de faibles bandes interdites, permettant d'absorber les photons du domaine visible et infrarouge, et aussi en raison de fortes mobilités de charges liées à une grande cristallinité. En particulier, les cellules à base de silicium sont les plus utilisées sur le marché mondial pour la production photovoltaïque d'énergie. Leur rendement varie selon le type de silicium, de 10.1% pour le silicium amorphe à 25 % pour le silicium monocristallin. ^[9] Leur inconvénient majeur réside dans leur coût élevé.

Il existe d'autres types de cellules inorganiques qui donnent des rendements intéressants comme les cellules à base d'arséniure de gallium (GaAs) de l'ordre de 28.1 %, ou les cellules en couches minces de type CdTe et CIGS (16.7 % et 19.6 % respectivement). ^[9] Aujourd'hui, ces deux dernières sont les cellules inorganiques les plus prometteuses en couches minces qui sont capables de se substituer aux cellules photovoltaïques conventionnelles en silicium tout en étant beaucoup plus simples à fabriquer. Des modules flexibles de CIGS présentant des rendements supérieurs à 10% sont aujourd'hui commercialisés. ^[12] Cependant, le coût de fabrication encore important, de même que la nécessité d'utiliser des éléments rares ou onéreux (indium), freine leur intérêt pour certaines applications. A l'heure actuelle, les coûts de l'électricité fournie par le photovoltaïque restent élevés : environ 20-25 centimes par kilowatt-heure (kWh) pour une centrale ; 40 centimes/kWh pour une installation individuelle (contre 10 centimes/kWh en moyenne pour une production conventionnelle raccordée au réseau, type centrale nucléaire). Face à ces filières inorganiques, le développement de cellules PV à base de matériaux organiques est donc apparu comme une alternative intéressante, principalement en raison de leur faible coût de fabrication.

III.2. Cellules à base de semi-conducteurs organiques

Les matériaux organiques sont composés de molécules qui comprennent au moins un atome de carbone et un atome d'hydrogène. La démonstration de propriétés semi-conductrices au sein des matériaux organiques dits « π -conjugués » a rapidement permis la réalisation de composants optoélectroniques organiques variés,

tels que des diodes électroluminescentes organiques (OLED), des transistors à effets de champ (OFET), ou encore des cellules photovoltaïques organiques (OPV). Les matériaux semi-conducteurs organiques ont permis une véritable rupture technologique avec les approches inorganiques, en raison de la possibilité de les mettre en forme par des procédés souples en solution (impression par sérigraphie ou jet d'encre, dépôt par spray, etc.), ne nécessitant pas de hautes températures ni de vide poussé. De ce fait, il est possible de réaliser des cellules solaires de grandes surfaces sur des substrats flexibles à faible coût. Néanmoins, de par leur nature, les matériaux organiques semi-conducteurs présentent une faible durée de vie en présence d'humidité et d'oxygène, encore diminuée sous éclairage lumineux, et des stratégies pour leur assurer des propriétés physiques stables doivent être mises en œuvre (encapsulation, etc). Cet aspect limite encore aujourd'hui une forte émergence de ces matériaux par rapport aux matériaux inorganiques.

III.2.1. Propriétés optiques et électriques des matériaux organiques semi-conducteurs

De même que pour les matériaux inorganiques, les propriétés électriques et optiques des matériaux organiques sont conditionnées par leurs propriétés électroniques intrinsèques.^[5,13] Un matériau organique devient semi-conducteur en raison de la présence de systèmes π -conjugués, c'est-à-dire de l'alternance de liaisons simples et doubles au sein de l'édifice moléculaire, se caractérisant par une délocalisation spatiale des électrons participant à ces liaisons. Au niveau énergétique, cette délocalisation d'électrons entre plusieurs molécules est associée au couplage d'orbitales moléculaires (liantes et antiliantes) qui peuvent alors former des pseudos bandes d'énergies séparées par un gap qui s'apparente à celui des semi-conducteurs inorganiques. La bande d'énergie remplie ou partiellement remplie d'électrons à 0K s'apparente alors à une bande de valence, alors que la bande d'énergie supérieure joue le rôle d'une bande de conduction. La structure énergétique des solides organiques π -conjugués est alors définie par les deux extrema de ces bandes, appelées niveaux HOMO et LUMO (*Highest Occupied Molecular Orbital* ou plus haute orbitale moléculaire occupée, et *Lowest Unoccupied Molecular Orbital* ou plus basse orbitale moléculaire vide) (*Figure I-7*). La bande d'énergie interdite, ou gap, représente

l'énergie nécessaire pour déplacer un électron du niveau HOMO vers le niveau LUMO. La position de ces niveaux par rapport au niveau du vide correspond respectivement à l'énergie d'ionisation ' I_p ' et à l'affinité électronique ' χ ' du matériau organique considéré.

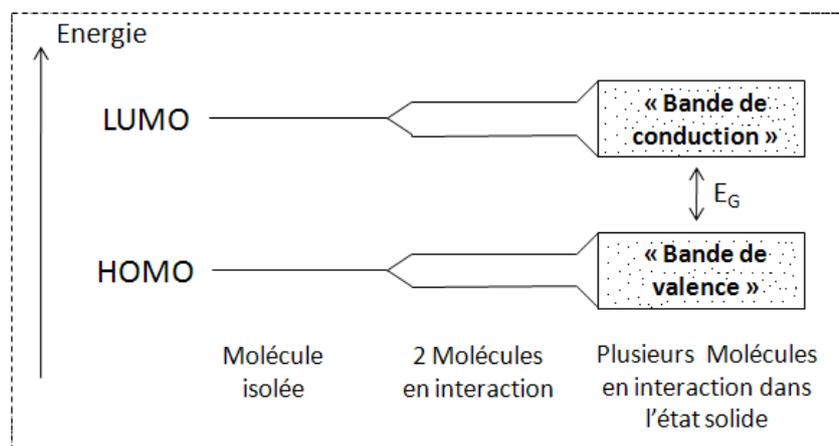


Figure I-7 : Formation de la structure de bande de l'état solide pour un système moléculaire [5]

D'après ces considérations très simplifiées, on comprend que la configuration énergétique d'un matériau organique, découlant de la configuration des atomes et des liaisons impliquées, conditionne de façon prépondérante les propriétés optiques mais aussi électriques des matériaux. Un des principaux avantages concerne la possibilité de faire varier par synthèse organique les propriétés physiques d'une molécule donnée en jouant sur sa structure (nature et longueur des conjugaisons) et sur la présence de groupements plus ou moins donneurs ou attracteurs d'électrons. En revanche, le dopage électronique reste difficile à maîtriser dans les matériaux organiques en raison des processus d'oxydation ou de réduction se produisant spontanément en conditions ambiantes (influence de l'oxygène). D'autre part, il est très difficile de purifier de façon très fine un matériau organique après sa synthèse, et les impuretés présentes conditionnent alors aussi ses propriétés électroniques. Néanmoins, des charges supplémentaires (électrons ou trous) peuvent être introduites dans les matériaux organiques de différentes manières, notamment lors du dopage électronique qui peut être effectué de façon chimique ou électrochimique, et lors d'un dopage par effet de

champ ou par photo-injection. Le dopage des matériaux organiques améliore généralement la conductivité électrique et les mécanismes de transport. ^[5]

Malgré de fortes similitudes conceptuelles, une différentielle essentielle existe entre les semi-conducteurs inorganiques et organiques. Ces derniers sont qualifiés de semi-conducteurs excitoniques car les charges créées dans le matériau organique sous illumination forment des paires électron-trou appelées « *excitons* » liées par une force de Coulomb non négligeable à température ambiante. Cette spécificité s'explique par la faible constante diélectrique des matériaux organiques ($\epsilon_r \approx 3$), comparativement aux semi-conducteurs inorganiques à forte constante diélectrique ($\epsilon_r \approx 10$). De façon à générer un photo-courant, ces excitons doivent être dissociés en porteurs libres soit dans le volume du matériau organique ou soit à une interface avec un matériau susceptible d'accueillir une des deux charges sélectivement (jonction semi-conducteur/métal dans le cas d'une diode Schottky ou jonction entre semi-conducteurs de type p et de type n dans le cas d'une hétérojonction p/n). Une des contraintes principales liée à la nature excitonique des matériaux organiques provient de la faible longueur de diffusion de ces excitons dans le matériau, de seulement 5 à quelques dizaines de nanomètres. Ce paramètre est une contrainte importante pour pouvoir dissocier efficacement les excitons photo-générés dans les matériaux organiques, en raison de la difficulté technologique d'assurer la présence d'une interface entre le matériau donneur et un matériau accepteur à une très faible distance des excitons générés. De fortes recombinaisons d'excitons ont ainsi limité les rendements de conversion des premières cellules solaires organiques réalisées, jusqu'à l'utilisation du concept d'hétérojonction en volume, qui a permis une augmentation importante des performances dans la dernière décennie, ^[14,15] comme nous allons la rappeler brièvement ci-dessous.

III.2.2. Les cellules solaires organiques de type Schottky

Ce type de cellules comprend un semi-conducteur organique de type p (ou n) placé entre deux électrodes. La dissociation des porteurs photo-générés s'effectue à l'interface du semi-conducteur avec une électrode métallique. En 1978, A. K. Ghosh et ses collègues ^[16] ont présenté une cellule organique de type Schottky utilisant du

merocyanine pris en sandwich entre une électrode d'aluminium et une d'argent, mais le rendement de conversion restait faible de l'ordre de 0.7 %. Les inconvénients de ce type de structure résultent de la recombinaison importante des charges due à une configuration énergétique ne favorisant pas la dissociation efficace des porteurs et à la faible épaisseur de la région photo-active. [13]

III.2.3. Les cellules organiques à hétérojonctions

Dans les matériaux organiques, les paires électron/trou sont liées par une force d'interaction coulombienne significative qui nécessite un champ électrique important pour les séparer. Dans ce contexte, les cellules à hétérojonction utilisent deux matériaux organiques de type n et p possédant des potentiels d'ionisation et affinités électroniques différents, qui favorisent la dissociation des excitons à leur interface. [15,17,18]

Il existe plusieurs structures de cellules organiques à hétérojonction dont nous donnons un bref aperçu ci-après : les cellules bicouches et les cellules de type réseaux interpénétrés basées soit sur l'infiltration d'un matériau poreux par un polymère conjugué, soit sur le mélange de deux matériaux donneurs et accepteurs. Finalement, nous présenterons les concepts de composants hybrides associant un matériau semi-conducteur organique et un matériau inorganique nanostructuré (couche nanoporeuse, nanocristaux). Les cellules photo-électrochimiques sensibilisées à colorants ou cellules Grätzel seront abordées en détail dans une section suivante de ce chapitre, bien qu'elles aient été découvertes avant certaines géométries de composants tout organiques.

III.2.3.a. Les hétérojonctions planaires (cellules bicouches)

L'introduction d'un second semi-conducteur organique a permis de créer une cellule à hétérojonction bicouche de type donneur/accepteur prise en sandwich entre deux électrodes (*Figure I-8 a*). La zone active se trouve à l'interface entre les deux semi-conducteurs p et n là où le champ électrique qui règne permet une dissociation efficace des excitons. La première cellule solaire organique bicouche a été démontrée en 1986 par C. W. Tang [19], en utilisant une phtalocyanine de cuivre et un dérivé du pérylène. Un rendement de près de 1% a été démontré, mais les faibles longueurs de diffusion des excitons (5 à 20 nm) limitent la génération de charges libres à une

épaisseur de matériau très faible : seuls les excitons créés à une distance inférieure ou égale à la longueur de diffusion des excitons peuvent atteindre l'interface pour se dissocier, ce qui limite le rendement de photo-conversion. Aujourd'hui, un rendement significatif de 3.5% a été obtenu par Ayzner et ses collègues à partir d'une cellule bicouche composé de poly(3-héxyl)-thiophène (P3HT) et de 1-(3-methoxycarbonyl)-propyl-1-phenyl-(6,6) C61 (PCBM) présentant des propriétés de transport améliorées. [20]

III.2.3.b. Les hétérojonctions en volume

Dans ce type de cellules, les matériaux donneur et accepteur d'électrons sont intimement mélangés (*Figure I-8-b*) pour former deux réseaux interpénétrés permettant de distribuer l'interface entre les deux matériaux sur toute l'épaisseur de la couche active. Ceci conduit à une forte augmentation de la probabilité de dissociation des excitons et, par suite, à une meilleure efficacité des cellules photovoltaïques. Les premières démonstrations de ce concept ont été démontrés en 1995 en utilisant différents matériaux pour réaliser les mélanges (polymères, molécules de C_{60}), [21,22] conduisant à des rendements dépassant les 3%. La limitation de ce type de cellules organiques est lié à la facilité de recombinaison des excitons après leur dissociation, pendant la migration des charges jusqu'à leur électrode de collecte.

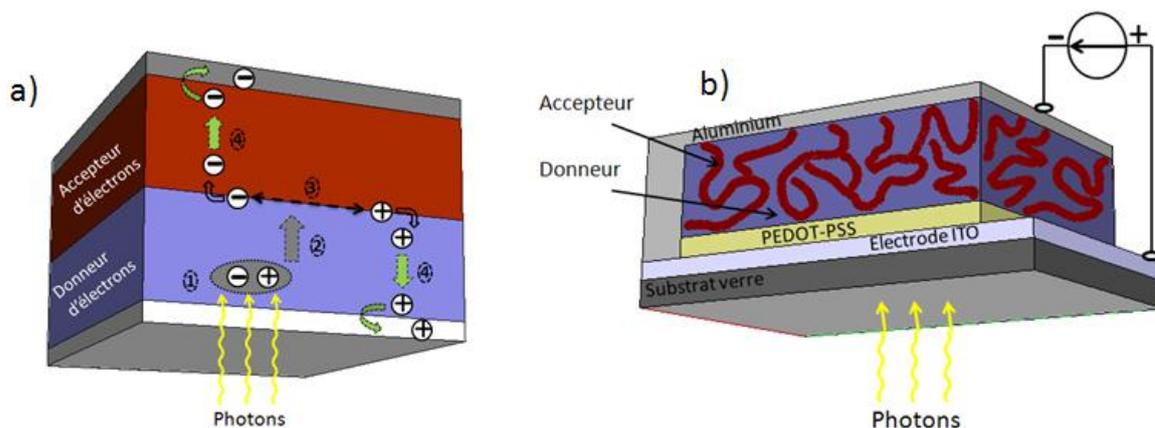


Figure I-8 : a) schéma du fonctionnement général d'une cellule solaire organique. b) cellule organique de type réseaux interpénétrés

Depuis, les rendements de conversion ont régulièrement augmenté, en particulier pour les systèmes à base de mélanges polymère:fullerène, où le système

P3HT/PCBM a joué un rôle de référence, ^[23,24] poussant les efficacités près des 6% en 2007. ^[25,26] C'est ensuite par le développement de nouveaux polymères à faible bande interdite présentant une absorption optique étendue que les performances ont pu augmenter significativement, ^[27] comme avec les dérivés copolymères de type carbazole/thiophène (PCDTBT/PC₇₀BM). ^[28] Les rendements actuels dépassent maintenant la barre des 8%, et ont été obtenus par différentes compagnies industrielles aussi bien à partir de petites molécules organiques (Héliatek, Allemagne), ^[29] qu'avec des mélanges polymères/fullerènes ((Konarka, et Solarmer, USA). ^[30,31] Les premiers produits commerciaux commencent à voir le jour pour des applications particulières déconnectées du réseau (électronique portable).

III.3. Les cellules hybrides non sensibilisées

En parallèle des approches « *tout organiques* », plusieurs stratégies cherchant à associer des matériaux semi-conducteurs organiques et inorganiques ont été exploitées. Parmi ces approches hybrides, c'est le concept de cellules sensibilisées à colorant qui démontra le premier un potentiel très important. Compte-tenu des objectifs de ce travail, nous présenterons cette classe de cellules de façon détaillée dans la partie suivante de ce chapitre. L'autre grande classe de cellules solaires hybrides repose sur l'utilisation de semi-conducteurs inorganiques nanostructurés (accepteurs d'électrons) infiltrés par un polymère conjugué (donneur d'électrons, *Figure I-9-a*) ou sur l'élaboration d'un mélange homogène polymère/nanocristaux (*Figure I-9-b*). ^[32,33,34]

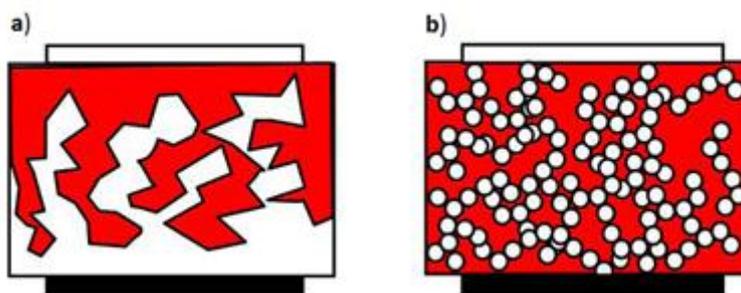


Figure I-9 : Configurations des structures des cellules hybrides: a) structure poreuse polymère/nano-cristaux. b) mélange homogène hybride ^[32]

L'utilisation d'un semi-conducteur inorganique (TiO_2 , ZnO , CdSe , etc.) permet d'exploiter les propriétés intrinsèques de ces matériaux telles qu'une mobilité des électrons relativement élevée, une grande affinité électronique, et une bonne stabilité physico-chimique. D'autre part, les méthodes de synthèse souples en solution permettent de contrôler la taille des particules à l'échelle nanométrique, ainsi que leurs propriétés électroniques et optiques. L'association avec un semi-conducteur organique (polymère conjugué) présente alors plusieurs avantages : fabrication à bas coût sur une grande surface, compatibilité avec des substrats flexibles, fort coefficient d'absorption (une couche de quelques centaines de nm est suffisante pour absorber 100 % de la lumière). Deux grandes stratégies distinctes de composants hybrides à base de polymères conjugués ont été explorées : utilisation d'une couche poreuse nanostructurée inorganique infiltrée par le polymère et mélange polymère/nanocristaux inorganique.

Dans la structure poreuse infiltrée, le transport des électrons dans les matériaux inorganiques est plus facile que dans un mélange où la percolation de nanocristaux demeure difficile à maîtriser. Cependant, les performances sont limitées par l'infiltration du polymère dans les pores de l'oxyde métallique et nécessitent un contrôle des dimensions de la nanostructure. Dans le cas du mélange, le transfert électronique entre le polymère et les nanocristaux est facilité par la quantité importante d'interface disponible entre les deux constituants, mais les performances sont limitées par la présence de surfactants souvent indispensables à la bonne dispersion des nanocristaux en phase liquide, ainsi que par le contrôle de la morphologie du mélange à l'échelle nanométrique. Aujourd'hui, les meilleures cellules hybrides à hétérojonction en volume sont basées sur un mélange entre un polymère à faible bande interdite et des nanocristaux de CdSe et présentent un rendement de 3.13%, démontrant la pertinence de l'approche.^[35]

IV. Cellules solaires sensibilisées à colorant

Comme nous l'avons vu précédemment, les matériaux organiques π -conjugués ont permis la démonstration de concepts prometteurs pour la conversion photovoltaïque. Parmi ces approches, les cellules hybrides sensibilisées à colorant

introduites au début des années 90 par M. Grätzel sont les premiers et encore les seuls composants à base de matériaux organiques à dépasser la barre des 12% de rendement. Après deux décennies de recherche et développement au niveau mondial, les cellules sensibilisées à colorant, ou « *dye-sensitized solar cells* » (DSSC), ont permis la démonstration d'applications réalistes non connectées au réseau, comme pour l'électronique portable par exemple. Les cellules DSSC reposent sur l'utilisation d'oxydes semi-conducteurs inorganiques à large bande interdite (TiO_2 , ZnO , SnO_2 , etc.) nanostructurés et sensibilisés par des chromophores organiques ou métallo-organiques. Ces systèmes hybrides sont susceptibles d'améliorer les performances des systèmes tout organiques tout en présentant une meilleure stabilité dans le temps. Historiquement développées en utilisant un électrolyte liquide,^[10] des cellules DSSC solides à base de verre moléculaire organique sont aujourd'hui de plus en plus observées.^[36] Nous présentons de façon détaillée dans les parties suivantes le fonctionnement de ces deux types de cellules, les performances actuelles, ainsi que les verrous technologiques qu'il est encore nécessaire de lever pour permettre l'augmentation de leurs performances et leur développement à l'échelle industrielle. En particulier, nous terminerons cette partie par une présentation de la problématique d'élaboration des couches nanoporeuses de dioxyde de titane (TiO_2), nous permettant de présenter les objectifs de ce travail de thèse.

IV.1. Principe de fonctionnement et état de l'art

La structure d'une cellule sensibilisée typique est représentée sur la *Figure I-10-a*. Elle se compose d'une monocouche d'un colorant métallo-organique ou organique greffé à la surface d'un oxyde semi-conducteur nanostructuré sous forme d'une couche poreuse de plusieurs microns d'épaisseur. Le système est alors rempli par un électrolyte liquide contenant un couple d'oxydo-réduction, enfermé entre deux électrodes dont l'une est transparente (classiquement, de l'oxyde d'étain dopé au fluor ou « *fluorinated tin oxyde* » FTO).

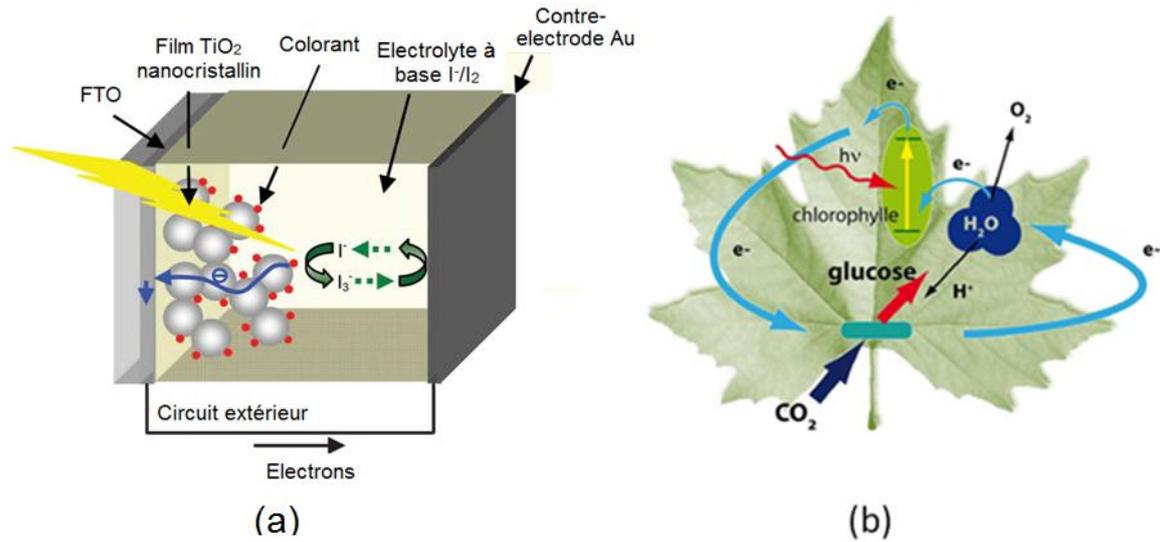


Figure I-10 : (a) Schéma de principe d'une cellule solaire à colorant ^[37] et (b) illustration schématique du principe de la photosynthèse

Le principe de fonctionnement des cellules sensibilisées basées sur l'oxyde de titane TiO₂ comme semi-conducteur est inspiré du phénomène de photosynthèse (illustré sur la Figure I-10-b), où plusieurs molécules pigmentées jouent le rôle d'antennes réceptrices de rayonnement et transfèrent l'excitation vers un centre actif. La conversion photovoltaïque dans ce type de cellules, est initié par l'absorption des photons incidents par le colorant, qui les font passer de leur état d'énergie fondamental à un état électroniquement excité, ce qui permet d'injecter les électrons dans la bande de conduction de l'oxyde de titane (TiO₂). Les électrons après l'injection circulent dans les couches poreuses TiO₂ vers l'électrode transparente conductrice FTO. Ailleurs, la régénération du colorant est effectuée par l'électrolyte liquide qui reçoit les électrons de l'autre côté de la cellule après la circulation des électrons dans le circuit extérieur. ^[38]

Comme on a vu précédemment, la différence fondamentale entre les cellules photo-électrochimiques et les cellules classiques à jonction p-n est l'utilisation d'un semi-conducteur nanostructuré à large bande interdite ($E_g > 3 \text{ eV}$) n'absorbant pas de photons visibles, et permettant de transporter à priori toutes les charges injectées par le colorant. Le semi-conducteur inorganique TiO₂ est devenu le matériau de choix dans les cellules sensibilisées à colorant grâce à de nombreux avantages : il est peu coûteux, largement disponible et non toxique. Sous forme de films nanoporeux, le

TiO₂ constitue une photo-électrode de type 'n' sur laquelle est greffé un colorant qui assure l'absorption de la lumière solaire et transfère les électrons photo-générés dans la bande de conduction du TiO₂.

Historiquement, la sensibilisation d'un semi-conducteur nanostructuré a été démontrée en utilisant des complexes de métaux de transition adsorbés sur la surface de l'oxyde métallique.^[39,40] Les transferts de charges photo-induits importants dans ces systèmes ont ouvert la possibilité d'utiliser des cellules photo-électrochimiques pour la conversion des photons en électrons.^[41] L'absorption de la lumière et le processus de séparation des charges sont alors indépendants des processus de transport aux électrodes, alors que ces deux processus sont effectués par un même semi-conducteur dans une cellule conventionnelle.^[42]

Pour améliorer les propriétés d'absorption optique des premières couches d'oxydes sensibilisées, l'utilisation d'électrodes nanoporeuses de grande surface spécifique a été proposée pour permettre le greffage d'un large nombre de molécules de colorant, conduisant à un gain en absorption d'environ trois ordres de grandeur.^[10,43,44]

Suite à la photo-excitation du colorant, une injection ultrarapide d'électrons vers la bande de conduction de l'oxyde métallique est observée en quelques centaines de femtosecondes.^[45] Le courant collecté aux électrodes nécessite la percolation des charges dans le réseau de l'oxyde métallique. De bonnes propriétés de transport des électrons dans le réseau de TiO₂ sont donc primordiales. Dans ce contexte, les mécanismes de piégeage/depiégeage ont un rôle important.^[46,47] Une autre limitation importante des performances de ce type de cellules concerne les processus de recombinaison des charges qui se produisent soit à l'interface TiO₂-colorant, soit avec le médiateur redox.^[48] Ainsi, limiter la recombinaison des charges est crucial pour assurer de bonnes performances.

De façon simple, la tension de circuit ouvert (V_{co}) de la cellule est directement liée à la différence entre le quasi-niveau de fermi (E_f) des électrons dans le TiO₂ nanostructuré et le potentiel redox (E_{redox}) du couple médiateur présent dans l'électrolyte. Dans le système le plus efficace, les densités de courant sont de l'ordre

de 20 mA/cm², les tensions de circuit ouvert de l'ordre de 800 mV, les facteurs de forme d'environ 70 %.^[10]

L'utilisation de ce type de cellules dans le domaine du PV remonte à 1991 et la fabrication par le groupe de M. Grätzel d'une photo-électrode de TiO₂ avec une rugosité de surface élevée permettant d'augmenter de plus de trois ordres de grandeurs le taux de greffage par le colorant.^[10] La cellule développée, basée sur un électrolyte liquide à système redox, a démontré alors un rendement de conversion de puissance de 7.1 %. Suite à cette démonstration, les cellules DSSC ont rapidement montré leur potentiel par rapport aux cellules solaires inorganiques pour des applications commerciales, en raison de la possibilité d'utiliser les technologies d'impression douce dans des conditions ambiantes,^[49-50] et en raison de leur performance significative en particulier dans les conditions de lumière faible. Elles montrent une bonne stabilité chimique et thermique.^[51,52] Contrairement aux cellules classiques au silicium, les cellules sensibilisées sont peu influencées par la température jusqu'à 60 °C,^[53] ce qui présente des avantages pour certaines applications, en particulier dans les dispositifs flexibles.

Actuellement les rendements atteints en laboratoire avec ce type de cellules atteignent les 12%^[42-54,55,55] et plus de 8% sous forme de modules.^[56] La compagnie G24 Innovations (Cardiff, Royaume-Uni) commercialise désormais des produits basés sur la technologie des cellules DSSC, et Sony s'investit depuis quelques années pour la production de masse de ce type de composants (*Figure I-11*).*Figure I-11* : Des modules semi-transparents sensibilisés à colorant élaborés par SONY (a, b), et par G24 (c, d)

IV.2. Processus physiques impliqués et cinétiques électroniques

Dans les cellules DSSC, l'excitation électronique se produit lors de l'absorption de la lumière incidente par le colorant. Le chevauchement du LUMO du colorant et de la bande de conduction du TiO₂ permet alors un transfert rapide des électrons dans la bande de conduction du TiO₂.^[57] Cette injection rapide d'électrons, ainsi qu'une régénération efficace du colorant par l'électrolyte sont des conditions nécessaires pour

aboutir à un dispositif efficace. Les performances finales du composant découlent des compétitions entre les différents processus électroniques impliqués, comme le montre schématiquement la *Figure I-12*.

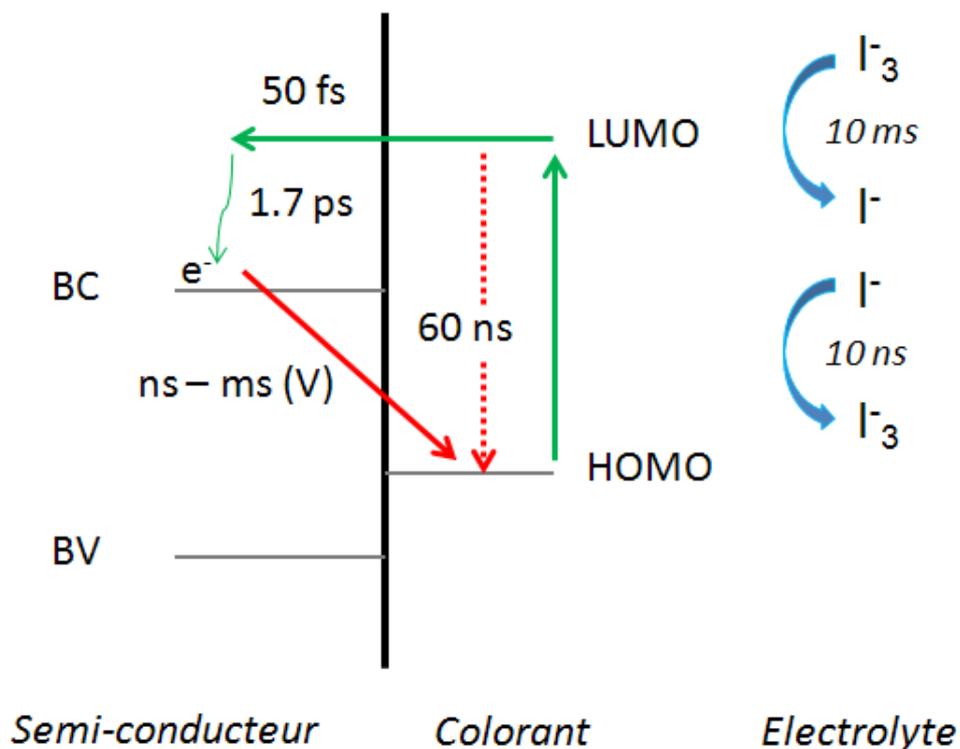


Figure I-12 : Cinétique de la cellule solaire à colorant avec couple redox I^-/I_3^- [58]

Bien que le mécanisme détaillé du processus d'injection fasse encore débat, l'injection des électrons dans la bande de conduction de TiO_2 est ultra-rapide (~ 50 fs), et le retour des électrons dans la bande de valence (HOMO) du colorant oxydé (recombinaison) est plus lent que le transport d'électrons dans le TiO_2 (~ 10 ms). Ceci permet une collection des charges efficace. [58,59] Le taux d'injection des électrons dépend de paramètres tels que la longueur de séparation entre le donneur et l'accepteur d'électrons, [60] la densité de l'accepteur, [61] et le couplage électronique entre le colorant et le semi-conducteur. [62]

Le transport des électrons est influencé par la morphologie du film car la percolation des électrons est plus difficile dans un film poreux, ce qui ralentit le transport des électrons vers l'électrode conductrice (*de l'ordre de la milliseconde*). [57]

L'influence des états électroniques sur le transport des charges est de plus un facteur important. Plusieurs études systématiques ont été menées pour éclaircir ces processus.^[63,64,65] Bien que les nanocristaux de TiO₂ utilisés présentent principalement les propriétés du cristal massif (le rayon de Bohr de l'exciton (~1.5 nm) est toujours très inférieur au diamètre moyen (~20 nm) des particules), leur taille nanométrique implique la présence de défauts (désordre local, liaisons pendantes, impuretés) jouant le rôle de pièges électroniques principalement localisés à la surface des grains. Des modèles théoriques de piégeages/dépiégeages sont alors exploités pour rationaliser la diffusion des électrons dans le réseau de l'oxyde.^[63,64,66,67]

La présence de ces pièges peut conduire en parallèle à une augmentation considérable de la recombinaison des charges et, par suite, une diminution de la densité de courant dans la cellule. Les photoélectrons injectés traversent un chemin relativement long à travers la couche mésoporeuse de TiO₂, et ont alors une grande probabilité de se recombiner avec une molécule de colorant oxydé ou avec un accepteur d'électrons présent dans l'électrolyte. La problématique de l'électrode poreuse sera exposée plus en détails dans les paragraphes suivants.

IV.3. Caractéristiques des colorants utilisés

Le colorant est l'élément photo-actif qui absorbe la lumière incidente et génère par suite la paire électron-trou de charges libres. Le colorant idéal doit absorber la plus grande partie du spectre solaire et permettre une injection efficace de l'électron dans la bande de conduction du TiO₂ (pour cela, l'état excité de la molécule de colorant absorbante devrait être positionné au-dessus du bord de la bande de conduction du TiO₂) tout en présentant une grande stabilité photochimique. En outre, il doit aussi porter des groupes carboxylate ou phosphonate pour pouvoir se greffer de façon efficace à la surface de la couche poreuse de TiO₂. Dans l'idéal, un colorant efficace doit présenter une densité électronique dans l'état excité localisée vers le groupement d'ancrage, de sorte à orienter favorablement l'injection électronique vers l'oxyde métallique. Ces configurations énergétiques sont étudiées et prédites par modélisation numérique à base de méthodes de Chimie Quantique, qui permettent de déterminer, à partir de la structure d'un colorant donné, sa configuration énergétique et les densités électroniques des états HOMO et LUMO. Selon M. Grätzel, les

colorants qui se rapprochent le plus de ces conditions sont à base de ruthénium (*Figure I-13*) et d'osmium.^[68] Historiquement, ce sont donc les complexes métallo-organiques de ruthénium qui ont les premiers montré leur fort potentiel pour cette application.^[10] En jouant sur le nombre de groupement matériaux (groupements bipyridine, thiocyanates) et sur le nombre de fonctions d'ancrage (fonctions acides carboxyliques), ces colorants ont montré des rendements supérieurs à 10% et restent des colorants de référence dans le domaine. On peut ainsi citer les colorants historiques N3 et N719 « *cis-bis (isothiocyanato)(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato)(2,2'-bipyridyl-4,4'-di-nonyl)ruthenium (II)* » (voir *Figure I-13*), conduisant à des rendements de près de 11%.^[69] Néanmoins, l'utilisation de métaux lourds et onéreux comme le ruthénium a conduit depuis une dizaine d'année au développement de colorants tout organiques, dont la synthèse par des méthodes de chimie douce est compatible avec des applications bas coût et respectueuses de l'environnement.^[69,70] Un autre avantage des colorants organiques correspond à leur très fort coefficient d'absorption comparé aux complexes métallo-organiques, permettant d'utiliser des couches poreuses de TiO₂ plus minces, plus faciles à remplir par des électrolytes éventuellement solides (voir sections suivantes). Plusieurs grandes familles de colorants organiques ont été développées à ce jour.^[69] comme les dérivés de coumarine où les colorants à cœur triphenyl-amine. On note qu'une structure de colorant de type « *push-pull* », formé par un groupement donneur d'électron et un groupement attracteur d'électron séparé par un pont π -conjugué se prête naturellement bien à cette application pour le photovoltaïque. Dans ce contexte, les dérivés d'indoline tels les colorant D149 ou D102 « *(5-{4-[4-(2,2-diphenylvinyl)phenyl] - 1,2,3,3a,4,8b-hexahydro-cyclopenta[b]indol-7-ylmethylene}-4-oxo-2-thioxo-thiazolidin-3-yl)acetic acid* » que nous utiliserons dans ce travail, ont montré des rendements très élevés de plus de 9% en cellule liquide conventionnelle.^[71,72,73]

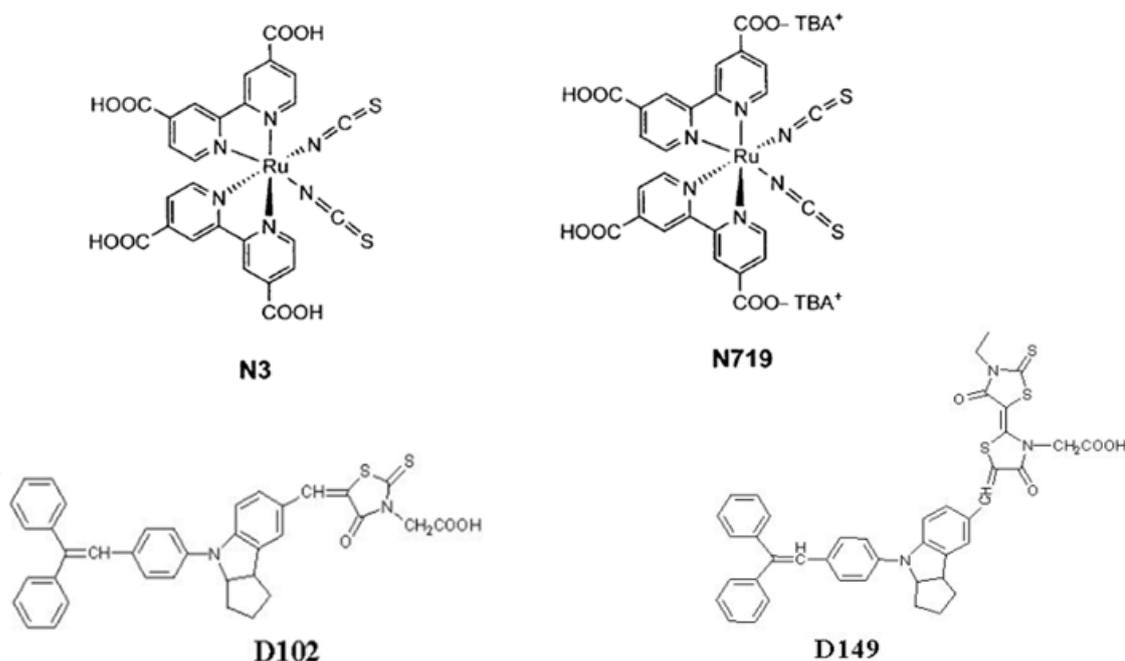


Figure I-13 : Structures chimiques des colorants à base de Ruthénium (N3 et N719), et organiques (D102 et D149)

Diverses autres familles de colorants organiques ont été récemment étudiées pour cette application, comme les dérivées de triarylamine, ^[74,75] de thieno-indoline, ^[76] de dithienosilole, ^[77,78] ou encore des colorants utilisant des ponts dérivés de thienothiophene. ^[79]

L'optimisation des couches poreuses d'oxyde métallique via leur surface spécifique ou leur porosité, peut permettre d'améliorer le greffage des colorants. Des études ont aussi montré l'influence de la nature du greffage sur la tension en circuit ouvert des cellules. ^[80] De même, la géométrie d'adsorption des colorants à la surface du TiO₂ a été étudiée, ainsi que son influence sur les propriétés optoélectroniques des interfaces. ^[81]

IV.4. Caractéristique de l'électrolyte

Les cellules sensibilisées DSSC utilisant un électrolyte liquide montrent aujourd'hui le meilleur rendement parmi les dispositifs hybrides, ^[42,54] en raison d'une grande facilité de remplissage de couches poreuses de plusieurs dizaines de microns d'épaisseur. En outre, la régénération du colorant par l'électrolyte liquide est rapide ($\sim 10^{-10}$ s), bien que le transport vers la contre électrode soit plus lent.

En revanche, une limitation principale de l'efficacité des cellules reste liée aux différents mécanismes de recombinaison. Les électrons qui sont injectés dans la couche de TiO₂ peuvent se recombiner soit à l'interface avec le colorant, soit au niveau du médiateur redox.^[82] Des études ont montré que cette recombinaison peut être réduite par l'ajout d'ions lithium qui s'adsorbent à la surface de l'oxyde et permettent d'écranter les interactions électrostatiques entre les électrons injectés et le médiateur oxydé ; la recombinaison interfaciale est ainsi diminuée et les performances des dispositifs augmentées.^[37] Des composés comme la 4-tert-butylpyridine (TBP)^[83] ou la guanidine^[84] peuvent aussi ralentir le phénomène de recombinaison tout en induisant un décalage du bas de la bande de conduction de l'oxyde, ce qui permet d'augmenter la tension de circuit ouvert.

▪ **Limitations d'un électrolyte liquide**

Malgré un rendement de conversion en laboratoire de plus de 11 % obtenue par la cellule électrochimique à l'état liquide, la présence de l'électrolyte liquide constitue plusieurs inconvénients majeurs. D'une part, il est instable et les solvants qui le composent sont volatiles. D'autre part, les sels d'iodure entraînent une corrosion de la cellule susceptible d'induire des fuites. Des études de vieillissement en fonction de la température menées par Kuang et al. montrent une diminution importante des performances à partir de 80°C, température que peuvent atteindre les panneaux solaires classiques.^[53]

Le remplacement de l'électrolyte liquide par un composé moins volatile et plus stable reste un enjeu majeur des DSSC, afin de réduire considérablement les fuites inhérentes et améliorer la durée de vie des dispositifs, tout en réduisant le nombre d'étapes lors de leur fabrication. Nous exposerons dans les paragraphes suivants, les stratégies mises en œuvre pour atteindre ces objectifs.

V. Les cellules sensibilisées à colorants à l'état solide

V.1. Remplacement de l'électrolyte liquide par un composé solide

Pour supprimer le danger de fuite et augmenter la stabilité à long terme des cellules DSSC, l'électrolyte liquide peut être remplacé par un composé quasi-solide ou même solide, jouant alors le rôle de conducteur de trous. Plusieurs critères doivent néanmoins être considérés pour que le système présente un fonctionnement efficace. Pour une régénération du colorant efficace, le bord supérieur de la bande de valence de l'électrolyte (dans le cas d'un matériau semi-conducteur au sens large) doit être situé au-dessus du niveau de l'état fondamental du colorant. Par ailleurs, le conducteur de trous doit présenter de bonnes propriétés de mouillage avec la couche poreuse de TiO_2 pour pouvoir pénétrer de façon complète sur l'épaisseur du film.

Plusieurs stratégies ont été employées, en remplaçant par exemple l'électrolyte liquide par un électrolyte polymère incorporant un couple redox, ou à l'aide d'un gel.^[85,86,87,88] Les électrolytes polymères présentent une conductivité ionique relativement élevée et une solidification aisée.^[87] Les gels polymères peuvent rester à l'état liquide pour permettre l'infiltration de la cellule avant de se gélifier après chauffage léger. Actuellement, les performances de ce type de cellules restent inférieures à celles des cellules liquides,^[89,90,91] l'inconvénient de ces systèmes étant qu'ils sont thermodynamiquement relativement instables.

C'est en 1988 que Tennakone a élaboré pour la première fois une cellule solaire à l'état solide à base d'oxyde d'étain (SnO_2) sensibilisée par une couche fine de colorant, infiltrée par un électrolyte solide inorganique de thiocyanate de cuivre de type-p 'p-CuSCN', qui a permis d'obtenir un courant sous illumination.^[92] Des cellules sensibilisées ont par la suite été développées avec cet électrolyte inorganique par plusieurs équipes mais le rendement est resté faible (autour de 2.2 %).^[93,94] Une amélioration significative a été observée en utilisant l'iodure de cuivre (p-CuI) comme électrolyte solide de type-p, permettant des rendements de 3.8 %.^[95,96,97] Toutefois, le choix de matériaux inorganiques potentiellement intéressants est limité par la difficulté d'aboutir à une infiltration importante des électrodes nanoporeuses

par un matériau devant présenter une cristallinité minimale permettant d'assurer une certaine mobilité des trous.

Ainsi, des électrolytes solides à base de polymères semi-conducteurs de type 'p' ont également été employés comme des conducteurs de trous dans les cellules DSSC solides (dénommées SSDSSC pour « *solid-state dye-sensitized solar cells* ») tels que la famille des polypyrroles. ^[98,99,100,101,102] Ces composés présentent l'avantage de pouvoir être photo-polymérisés directement dans les pores de l'oxyde. Un rendement très intéressant de 6% a été démontré récemment en utilisant le PEDOT comme conducteur de trous, en présence d'un colorant organique (D149). ^[103]

Pour pallier à la difficulté d'introduire un polymère dans des pores nanométriques, l'utilisation d'un verre organique de petit poids moléculaire est une stratégie prometteuse.

En 1997, les premiers travaux concernant l'utilisation de verres moléculaires transporteurs de trous dans les cellules hybrides solides ont été réalisés par Hagen, ^[104] qui a obtenu un rendement de 0.2 % avec la structure TiO₂/ Colorant/ TPD (verre moléculaire). Différents essais, basés sur des dérivés d'hydrazone ^[105] ou à partir de nouveaux composés à cœur triphenylamine ^[106] ont été récemment proposés, mais l'une des avancées majeures a été proposée en 1998 par le groupe de M. Grätzel en utilisant un dérivé de spirobifluorène nommé le spiro-OMeTAD (2,2',7,7'-tétrakis(N,N-di-p-méthoxyphényl-amine)-9,9'-spiro-bifluorène), ^[36] démontrant des rendements de conversion de puissance rapidement élevés.

Le spiro-OMeTAD, dont la structure est présentée *Figure I-14*, est le matériau transporteur de trous le plus utilisé dans les cellules électrochimiques à l'état solide actuellement. ^[36,107,108,109,110] Son succès se justifie par la stabilité thermique de la cellule hybride, grâce à sa température de transition vitreuse relativement élevée T_g = 120 °C. ^[36] Cette caractéristique thermique permet de limiter les vitesses de recristallisation et de dé-mouillage du verre.

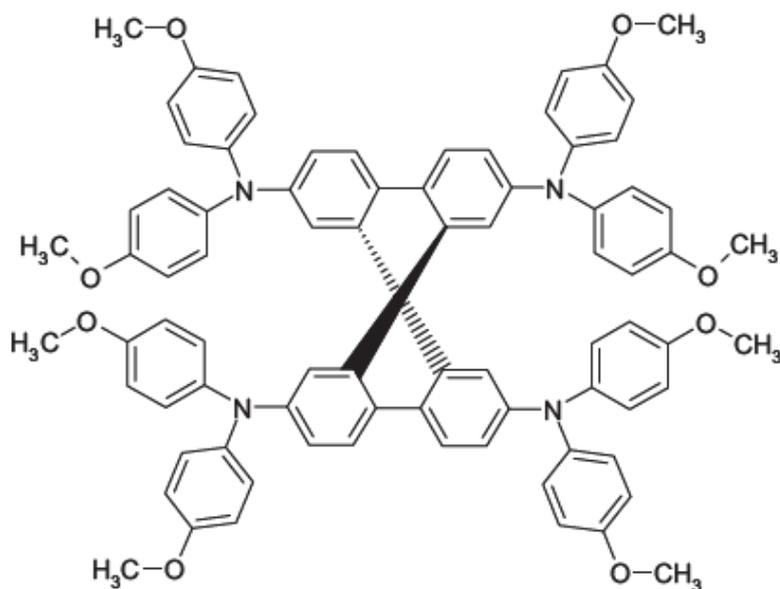


Figure I-14 : Structure chimique du verre moléculaire spiro-OMeTAD

De plus, en raison d'une forte solubilité, l'infiltration du spiro-OMeTAD dans les couches poreuses sensibilisées s'effectue à température ambiante par imprégnation directe, souvent effectuée à la tournette. ^[111,112]

Le spectre d'absorption d'un mélange de spiro-MeOTAD avec du chlorobenzène mesuré par Bach et al, ^[113] montre que le verre moléculaire spiro-MeOTAD absorbe dans le domaine ultraviolet mais quasiment pas dans le domaine visible (*Figure I-15*). Cette bonne transparence est une caractéristique importante pour le fonctionnement des cellules sensibilisées solides.

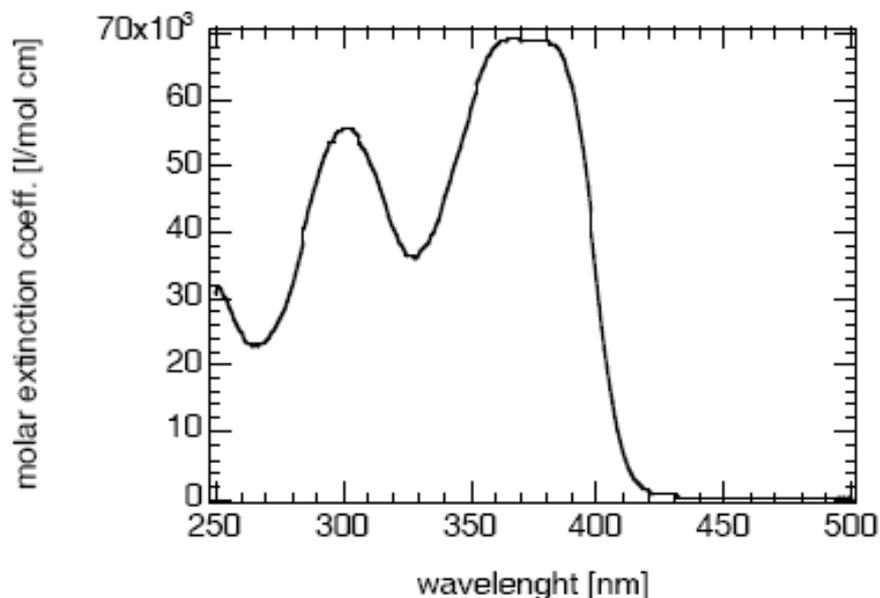


Figure I-15 : Spectre d'absorption d'un mélange de spiro-OMeTAD et de chlorobenzène

Le principe de fonctionnement d'une cellule solide à base de spiro-OMeTAD est illustré sur la Figure I-16.

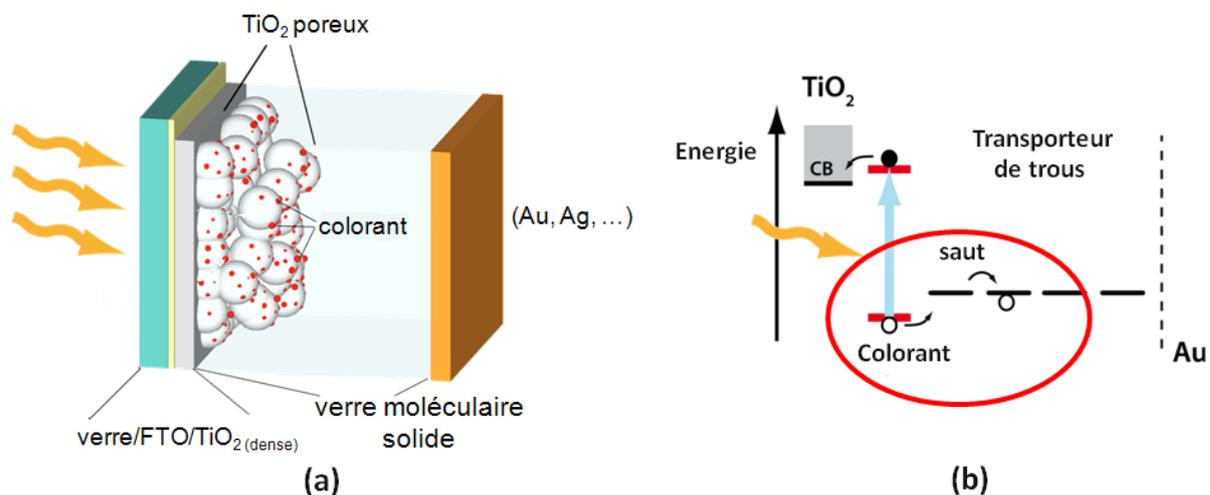


Figure I-16 : Schéma d'une cellule sensibilisée à base d'un transporteur de trous (*hole transporter medium*, HTM) solide

Comme pour la cellule sensibilisée classique à l'état liquide (*paragraphe IV.1*), une couche mésoporeuse de TiO_2 sensibilisée est infiltrée par l'électrolyte, qui dans ce cas est solide. La photoexcitation du colorant adsorbé sur la couche mésoporeuse

de TiO₂ est suivie de l'injection d'électrons dans la bande de conduction du TiO₂ tandis que le colorant doit être régénéré à l'interface avec le conducteur de trous moléculaire. Un transfert électronique du spiro-OMeTAD vers le colorant s'effectue, laissant une charge positive (polaron) sur la molécule de verre impliquée. Un transport par sauts « *hopping* » se produit alors jusqu'à la contre-électrode. L'efficacité d'une SSDSSC dépend du facteur de remplissage, qui rend compte de l'infiltration du spiro-OMeTAD dans les pores. C'est un facteur prépondérant qui affecte les propriétés électroniques de l'interface TiO₂/colorant/spiro-OMeTAD. En particulier, il est important de contrôler la morphologie et les épaisseurs des couches poreuses de TiO₂ utilisées, pour améliorer ce remplissage. Il s'ensuit que la plupart des DSSC efficaces utilisant des verres moléculaires ont une épaisseur de couche de TiO₂ de seulement quelques micromètres.^[111] Des études menées par Snaith et al,^[111] ainsi que par McGehee et al,^[114] ont estimé que le taux de remplissage des pores de TiO₂ par le spiro-OMeTAD n'est que de 60 % pour des électrodes de moins de 3 µm d'épaisseur, et qu'il diminue pour les films plus épais. Communément, l'infiltration du spiro-OMeTAD s'effectue à la tournette dans des conditions ambiantes, ce qui est un très gros avantage de ce matériau. Récemment, Ding et al. ont démontré que l'utilisation de la technique d'étalement en bandes (« *doctor-blading* ») peut permettre d'améliorer le facteur de remplissage de couches épaisses (5 µm) par rapport à un dépôt à la tournette.^[112] Cependant, ce paramètre reste à optimiser pour assurer de bonnes performances des cellules.

Le principal problème lié à l'utilisation de ces matériaux solides reste le transport de charges qui reste moins efficace qu'une conductivité ionique en milieu liquide, en raison d'une faible mobilité des trous. La mobilité du spiro-OMeTAD à l'état non dopé étant de l'ordre de 10⁻⁴ cm².V⁻¹.s⁻¹,^[115] des stratégies ont été rapidement mises en œuvre pour l'améliorer. Des études^[116-117] ont montré que le dopage du spiro-OMeTAD par une combinaison de 4-tert-butylpyridine (TBP) et de sel de lithium Li(CF₃SO₂)₂N (Li-TSFI) permettait d'augmenter la mobilité du spiro-OMeTAD d'un ordre de grandeur. En fait, l'ajout de sel de lithium augmente considérablement la conductivité de trous, ce qui permet de retarder ou diminuer la recombinaison des charges, et par conséquent d'augmenter la densité de courant mesurée dans les cellules. Par ailleurs, l'addition de TBP génère une augmentation

significative de la tension en circuit-ouvert des cellules, via un décalage du bord de la bande de conduction du dioxyde de titane vers des énergies plus élevées. De plus, il permet d'augmenter la durée de vie des électrons dans le TiO_2 .^[57] En définitive, la combinaison de ces avantages permet d'améliorer les performances des verres moléculaires et donc des cellules hybrides solides.

▪ **Interface spiro-OMeTAD /contre électrode**

La contre électrode doit présenter une conductivité élevée et un contact ohmique avec le conducteur de trous, ce qui nécessite un travail de sortie correspondant à celui du conducteur de trous. Les matériaux nobles tels que l'or et l'argent ont un travail de sortie élevé et sont utilisés pour former un contact ohmique avec le conducteur de trous dans les cellules hybrides solides.^[113] Ces métaux présentent également l'avantage de ne pas réagir chimiquement avec le semi-conducteur organique, et permettent d'assurer une réflexion de la lumière par effet miroir, ce qui augmente l'absorption de la lumière pour une quantité donnée de colorant.^[107] Ils assurent une barrière de protection contre l'oxygène et protègent les matériaux organiques dans les cellules.^[94]

▪ **Dynamique de transfert des électrons**

La dynamique de transfert de charges dans les cellules hybrides est différente de celle des cellules tout organiques et des cellules classiques. Le processus de transfert des électrons est présent en plusieurs endroits dans la cellule : transfert du LUMO du colorant vers la bande de conduction du TiO_2 , transport dans la couche poreuse, transfert à partir de la régénération des électrons du colorant par le verre moléculaire et enfin transfert des électrons dans le circuit extérieur et retour dans la cellule par la contre-électrode. La cinétique électronique d'une cellule sensibilisée solide à base de spiro-OMeTAD a été étudiée par Snaith et al., et est représentée par la *Figure I-17*.

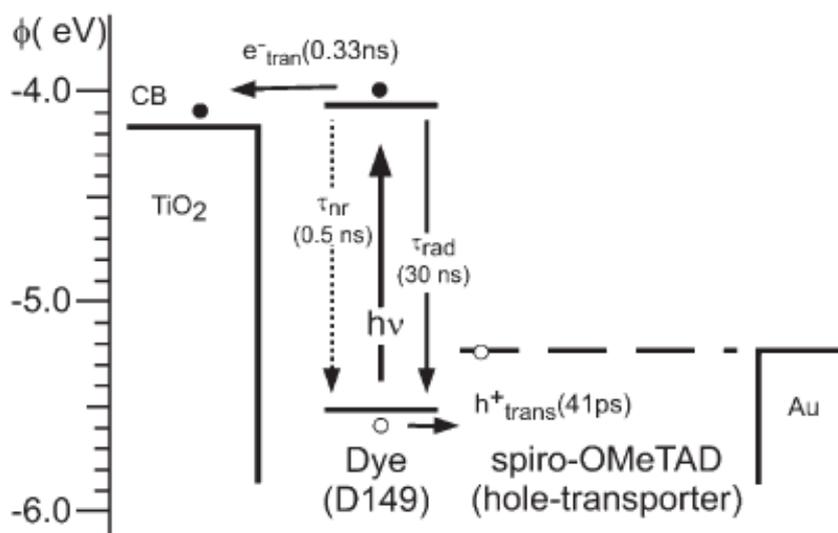


Figure I-17 : Processus de transfert d'électrons dans les cellules hybrides solides ^[118]

La régénération du colorant dans la cellule hybride solide est d'un ordre de grandeur plus rapide que dans le système homologue liquide à base du couple I/I_3^- . ^[113] L'efficacité d'une cellule est pilotée par la cinétique impliquée, de l'injection d'électrons dans la bande de conduction de TiO_2 ($\sim ns$), à la régénération du colorant par le transporteur de trous ($\sim ps$). Mais le problème reste la recombinaison interfaciale qui constitue le mécanisme principal de perte. La recombinaison des électrons avec les trous peut se produire après leur injection, et lors de leur transport dans l'électrode poreuse de TiO_2 vers l'anode. En conséquence, ce processus représente un facteur de perte et conduit à un faible facteur de forme, ceci étant d'autant plus marqué si le remplissage des pores est incomplet. Le contrôle fin de la morphologie de la couche poreuse de TiO_2 est une stratégie pour améliorer le remplissage, et diminuer cette recombinaison interfaciale.

V.2. Etat de l'art des cellules à base de spiro-OMeTAD

En 1998, Bach et al. rapporte pour la première fois l'utilisation du spiro-OMeTAD comme transporteur de trous moléculaire dans une cellule sensibilisée avec un colorant au ruthénium. ^[36] Les rendements de conversion ont ensuite régulièrement augmentés, passant de 3.2% en jouant sur la formulation du spiro-OMeTAD, ^[119] jusqu'à 5.1% avec un colorant ruthénium plus absorbant (K68) et en jouant sur la réflectivité de la contre-électrode. ^[107] En 2010, un rendement de 5%

certifié est reporté par l'équipe de Grätzel, à l'aide d'un colorant à base de ruthénium (C106) à fort coefficient d'absorption molaire.^[120] En parallèle, des durées de vie de plus de 1000h à 60°C en conditions de photolyse sont reportées.^[110]

L'utilisation de colorants organiques a montré un fort potentiel dès 2005, avec des rendements de 4.1% associés à l'utilisation de dérivés d'indoline (D102),^[108] puis 4.8% à l'aide du colorant C201 qui combine des fragments thienothiophene et bisfluorenylaniline.^[71] En 2011, les cellules solides à base de spiro-OMeTAD sensibilisées par des colorants organiques dépassent un nouveau seuil avec un rendement de 6.01% certifié, correspondant à des paramètres photovoltaïques $J_{cc} = 9.74 \text{ mA/cm}^2$, $V_{co} = 0.88 \text{ V}$ et $FF = 71 \%$.^[121] En 2010, accompagnant ce développement, la société Oxford Photovoltaics Limited (Oxford, Royaume-Uni) a été créée afin de développer et de commercialiser des cellules solaires sensibilisées à l'état solide et des modules, illustrant l'efficacité et le potentiel de la technologie SSDSSC pour la conversion de l'énergie solaire.

V.3. Problématique de l'électrode poreuse de TiO₂

La cellule sensibilisée à l'état solide basée sur un matériau transporteur de trous comme le spiro-OMeTAD a été initialement conçue pour remédier aux problèmes inhérents à la présence d'un électrolyte liquide tels que le danger de fuite ou le risque de corrosion. Les spécificités d'une cellule hybride solide et la flexibilité du matériau organique transporteur de trous dans la cellule sont des propriétés attrayantes. Toutefois, jusqu'à aujourd'hui, les cellules solides ne rivalisent pas encore avec les cellules liquides en termes de performances (6 % pour SSDSSC contre 11 % pour DSSC). Outre la nécessité de recourir à des colorants organiques bon marché absorbant une grande portion du spectre solaire, l'efficacité d'une cellule solide dépend aussi fortement des propriétés de l'électrode poreuse de TiO₂. Cette dernière doit permettre une pénétration efficace du verre moléculaire tout en permettant un bon transport électronique afin de réduire les processus de recombinaison à l'interface TiO₂/Colorant/spiro-OMeTAD. Elle doit aussi être relativement aisée à fabriquer afin de permettre le développement d'applications commerciales compétitives.

V.4. Influence de l'électrode poreuse sur les performances

L'électrode poreuse d'oxyde métallique est un élément crucial d'une cellule DSSC, puisqu'elle conditionne ses performances au travers de la collecte des photons (via l'adsorption du colorant à sa surface), la séparation des charges (via sa configuration électronique), ainsi que le transport et la recombinaison des charges. De nombreux oxydes métalliques ont été utilisés et testés dans le domaine des DSSC, tels que le TiO_2 ,^[10-121] l'oxyde de zinc (ZnO),^[122,123] ou encore le dioxyde d'étain (SnO_2).^[124,125] Le ZnO est probablement l'oxyde le plus employé après TiO_2 pour les applications photovoltaïques grâce à une plus grande mobilité des électrons ($200\text{-}300\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$ contre $0,1\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$ pour le TiO_2).^[122] Les rendements de conversion reste néanmoins inférieurs à ~6% avec un électrolyte liquide.^[126,127,128] Le SnO_2 est quant à lui un oxyde chimiquement stable qui présente une bande de conduction plus basse que celle du TiO_2 (anatase) permettant d'utiliser des colorants ayant une bande LUMO plus basse.^[129,130,131]

Néanmoins, le TiO_2 reste le matériau le plus performant pour l'application DSSC, bien que la limite théorique d'efficacité de ce type de cellules ne soit pas encore atteinte.^[46] Aussi, des efforts importants sont consacrés au contrôle de la morphologie des électrodes poreuses de TiO_2 dans le but de se rapprocher de la structure idéale interdigitée, où des nanofils d'oxyde de titane sont alignés perpendiculairement au substrat avec des dimensions de l'ordre de la dizaine de nanomètres. Ces développements, qui ont été intenses pendant les dernières années, se sont basés sur des stratégies pour l'auto-organisation des nanocristaux de TiO_2 au sein des couches, ou sur la croissance de nanofils ou nanotubes orientés.^[132] L'auto-organisation de nanocristaux de TiO_2 a par exemple été effectuée lors du dépôt des films à l'aide de copolymères à blocs jouant le rôle de moules présentant une périodicité en volume « *templates* » au sein desquels une structure de TiO_2 peut finalement être élaborée.^[133] La première démonstration de ce type de structures a été publiée par Crossland et al, qui a obtenu de fines électrodes mésostructurées dans une phase gyroïde.^[134] Un rendement de 1.7% a pu ainsi être démontré à l'aide d'électrodes poreuses de seulement 400 nm d'épaisseur sensibilisée et infiltrée par le spiro-OMeTAD. D'autres stratégies pour contrôler la morphologie des électrodes sont utilisées, comme par exemple la croissance de nanoparticules anisotropes, idéalement

orientées verticalement sur le substrat. Un résultat significatif sur l'utilisation de nanotubes de TiO₂ dans une cellule hybride à électrolyte polymère solide a été signalé en 2007 avec un rendement 4 %.^[135] Une autre étude basée sur le spiro-OMeTAD a utilisé un réseau fibreux auto-assemblé 3D de nanofils de TiO₂.^[136] Cette structure offre une forte rugosité et un transport d'électrons beaucoup plus rapide que les électrodes nanocristallines conventionnelles, ce qui a permis d'obtenir un rendement de 4.9 %.

Malgré tous ces développements, les meilleures performances sont encore aujourd'hui obtenues à partir d'une couche poreuse nanocristalline constituée d'un assemblage aléatoire de nanocristaux de TiO₂ isotropes (non allongés), d'un diamètre moyen de 20 nm.^[137]

V.5. Procédés d'élaboration des électrodes poreuses

L'autre aspect important de l'électrode poreuse concerne le procédé d'élaboration utilisé. En effet, la démonstration de composants efficaces nécessite la démonstration d'un procédé d'élaboration bon marché et compatible avec une production industrielle à grande échelle. Les électrodes poreuses sont généralement élaborées en plusieurs étapes, à partir d'une suspension colloïdale de nanocristaux de TiO₂, dont les propriétés doivent être bien contrôlées afin d'aboutir à la morphologie souhaitée : grande surface spécifique (>150 m².g⁻¹) et une porosité importante de l'ordre de 50 à 70%. De façon conventionnelle, ces suspensions sont élaborées à partir de différentes techniques comme la voie sol-gel couplée à une phase de croissance hydrothermale qui reste la méthode la plus employée aujourd'hui,^[73,138] la pyrolyse en four,^[139,140,141] ou encore la synthèse aqueuse,^[142,143] que nous allons décrire brièvement maintenant. D'autres stratégies, moins représentées dans les littératures, seront aussi brièvement abordées.

V.5.1. Synthèse par voie sol-gel/ croissance hydrothermale

La technique sol-gel est un procédé d'élaboration de nombreux composés inorganiques ou hybrides organo/minéraux à partir de précurseurs en solution. Elle permet notamment de réaliser des couches minces constituées de nanoparticules d'oxydes métalliques. Cette méthode a été utilisée historiquement par l'équipe de M. Grätzel^[138] pour préparer des films mésoporeux de TiO₂ et reste la méthode la plus

employée aujourd'hui. Plusieurs variantes du procédé ont été reportées. Le procédé typique suit plusieurs étapes, en commençant par le mélange de la solution précurseur à base d'isopropoxyde de titane et d'acide nitrique avec de l'eau sous une agitation vigoureuse. La réaction d'hydrolyse, qui se caractérise par la formation d'un précipité blanc, est ensuite poursuivie jusqu'à épuisement des réactifs, toujours sous agitation vigoureuse, avant ajout d'acide nitrique et chauffage à 80°C pour aboutir à la peptisation. La solution est alors placée en autoclave à 250°C pendant 12h. L'étape finale du processus consiste à homogénéiser la dispersion à l'aide d'une sonde ultrasons haute puissance, puis à la concentrer à l'évaporateur rotatif avant plusieurs lavages successifs à l'éthanol. La colle de TiO₂ finale utilisée pour le dépôt des films est alors obtenue en ajoutant de l'éthyle cellulose (EC) ou du poly-(éthylène glycol) (PEG) dont le but est d'induire une viscosité ainsi qu'une porosité dans les films après recuit. La composition de la colle est ajustée pour que la viscosité soit compatible avec la technique de dépôt utilisée, le plus souvent par sérigraphie où « *screen-printing* ». Des additifs supplémentaires peuvent être utilisés, comme le terpinéol (solvant très visqueux). A l'échelle du laboratoire, il est possible de déposer des couches par étalement en bandes « *doctor blading* », ou à la tournette. La dernière étape du processus d'élaboration des électrodes poreuses correspond à un frittage des couches à 450-500°C dans le but d'induire la percolation du réseau inorganique en éliminant les composés organiques. D'autres procédés de frittage à basse température ont été démontrés depuis quelques années, comme par exemple par frittage chimique ou par irradiation ultraviolette,^[144,145]

Les colles de TiO₂ ainsi élaborées présentent une concentration massique d'oxyde de l'ordre de 5 à 20% de TiO₂. La (Figure I-18) présente une couche poreuse traitée à partir de ces colles TiO₂. Le procédé est robuste et permet le dépôt de films mésoporeux épais (jusqu'à 20 microns), présentant une surface spécifique importante autour de 90 m²/g et un diamètre moyen de pores autour de 20 nm. Plusieurs compagnies commercialisent ce type de colles : Solaronix SA (Suisse), Dyesol (Australie).

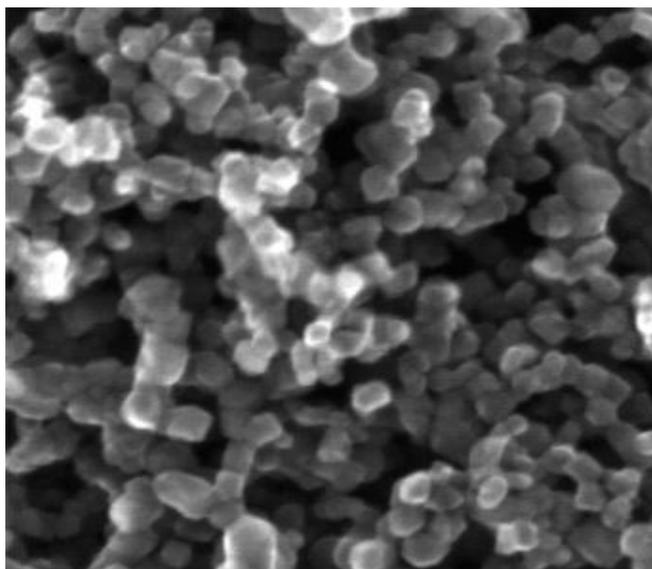


Figure I-18 : Image MEB d'un film poreux conventionnel élaboré par voie sol-gel (taille moyenne des nanocristaux de TiO₂ anatase : 20 nm).^[146]

L'influence des conditions de synthèse du procédé sol-gel/croissance hydrothermale sur les propriétés des nanocristaux obtenus a été étudiée de façon détaillée,^[147] néanmoins, la méthode sol-gel reste souvent inadaptée pour la synthèse de colloïdes comportant seulement la phase anatase pure,^[148] qui semble pourtant généralement mieux adaptée à l'application.^[149] D'autre part, bien que donnant de bons résultats, plusieurs étapes du procédé d'élaboration restent encore relativement inadaptées pour des applications à grande échelle industrielle. De plus, le recours à de fortes pressions sur des durées importantes nécessite la consommation d'une énergie importante, et d'autres voies d'élaboration ont été explorées.

V.5.2. Synthèse par flamme (« flame pyrolysis »)

La technique de synthèse par pyrolyse en four est utilisée par la société Degussa pour produire des nanocristaux de TiO₂ (référence P25), utilisés par exemple dans la fabrication de photo-anodes.^[141] C'est une technique intéressante bien que les propriétés finales des nanoparticules synthétisées soient difficiles à contrôler sur une large gamme, et que les dispersions de taille restent parfois larges. La synthèse des nanoparticules de TiO₂ est réalisée en introduisant comme précurseur du TiCl₄ sous forme vapeur, à une vitesse constante, dans un four de réaction. Les vapeurs se décomposent rapidement sous l'effet de la chaleur, entraînant la nucléation des nanoparticules. Akhtar et al. ont étudié la compétition entre l'hydrolyse et l'oxydation

du TiCl_4 lors de la synthèse en phase vapeur des poudres de titane. ^[150] Le mélange de l'eau et de la vapeur de TiCl_4 à basse température conduit à l'oxyde de titane anatase. La morphologie des particules de TiO_2 obtenues dépend fortement de la concentration en réactif, du débit du gaz et de la forme de la flamme. ^[151-152] Cette technique d'élaboration nécessite une mise en suspension des poudres ainsi obtenues pour aboutir à une colle de TiO_2 adaptée au dépôt de films poreux par les techniques usuelles décrites précédemment. D'autre part, la nécessité d'utiliser des températures de four élevées ($>1000^\circ\text{C}$) constitue une étape limitative de la technique. ^[140]

V.5.3. Synthèse aqueuse

La synthèse aqueuse a été proposée pour réduire le nombre d'étapes lors de la production des nanoparticules de TiO_2 par voie sol-gel/croissance hydrothermale. ^[153-137] Cette technique est basée sur l'hydrolyse du tétrachlorure de titane (TiCl_4) en solution aqueuse (en présence éventuellement d'un acide). La solution est chauffée à faible température ($<100^\circ\text{C}$) pendant plusieurs heures, avant d'éventuelles étapes de cristallisation/vieillessement/séchage. L'ajout de différents additifs dans la solution

précurseur (poly-ethylene glycol, sulfates, MgO , etc.) peut permettre un contrôle de la morphologie et de la structure cristalline des nanoparticules synthétisées. ^[107-137] Chu et al. ont étudié la morphologie des particules TiO_2 en présence ou non de PEG-1000. ^[137] L'additif agit comme dispersant, permettant de contrôler la forme et la taille du précipité de dioxyde de titane. Bien que la technique utilise des températures limitées, l'utilisation d'étapes de cristallisation, de vieillissement ou de séchage longues (de 12h à plusieurs jours) restent un frein à son développement à l'échelle industrielle pour des applications à bas coût. Néanmoins, la méthode reste potentiellement très intéressante, et un certain nombre de développements récents ont été reportés dans la littérature dans le but d'aboutir à un procédé plus souple permettant la synthèse de couches poreuses présentant une surface spécifique plus importante. ^[154,155]

V.5.4. Autres méthodes d'élaboration de nanoparticules TiO_2

A côté des méthodes précédemment citées, de nombreuses stratégies alternatives sont reportées dans la littérature, conduisant à la production d'électrodes

poreuses de TiO₂ aux performances variables. Sans chercher à en faire une liste exhaustive, nous donnons un bref aperçu de quelques approches potentiellement intéressantes.

Dès 2000, Wang et al. ont cherché à réduire la durée des étapes de synthèse du procédé par voie sol-gel en proposant une alternative basée sur l'utilisation de surfactants et par application d'ultrasons (synthèse « *sonochimique* »).^[156,157] Malgré une approche intéressante, les couches obtenues restent relativement instables thermiquement. Une autre approche consiste à ajouter un précurseur de titane (TiCl₄) à un colloïde de TiO₂ puis à traiter le matériau en autoclave à 100°C de sorte à hydrolyser le précurseur qui sert alors de colle entre particules.^[158] Des approches alternatives ont été aussi reportées plus récemment, comme l'utilisation d'une technique dite de « *mix-solvent thermal method* » permettant d'obtenir une phase quasi pure d'anatase, et associée à des rendements de conversion de plus de 9% avec un électrolyte liquide.^[159] La synthèse chimique par voie « solvothermale » a aussi été proposée, en utilisant ou non des surfactants, aboutissant à des colles pouvant éventuellement être déposées sous forme de films poreux par « *spray* ». ^[160,161] Il est à noter que la colle nécessite un traitement en autoclave à 180°C pendant 18h.

Finalement, des approches dites « *soft-template* », où un agent structurant (surfactant cationique) permettant l'auto-organisation des nanoparticules au sein des couches est utilisé, ont été récemment démontrées. Ces stratégies ont permis l'obtention de rendements de conversion améliorés par rapport à des électrodes de référence utilisant des nanocristaux de TiO₂ commerciaux (Degussa P25).^[162,163] L'influence du diamètre moyen des pores sur les performances photovoltaïques a de plus été précisée.^[164]

Bien que ces différentes techniques aient permis l'obtention de pâtes de TiO₂ compatibles avec différentes techniques d'impression bas coût et que les rendements de conversion soient significatifs, les étapes de synthèses restent longues et utilisent la plupart du temps une forte pression et/ou une température importante. Il s'avère donc nécessaire de chercher d'autres alternatives plus souples dans le but de rendre compatible le procédé d'élaboration avec les contraintes industrielles de production à grande échelle.

C'est dans ce contexte lié aux limitations des techniques usuelles d'élaboration d'électrodes nanostructurées de dioxyde de titane (TiO_2) que nous proposons d'utiliser la pyrolyse laser comme procédé de synthèse des nanocristaux précurseurs.^[165,166] Ces nanocristaux, élaborés de façon bien contrôlée et reproductible, seront facilement mis en suspension pour permettre le dépôt à bas coût d'électrodes nanoporeuses de TiO_2 qui seront mises en œuvre dans des cellules sensibilisées à colorant à l'état solide.

VI. Objectifs généraux de la thèse

VI.1. Utilisation de nanocristaux de TiO_2 synthétisés par pyrolyse laser

L'objectif principal de ce travail concerne le développement d'électrodes nanoporeuses de dioxyde de titane élaborées à partir de nanocristaux synthétisés par pyrolyse laser. Les électrodes poreuses seront implémentées dans des cellules photovoltaïques hybrides sensibilisées à colorant utilisant un électrolyte à l'état solide (spiro-OMeTAD). La technique de pyrolyse laser est une technique physique de production de nanopoudres permettant un bon contrôle des propriétés physico-chimiques des nanocristaux obtenus. Elle est de plus compatible avec des taux de production élevés à l'échelle du laboratoire, mais aussi à l'échelle du pilote industriel. Ce travail constitue, à notre connaissance, la première démonstration de l'utilisation de nanoparticules élaborées par cette technique pour le photovoltaïque hybride.

Notre objectif sera de démontrer le procédé d'élaboration le plus simple et direct possible, compatible avec les technologies de dépôt en solution par impression dans des conditions ambiantes. Tout au long de cette étude, les propriétés physiques des couches poreuses élaborées seront comparées à celles de couches obtenues à partir de matériaux commerciaux (colles de TiO_2 commerciales), de même que les performances des cellules photovoltaïques élaborées.

Ce travail a été mené en étroite collaboration avec le Laboratoire François Perrin du Service des Photons, Atomes et Molécules du CEA de Saclay

(CEA/IRAMIS/SPAM-LFP URA 2453), qui démontre un savoir-faire scientifique et technologique concernant la technique de pyrolyse laser.

VI.2. Principe, état de l'art, et spécificités de la pyrolyse Laser

La pyrolyse laser est basée sur l'interaction entre un précurseur chimique sous forme de gaz ou d'aérosol et un faisceau laser de puissance élevée (*Figure I-19*). Le transfert d'énergie entre la source laser et le précurseur nécessite une coïncidence entre la raie d'émission du laser et le spectre d'absorption du ou des précurseurs utilisés. Ce sont les fréquences vibrationnelles situées dans la gamme infrarouge des molécules qui sont excitées, raison pour laquelle le laser utilisé est généralement un laser industriel infrarouge CO₂ (longueur d'onde de 10.6 μm). Les molécules précurseurs présentant une résonance infrarouge avec la longueur d'onde laser sont excitées et transfèrent leur excitation par collisions à l'ensemble du mélange réactif conduisant au chauffage de l'ensemble du milieu réactif. Après dissociation des précurseurs, il se produit dans la zone de réaction une étape de nucléation et croissance des nanoparticules.

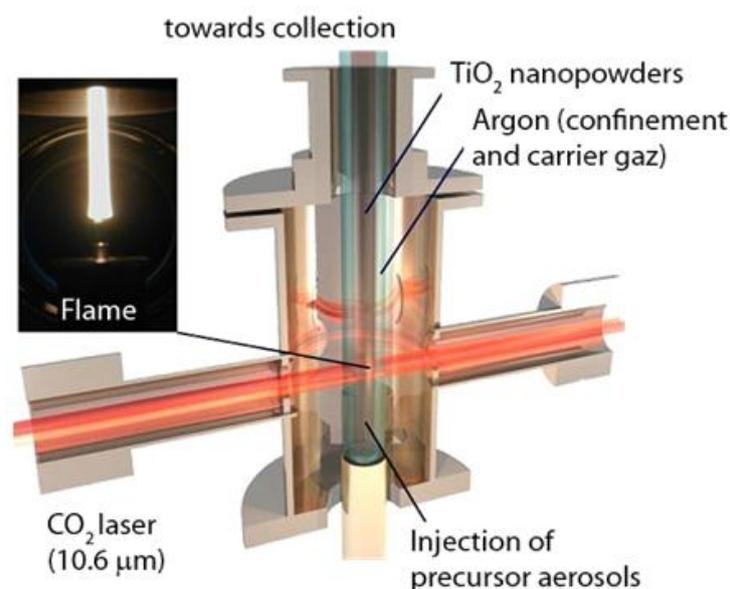


Figure I-19 : Principe de la synthèse de nanoparticules de TiO₂ par pyrolyse laser

Les premières synthèses de nanoparticules par pyrolyse laser ont été effectuées par Cannon aux Etats-Unis en 1982 et concerneraient des céramiques non oxydes (Si, SiC, Si₃N₄, etc.).^[165] Depuis 1987, la technique a été implémentée au CEA SPAM-LFP de Saclay pour produire une grande variété de nanopoudres (céramiques non oxydes, oxydes, etc.), utilisées pour des applications variées.^[167,168,169,170]

Depuis 1987, cette technique a également été utilisée pour synthétiser des nanoparticules d'oxydes métalliques telles que le TiO₂ à partir d'alkoxyde de titane (TTIP) et butoxyde de titane,^[171] ou de chlorure de titane (TiCl₄).^[172] Au CEA, les premières synthèses d'oxydes métalliques ont été initiées en 2006 principalement pour la photo-catalyse^[168,173,174] et le groupe démontre une expertise pour la synthèse de nanoparticules de TiO₂ présentant des propriétés bien contrôlées.^[166] Aujourd'hui, le développement de la pyrolyse laser ouvre de nouvelles possibilités en termes de contrôle des propriétés physiques des nanocristaux (taille des grains, phase, cristallinité, etc.), avec un taux de production de nanopoudres de TiO₂ important de l'ordre de 20 g/h en laboratoire, et jusqu'au Kg.h⁻¹ à l'échelle du pilote industriel pour SiC (déjà implémenté). La première compagnie française de production de nanopoudres de SiC par pyrolyse laser, Nanomakers (compagnie issue du CEA), a vu le jour en 2010 dans la région Parisienne.

De façon concrète, la procédure de synthèse du dioxyde de titane commence par l'introduction dans un réacteur d'un alkoxyde de titane, le « *tetra-isopropoxide de titane, Ti(OC₃H₇)₄* » (TTIP) sous la forme de gouttelettes de précurseur (procédé Pyrosol), transportées par le biais d'un gaz porteur neutre (argon), comme le montre la *Figure I-19*. Le TTIP est préféré aux autres alcoxides de titane car il est plus volatil et est donc le plus facile à utiliser. Il ne nécessite pas les mêmes précautions d'emploi que les chlorures. Ce précurseur absorbe peu à la longueur d'onde émise par le laser CO₂ (10.6 μm), d'où l'utilisation d'un sensibilisateur, généralement de l'éthylène (C₂H₄) qui présente un coefficient d'absorption élevé à 10.6 μm.^[175]

Le flux de précurseurs traverse perpendiculairement le faisceau laser infrarouge, le volume de réaction étant matérialisé par l'intersection du laser et du flux de précurseurs. Lors du passage des précurseurs dans le faisceau laser une flamme de pyrolyse correspondant à l'émission thermique des nanoparticules en formation est observée (*Figure I-19*). Après la dissociation des molécules de précurseur dans le

mélange thermalisé, des nanoparticules se forment grâce à un processus de nucléation/croissance, qui est rapidement stoppé par un effet de trempe thermique à la sortie de la zone de réaction qui est maintenue à pression constante par une électrovanne. Les nanopoudres sont collectées en aval de la zone de réaction par un filtre adapté, placé après le réacteur. Dans le cas de nanoparticules de TiO_2 , un traitement de calcination à l'air est nécessaire après la collection des nanopoudres pour éliminer le carbone contenu dans les nanoparticules. Cette contamination est due au carbone présent à la fois dans le précurseur TTIP et l'éthylène. ^[166]

La technique offre également la possibilité d'effectuer un dopage des nanoparticules synthétisées par différents éléments, directement lors de la synthèse. En 2008, les premiers travaux sur le dopage de nanoparticules TiO_2 synthétisées par pyrolyse laser ont été effectués avec de l'ammoniac NH_3 . ^[174] Ce dopage semble un moyen efficace pour diminuer le gap optique des particules de TiO_2 , ce qui ouvre la voie à des applications où une forte absorption dans le visible est nécessaire, comme le photovoltaïque.

VI.3. Avantages de la technique pyrolyse laser

Bien que la pyrolyse laser ne soit pas une technique de production « fortement bas coûts » par rapport aux procédés conventionnels comme la synthèse en four, elle offre néanmoins plusieurs avantages intéressants. Elle permet de réduire le nombre d'étapes lors de la synthèse (bas coût), ne nécessite pas de chauffage particulier du précurseur ni de longue agitation à pression élevée, étapes bien souvent nécessaires dans les techniques chimiques de production de nanocristaux de TiO_2 . D'autre part, la réaction de pyrolyse est propre puisque l'échauffement du précurseur est localisé au centre du réacteur (parois froides), conduisant à une grande pureté chimique des nanopoudres synthétisées. La pyrolyse laser offre une grande souplesse dans le contrôle des différents paramètres de synthèse. La densité de puissance du laser (de l'ordre de 1 kW/cm^2) détermine la quantité d'énergie apportée au système, donc la température de la flamme, et par conséquent la cristallinité des nanoparticules formées (on note que le laser utilisé est de type industriel). La croissance des nanoparticules et leur taille peuvent être contrôlées en changeant le débit du gaz porteur.

Une contrainte principale de la technique réside dans la nécessité d'utiliser au moins un précurseur présentant une résonance infrarouge avec le laser. D'autre part, les produits de synthèse sont collectés sous forme de nanopoudres, ce qui peut représenter une contrainte industrielle forte. Néanmoins, il a été montré que la collecte des particules peut s'effectuer directement par redispersion dans des solvants variés tels que l'eau. ^[176] Cet aspect est important dans le contexte de ce travail, puisque l'élaboration de couches poreuses de TiO₂ passe par la mise en suspension des nanocristaux. Nous détaillerons ces aspects expérimentaux dans les chapitres suivants.

VI.4. Objectifs de la thèse

Compte-tenu des éléments précédents, l'objectif principal de ce travail vise dans un premier temps la démonstration de cellules solaires sensibilisées à colorant à l'état solide utilisant de nouvelles électrodes poreuses de TiO₂ élaborées à partir de nanocristaux synthétisés par pyrolyse laser. Pour ce faire, nous décrirons de façon détaillée le procédé de dépôt de films nanoporeux, puis leur implémentation en configuration de cellules solaires hybrides en les comparant à une colle commerciale de TiO₂ de référence (chapitre III).

Dans un second temps, et afin d'exploiter les spécificités de la technique de pyrolyse laser, nous appliquerons le procédé d'élaboration développé à des particules de TiO₂ dopée à l'azote (N-TiO₂). Après une brève section bibliographique dédiée à l'influence du dopage des électrodes de TiO₂ sur les performances des cellules solaires, nous présenterons les premiers résultats de cette stratégie appliquée à l'aide de la pyrolyse laser (Chapitre IV).

VII. Conclusion

Dans ce premier chapitre, nous avons exposé le principe général de fonctionnement des cellules solaires, puis nous nous sommes intéressés aux cellules hybrides sensibilisées à colorant à l'état solide. Le rôle important de la photo-anode poreuse de TiO₂ a été mis en évidence, de même que la nécessité d'un procédé d'élaboration souple et bon marché compatible avec une production à l'échelle industrielle. Après avoir décrit les objectifs de cette thèse concernant le développement d'électrodes poreuses alternatives de TiO₂ utilisant pour la première fois des nanocristaux synthétisés par pyrolyse laser, nous présentons dans les chapitres suivants les méthodes expérimentales utilisées et les principaux résultats obtenus dans ce contexte.

Références Bibliographiques

- ¹ E. Becquerel, "Recherches sur les effets de la radiation chimique de la lumière solaire, au moyen des courants électriques" *C.R. Acad. Sci.*, vol. 9, (1839): 145-149.
- ² D. M. Chapin, et al., "A New Silicon p-n Junction Photocell for Converting Solar Radiation into Electrical Power" *J. Appl. Phys.*, vol. 25 (1954): 676.
- ³ "PV status report" JRC Scientific and Technical Reports, EUR 24344 (2010).
- ⁴ H. Mathieu, "Physique des semi-conducteurs et des composants électroniques" *Université Montpellier*, Livre, 5^{ème} édition (2004) : 826.
- ⁵ A. Moliton, "Electronique et optoélectronique organiques" *Université de Limoges*, Livre (2010) : 540.
- ⁶ B. R. Aich, "Elaboration de matériaux organiques et hybrides pour la réalisation de dispositifs photovoltaïques" Université de Cergy Pontoise, thèse (2006) : 177.
- ⁷ B. Brousse, "Réalisation et caractérisation de cellules photovoltaïques organiques obtenues par dépôt physique" *Université de Limoges*, Thèse, no. 54 (2004) : 294.
- ⁸ [http:// www.NREL.gov](http://www.NREL.gov).
- ⁹ M. A. Green, "Solar cell efficiency tables (version 38)" *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, vol. 19 (2011): 565-572..
- ¹⁰ Brian O'Regan et Michael Gratzel, "A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films," *Nature*, vol. 353 (1991): 737-740.
- ¹¹ C. K. Chiang, et al. "Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene" *Phys. Rev. Lett.*, vol. 39 (1977): 1098-1101.
- ¹² [http:// www.firstsolar.com](http://www.firstsolar.com).
- ¹³ J. M. Nunzi, "Organic photovoltaic materials and devices" *Comptes Rendus Physique*, vol. 3 (2002): 523-542.
- ¹⁴ P. G. Nicholson et F. A. Castro, "Organic photovoltaics: principles and techniques for nanometre scale characterization" *Nanotechnology*, vol. 21 (2010): 492001.
- ¹⁵ S. Günes, et al., "Conjugated Polymer-Based Organic Solar Cells" *Chem. Reviews*, vol. 107 (2007): 1324-1338.
- ¹⁶ D. L. Morel, et al. "High-efficiency organic solar cells" *Appl. Phys. Lett.*, vol. 32 (1978): 495-497.
- ¹⁷ H. Paul, et al., "Strategies for Increasing the Efficiency of Heterojunction Organic Solar Cells: Material Selection and Device Architecture" *Acc. Chem. Res.*, vol. 42 (2009): 1740-1747.

- ¹⁸ P. Kumar, et al., “Recent progress and future aspects of organic solar cells” *Prog. Photovolt: Res. Appl.* (2011).
- ¹⁹ C. W. Tang, “Two-layer organic photovoltaic cell” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 48 (1986): 183.
- ²⁰ A. L. Ayzner, et al., “Reappraising the Need for Bulk Heterojunctions in Polymer–Fullerene Photovoltaics: The Role of Carrier Transport in All-Solution-Processed P3HT/PCBM Bilayer Solar Cells” *J. Phys. Chem. B*, vol. 113 (2009): 20050-20060.
- ²¹ J. J. M. Halls, et al., “Efficient photodiodes from interpenetrating polymer networks” *Nature*, vol. 376 (1995): 498-500.
- ²² G. Yu, et al., “Polymer Photovoltaic Cells: Enhanced Efficiencies via a Network of Internal Donor-Acceptor Heterojunctions” *Science*, vol. 270 (1995): 1789-1791.
- ²³ F. Padinger, et al., “Effects of Postproduction Treatment on Plastic Solar Cells” *Adv. Funct. Mater.*, vol.13 (2003): 85-88.
- ²⁴ Y. Kim, et al., “Device annealing effect in organic solar cells with blends of regioregular poly(3-hexylthiophene) and soluble fullerene” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 86 (2005): 063502.
- ²⁵ K. Kim, et al. “Roles of donor and acceptor nanodomains in 6% efficient thermally annealed polymer photovoltaics” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 90 (2007): 163511.
- ²⁶ M. Reyes-Reyes, et al. “Meso-Structure Formation for Enhanced Organic Photovoltaic Cells” *Org. Lett.* vol. 7 (2005): 5749-5752.
- ²⁷ P. T. Boudreault, et al., “Processable Low-Bandgap Polymers for Photovoltaic Applications” *Chem. Mater.*, vol. 23 (2011): 456-469.
- ²⁸ S. H. Park, et al., “Bulk heterojunction solar cells with internal quantum efficiency approaching 100%” *Nat Photon*, vol. 3 (2009): 297-302.
- ²⁹ [http : //www.heliatek.com](http://www.heliatek.com).
- ³⁰ <http://www.Konarka.com>.
- ³¹ [http : //www.solarmer.com](http://www.solarmer.com)
- ³² J. Bouclé, et al. “Hybrid polymer–metal oxide thin films for photovoltaic applications” *J. Matr. Chem.*, vol. 17 (June 2007): 3141-3152.
- ³³ P. Reiss, et al., “Conjugated polymers/semiconductor nanocrystals hybrid materials—preparation, electrical transport properties and applications” *Nanoscale*, vol.3 (2011): 446-89..
- ³⁴ Y. Zhou, et al., “Bulk-heterojunction hybrid solar cells based on colloidal nanocrystals and conjugated polymers” *Energy Environ. Sci.*, vol. 3 (2010): 1851-1864.
- ³⁵ S. Dayal, et al., “Photovoltaic Devices with a Low Band Gap Polymer and CdSe Nanostructures Exceeding 3% Efficiency” *Nano Lett*, vol. 10 (2010): 239-242.
- ³⁶ U. Bach et al., “Solid-state dye-sensitized mesoporous TiO₂ solar cells with high photon-to-electron conversion efficiencies” *Nature*, vol. 395 (1998): 583-585.

- ³⁷ J. R. Durant, et al., "Photochemical energy conversion: from molecular dyads to solar cells" *Chem. Commun.*, no: 31 (2006): 3279-3289.
- ³⁸ M. Grätzel, "Photoelectrochemical cells" *Nature*, vol. 414 (2001): 338-344.
- ³⁹ J. Moser et M. Gratzel, "Photosensitized electron injection in colloidal semiconductors" *J. Amer. Chem. Soc.*, vol. 106 (1984): 6557-6564.
- ⁴⁰ J. Desilvestro, et al., "Highly efficient sensitization of titanium dioxide" *J. Amer. Chem. Soc.*, vol. 107 (1985): 2988-2990.
- ⁴¹ J. Moser, et al., "Surface complexation of colloidal semiconductors strongly enhances interfacial electron-transfer rates" *Langmuir*, vol. 7 (1991): 3012-3018.
- ⁴² M. Grätzel, "The advent of mesoscopic injection solar cells," *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 14 (2006): 429-442.
- ⁴³ N. Vlachopoulos, "Very efficient visible light energy harvesting and conversion by spectral sensitization of high surface area polycrystalline titanium dioxide films" *J. Am. Chem. Soc.*, no. 4 (February 1988): 1216-1220.
- ⁴⁴ B. O'Regan, et al., "Vectorial electron injection into transparent semiconductor membranes and electric field effects on the dynamics of light-induced charge separation" *J. Phys. Chem.*, vol. 94 (1990): 8720-8726.
- ⁴⁵ Y. Tachibana, et al., "Subpicosecond interfacial charge separation in dye-sensitized nanocrystalline titanium dioxide films" *J. Phys. Chem.*, vol. 100 (1996): 20056-20062.
- ⁴⁶ A. J. Frank, et al., "Electrons in nanostructured TiO₂ solar cells: transport, recombination and photovoltaic properties" *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 248 (2004): 1165-1179.
- ⁴⁷ L. Peter, "Sticky Electrons" *Transport and Interfacial Transfer of Electrons in the Dye-Sensitized Solar Cell* *Accounts of Chemical Research*, vol. 42 (2009): 1839-1847.
- ⁴⁸ M. Grätzel, "Conversion of sunlight to electric power by nanocrystalline dye-sensitized solar cells" *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, vol. 164 (2004): 3-14.
- ⁴⁹ S. Dai, et al., "Design of DSC panel with efficiency more than 6%" *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 85 (2005): 447-455.
- ⁵⁰ T. Miyasaka, et al., "Dye-Sensitized Solar Cells Built on Plastic Substrates by Low-Temperature Preparation of Semiconductor Films" *Key Engineering Materials*, vol.451 (2011): 1-19.
- ⁵¹ A. Hinsch, et al., "Long-term stability of dye-sensitised solar cells" *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 9 (2001): 425-438.
- ⁵² D. Kuang, et al., "High molar extinction coefficient heteroleptic ruthenium complexes for thin film dye-sensitized solar cells" *J. Am. Chem. Soc.*, vol.128 (2006): 4146-4154.
- ⁵³ D. Kuang, et al., "Stable mesoscopic dye-sensitized solar cells based on tetracyanoborate ionic liquid electrolyte" *J. Am. Chem. Soc.*, vol.128 (Juin 2006): 7732-7733.

- ⁵⁴ Chia-Yuan Chen et al., "Highly Efficient Light-Harvesting Ruthenium Sensitizer for Thin-Film Dye-Sensitized Solar Cells," *ACS Nano* 3, vol.3 (Octobre 27, 2009): 3103-3109.
- ⁵⁵ A. Yella, et al., "Porphyrin-sensitized solar cells with cobalt (II/III)-based redox electrolyte exceed 12 percent efficiency", *Science*, vol. 334 (2011): 629-634
- ⁵⁶ L. Han, et al., "Integrated dye-sensitized solar cell module with conversion efficiency of 8.2%" *Appl. Phys. Lett.*, vol. 94 (2009): 013305.
- ⁵⁷ A. Hagfeldt "Dye-Sensitized Solar Cells" *Chem. Rev.*, vol.4 (September 2010) : 6595-6663.
- ⁵⁸ A. Hagfeldt, et al., "Molecular Photovoltaics" *Acc. Chem. Res.*, vol. 33 (2000) : 269-277.
- ⁵⁹ Y. Tachibana, et al., "Subpicosecond interfacial charge separation in dye-sensitized nanocrystalline titanium dioxide films" *J. Phys. Chem.*, vol.100 (December 1996): 20056-20062.
- ⁶⁰ J. B. Asbury, et al., "Bridge Length-Dependent Ultrafast Electron Transfer from Re Polypyridyl Complexes to Nanocrystalline TiO₂ Thin Films Studied by Femtosecond Infrared Spectroscopy" *J. Phys. Chem.*, vol.100 (December 2000): 11957-11964.
- ⁶¹ B. T. Longdon, et al., "Electron Injection Dynamics of RuII(4,4'-dicarboxy-2,2'-bipyridine)2cis(NCS)2 Adsorbed on MoS₂ Nanoclusters" *J. Phys. Chem.*, vol.103 (December 1999): 11176-11180.
- ⁶² K. Kalyanasundaram et M. Gratzel, "Applications of functionalized transition metal complexes in photonic and optoelectronic devices" *Coord. Chem. Rev.*, vol.77 (October 1998): 347-414.
- ⁶³ A. J. Frank, et al., "Electrons in nanostructured TiO₂ solar cells: transport, recombination and photovoltaic properties" *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 248 (2004): 1165-1179.
- ⁶⁴ S. Y. Huang, et al., "Charge recombination in dye-sensitized nanocrystalline TiO₂ solar cells" *J. Phys. Chem. B*, vol. 101 (1997): 2576-2582.
- ⁶⁵ J. Bisquert, "Physical electrochemistry of nanostructured devices" *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 10 (2008): 49-72.
- ⁶⁶ L. Peter, "Sticky Electrons Transport and Interfacial Transfer of Electrons in the Dye-Sensitized Solar Cell" *Acc. Chem. Res.*, vol. 42 (2009): 1839-1847.
- ⁶⁷ J. Nelson, "Continuous-time random-walk model of electron transport in nanocrystalline TiO₂ electrodes" *Physical Review B*, vol. 59 (1999): 15374-15380.
- ⁶⁸ M. Gratzel, "Dye-sensitized solar cells" *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, (July 2003): 145-153.
- ⁶⁹ A. Mishra, et al., "Metal-Free Organic Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells: From Structure: Property Relationships to Design Rules" *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 48 (2009): 2474-2499.
- ⁷⁰ Y. Ooyama, et al., "Molecular Designs and Syntheses of Organic Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells" *European Journal of Organic Chemistry*, vol. 2009 (2009): 2903-2934.

⁷¹ M. Wang, et al. "High-performance liquid and solid dye-sensitized solar cells based on a novel metal-free organic sensitizer" *Adv. Mater.*, vol.20 (December 2008): 4460-4463.

⁷² S. Hwang, et al. "A highly efficient organic sensitized for dye-sensitized solar cells" *Chem. Commun.*, no. 46 (September 2007): 4887-4889.

⁷³ S. Ito, et al. "High-conversion-efficiency organic dye-sensitized solar cells with a novel indoline dye" *Chem. Commun.*, vol.3 (September 2008): 5194-5196.

⁷⁴ C. Olivier, et al., "Fine-Tuning of Triarylamine-Based Photosensitizers for Dye-Sensitized Solar Cells" *ChemSusChem*, vol. 4 (2011): 731-736.

⁷⁵ M. Liang, et al., "Efficient dye-sensitized solar cells with triarylamine organic dyes featuring functionalized-truxene unit" *Journal of Power Sources*, vol. 196 (2011): 1657-1664.

⁷⁶ X-H. Zhang, et al., "Organic Dyes Containing Thieno[3,2-b]indole Donor for Efficient Dye-Sensitized Solar Cells" *J. Phys. Chem. C*, vol. 114 (2010): 18283-18290.

⁷⁷ W. Zeng, et al., "Efficient Dye-Sensitized Solar Cells with an Organic Photosensitizer Featuring Orderly Conjugated Ethylenedioxythiophene and Dithienosilole Blocks" *Chem. Mater.*, vol. 22 (2010): 1915-1925.

⁷⁸ L. Lin, et al., "Organic Dyes Containing Coplanar Diphenyl-Substituted Dithienosilole Core for Efficient Dye-Sensitized Solar Cells" *J. Org. Chem.*, vol. 75 (2010): 4778-4785.

⁷⁹ H. Choi, et al., "High Molar Extinction Coefficient Organic Sensitizers for Efficient Dye-Sensitized Solar Cells" *Chemistry - A European Journal*, vol. 16 (2010): 1193-1201.

⁸⁰ F. De Angelis, et al., "Influence of the Sensitizer Adsorption Mode on the Open-Circuit Potential of Dye-Sensitized Solar Cells" *Nano Lett.*, vol. 7 (2007): 3189-3195.

⁸¹ F. De Angelis, et al., "First-Principles Modeling of the Adsorption Geometry and Electronic Structure of Ru(II) Dyes on Extended TiO₂ Substrates for Dye-Sensitized Solar Cell Applications" *J. Phys. Chem. C*, vol. 114 (2010): 6054-6061.

⁸² M. Grätzel, "Conversion of sunlight to electric power by nanocrystalline dye-sensitized solar cells" *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, vol. 164 (Jun 2004): 3-14.

⁸³ M. K. Nazeeruddin, et al., "Conversion of light to electricity by cis-X₂bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate)ruthenium(II) charge-transfer sensitizers (X = Cl-, Br-, I-, CN-, and SCN-) on nanocrystalline titanium dioxide electrodes" *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 115 (July 1993): 6382-6390.

⁸⁴ N. Kopidakis, et al., "Effect of an adsorbent on recombination and band-edge movement in dye-sensitized TiO₂ solar cells: Evidence for surface passivation" *J. Phys. Chem. B*, vol. 110 (Jun 2006): 12485-12489.

⁸⁵ P. Wang, et al., "A stable quasi-solid-state dye-sensitized solar cell with an amphiphilic ruthenium sensitizer and polymer gel electrolyte" *Nat Mater*, vol. 2 (2003): 402-407.

- ⁸⁶ S. M. Zakeeruddin, et al., "Solvent-Free Ionic Liquid Electrolytes for Mesoscopic Dye-Sensitized Solar Cells" *Adv. Funct. Mater.*, vol. 19 (2009): 2187-2202.
- ⁸⁷ B. Li, et al., "Review of recent progress in solid-state dye-sensitized solar cells" *Solar. Energ. Mater. and Solar. Cell.*, vol. 2007 (March 2006): 549-573.
- ⁸⁸ Y. Wang, et al., "Recent research progress on polymer electrolytes for dye-sensitized solar cells" *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 93 (2009): 1167-1175.
- ⁸⁹ W. Kubo, et al., "Quasi-Solid-State Dye-Sensitized TiO₂ Solar Cells: Effective Charge Transport in Mesoporous Space Filled with Gel Electrolytes Containing Iodide and Iodine" *J. Phys. Chem. B.*, vol. 105 (December 2001): 12809-12815.
- ⁹⁰ K. Sanghoon, et al., "Enhanced photovoltaic performance and long-term stability of quasi-solid-state dye-sensitized solar cells via molecular engineering" *Chem. Comm.*, vol. 40 (July 2008): 4951-4953.
- ⁹¹ R. Komiya, et al., "Highly efficient quasi-solid state dye-sensitized solar cell with ion conducting polymer electrolyte" *J. Photo. Photo. A: Chem.*, vol.164 (June 2004): 123-127.
- ⁹² K. Tennakone, et al., "Dye-sensitized solid-state photovoltaic cells" *Semicond. Sci. Technol.*, no. 4 (1988): 382-387.
- ⁹³ G. R. A. Kumara, et al. "Dye-sensitized solar cell with the hole collector p-CuSCN deposited from a solution in n-propyl sulphide" *Sol. Energ. Mat. and Sol. Cell.*, vol. 69 (September 2001): 195-199.
- ⁹⁴ B. O'Regan, et al., "A Solid-State Dye-Sensitized Solar Cell Fabricated with Pressure-Treated P25-TiO₂ and CuSCN: Analysis of Pore Filling and IV Characteristics" *Chem. Mater.*, vol.14 (December 2002): 5023-5029.
- ⁹⁵ K. Tennakone, et al., "A dye-sensitized nano-porous solid-state photovoltaic cell" *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 10 (1995): 1689-1693.
- ⁹⁶ K. Tennakone, et al., "Dye-sensitized photoelectrochemical cells based on porous SnO₂/ZnO composite and TiO₂ films with a polymer electrolyte" *J. Phys. D-Appl. Phys.*, no.4 (1999):374-379.
- ⁹⁷ Q. B. Meng, et al., "Fabrication of an Efficient Solid-State Dye-Sensitized Solar Cell" *Langmuir*, no. 9 (April 2003): 3572-3574.
- ⁹⁸ K. Murakoshi, et al., "Fabrication of solid-state dye-sensitized TiO₂ solar cells combined with polypyrrole" *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 55 (1998): 113-125.
- ⁹⁹ R. Cervini, et al., "Solid-state Ru-dye solar cells using polypyrrole as a hole conductor" *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 37 (2004): 13-20.
- ¹⁰⁰ N. Fukuri, et al., "Electron Transport Analysis for Improvement of Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells Using Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) as Hole Conductors" *J. Phys. Chem. B*, vol. 110 (2006): 25251-25258.

¹⁰¹ J. Xia, et al., "Influence of Doped Anions on Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) as Hole Conductors for Iodine-Free Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells" *Journal of the American Chemical Society*, vol. 130 (2008): 1258-1263.

¹⁰² F. Goubard, et al., "Elaboration of nanohybrid materials by photopolymerisation of 3,4-ethylenedioxythiophene on TiO₂" *Chem. Commun.* (2008): 3139-3141.

¹⁰³ X. Liu, et al., "An Efficient Organic-Dye-Sensitized Solar Cell with in situ Polymerized Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) as a Hole-Transporting Material" *Adv. Mater.*, vol. 22 (2010): 50-55.

¹⁰⁵ R. Aich, et al., "Hydrazone based molecular glasses for solid-state dye-sensitized solar cells" *Thin Solid Films*, vol. 516 (2008): 7260-7265.

¹⁰⁶ N. Metri, et al., "New star-shaped molecules derived from thieno[3,2-b]thiophene unit and triphenylamine" *Tetrahedron Letters*, vol. 51 (2010): 6673-6676.

¹⁰⁷ H. J. Snaith, et al., "Efficiency Enhancements in Solid-State Hybrid Solar Cells via Reduced Charge Recombination and Increased Light Capture" *Nano. Lett.*, no. 11 (September 2007): 3372-3376.

¹⁰⁸ L. Schmidt-Mende, et al., "Organic Dye for Highly Efficient Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells" *Adv. Mater.*, vol. 17 (April 2005): 813-815.

¹⁰⁹ M. Wang, et al., "High efficiency solid-state sensitized heterojunction photovoltaic device" *Nanotoday*, vol.5 (June 2010): 169-174.

¹¹⁰ M. Wank, et al., "Efficient and stable solid-state dye-sensitized solar cells based on a high-molar-extinction-coefficient sensitizer" *Small*, vol. 6 (January 2010): 319-324.

¹¹¹ H. J. Snaith et al., "Charge collection and pore filling in solid-state dye-sensitized solar cells" *Nanotechnology*, vol. 6 (September 2008): 424003 +12.

¹¹² I. K. Ding, et al., "Deposition of hole-transport materials in solid-state dye-sensitized solar cells by doctor-blading" *Organic Electronics*, vol. 11 (2010): 1217-1222.

¹¹³ U. Bach, "Solid-state dye-sensitized mesoporous TiO₂ solar cells" *Ecole Polytechnique Fédéral De Lausanne, Thèse*, no. 2187 (2000).

¹¹⁴ I-Kang Ding, et al., "Pore-Filling of Spiro-OMeTAD in Solid-State Dye Sensitized Solar Cells: Quantification, Mechanism, and Consequences for Device Performance" *Adv. Funct. Mater.*, vol. 19 (August 2009): 2431-2436.

¹¹⁵ D. Poplavskk, et al., "Nondispersive hole transport in amorphous films of methoxy-spirofluorene-arylamine organic compound" *J. Appl. Phys.*, vol. 93 (January 2003): 341-345.

¹¹⁶ H. J. Snaith, et al., “Light intensity, temperature, and thickness dependence of the open-circuit voltage in solid-state dye-sensitized solar cells” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 74 (July 2006): 045306 +6.

¹¹⁷ J. Kruger, et al., “High efficiency solid-state photovoltaic device due to inhibition of interface charge recombination” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 79 (July 2001): 2085-2087.

¹¹⁸ H. Snaith, et al., “Charge Generation and Photovoltaic Operation of Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells Incorporating a High Extinction Coefficient Indolene-Based Sensitizer” *Adv. Func. Mater.*, vol. 19 (2009): 1810-1818.

¹¹⁹ J. Kruger, et al., “Improvement of the photovoltaic performance of solid-state dye-sensitized device by silver complexation of the sensitizer cis-bis(4,4[^{sup}']-dicarboxy-2,2[^{sup}']bipyridine)-bis(isothiocyanato) ruthenium(II)” *Appl. Phys. Lett.*, no. 2 (July 2002): 367-369.

¹²⁰ M. Wang, et al., “High efficiency solid-state sensitized heterojunction photovoltaic device” *Nanotoday*, no. 3 (June 2010): 169-174.

¹²¹ N. Cai et al., “An Organic D- π -A Dye for Record Efficiency Solid-State Sensitized Heterojunction Solar Cells” *Nano Lett.*, no. 4 (March 2011): 1452- 1456.

¹²² Q. Zhang, et al., “ZnO Nanostructures for Dye-Sensitized Solar Cells” *Adv. Mater.*, vol. 21 (2009): 4087-4108.

¹²³ X. Sheng, et al., “Development and application of ZnO based photo-anode in dye sensitized solar cells” *Progress in Chemistry*, vol. 19 (2007): 59-65.

¹²⁴ A. N. M. Green, et al., “Charge Transport versus Recombination in Dye-Sensitized Solar Cells Employing Nanocrystalline TiO₂ and SnO₂ Films” *J. Phys. Chem. B*, vol. 109 (2005): 12525-12533.

¹²⁵ S. Chappel, et al., “Nanoporous SnO₂ electrodes for dye-sensitized solar cells: improved cell performance by the synthesis of 18 nm SnO₂ colloids” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 71 (2002): 141-152.

¹²⁶ H. W. Chen, et al., “Electrophoretic deposition of ZnO film and its compression for a plastic based flexible dye-sensitized solar cell” *Journal of Power Sources*, vol. 196 (2011): 4859-4864.

¹²⁷ T. Yoshida, et al., “Electrodeposition of Inorganic/Organic Hybrid Thin Films” *Adv. Func. Mater.*, vol. 19 (2009): 17-43.

¹²⁸ Q. Zhang, et al., Effects of Lithium Ions on Dye-Sensitized ZnO Aggregate Solar Cells” *Chemistry of Materials*, vol. 22 (2010): 2427-2433.

¹²⁹ B. Onwona-Agyeman, et al., “Sensitization of Nanocrystalline SnO₂ Films with Indoline Dyes” *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol.44 (2005): 31-33.

¹³⁰ S. Ferrere, et al., “Dye sensitization of nanocrystalline tin oxide by perylene derivatives” *J. Phys. Chem. B*, vol. 101 (1997): 4490-4493.

- ¹³¹ G. Vilaca, et al., "Tin Dioxide Materials Chemically Modified with Trialkynylorganotins: Functional Nanohybrids for Photovoltaic Applications" *Adv. Mater.*, vol. 18 (2006): 1073-1077.
- ¹³² E.J.W. Crossland et al., "Block Copolymer Morphologies in Dye-Sensitized Solar Cells: Probing the Photovoltaic Structure-Function Relation" *Nano Lett.*, vol. 9 (2009): 2813-2819.
- ¹³³ M. Zukalova et al., "Organized Mesoporous TiO₂ Films Exhibiting Greatly Enhanced Performance in Dye-Sensitized Solar Cells" *Nano Lett.*, vol. 5 (2005): 1789-1792.
- ¹³⁴ E.J.W. Crossland et al., "A Bicontinuous Double Gyroid Hybrid Solar Cell" *Nano Lett.*, vol. 9 (2009): 2807-2812.
- ¹³⁵ I.C. Flores et al., "Dye-sensitized solar cells based on TiO₂ nanotubes and a solid-state electrolyte" *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, vol. 189 (June 2007): 153-160.
- ¹³⁶ N. Tetreault et al., "High-Efficiency Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells: Fast Charge Extraction through Self-Assembled 3D Fibrous Network of Crystalline TiO₂ Nanowires" *ACS Nano*, vol. 4 (December 2010): 7644-7650.
- ¹³⁷ R. Chu, et al., "Shape-controlled synthesis of nanocrystalline titania at low temperature" *Solid State Communications*, vol. 130 (May 2004): 789-792.
- ¹³⁸ S. ITO, et al., "Fabrication of thin film dye sensitized solar cells with solar to electric power conversion efficiency over 10%" *Thin Solid Films*, vol. 516 (2008): 4613-4619.
- ¹³⁹ K. E. Lee, et al., "Nanocrystalline TiO₂ thin film electrodes for dye-sensitized solar cell applications" *JOM.*, vol. 61 (April 2009): 52-57.
- ¹⁴⁰ G. R. A. Kumara, et al., "Large area dye-sensitized solar cells: material aspects of fabrication" *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, vol. 14 (May 2006): 643-651.
- ¹⁴¹ X. Tang, et al., "Comparison of low crystallinity TiO₂ film with nanocrystalline anatase film for dye-sensitized solar cells" *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 330 (2009): 386-391.
- ¹⁴² Y. Li, et al., "A novel method for preparation of nanocrystalline rutile TiO₂ powders by liquid hydrolysis of TiCl₄" *J. Mater. Chem.*, vol. 12 (April 2002): 1387-1390.
- ¹⁴³ R. Chu, et al., "Shape-controlled synthesis of nanocrystalline titania at low temperature" *Solid State Comm.*, vol. 130 (April 2004): 789-792.
- ¹⁴⁴ G. Park, et al., "Chemical Sintering of Nanoparticles: A Methodology for Low-Temperature Fabrication of Dye-Sensitized TiO₂ Films" *Adv. Mater.*, vol. 17 (2005): 2349-2353.
- ¹⁴⁵ Z. Tebby, et al. "A simple route towards low-temperature processing of nanoporous thin films using UV-irradiation: Application for dye solar cells" *J. Photochem and Photobiol A: Chem.*, vol. 205 (2009): 70-76.
- ¹⁴⁶ M. Gratzel, "Solar Energy Conversion by Dye-Sensitized Photovoltaic Cells" *Inorganic Chem.*, vol. 44 (2005): 6841-6851.

¹⁴⁷ A. Zaban, et al., "The Effect of the Preparation Condition of TiO₂ Colloids on Their Surface Structures" *J. Phys. Chem. B*, vol. 104 (2000): 4130-4133.

¹⁴⁸ P. Hsiao, et al., "Nanocrystalline anatase TiO₂ derived from a titanate-directed route for dye-sensitized solar cells" *J. Photochem. and Photobio. A: Chem.*, vol. 188 (2007): 19-24.

¹⁴⁹ N. G. Park, et al., "Comparison of Dye-Sensitized Rutile- and Anatase-Based TiO₂ Solar Cells" *J. Phys. Chem. B*, vol. 104 (2000): 8989-8994.

¹⁵⁰ M. K. Akhtar et al., "Competition between TiCl₄ hydrolysis and oxidation and its effect on product TiO₂ powder" *AIChE Journal*, vol. 40 (1994): 1183-1192.

¹⁵¹ H. K. Ma et al., "A comparative study of TiO₂ nanoparticles synthesized in premixed and diffusion flames" *Journal of Thermal Science*, vol. 19 (December 2010): 567-575.

¹⁵² R. Hong, et al., "Experimental investigation and particle dynamic simulation for synthesizing titania nanoparticles using diffusion flame" *Chemical Engineering Journal*, 108 (April 2005): 203-212.

¹⁵³ N-G. Park, et al., "Dye-Sensitized TiO₂ Solar Cells: Structural and Photoelectrochemical Characterization of Nanocrystalline Electrodes Formed from the Hydrolysis of TiCl₄" *J. Phys. Chem. B*, vol. 103 (1999): 3308-3314.

¹⁵⁴ C. Charbonneau, et al., "Aqueous Solution Synthesis of Crystalline Anatase Nanocolloids for the Fabrication of DSC Photoanodes" *J. Electrochemical Society*, vol. 185 (2011): 224-231.

¹⁵⁵ G. P. Demopoulos, et al., "Synthesis of Hydroxyl-Rich Anatase Nanocrystallites, Their Characterization and Performance as Photoanode in Dye-Sensitized Solar Cells" *ECS Transactions*, vol. 21 (2009):23-34.

¹⁵⁶ Y. Wang, et al., "Sonochemical synthesis of mesoporous titanium oxide with wormhole-like framework structures" *Adv. Mater.*, vol. 12 (2000): 1183-1186.

¹⁵⁷ Y-Q. Wang, et al., "Mesoporous titanium dioxide: sonochemical synthesis and application in dye-sensitized solar cells" *J. Mater. Chem.*, vol. 11 (2001): 521-526.

¹⁵⁸ D. Zhang, et al., "Low Temperature Synthesis of Porous Nanocrystalline TiO₂ Thick Film for Dye-Sensitized Solar Cells by Hydrothermal Crystallization" *Chem. Lett.*, vol. 31 (2002): 874-875.

¹⁵⁹ C. Lao, et al., "Mix-solvent-thermal method for the synthesis of anatase nanocrystalline titanium dioxide used in dye-sensitized solar cell" *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 85 (2005): 457-465.

¹⁶⁰ A. Ranga, et al., "Low-temperature synthesis of TiO₂ nanoparticles and preparation of TiO₂ thin films by spray deposition" *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 91 (2007): 1075-1080.

¹⁶¹ L. Li, et al., "Mesoporous Titania (A) Nanoparticles Prepared by a Solvothermally Treated Organic Small Molecule System: Formation Mechanism and Behavior in Photocatalysis and Dye-Sensitized Solar Cells" *J. Phys. Chem. C*, vol. 114 (2010): 1444-1450.

- ¹⁶² J. Ho, et al., "Synthesis and Photovoltaic Properties of Mesoporous TiO₂ for the Dye-Sensitized Solar Cell" *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, vol. 514 (2009): 92-98.
- ¹⁶³ S. R. Gajjela, et al., "Synthesis of mesoporous titanium dioxide by soft template based approach: characterization and application in dye-sensitized solar cells" *Energy & Environmental Science*, vol. 3 (2010): 838-845.
- ¹⁶⁴ T. K. Yun, et al., "Pore-size effect on photovoltaic performance of dye-sensitized solar cells composed of mesoporous anatase-titania" *Journal of Power Sources*, vol. 196 (2011): 3678-3682.
- ¹⁶⁵ W. R. Cannon, S. C. Danforth, et al., "Sinterable Ceramic Powders from Laser-Driven Reactions - 1. Process Description and Modeling" *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 65 (1982): 324-330.
- ¹⁶⁶ B. Pignon, et al., "Versatility of Laser Pyrolysis Applied to the Synthesis of TiO₂ Nanoparticles – Application to UV Attenuation" *Eur. J. Inorg. Chem.*, vol.2008 (February 2008): 883-889.
- ¹⁶⁷ O. Sublemontier, et al., "CO₂ laser-driven pyrolysis synthesis of silicon nanocrystals and applications" *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 483 (2009): 499-502.
- ¹⁶⁸ H. Maskrot, et al., "Synthesis of nanostructured catalysts by laser pyrolysis" *Catalysis Today*, vol. 116 (2006): 6-11.
- ¹⁶⁹ R. Dez, et al., "Laser synthesis of silicon carbonitride nanopowders; structure and thermal stability" *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 22 (2002): 2969-2979.
- ¹⁷⁰ N. Herlin, et al., "Synthesis and characterization of nanocomposite Si/C/N powders by laser spray pyrolysis of hexamethyldisilazane" *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 13 (1994): 285-291.
- ¹⁷¹ J. D. Casey, et al., "Laser-induced vapour-phase synthesis of titanium dioxide" *Journal of Materials Science*, vol. 22 (December 1987): 4307-4312.
- ¹⁷² R. Alexandrescu, et al., "TiO₂ nanosized powders by TiCl₄ laser pyrolysis" *Nanotechnology*, vol. 15 (February 2004): 537-543.
- ¹⁷³ H. Maskrot, et al., "Blue TiO_{2-x}/SiO₂ nanoparticles by laser pyrolysis" *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 8 (2006): 351-360.
- ¹⁷⁴ P. Simon, et al., "N-Doped Titanium Monoxide Nanoparticles with TiO Rock-Salt Structure, Low Energy Band Gap, and Visible Light Activity" *Chem. Matr.*, vol. 22 (May 2010): 3704-3711.
- ¹⁷⁵ W. R. Cannon, et al., "Sinterable Ceramic Powders from Laser-Driven Reactions: II, Powder Characteristics and Process Variables" *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 65 (July 1982): 330-335.
- ¹⁷⁶ C. Sentein, et al., "Dispersion and stability of TiO₂ nanoparticles synthesized by laser pyrolysis in aqueous suspensions" *J. Phys.: Conf. Ser.*, vol. 170 (2009): 012013.

Chapitre II

Réalisation et caractérisation des dispositifs

Ce chapitre est divisé en deux grandes parties. La première est consacrée aux différentes étapes de réalisation des électrodes poreuses de TiO_2 , puis des cellules hybrides sensibilisées à colorants utilisant un semi-conducteur organique solide (Spiro-OMeTAD). La deuxième partie présente les moyens de caractérisation utilisés pour déterminer les propriétés des matériaux et les performances des cellules solaires hybrides élaborées.

I. Fabrication des électrodes poreuses de TiO_2 et réalisation des cellules solaires sensibilisées à colorant

La structure d'une cellule solaire hybride solide est rappelée sur la *Figure II-1*. Elle est constituée de l'empilement substrat FTO/ couche TiO_2 (dense)/ couche TiO_2 poreuse / Colorant/Spiro-OMeTAD/ électrode Au.

La couche active est formée par l'électrode nanoporeuse de TiO_2 , élaborée soit à partir des nanocristaux synthétisés par pyrolyse laser, soit à partir d'une colle de TiO_2 commerciale et sensibilisée par un colorant (soit au ruthénium, soit organique). Cette électrode est alors infiltrée par le semi-conducteur organique (Spiro-OMeTAD) de type p qui joue le rôle de transporteur de trous, et l'ensemble est pris en sandwich entre une électrode conductrice (FTO) et une contre-électrode métallique (Au, Ag, etc...).

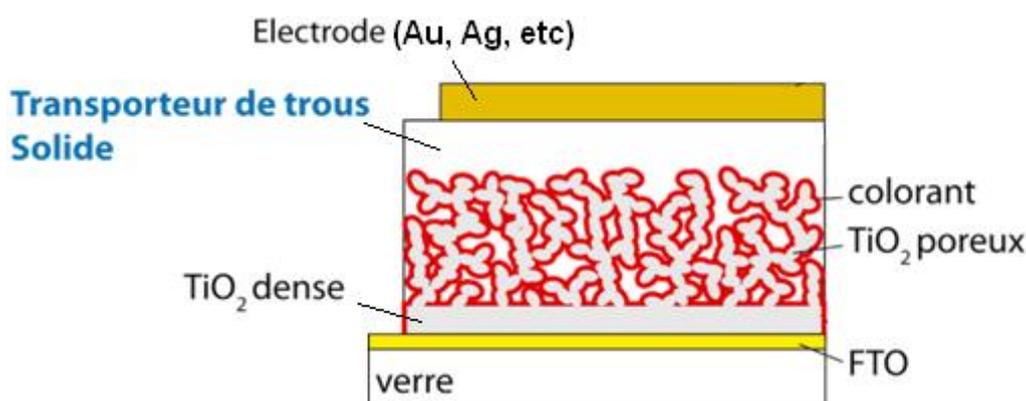


Figure II-1 : Structure d'une cellule SSDSSC solide à colorant

Ce dispositif est basé sur une conception monolithique. La photo-électrode de TiO_2 , le colorant, le conducteur de trous et la contre-électrode sont déposés successivement sur le substrat de FTO selon un processus en plusieurs étapes que nous allons détailler dans les paragraphes qui suivent.

I.1. Réalisation des électrodes poreuses de TiO_2 à base de nanocristaux synthétisés par pyrolyse laser

L'objectif de cette thèse concerne le développement d'électrodes nanoporeuses à base de nanocristaux de TiO_2 synthétisés par pyrolyse laser, dans le but de réaliser des dispositifs photovoltaïques sensibilisés à colorant à l'état solide performants et bon marchés. Dans ce contexte, et partant des nanocristaux de TiO_2 fournis par le CEA SPAM-LFP de Saclay (dont les propriétés physiques seront présentées en détail dans le chapitre suivant), nous avons cherché à adopter la stratégie la plus simple possible permettant d'aboutir à des films poreux de morphologie adaptée à l'application. Nous nous sommes donc basés sur des procédures de dispersion conventionnelles développées par le groupe de M. Grätzel, et largement décrites dans la littérature, ^[1] en cherchant à les adapter de la façon la plus simple possible aux nanocristaux utilisés. La première étape consiste à élaborer une formulation de TiO_2 , ou colle, qui sera ensuite utilisée pour le dépôt des films poreux. Ainsi, une première phase de dispersion des particules est utilisée, puis des additifs polymériques sont ajoutés à la solution. Les films sont alors déposés à la tournette avant de subir différents post-traitements permettant d'optimiser leurs propriétés électriques et d'interface (*frittage sous air et traitement TiCl_4*). L'ensemble de ces étapes est décrit dans les paragraphes suivants.

I.1.1. Dispersion des nanocristaux de TiO_2 et ajout des additifs

Le dépôt des électrodes poreuses nécessite de disperser les nanocristaux obtenus dans un solvant. Les particules de TiO_2 sont légèrement agglomérées dans la poudre en raison d'interactions électrostatiques qui sont généralement facilement brisées en solution par un traitement aux ultrasons, comme rapporté dans la littérature dans le cas de l'eau par exemple. ^[2] Dans notre cas, une procédure simple de mise en suspension a été utilisée en dispersant les nanocristaux directement dans de l'éthanol

absolu à une concentration de 10 % en masse (autour de 90 mg.ml^{-1}). Après une heure de traitement en bac à ultrasons de laboratoire, un additif polymérique est ajouté à la solution. La présence de l'additif polymère est nécessaire afin de créer une porosité importante dans les films déposés et d'augmenter sensiblement la viscosité de la solution pour permettre le dépôt de films poreux épais. Ces procédures sont bien établies pour les cellules conventionnelles liquides DSSC. ^[3] Dans notre cas, nous avons utilisé de l'éthylcellulose (EC, Fluka, 5-15 mPa.s), soluble dans l'éthanol et couramment utilisé dans les procédés conventionnels. Plusieurs rapports massiques TiO_2 : EC au sein de la colle ont été étudiés (voire chapitre III), les meilleures performances photovoltaïques ayant été obtenues avec un rapport massique de (3 : 2). La formulation complète de TiO_2 est ensuite placée sous agitation magnétique avant le dépôt de films minces à la tournette.

I.1.2. Dépôt des films poreux de TiO_2 à la tournette

Le dépôt s'effectue en trois étapes (*Figure II-2*), toutes effectuées dans des conditions ambiantes sous air :

- La première consiste à déposer la formulation TiO_2 sur un substrat FTO/ TiO_2 dense à l'aide d'une micropipette. Le substrat est maintenu fixé sur le support par un dispositif d'aspiration.

- la deuxième phase consiste en la mise en rotation et l'accélération du substrat jusqu'à la vitesse de rotation désirée. Cette étape permet à la solution de se répartir "uniformément" sur toute la surface du substrat grâce à la force centrifuge. Cette phase d'accélération influence également l'épaisseur du film.

- la troisième phase s'effectue à vitesse constante sous air pendant la durée désirée. Elle conduit à l'obtention d'une couche poreuse bien homogène.

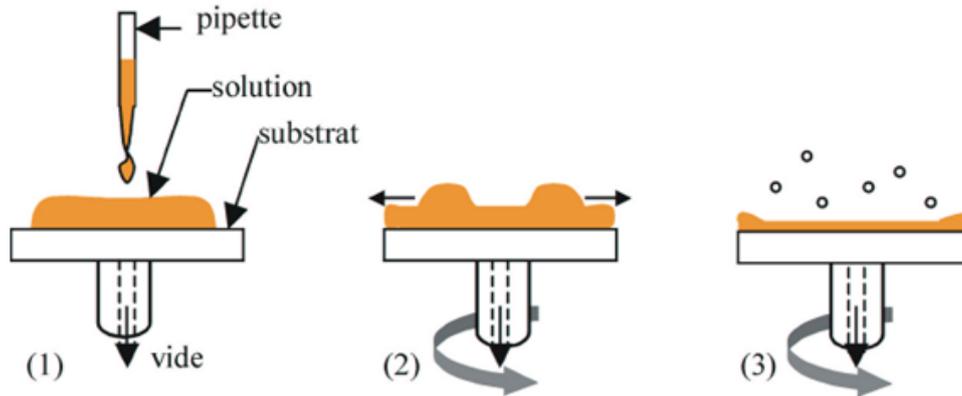


Figure II-2 : les différents étapes de dépôt par spin-coating »

L'influence de l'épaisseur de la couche déposée est importante pour les performances des cellules solaires à colorants. Elle dépend principalement de l'accélération et de la vitesse de rotation du substrat lors du dépôt, de la concentration de la solution et du type de solvant utilisé. L'épaisseur optimale est généralement comprise entre 1.9 et 2.2 μm pour les cellules hybrides solides utilisant le spiro-OMeTAD, ^[4,5] car il est difficile d'infiltrer des électrodes poreuses de TiO_2 sur de grandes épaisseurs. ^[6,7] Les paramètres de tournette utilisés pour le dépôt d'une couche de TiO_2 synthétisée par pyrolyse laser de 2 μm d'épaisseur sont :

- Volume dispensé : 80 μl .
- Vitesse de rotation : 1200 tr/min.
- Accélération : 1000 tr/min/s.
- Durée de la rotation : 40 s.

I.1.3. Post-traitements des électrodes : calcination

Les films sont ensuite séchés puis frittés à l'air pendant 40 minutes sur une plaque chauffée à haute température selon le cycle décrit sur la *Figure II-3*. Cette étape de recuit est nécessaire pour éliminer les résidus organiques (solvants, additifs) qui peuvent former des inclusions de carbone indésirables dans les pores, et surtout pour favoriser l'interconnexion des particules au sein du film et augmenter encore la cristallinité des particules de TiO_2 . La montée graduelle de température assure une élimination progressive des phases carbonées. Au cours des différentes étapes, ces phases organiques sont en effet décomposées (on note un brunissement des films dans

les premières minutes du traitement thermique, témoin de l'apparition de phase carbonées), puis s'éliminent par voie gazeuse après oxydation. La montée graduelle en température assure l'élimination efficace de ces résidus, jusqu'au blanchiment complet du film.

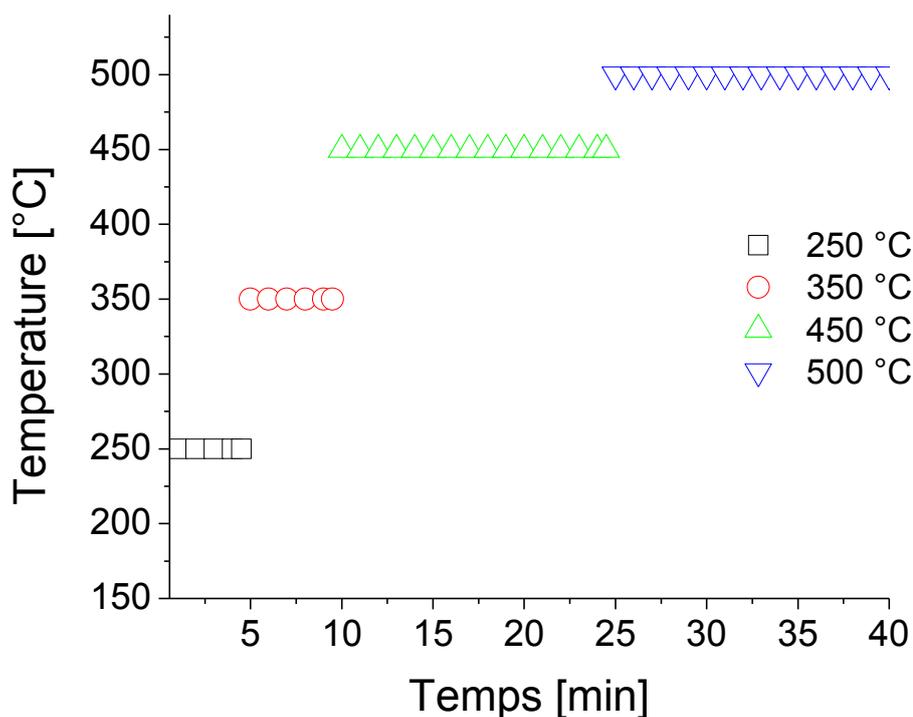


Figure II-3 : cycle de frittage des échantillons

I.1.4. Post-traitements des électrodes : traitement au TiCl₄

Après le dépôt des électrodes poreuses, un traitement final par une solution aqueuse de tétrachlorure de titane (TiCl₄) est effectué. Ce traitement permet principalement de supprimer les défauts de surface (donc de passiver), ce qui conduit à des recombinaisons plus faibles^[8] et favorise l'injection des électrons dans la bande de conduction du TiO₂. Par conséquent, il augmente le courant délivré dans la cellule.^[9] Par ailleurs, les complexes de Ti dans la solution TiCl₄ permettent de condenser les particules, augmentant ainsi la connexion inter-particulaire et donc la percolation des électrons. Les substrats sont plongés dans une solution aqueuse de TiCl₄ (0.02 M) diluée avec de l'eau dé ionisée, pendant 6 heures à température ambiante. Ils sont ensuite rincés avec de l'eau dé ionisée puis frittés à nouveau

pendant 45 minutes à 500 °C avant l'application du sensibilisateur (voir les sections suivantes de ce chapitre).

I.2. Réalisation des électrodes poreuses de référence à base d'un colloïde commercial

Les couches ont été déposées à partir d'une colle de TiO₂ commerciale fournie par la société Dyesol (référence : DSL 18NT-T, Australie) et composée d'une pâte de nanoparticules anatases de taille 20 nm. Nous avons adapté la composition de la colle, initialement développée pour un dépôt par sérigraphie, pour un dépôt à la tournette en la diluant avec de l'éthanol avec un rapport massique [colle TiO₂ : éthanol] de 1:1. Après une nuit d'agitation, le dépôt d'électrodes poreuses d'environ 2 µm d'épaisseur est réalisé sur les substrats FTO/TiO₂ dense (voir partie suivante) avec les paramètres de tournette suivants :

- Volume dispensé : 80 µl.
- Vitesse de rotation : 2800 tr/min.
- Accélération : 1000 tr/min/s.
- Durée de la rotation : 40 s.

Les couches sont alors frittées jusqu'à 500 °C selon le cycle défini par la *Figure II-3*. Les électrodes poreuses ainsi obtenues sont transparentes et bien adaptées pour être sensibilisées par des colorants (les résultats sont présentés dans le chapitre III).

I.3. Réalisation des dispositifs photovoltaïques sensibilisés à colorant à l'état solide à l'aide des électrodes poreuses réalisées

Les dispositifs photovoltaïques comportent deux zones actives (deux pixels) indépendantes sur un même substrat de verre FTO de 12 x 12 mm², afin de pouvoir estimer de façon préliminaire l'homogénéité des dépôts réalisés. Chaque pixel a une surface active de 0.18 cm² définie par recouvrement de la couche de FTO et du dépôt de la contre-électrode métallique supérieure.

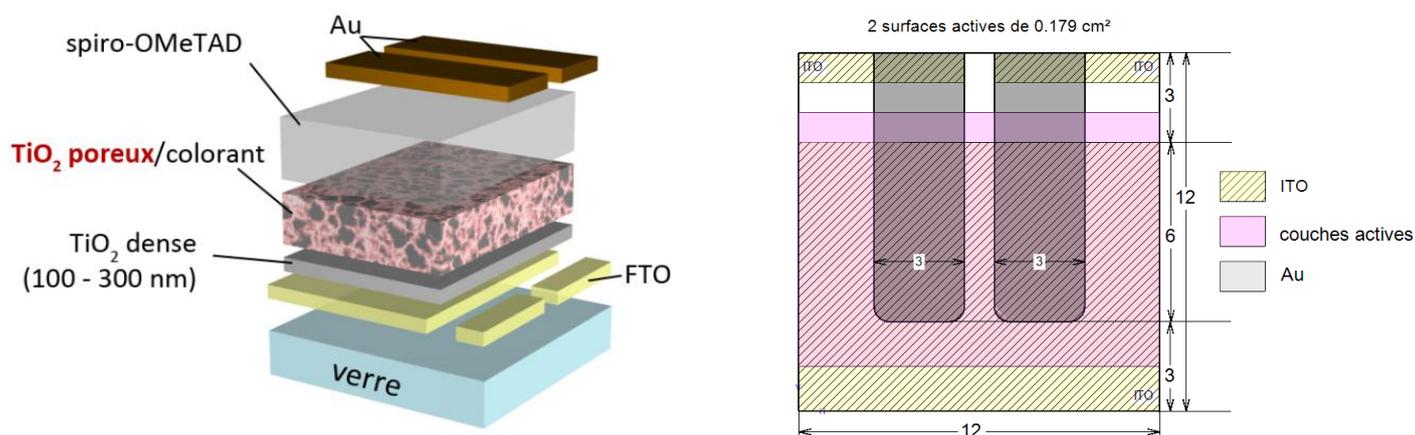


Figure II-4 : Schéma éclaté d'une cellule solaire hybride solide

I.3.1. Gravure du substrat

L'électrode transparente est constituée d'un substrat de verre recouvert d'un film mince transparent et conducteur d'oxyde d'étain dopé au fluor (FTO), qui est un bon candidat pour les dispositifs hybrides, grâce à une conductivité électrique importante et une stabilité à haute température (450-500°C), température à laquelle sont généralement effectuées les étapes de calcination des électrodes poreuses de TiO₂ lors de leur fabrication. Les substrats de FTO que nous utilisons sont achetés chez Solaronix S.A. (Suisse), et présentent une résistance carrée d'environ 15 Ω/□ et une transmission moyenne dans le visible d'environ 80%. L'épaisseur du verre est de 2.2 mm et celle de la couche conductrice de FTO de 30 nm.

La gravure du FTO est faite chimiquement au laboratoire par attaque acide. La réaction est catalysée par une poudre de zinc étalée sur le substrat, avant qu'une certaine quantité d'acide chlorhydrique (HCl) ne soit dispensée. La gravure est effectuée à température ambiante en frottant mécaniquement les zones non protégées à l'aide d'un coton tige. Les substrats gravés sont ensuite rincés à l'eau puis soigneusement nettoyés selon le processus suivant :

- Bain dans l'acétone sous ultrasons pendant 10 min.
- Bain dans l'isopropanol sous ultrasons pendant 10 min.
- Rinçage dans l'eau désionisée sous ultrasons pendant 10 min.

1.3.2. Dépôt de la couche dense de TiO_2 par pyrolyse en spray

Les cellules sensibilisées à colorant nécessitent généralement l'utilisation de couches denses de TiO_2 déposées sur le verre conducteur de FTO permettant la démonstration de performances optimisées. Plusieurs effets ont en effet été observés dans la littérature.^[10,11] De façon simple, ces couches denses jouent le rôle de couches bloqueuses de trous afin d'éviter un contact direct entre l'électrolyte et le FTO, qui pourrait engendrer un court-circuit dans les cellules. Elles préviennent aussi la recombinaison des électrons avec l'électrolyte. Ces couches, dont l'épaisseur est de l'ordre de 100 à 300 nm, peuvent être déposées par différentes techniques en solution. Dans notre cas, les couches denses de TiO_2 , d'épaisseur environ 200 nm, sont déposées sur les substrats de FTO par pyrolyse en spray, selon la procédure décrite par Kavan.^[12]

Le principe est illustré sur la *Figure II-5*. La pyrolyse en spray consiste à vaporiser une solution de précurseurs chimiques (tétraisopropoxyde de titane + acétylacetone + éthanol absolu dans notre cas) sur des échantillons gravés, préalablement chauffés. La solution est composée de tétraisopropoxyde de titane (TTIP) et d'acétylacetone (rapport massique 2:1), dilués dans l'éthanol à une concentration de 0.2 M immédiatement avant chaque dépôt.

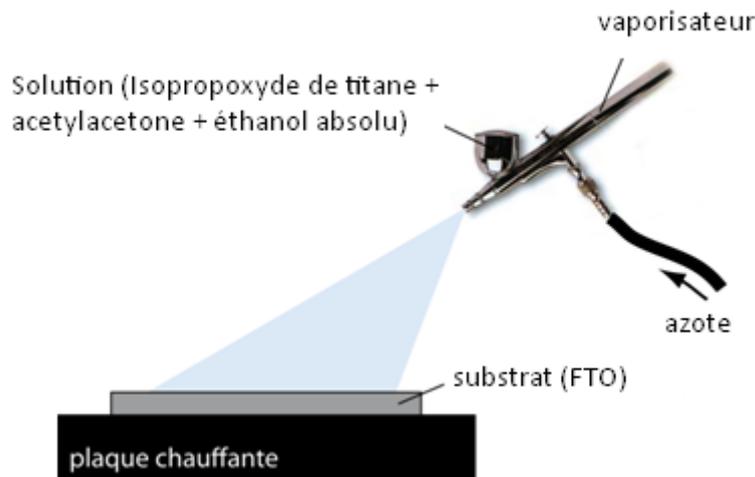


Figure II-5 : Principe de la pyrolyse en spray

Les échantillons sont chauffés à 450 °C et la solution est pulvérisée à une distance d'environ 20 cm du substrat en utilisant un aérographe en inox ou en verre. La surface des échantillons est partiellement masquée par des masques en verre afin de définir la géométrie du dépôt. La solution est vaporisée sous une pression de 0.7 bar avec de l'azote comme gaz porteur. Pour déposer des couches denses de TiO₂ d'environ 150 nm d'épaisseur, 2 ml de la solution précurseur sont pulvérisés dans un intervalle de 10 à 20 secondes, sur une surface de 20 cm² composée de 8 substrats de FTO. Cela correspond à une quantité de solution de précurseur globale d'environ 0.1 ml/cm². Afin d'obtenir une bonne cristallinité du TiO₂, les échantillons sont laissés 20 minutes sur la plaque chauffante à 450 °C sous air après le dépôt. Avant leur utilisation, les substrats FTO/TiO₂ dense subissent un nettoyage sous UV-Ozone pendant 10 minutes (juste avant le dépôt de la couche poreuse de TiO₂), afin d'éliminer toutes les éventuelles impuretés résiduelles.

I.3.3. Dépôt de la couche nanocristalline de TiO₂ poreuse

Les couches poreuses d'oxyde de titane sont déposées à la tournette à partir de la colle de TiO₂ commerciale, soit à partir de la formulation à base de nanocristaux synthétisés par pyrolyse laser développée dans le cadre de ce travail (voir paragraphes I.2 et I.1.2 respectivement de ce chapitre). Les films sont frittés et ensuite plongés dans une solution de traitement TiCl₄ selon les procédures précédentes (paragraphes I.1.3 et I.1.4 de ce chapitre) avant leur sensibilisation par les colorants.

I.3.4. Présentation des colorants utilisés et sensibilisation des électrodes

Nous avons utilisé principalement deux colorants commerciaux dans notre étude (voir Figure I-13 du chapitre I qui présente la structure chimique de ces colorants). Le premier correspond à un colorant « historique » au ruthénium, le RuL₂(NCS)₂ : 2 TBA (L = 2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylic acid ; TBA = tetrabutylammonium) encore appelé N719, et qui constitue un matériau de référence dans le domaine des cellules sensibilisées à colorant. Ce colorant est fourni par la société Suisse SOLARONIX S.A. (référence Ruthenizer 535 bis-TBA) et est utilisé sans purification supplémentaire.

Le second colorant utilisé dans ce travail correspond à un colorant organique commercial dérivé d'indoline appelé le D102, fourni par la société Japonaise MISTUBISHI PAPER MILLS, sans purification supplémentaire.

La sensibilisation des électrodes poreuses TiO_2 s'effectue en immergeant les films dans une solution diluée à 0.3 mM de colorant (N719 ou D102). Le solvant utilisé est un mélange d'acétonitrile : tert-butanol (1 : 1 comme rapport volumique). Les solutions de colorant sont préparées à 50 °C sous agitation, puis les films sont plongés dans des solutions chauffées à 80 °C pendant 15 heures pour N719 et quelques heures pour D102 dans le noir pour éviter toute dégradation. Pendant ce temps, la concentration et l'assemblage du colorant sur la surface de l'électrode poreuse ne changent pas de manière significative. Après l'immersion, les films sont rincés dans l'acétonitrile pour éliminer le colorant non adsorbé par les couches poreuses, puis séchés à l'air dans des conditions ambiantes avant leur infiltration par le verre moléculaire transporteur de trous (Spiro-OMeTAD).

I.3.5. Infiltration des films poreux par le verre moléculaire solide (Spiro-OMeTAD)

Le verre moléculaire Spiro-OMeTAD se présente sous forme d'une poudre soluble dans certains solvants organiques. Dans notre cas, le solvant utilisé est le chlorobenzène. La procédure de solubilisation est importante pour assurer une bonne pénétration du composé dans les pores nanométriques de l'électrode. De même, le dopage du verre moléculaire et l'ajout d'additif est primordial pour améliorer les propriétés de transport du matériau (cf. chapitre I, paragraphe V.1) tout en ajustant les cinétiques de recombinaison des charges. ^[13,14] Le dépôt à la tournette est très largement utilisé à l'échelle du laboratoire pour l'infiltration du spiro-OMeTAD, ^[6,15] bien que d'autres technologies plus adaptées aux grandes surfaces aient été testées ces dernières années. ^[6]

Dans cette étude, la solution de spiro-OMeTAD est préparée et déposée de la façon conventionnelle suivante :

- **Préparation de la solution de spiro-OMeTAD :** ^[16] On dissout 0.17 mM de Spiro-MeOTAD dans le chlorobenzène (soit 180 mg/ml). La solution est chauffée à 100 °C pendant 30 min. Un additif, la tert-butylpyridine, est

ensuite ajouté dans un rapport volumique de (1:57) par rapport au volume total de chlorobenzène. Finalement, on ajoute comme dopant un volume de Li(CF₃SO₂)₂N (Li-TSFI) dissout dans l'acétonitrile (ACN) avec un rapport volumique de (1 :27). La solution finale est agitée pour obtenir une bonne solubilisation à température ambiante.

- **Dépôt de la solution de spiro-OMeTAD** : Une quantité de 25 µl de la solution de spiro-OMeTAD est suffisante pour infiltrer une couche poreuse de 2 µm d'épaisseur sur nos substrats de FTO de 12 mm x 12 mm². Pour ce faire, la solution est dispensée à l'aide d'une micropipette à la surface de l'électrode sensibilisée, puis après un délai de 40 secondes permettant de faciliter le processus d'imprégnation, le cycle de tournette est lancé à une vitesse de 2000 tours/mn pendant 25 secondes sous air. Le substrat est ensuite placé dans une enceinte sous un vide de 10⁻⁶ mbar avant l'application de la contre-électrode par évaporation. L'épaisseur du film de spiro-OMeTAD dépend des paramètres de dépôt et de la quantité de solution qui pénètre dans la couche poreuse. Cette épaisseur permet d'éviter un contact direct entre l'hétérojonction sensibilisée et la contre-électrode, qui conduirait à un court-circuit.

I.3.6. Dépôt de la contre-électrode par évaporation sous vide

Pour compléter la structure, un film d'or de 50 nm a été utilisé comme matériau de contact en raison d'un travail de sortie élevé, favorisant la collecte des trous à partir du spiro-OMeTAD. Cette couche a été déposée par évaporation thermique sous un vide de 2.10⁻⁶ mbar. La vitesse d'évaporation est d'environ 0.06 nm/s au début de l'évaporation puis augmente progressivement jusqu'à 0.3 nm/s. L'épaisseur de la couche et la vitesse de dépôt sont contrôlées par une microbalance à quartz. Un masque de métal a été utilisé pour définir les zones de contact, permettant d'élaborer deux cellules photovoltaïques de 0.18 cm² de surface active sur le même substrat (*Figure II-4*). L'épaisseur de la couche d'or a été optimisée (50 nm) en tenant compte du fait qu'une épaisseur importante est intéressante pour réfléchir la lumière

traversant la cellule de sorte à permettre un second passage dans les matériaux actifs, néanmoins, le dépôt d'une couche épaisse soumet les matériaux à un stress thermique plus long lors du dépôt.

II. Techniques de caractérisation des matériaux et des dispositifs

II.1. Diffraction des Rayons X

L'analyse par diffraction des rayons X est une méthode de caractérisation non destructive qui permet de déterminer la nature et l'organisation des phases cristallines présentes au sein d'un matériau. Elle a été utilisée dans notre étude pour la caractérisation structurale des poudres et des films de TiO₂.

La technique de diffraction des rayons X consiste à mesurer l'intensité d'un faisceau de rayons X diffracté par un échantillon cristallin. Dans le cas où les dépôts sont cristallisés, des maxima d'intensités diffractées sont visibles en fonction de l'angle d'incidence du faisceau, caractéristiques des familles de plans réticulaires des cristaux analysés. Il est alors possible de déduire des diagrammes obtenus les phases cristallines en présence.

Les analyses sont effectuées sur un diffractomètre à deux cercles de type Siemens D5000 équipé d'un goniomètre à compteur et fonctionnant sur le principe classique θ - 2θ (géométrie de Bragg-Brentano). La source de rayons X est un tube à anticathode de cuivre. Le faisceau émis est polychromatique et la sélection du seul doublet K_{α} du cuivre est assurée par un monochromateur arrière en graphite.

Le faisceau est mis en forme au moyen de fentes de Soller limitant sa divergence horizontale, et de trois diaphragmes, limitant sa divergence verticale. L'échantillon à analyser et le détecteur sont animés d'un mouvement de rotation, alors que la source de rayons X est fixe. Lorsque le premier se déplace d'un angle θ , le second se déplace de 2θ et détecte les rayons X diffractés par tous les plans parallèles à la surface. La détermination de l'angle θ et sa comparaison avec les valeurs données par la fiche JCPDS du TiO₂ permettent d'identifier les familles de plans qui diffractent. Ces familles de plans sont repérés par les indices de Miller (h,k,l). Il

correspond à chaque famille de plans une distance interréticulaire d_{hkl} qui est telle que :

$$2 d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$$

où θ est l'angle de diffraction, λ la longueur d'onde du faisceau de rayons X incident issu de l'anti-cathode de cuivre ($\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$ correspondant au doublet $K_{\alpha 1}$, $K_{\alpha 2}$ du cuivre), n est un entier naturel représentant l'ordre de diffraction.

La taille des domaines cristallins peut être estimée à partir des largeurs à mi-hauteur des principaux pics de diffraction à l'aide de la relation de Scherrer : ^[17]

$$L = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta}$$

Avec L la taille des cristallites (nm), λ la longueur d'onde incidente (nm), β la largeur angulaire à mi-hauteur du pic (rad) et θ l'abscisse du pic (rad) et 0.9 est une constante numérique obtenue par la relation $2(\ln 2/\pi)^{1/2}$.

II.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage a été utilisée pour réaliser la caractérisation morphologique des couches minces de TiO_2 poreux réalisées ainsi que des cellules photovoltaïques hybrides complètes. L'évaluation de la porosité et de l'homogénéité des couches a été réalisée par observation de la surface des films alors que des coupes transversales ont permis de visualiser la section des échantillons et certaines interfaces, tout en permettant une estimation directe de certaines épaisseurs de couches. De façon générale, les échantillons à observer sont fixés sur des plots métalliques, soit au moyen de pastilles autocollantes conductrices, soit au moyen d'une colle. Pour éviter les perturbations qui résultent des effets « de charge », l'utilisation d'une colle conductrice à l'argent a été nécessaire dans certains cas pour permettre une évacuation des charges vers le plot. Pour les coupes transverses, les échantillons sont préalablement coupés à l'aide d'une pointe en diamant en s'assurant qu'aucun contact mécanique ne se produit au niveau de la zone à observer. Aucun

traitement supplémentaire n'a été nécessaire, les coupes étant relativement nettes pour permettre une observation dans de bonnes conditions.

Les analyses MEB ont été réalisées sur un microscope haute résolution JEOL JSM-7400F au service commun de microscopie de l'Université de Limoges, hébergé par le laboratoire SPCTS du Centre Européen de la Céramique (G. Trolliard, P. Carles).

II.3. Spectroscopie d'absorption UV/visible

Les spectres d'absorption optique sont réalisés au moyen d'un spectromètre UV/Visible/proche IR (SAFAS 200 DES) à double faisceau, couvrant la gamme de longueurs d'ondes 170-1010 nm avec une résolution de 1 nm.

La spectroscopie UV-visible nous permet de mesurer la transmittance ($T=I/I_0$) ou l'absorbance ($A = \log (1/T)$), où I_0 est l'intensité lumineuse incidente et I est l'intensité mesurée après la traversée du film. Une ligne de base est soustraite aux spectres mesurés en mesurant la transmission d'un substrat vierge placé sur le trajet du faisceau préalablement aux mesures sur échantillons. La spectroscopie permet aussi de déduire le coefficient d'absorption molaire (noté ϵ) qui est le rapport entre l'absorbance d'une solution colorée et la longueur du chemin optique traversé par un rayonnement monochromatique dans un milieu donné. La loi de Beer-Lambert permet de calculer ce coefficient en utilisant la relation suivante :

$$\epsilon = \frac{A}{c \times d}$$

Avec A l'absorbance de la solution traversée, C sa concentration molaire exprimée en mol.L⁻¹ et d l'épaisseur d'un milieu, exprimée en cm.

II.4. Mesure des épaisseurs par profilomètre mécanique

Les épaisseurs des couches inorganiques et organiques ont été évaluées à l'aide d'un profilomètre mécanique de type Dektak II. Le principe de la mesure repose sur la mesure des variations de hauteur d'un stylet parcourant la surface du film à analyser. En pratique, la couche à analyser est mécaniquement rayée à l'aide d'un scalpel. Il faut s'assurer que le stylet ne génère pas de rayures sur le matériau à analyser, ce qui peut arriver lors de l'analyse de matériaux organiques tendres. Sur certaines couches,

ces mesures ont été confirmées au microscope électronique à balayage par des coupes transversales (*paragraphe II.2*).

II.5. Etude du remplissage des pores de TiO₂ par le Spiro-OMeTAD par analyse thermogravimétrique

Le remplissage des pores par le verre moléculaire spiro-OMeTAD a été étudié à l'aide de l'analyse thermogravimétrique (ATG), réalisée en collaboration avec le laboratoire LPPI (Laboratoire de Physicochimie des Polymères et des Interfaces) de l'université de Cergy Pontoise. L'analyse thermogravimétrique (ATG) permet de déterminer le pourcentage de perte de masse des électrodes de TiO₂ poreuses au cours d'un traitement thermique sous atmosphère contrôlée. Il est ainsi possible, en comparant les données pour des électrodes sensibilisées ou non, et infiltrée par le spiro-OMeTAD ou non, de remonter à la fraction de verre moléculaire effectivement présente dans les pores. Cette stratégie a été par exemple utilisée avec succès pour déterminer la fraction de poly(3,4-éthylène dioxythiophène (PEDOT) présente au sein de couches nanoporeuses de TiO₂.^[18] La perte de masse mesurée reflète la stabilité thermique des matériaux organiques présents dans l'électrode, ainsi que celle du TiO₂ elle-même. A partir de l'évaluation de perte de masse, il est possible d'évaluer finalement la fraction de remplissage des pores par le spiro-OMeTAD. Les mesures de ATG ont été réalisées sous air avec une vitesse de balayage de 10°C/min jusqu'à 600°C (voir chapitre III).

Afin de connaître le taux de remplissage du spiro-OMeTAD, la préparation du dispositif photovoltaïque hybride est effectué selon les étapes suivantes : la structure TiO₂ (dense)/ TiO₂ poreux/ Colorant est déposée selon le procédé décrit dans les parties précédentes, sur une lame de verre (3.5 * 2.5 cm²) nettoyée avec de l'éthanol. L'incorporation du matériau transporteur de trous (sans ajout d'additifs) est réalisée en déposant 125 µl par cellule d'une solution contenant le matériau dilué dans le chlorobenzène avec une concentration massique de 0,17 mol.l⁻¹. Des mesures d'épaisseur de la couche active sont effectuées au profilomètre mécanique, de même, la structure de l'échantillon infiltré est observée par MEB afin d'estimer l'épaisseur de la couche de spiro-OMeTAD superficielle (une fraction du spiro-OMeTAD reste au dessus de la couche poreuse, fraction qu'il convient de prendre en compte dans

l'évaluation de la fraction de remplissage). La couche active est ensuite grattée avant d'être analysée par ATG permettant de déduire le pourcentage de perte de masse.

Le remplissage des pores est évalué à partir des formules suivantes ^[18] :

$$\text{Remplissage pores } \% = \frac{V_{\text{verre}}}{V_{\text{pore}}} * 100 = \frac{\frac{m_{\text{verre}}}{d_{\text{verre}}}}{\Phi \cdot V_{\text{Colle TiO}_2}} * 100$$

Avec V_{verre} le volume de verre moléculaire présent dans les pores de TiO_2 , Φ la porosité du TiO_2 .

Or,

$$V_{\text{Colle TiO}_2} = \frac{m_{\text{TiO}_2}}{d_{\text{TiO}_2} \cdot (1 - \Phi)}$$

où d est la densité du TiO_2 .

On obtient :

$$\text{Remplissage pores } \% = \frac{\frac{m_{\text{verre}}}{d_{\text{verre}}}}{\Phi \cdot \frac{m_{\text{TiO}_2}}{d_{\text{TiO}_2} \cdot (1 - \Phi)}} * 100$$

Le pourcentage en poids du verre moléculaire, X (obtenu par les mesures de ATG), est déterminé par :

$$X = \frac{m_{\text{verre}}}{m_{\text{TiO}_2} + m_{\text{verre}}} * 100$$

Les équations de remplissage des pores (%) et de pourcentage en poids (X) donnent :

$$\text{Remplissage pores } \% = \frac{\frac{X}{d_{\text{verre}}}}{\Phi \cdot \frac{100 - X}{d_{\text{TiO}_2} \cdot (1 - \Phi)}} * 100$$

II.6. Caractérisations des dispositifs photovoltaïques

Les dispositifs photovoltaïques sont caractérisés électriquement et optiquement à l'aide de trois techniques principales de mesures permettant d'évaluer leurs performances et certaines propriétés intrinsèques (cinétique de recombinaison, transport, etc). Pour ce faire, les cellules sont placées dans un boîtier unique permettant la prise de contact à l'aide de pointes en cuivre (*Figure II-6*). Il est important de noter que l'ensemble des caractérisations optoélectroniques sont effectuées à l'air et à température ambiante pour une même cellule, sans que celle-ci ne soit retirée de son support.

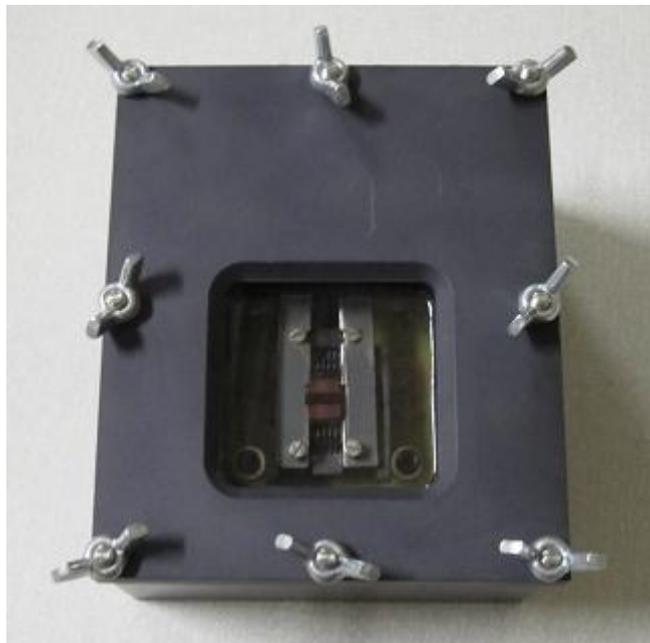


Figure II-6 : Boîtier de mesure permettant la prise de contact à l'aide de pointes en cuivre

II.6.1. Performances photovoltaïques - caractéristiques I(V)

Les caractéristiques courant-tension sont réalisées en mesurant le courant généré par la cellule sensibilisée en fonction de la tension appliquée entre ses deux électrodes. L'application de la tension et la mesure du courant parcourant le dispositif sont effectuées à l'aide d'une source de courant-tension SMU 2400 KEITHLEY pilotée par un ordinateur interfacé via un programme Labview (*Figure II-7*). Les

cellules sont fixées sur un boîtier de mesure adapté, comprenant des pointes en cuivre permettant d'assurer les contacts électriques sur le FTO et sur la contre-électrode.

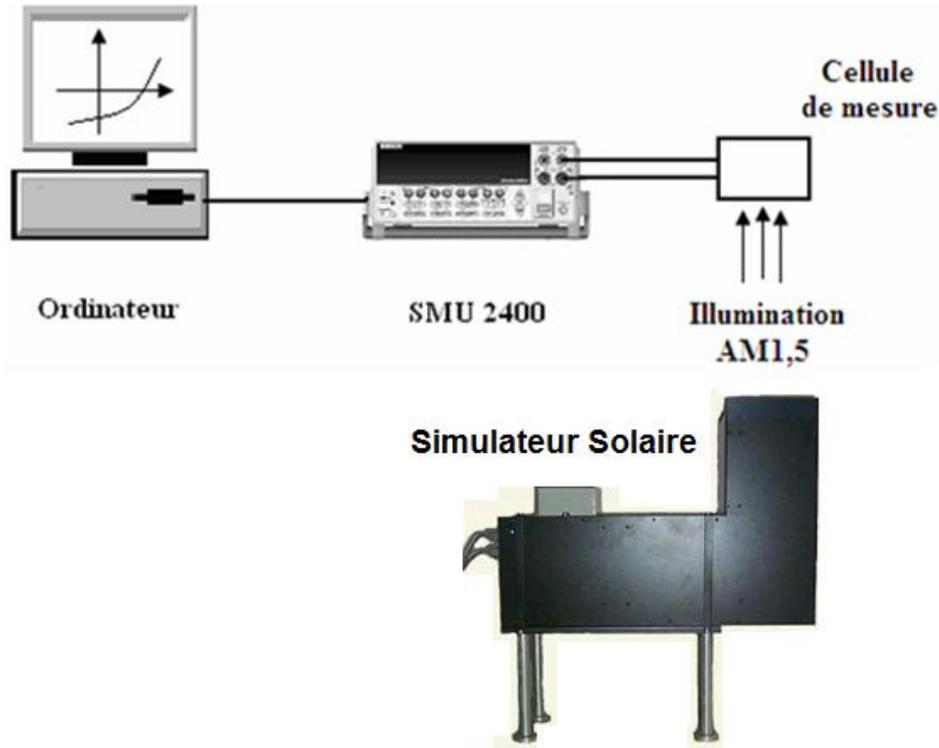


Figure II-7 : Banc de mesure de caractérisation courant/tension I(V)

Les caractéristiques $J(V)$ sont mesurées dans un premier temps dans l'obscurité, puis sous un éclairage standard simulé par un simulateur solaire Atlas Solar Constant 575 PV. L'émission du simulateur solaire est calibrée spectralement afin de prendre en compte le décalage pouvant exister avec le spectre standard AM1.5G. Pour ce faire, un facteur de correction M ou "*mismatch factor*" est calculé en suivant les procédures standards décrites dans la littérature. ^[19,20,21]

Le facteur de correction M permet de compenser les différences d'irradiance entre le simulateur et le spectre solaire standard sur la plage de sensibilité de la cellule à tester. Cette correction, qui nécessite l'utilisation d'une cellule solaire de référence permettant de mesurer la densité de puissance émise par le simulateur, permet donc de minimiser les erreurs d'estimation du rendement de conversion de puissance sous

simulateur, et permet une comparaison à priori universelle des performances de cellules solaires variées.

L'expression du facteur de correction est donnée par la relation suivante [22-23]:

$$M = \frac{\int E_R(\lambda) \cdot S_R(\lambda) \cdot d\lambda}{\int E_S(\lambda) \cdot S_R(\lambda) \cdot d\lambda} * \frac{\int E_S(\lambda) \cdot S_T(\lambda) \cdot d\lambda}{\int E_R(\lambda) \cdot S_T(\lambda) \cdot d\lambda}$$

$E_R(\lambda)$: intensité d'irradiation spectrale AM1.5G

$E_S(\lambda)$: intensité d'irradiation spectrale générée par le simulateur

$S_R(\lambda)$: sensibilité spectrale de la cellule de référence

$S_T(\lambda)$: sensibilité spectrale de la cellule solaire à caractériser.

La détermination de M nécessite la mesure de la réponse spectrale de la cellule à tester ainsi que l'irradiance du simulateur, de même que la connaissance de la sensibilité de la cellule de référence et l'irradiance solaire standard AM1.5G. La *Figure II-8* présente une comparaison entre l'irradiance du simulateur solaire utilisé au laboratoire et celle du spectre solaire AM1.5G.

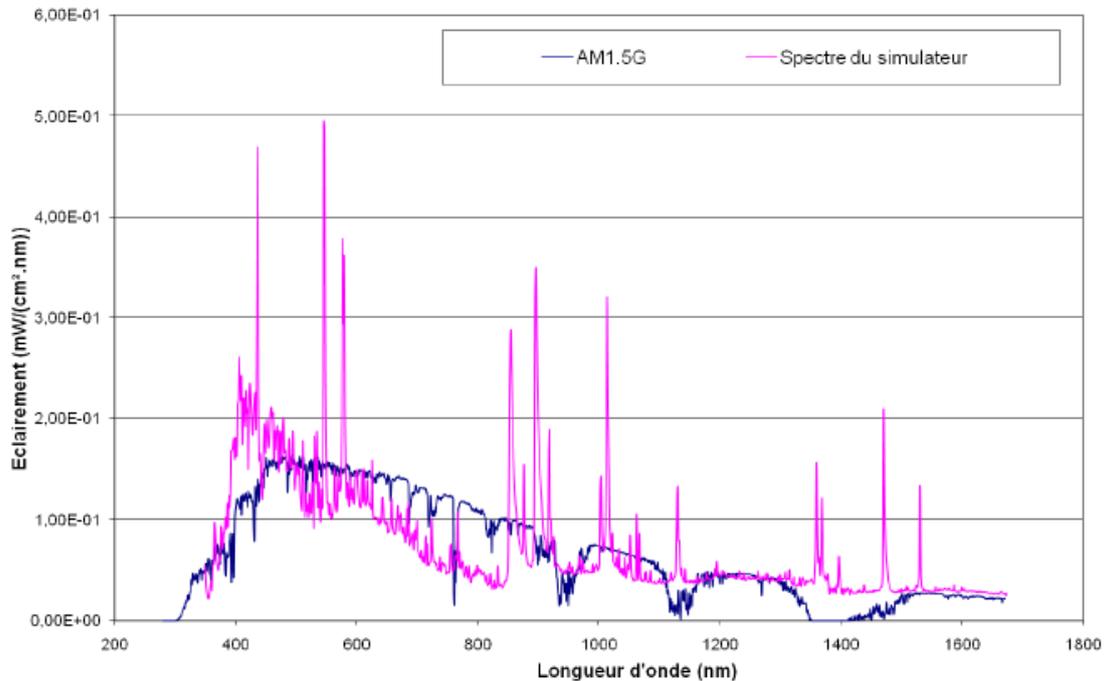


Figure II-8 : Spectre solaire AM1.5G et spectre du simulateur solaire [24]

Le spectre du simulateur est régulièrement mesuré au laboratoire à l'aide d'un détecteur CCD calibré. On note que les intégrales de la forme :

$$I = \int E(\lambda) \cdot S(\lambda) \cdot d\lambda$$

correspondent au courant délivré par la cellule considérée de sensibilité $S(\lambda)$ sous l'irradiance $E(\lambda)$.

Les réponses spectrales des cellules sensibilisées à colorant dépendent du sensibilisateur utilisé. Aussi, le facteur de correction M est un paramètre crucial pour une bonne interprétation des résultats. Les caractérisations photovoltaïques réalisées pour ce travail ont été effectuées en prenant en compte un facteur de correction adapté aux deux colorants utilisés (N719 et D102).

II.6.2. Rendement quantique externe

L'excitation d'une cellule photovoltaïque par une lumière monochromatique ajustable permet d'évaluer sa réponse spectrale en fonction de la longueur d'onde incidente $J(\lambda)$. A partir de cette réponse spectrale, il est possible de déterminer le rendement quantique externe (EQE, « External Quantum Efficiency ») qui s'exprime comme le rapport du nombre de porteurs de charges générés dans le circuit électrique sur le nombre de photons incidents, pour chaque longueur d'onde analysée. Cette mesure est plus connue sous le nom d'IPCE « Incident Photon to Current Efficiency ». Par définition :

$$EQE(\lambda) = \frac{\phi_e(\lambda)}{\phi_{ph}(\lambda)} = \frac{hc S_R(\lambda)}{\lambda e J_{SC}^{Si}(\lambda)} J_{SC}(\lambda)$$

$J_{SC}^{Si}(\lambda)$: Spectre d'émission de la lampe

$S_R(\lambda)$: Sensibilité spectrale de la cellule

$J_{SC}(\lambda)$: Densité de courant délivrée dans la cellule

h est la constante de Planck, c la célérité de la lumière, λ la longueur d'onde, et e la charge électrique.

On note que l'intégrale du produit du spectre d'EQE par l'irradiance solaire AM1.5G permet d'évaluer le courant de court-circuit J_{CC} que débiterait la cellule sous éclairement :

$$J_{CC} = q \int b(\lambda) \cdot EQE(\lambda) \cdot d\lambda$$

où $b(\lambda)$ est le flux de photons incidents déduit de l'irradiance standard du spectre AM1.5G, et q est la charge élémentaire.

La *Figure II-9* représente le schéma du banc de mesure disponible au laboratoire pour cette mesure. Une source de lumière au Xénon, de puissance 75 W, émet un rayonnement qui traverse un monochromateur (70523 Apex Monochromater Illuminator) permettant de fournir un éclairement monochromatique sur les cellules solaires à tester. Le boîtier de mesure contenant la cellule est connecté à un pico-ampèremètre KEITHLEY 485 piloté par un ordinateur interfacé via un programme Labview nous permettant de tracer directement la courbe d'IPCE et de sauvegarder les données. La durée de mesure pour un pas de 5 nm est assez longue (30 s dans notre cas) afin de permettre au courant de court-circuit J_{CC} d'atteindre une valeur stationnaire avant l'enregistrement. Ceci est crucial dans le cas des cellules sensibilisées à colorant qui utilisent des couches actives relativement épaisses (plusieurs microns) comparées aux cellules organiques par exemple (quelques centaines de nanomètres), en raison des temps de transit des charges qui peuvent être importants. Afin d'améliorer la précision de la mesure, une moyenne de 100 valeurs sur un intervalle de longueurs d'onde de 300 à 800 nm a été effectuée.

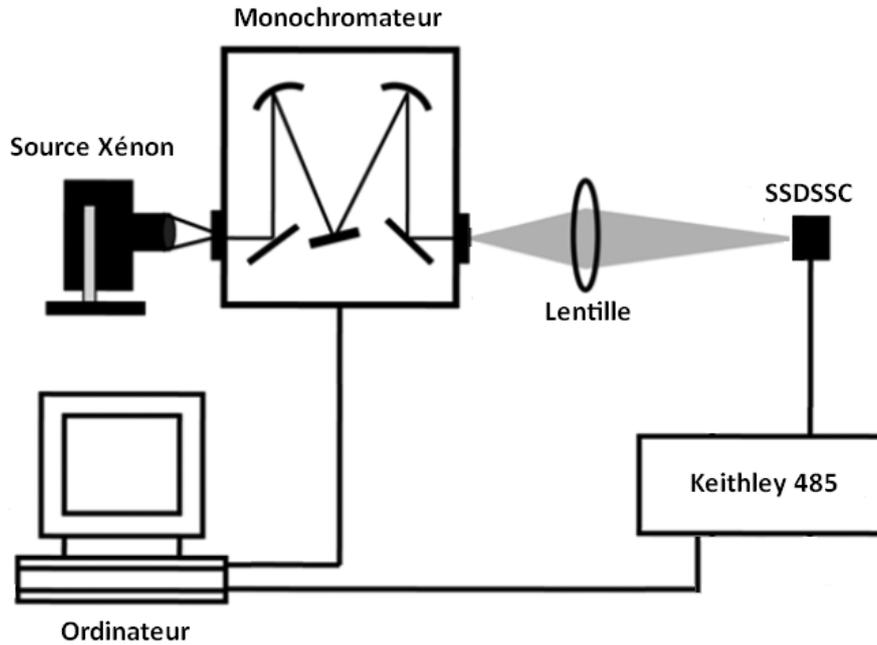


Figure II-9 : Schéma du banc de mesure de l'IPCE

Dans une première étape, une photodiode de calibration au silicium (Low-Power Photodetectors, 918D Série) est utilisée comme référence pour enregistrer l'intensité du faisceau lumineux incident et le spectre d'émission de la lampe (J_{SC}^{Si} de l'équation). Le spectre lumineux reçu par la cellule varie en effet en fonction du temps (vieillesse de la lampe) et en fonction des paramètres ponctuels du montage (position de la lentille, du boîtier, etc.). Dans un second temps, le spectre de photocourant de la cellule à tester est enregistré (terme J_{cc}) et, avec le spectre de calibration, permet d'estimer le rendement quantique externe selon l'équation précédent d' $EQE(\lambda)$.

II.6.3. Décroissances des photo-tensions et des photocourants résolus en temps

Afin d'étudier la cinétique des charges régissant le fonctionnement et les performances des cellules hybrides réalisées, des caractérisations par la technique des photo-courants/photo-tensions résolues en temps (ou *transient photovoltage/photocurrent decay measurement*) ont été effectuées. Cette technique, simple de mise en œuvre, permet d'estimer les temps de recombinaison des porteurs

photo-générés ainsi que leur temps caractéristique de transit de leur zone de création vers les électrodes.

Cette technique est une technique avancée de caractérisation des cellules photovoltaïques, initialement utilisée dans le domaine des cellules solaires sensibilisées à colorant (à l'état liquide ou solide),^[25,26,27] et plus récemment dans le domaine des cellules solaires organiques et hybrides de type hétérojonctions en volume.^[28,29] Le principe de la technique repose sur la réponse électrique transitoire de la cellule à tester à une perturbation lumineuse pulsée.

Pour ce faire, la cellule est placée en régime de fonctionnement sous illumination continue à l'aide de deux LED blanches (voir *Figure II-10*) produisant un éclairage variable jusqu'à une densité de puissance de 120 mW/cm^2 au niveau de la zone active de la cellule.

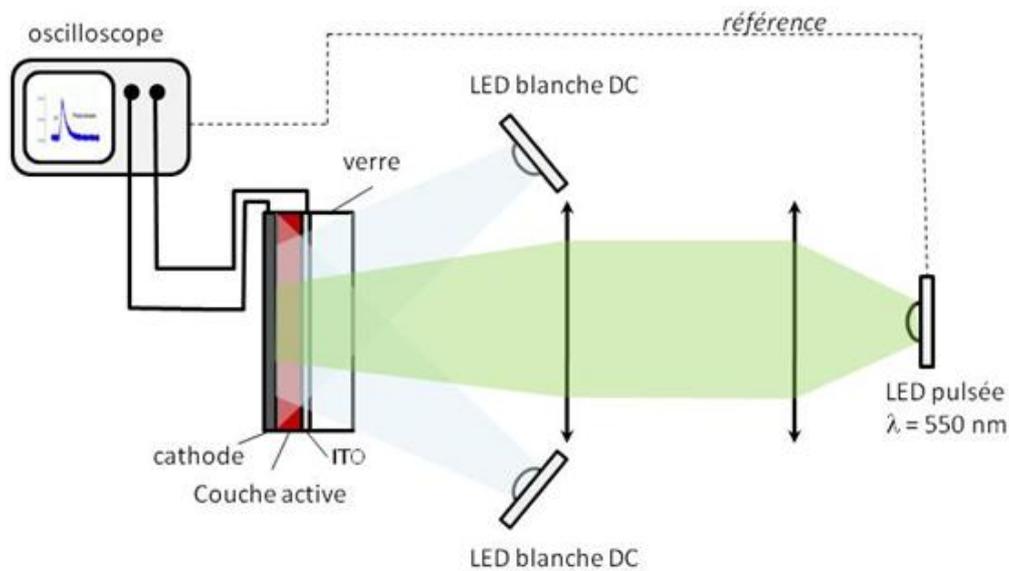


Figure II-10 : Schéma du dispositif de mesures photo-physiques

Une troisième diode électroluminescente ($\lambda = 550 \text{ nm}$, Luxeon STAR, 5W), focalisée sur la cellule à tester par deux lentilles et associée à un générateur d'impulsion (Quantum Composer, temps de montée et de descente de l'ordre de 10 ns), permet de créer une impulsion de lumière monochromatique de largeur variable, et ainsi de générer pendant cette durée une population de charges supplémentaire $\Delta q(t)$ dans la cellule solaire. A chaque fin de l'impulsion, cette population $\Delta q(t)$

revient à l'équilibre, dans des conditions qui dépendent du point de fonctionnement de la cellule solaire en cours de test. En conditions de circuit ouvert ($V = V_{CO}$), aucune charge ne peut être extraite dans le circuit extérieur. La population de charges transitoire $\Delta q(t)$ tend vers zéro au travers d'une décroissance de la photo-tension $\Delta V(t)$ mesurée aux bornes de la cellule, qui tire alors son origine des recombinaisons de porteurs. En conditions de court-circuit, les charges peuvent à la fois se recombiner, mais aussi être extraites dans le circuit extérieur. Le signal de décroissance de photo-courant $\Delta I(t)$ mesuré aux bornes de la cellule est alors conditionné à la fois par la recombinaison des charges, mais aussi par leur temps de transit dans la couche active jusqu'aux électrodes.

De façon pratique, le signal électrique transitoire recueilli aux bornes de la cellule suite à l'excitation lumineuse pulsée est visualisé et enregistré par un oscilloscope numérique TEKTRONICS DPO4032 possédant une impédance d'entrée variable (Z_{int}) qui permet de définir le point de fonctionnement de la cellule. L'utilisation d'une entrée haute impédance ($1\text{ M}\Omega$) permet de placer la cellule en conditions de circuit ouvert, alors que l'utilisation d'une entrée à faible impédance ($50\ \Omega$) place le composant en conditions de court-circuit.

L'amplitude de l'impulsion lumineuse est contrôlée afin d'assurer un régime de perturbation, de telle sorte qu'en conditions de circuit ouvert (associé à une tension de circuit ouvert V_{CO} définie par l'intensité lumineuse constante appliquée par les LED blanches), l'amplitude de la photo-tension à la fin de l'impulsion $\Delta V(0) = \Delta V_0$ soit toujours inférieure à 5% de V_{CO} . Dans ces conditions d'illumination et si $t = 0$ correspond à la fin de l'impulsion lumineuse, les décroissances mesurées correspondent à des fonctions mono-exponentielles de la forme :

$$\Delta V(t) = \Delta V_0 e^{-t/\tau_{rec}}$$

$$\Delta I(t) = \Delta I_0 e^{-t/\tau_{exc}}$$

τ_{rec} et τ_{exc} correspondent respectivement au temps de recombinaison et au temps d'extraction des charges.

La largeur de l'impulsion est typiquement de 2 ms dans notre cas et le taux de répétition de 10 Hz.

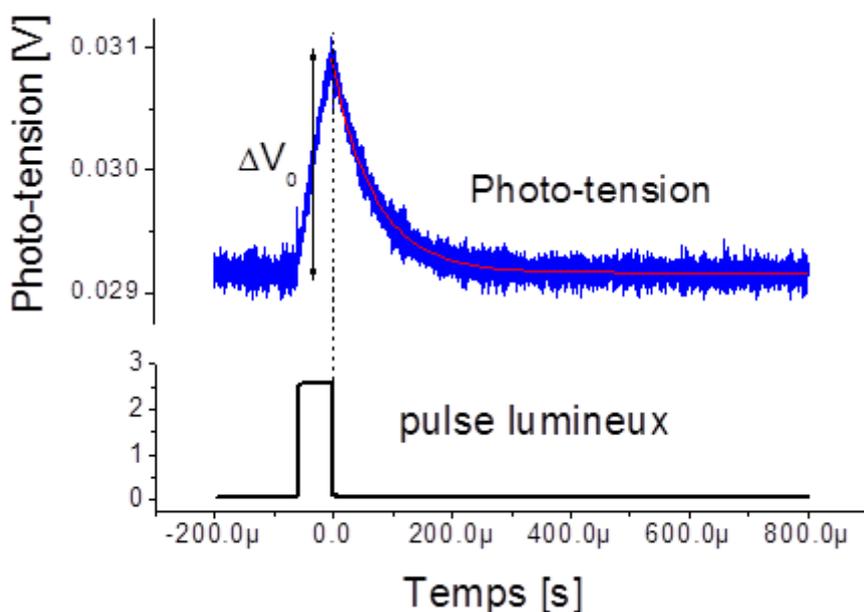


Figure II-11 : Courbe typique de l'évolution de la photo-tension en fonction du temps

On définit les taux de recombinaison et d'extraction des charges par $k_{rec} = 1/\tau_{rec}$ et $k_{exc} = 1/\tau_{exc}$ respectivement. En conditions de court-circuit, la décroissance du photo-courant correspond simultanément à la recombinaison des charges et à leur extraction vers le circuit extérieur conditionnée par leur temps de transport effectif " τ_{trans} " au sein de la couche active. Compte-tenu de la cinétique mono-exponentielle que l'on considère associée à des processus du premier ordre, le temps caractéristique de décroissance τ_{ext} est alors donné par :

$$\frac{1}{\tau_{ext}} = \frac{1}{\tau_{rec}} + \frac{1}{\tau_{trans}}$$

Le taux d'extraction des charges, k_{ext} , vaut alors :

$$k_{ext} = k_{rec} + k_{trans}$$

Lorsque la recombinaison des charges s'effectue beaucoup plus lentement que le transport des charges dans la couche active vers les électrodes, c'est-à-dire lorsque $\tau_{trans} \ll \tau_{rec}$, la décroissance du photo-courant mesuré en court-circuit est caractéristique du transport effectif des charges dans la cellule. Plus le transport de

charges est rapide, plus la densité de courant augmente et meilleures sont les performances des cellules.

Les cellules solaires hybrides sont caractérisées en ces deux points de fonctionnement sur une large gamme d'intensités lumineuses jusqu'à une puissance correspondant au régime de fonctionnement standard (100 mW.cm^{-2}). Le tracé des temps de décroissance (ou des taux correspondants) en fonction de l'intensité lumineuse incidente (LED Blanche), ou de la tension V_{CO} correspondante, ou du courant de court-circuit J_{SC} , permet de préciser la nature des processus limitant la recombinaison et/ou le transport dans les composants photovoltaïques. Dans le domaine des cellules solaires sensibilisées à colorant, de précieuses informations sont accessibles concernant le transport des électrons au sein de couches poreuses de TiO_2 (caractéristiques des distributions de pièges, longueur de diffusion des électrons, etc.). Ces aspects sont discutés en détail pour les cellules hybrides solides élaborées à partir des nanocristaux de TiO_2 synthétisés par pyrolyse laser, dans le chapitre III de cette thèse.

Références Bibliographiques

¹ S. ITO, et al., "Fabrication of thin film dye sensitized solar cells with solar to electric power conversion efficiency over 10%" *Thin Solid Films*, vol. 516 (2008): 4613-4619.

² C. Sentein, et al., "Dispersion and stability of TiO₂ nanoparticles synthesized by laser pyrolysis in aqueous suspensions" *J. Phys.:Conf ser*, (2009): 170.

³ S. Ito, et al. "High-conversion-efficiency organic dye-sensitized solar cells with a novel indoline dye" *Chem. Commun.*, vol.41 (September 2008): 5194-5196.

⁴ U. Bach, "Solid-state dye-sensitized mesoporous TiO₂ solar cells" Thèse, no. 2187 (2000).

⁵ J. Krueger, "Interface engineering in solid-state dye-sensitized solar cells" Thèse, no. 2793 (2003).

⁶ I. K. Ding, et al., "Deposition of hole-transport materials in solid-state dye-sensitized solar cells by doctor-blading" *Organic Electronics*, vol. 11 (2010): 1217-1222.

⁷ H. J. Snaith et al., "Charge collection and pore filling in solid-state dye-sensitized solar cells" *Nanotechnology*, vol. 19 (September 2008): 424003 +12.

⁸ F. J. Knorr, et al., "Influence of TiCl₄ Treatment on Surface Defect Photoluminescence in Pure and Mixed-Phase Nanocrystalline TiO₂" *Langmuir*, vol. 23 (2007): 8686-8690.

⁹ B. C. O'Regan et al., "Influence of the TiCl₄ Treatment on Nanocrystalline TiO₂ Films in Dye-Sensitized Solar Cells. 2. Charge Density, Band Edge Shifts, and Quantification of Recombination Losses at Short Circuit" *J. Phys. Chem. C*, vol. 111 (2007): 14001-14010.

¹⁰ B. Peng, et al., "Systematic investigation of the role of compact TiO₂ layer in solid state dye-sensitized TiO₂ solar cells" *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 248 (2004): 1479-1489.

¹¹ P. J. Cameron, et al., "Characterization of Titanium Dioxide Blocking Layers in Dye-Sensitized Nanocrystalline Solar Cells" *J. Phys. Chem. B*, vol. 107 (2003): 14394-14400.

¹² L. Kavan et M. Gratzel, "Highly efficient semiconducting TiO₂ photoelectrodes prepared by aerosol pyrolysis" *Electrochimica Acta*, vol.40 (April 1995): 643-652.

¹³ J. Kruger, et al., "High efficiency solid-state photovoltaic device due to inhibition of interface charge recombination" *Appl. Phys. Lett.*, vol. 79 (July 2001): 2085-2087.

¹⁴ H. Snaith, et al., "Electron and Hole Transport through Mesoporous TiO₂ Infiltrated with Spiro-MeOTAD" *Adv. Mater.*, vol. 19 (2007): 3643-3647.

¹⁵ N. Cai et al., "An Organic D-π-A Dye for Record Efficiency Solid-State Sensitized Heterojunction Solar Cells" *Nano Lett.*, vol. 11 (March 2011): 1452- 1456.

¹⁶ H. Snaith et al., "Light intensity, temperature, and thickness dependence of the open-circuit voltage in solid-state dye-sensitized solar cells" *Phys. Rev. B*, vol. 74 (July 2006):045306.

¹⁷ A. L. Patterson, "The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination" *Physical Review*, vol. 56 (1939): 978-982.

¹⁸ J. Dehaut, et al., "Facile route to prepare film of poly(3,4-ethylene dioxythiophene)-TiO₂ nanohybrid for solar cell application" *Thin Solid Films*, vol.519 (January 2010): 1876-1881.

¹⁹ C. H. Seaman, "Calibration of solar cells by the reference cell method--The spectral mismatch problem" *Solar Energy*, vol. 29 (1982): 291-298.

²⁰ J. M. Kroon, et al., "Accurate efficiency determination and stability studies of conjugated polymer/fullerene solar cells" *Thin Solid Films*, (February 2002): 223-228.

²¹ V. Shrotriya, et., "Accurate Measurement and Characterization of Organic Solar Cells" *Adv. Func. Mater.*, vol. 16 (2006): 2016-2023.

²² C. H. Seaman, "Calibration of solar cells by the reference cell method--The spectral mismatch problem" *Solar Energy*, no. 4 (1982): 291-298.

²³ J. M. Kroon, et al., "Accurate efficiency determination and stability studies of conjugated polymer/fullerene solar cells" *Thin Solid Films*, (February 2002): 223-228.

²⁴ E. Parbaile, "Contribution à l'optimisation des techniques de dépôts sous vide de cellules solaires organiques" Université de Limoges, thèse, no. 76 (2009) :218.

²⁵ B. C. R'Oregan, et all., "Charge Transport and Recombination in a Nanoscale Interpenetrating Network of n-Type and p-Type Semiconductors: Transient Photocurrent and Photovoltage Studies of TiO₂/Dye/CuSCN Photovoltaic Cells" *J. Phys. Chem. B*, vol. 108 (2004): 4342-4350.

²⁶ N. Kopidakis, et al., "Transport-Limited Recombination of Photocarriers in Dye-Sensitized Nanocrystalline TiO₂ Solar Cells" *J. Phys. Chem. B*, vol. 107 (2003): 11307-11315.

²⁷ J. Bisquert, et al., "Determination of Rate Constants for Charge Transfer and the Distribution of Semiconductor and Electrolyte Electronic Energy Levels in Dye-Sensitized Solar Cells by Open-Circuit Photovoltage Decay Method" *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 126 (2004): 13550-13559.

²⁸ R. Hamilton, et al., "Recombination in Annealed and Nonannealed Polythiophene/Fullerene Solar Cells: Transient Photovoltage Studies versus Numerical Modeling" *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 1 (2010): 1432-1436.

²⁹ Z. Li, et al., "Comparison of the Operation of Polymer/Fullerene, Polymer/Polymer, and Polymer/Nanocrystal Solar Cells: A Transient Photocurrent and Photovoltage Study" *Adv. Func. Mater.*, vol. 21 (2011): 1419-1431.

Chapitre III

**Performances des Cellules Solaires Hybrides
Solides à base de TiO₂ synthétisé par pyrolyse
laser**

L'objectif principal de ce travail de thèse était l'élaboration de couches poreuses à base de nouvelles particules de TiO₂ synthétisées par pyrolyse laser, compatible avec la réalisation de cellules solaires hybrides à bas coût. Dans ce chapitre, nous présentons tout d'abord la synthèse des nanoparticules de TiO₂ et leurs caractéristiques physico-chimiques, puis la stratégie de dépôt et d'optimisation des couches poreuses obtenues à partir de ces nanocristaux. Dans un second temps, une étude sur le remplissage des pores par le verre moléculaire commercial sera exposée. Enfin, les différentes caractérisations optoélectroniques des cellules solaires réalisées à partir de ces couches poreuses (caractéristiques J(V), rendements quantiques externes, cinétiques des charges par la technique de mesure des photo-courants/photo-tensions résolues en temps), seront exposées. En particulier, les performances photovoltaïques des cellules basées sur les films poreux de TiO₂ à base de nanocristaux synthétisés par pyrolyse laser seront discutées et comparées à celles obtenues avec la colle de TiO₂ commerciale (DyeSol).

I. Propriétés physico-chimiques des nanoparticules de TiO₂ synthétisées par pyrolyse laser

Les nanopoudres de TiO₂ exploitées dans cette thèse ont été synthétisées par pyrolyse laser au sein du Laboratoire Francis Perrin (URA 2453) associé au Service des Photons, Atomes et Molécules du CEA de Saclay. Les détails expérimentaux associés à cette technique sont donnés dans le chapitre I. La synthèse des nanoparticules de TiO₂ non dopées et dopées à l'azote a été réalisée par Mlle. Pardis Simon, doctorante. Les détails expérimentaux sont reportés dans son manuscrit de thèse.^[1] Dans ce chapitre, nous considérerons un seul échantillon de nanocristaux de TiO₂ non dopé. L'influence du dopage sera discutée dans le chapitre IV.

L'échantillon de nanopoudre non dopée, élaboré à partir d'un mélange précurseur à base d'isopropoxide de titane et d'acétylène, correspond à la référence OCTi147R. La nécessité d'utiliser l'acétylène comme précurseur sensibilisateur de la radiation laser induit la présence de phases carbonées, éliminées par un recuit sous air synthétique à 400°C pendant 3h. Les propriétés physico-chimiques de cette nanopoudre sont présentées dans les paragraphes suivants.

I.1. Propriétés morphologiques

La pyrolyse laser permet une grande souplesse dans le choix des différents paramètres de synthèse. Ainsi, il est possible de contrôler les caractéristiques des nanoparticules formées. Les nanopoudres obtenues présentent une morphologie bien définie et des propriétés structurales qui peuvent être finement contrôlées par les principaux paramètres expérimentaux (puissance laser, débit de précurseur et débit du gaz porteur).

Dans ce présent travail, des nanoparticules sphériques ont été exploitées. La morphologie des particules et la surface spécifique développée par la nanopoudre ont été caractérisées par microscopie électronique à transmission (MET) et par adsorption d'azote (méthode Brunauer, Emmet et Teller : BET) respectivement. La morphologie des particules est présentée par la *Figure III-1*. Les particules se trouvent légèrement agglomérées dans la poudre en raison de faibles interactions électrostatiques qui sont facilement rompues par des traitements légers par ultrasons lors de leur dispersion dans divers solvants, y compris l'eau, comme précédemment observé et rapporté dans la littérature pour des nanoparticules synthétisées par pyrolyse laser. ^[2,3] En particulier, l'observation d'une morphologie en forme de chaîne est une spécificité de la technique.

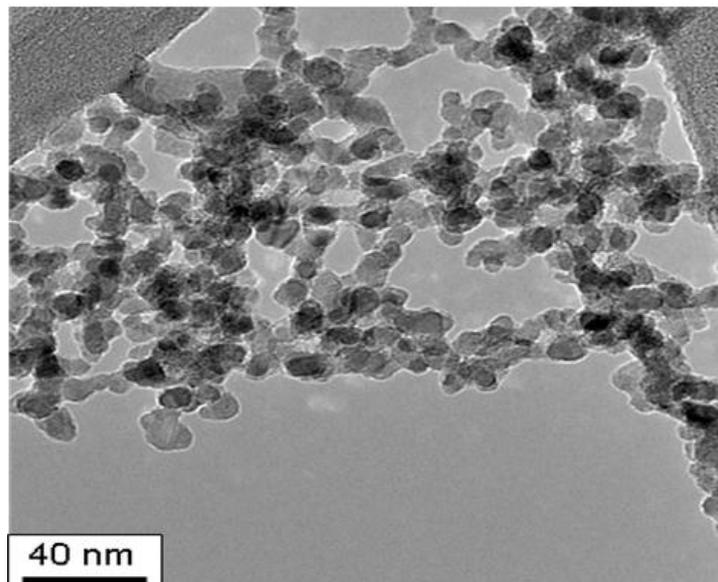


Figure III-1 : Image MET des nanoparticules de TiO_2 non dopé synthétisées par pyrolyse laser

La distribution de taille de la poudre, obtenue à partir des images MET, est illustrée *Figure III-2*. Le diamètre moyen est estimé à 12.5 nm avec un écart standard étroit de l'ordre de 2.5 nm.

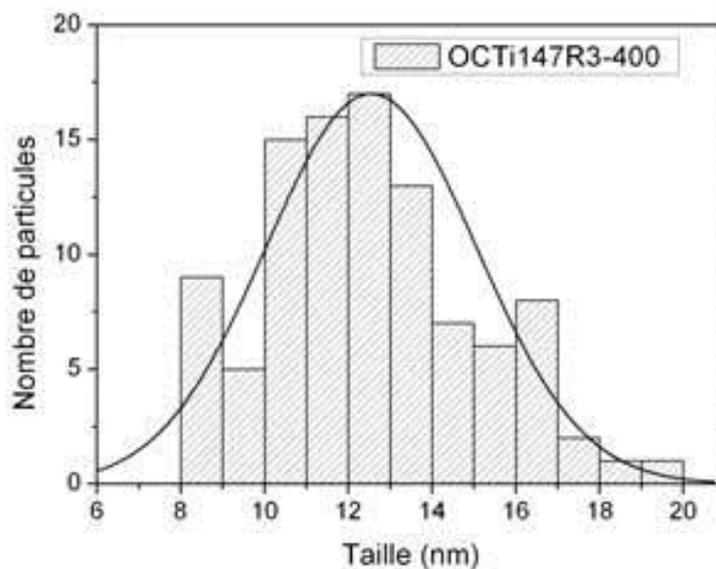


Figure III-2 : Distribution de taille de la poudre TiO_2 non-dopée^[1]

Les particules développent une surface spécifique importante de 92 g/m^2 cohérente avec les estimations du diamètre moyen obtenues par MET.

I.2. Propriétés structurales

La structure cristalline, évaluée par Diffraction des Rayons-X (*Figure III-3*), est compatible avec une portion majoritaire de la phase anatase, qui est clairement dominante (> 95%) à l'égard de la phase rutile. La taille moyenne des cristallites, estimée à partir de la largeur à mi-hauteur du pic principal de diffraction en utilisant la loi de Scherrer, se situe autour de 11,6 nm en bon accord avec les images de microscopie.

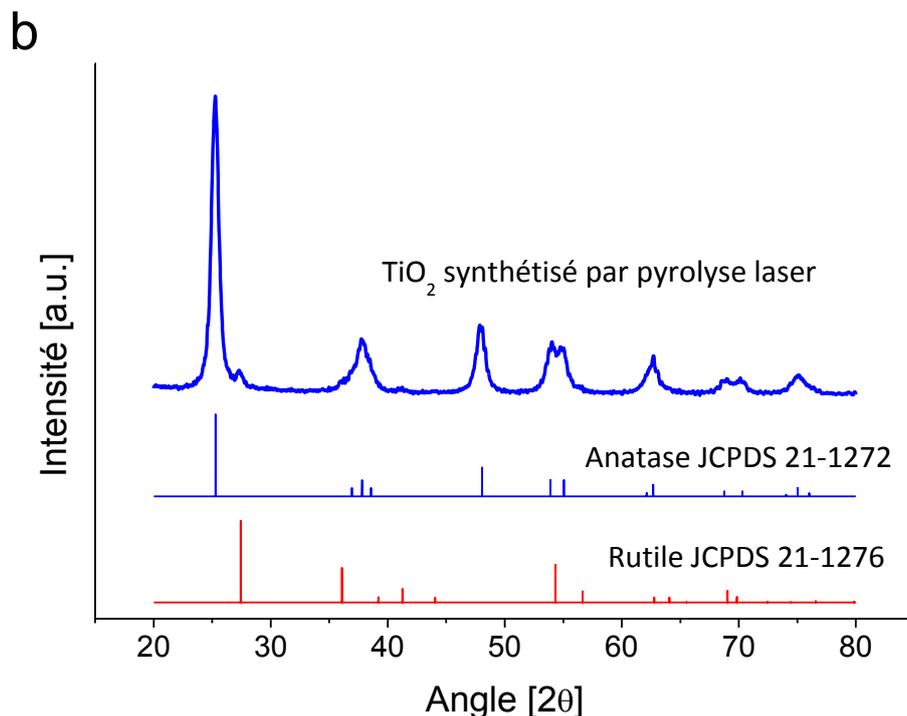


Figure III-3 : Diagramme de Diffraction des Rayons X de la nanopoudre de TiO_2 non dopée synthétisée par pyrolyse laser

I.3. Propriétés optiques de la nanopoudre

Les propriétés optiques de cette poudre ont été mesurées par réflexion diffuse par l'équipe du CEA. Le spectre de réflexion diffuse est présenté sur la *Figure III-4*. Comme nous montre cette figure, la poudre TiO_2 non-dopée présente un gap classique qui vaut environ 3.2 eV dans l'ultraviolet, ce qui correspond bien au gap de la phase anatase, dans la mesure où les diamètres des particules sont toujours très supérieurs au rayon du premier exciton de Bohr du TiO_2 (~1.5 nm).

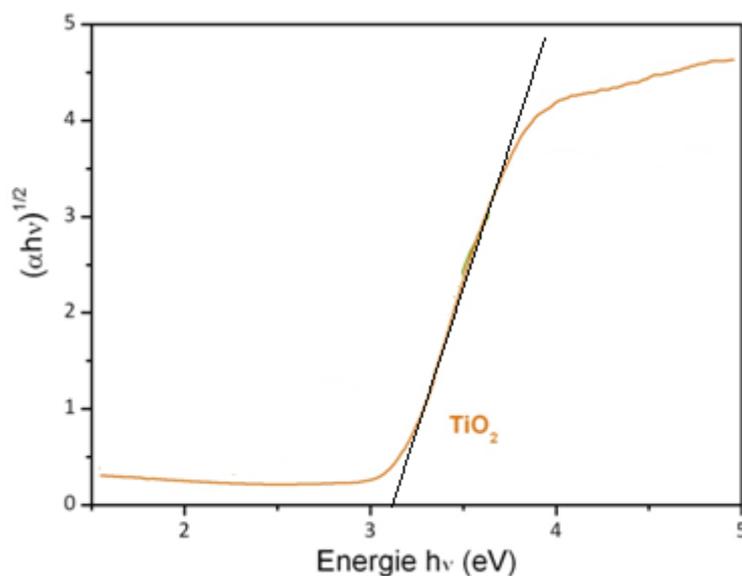


Figure III-4 : Courbe d'absorption modifiée des poudres de TiO_2 non dopé

II. Elaboration et optimisation des électrodes poreuses de TiO_2

Dans cette section, nous présentons la stratégie d'élaboration et d'optimisation des électrodes poreuses de TiO_2 déposées à partir de la nanopoudre OCTi147R présentée précédemment. En particulier, nous cherchons à optimiser la concentration de l'additif polymérique utilisé pour aboutir à une morphologie adaptée à l'application. Nous discuterons les propriétés des électrodes poreuses obtenues (morphologie, structure cristalline, etc.) avec celles d'électrodes élaborées à partir d'une colle commerciale (Dyesol). Plus spécifiquement, nous préciserons l'influence de la surface spécifique des électrodes obtenues sur leur remplissage par le verre moléculaire conducteur de trous spiro-OMeTAD.

II.1. Optimisation de la formulation précurseur ou « colle » de TiO_2

Les couches poreuses de TiO_2 sont déposées à la tournette à partir de formulations précurseurs contenant les nanocristaux de TiO_2 dispersés dans un solvant ou un mélange de solvants, ainsi qu'un additif polymérique (dans notre cas l'éthyle cellulose (EC)). L'additif polymérique est souvent nécessaire pour augmenter la

viscosité de la solution pour le dépôt de films épais tout en induisant la porosité nécessaire à l'obtention d'une surface spécifique importante favorable à la génération de charges. Cet additif permet aussi généralement d'éviter l'apparition de craquelures à la surface des films suite au traitement thermique de frittage.

Le choix du solvant doit répondre à plusieurs contraintes de notre stratégie :

- ✓ permettre une bonne dispersion des nanocristaux de TiO₂ sans ajout de surfactant si possible
- ✓ permettre la dissolution de l'additif EC
- ✓ être bon marché et non toxique pour permettre une mise à l'échelle industrielle du procédé.

Dans cette étude, nous avons choisi l'éthanol, qui répond de façon satisfaisante à la plupart des critères énumérés. Ce solvant est aussi largement utilisé dans la littérature pour cette application.^[4] La concentration en TiO₂ a été choisie initialement autour de 10% en masse dans la formulation. Le pourcentage massique de TiO₂ dans les colles reportées dans la littérature est généralement de l'ordre de 15 à 20%,^[5] néanmoins nous avons privilégié les valeurs basses de concentration afin d'éviter le recours à des surfactants. La dispersion des nanocristaux s'effectue de façon directe, en mélangeant la quantité nécessaire de nanopoudre OCTi147R dans de l'éthanol puis en utilisant une simple procédure de dispersion dans un bac à ultrasons (voir Chapitre II).

En plus de l'éthanol, nos premiers tests ont cherché à évaluer la nécessité d'utiliser une fraction de terpinéol, solvant très visqueux couramment utilisé pour cette application. Néanmoins, les films élaborés en présence de terpinéol ont tendance à noircir lors du frittage. Nous avons attribué ce phénomène à une mauvaise élimination des phases carbonées en présence de terpinéol, et avons choisi d'utiliser de l'éthanol pur par la suite. De plus, en raison de l'utilisation de la technique de dépôt à la tournette à l'échelle du laboratoire, et en raison du fait que nous ne cherchons pas à déposer des électrodes très épaisses pour une application en cellules sensibilisées à colorant à l'état solide, il n'a pas été nécessaire d'augmenter la viscosité des solutions à base d'éthanol seul.

L'influence de l'additif EC est illustré par la *Figure III-5*, qui présente la morphologie de couches déposées sur substrats de silicium avec et sans additif, puis frittées à 450°C sous air. La concentration massique en TiO_2 dans la formulation est de 10%, et celle d'EC de 5% (selon le cas). L'EC est préalablement dissout dans de l'éthanol avant d'être mélangé avec une suspension de nanoparticules de TiO_2 dans l'éthanol.

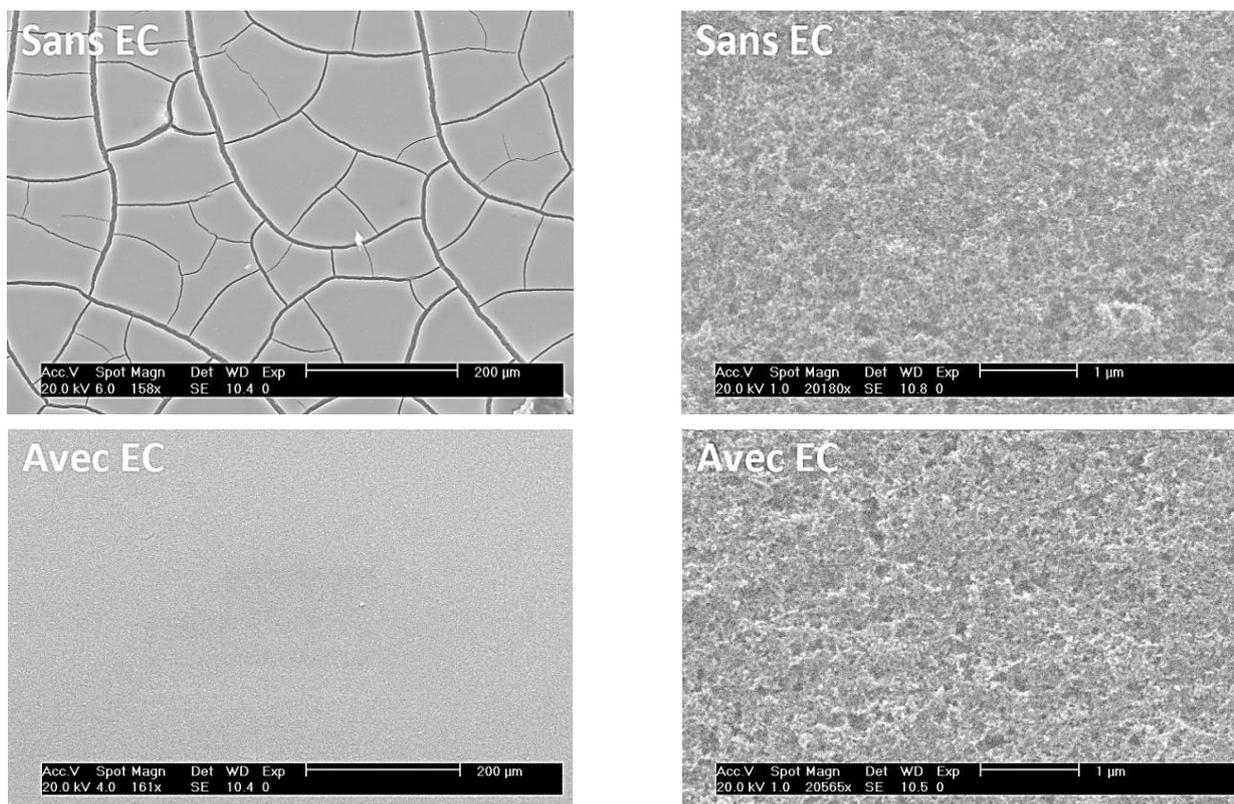


Figure III-5 : Images MEB des électrodes poreuses traitées à partir de nanoparticules TiO_2 non-dopé, avec et sans l'additif polymère éthyle cellulose (EC). Les couches sont frittées à 450°C sous air.

On note la présence de craquelures importantes, induites par contraction des couches lors du frittage. L'ajout d'EC permet l'obtention de films homogènes ne présentant pas de craquelures. La porosité nanométrique des couches est visible sur les images à plus fort grossissement, permettant d'envisager l'utilisation de ces électrodes pour des cellules solaires sensibilisées à colorant.

Nous avons ensuite cherché à optimiser la concentration en EC pour visualiser son influence sur la nano-morphologie des électrodes. Pour ce faire, trois formulations

présentant des rapports massiques TiO₂:EC variant entre 1 :1 à 7:3 ont été utilisées pour le dépôt de couches poreuses. Les résultats détaillés associés à cette étude seront présentés dans la section III.3 de ce chapitre, à partir de visualisation des couches par MEB, de spectres d'absorption UV-visible, et de caractéristiques courant-tension des cellules solaires complètes correspondantes.

Néanmoins, avant d'arriver aux propriétés électriques des cellules réalisées, nous comparons dans les paragraphes suivants quelques propriétés (surface spécifique, fraction de remplissage par le verre moléculaire spiro-OMeTAD) des couches poreuses réalisées à partir des nanocristaux synthétisés par pyrolyse laser avec celles de couches de référence réalisées à partir de la colle commerciale de TiO₂ (Dyesol). Pour ces comparaisons, nous anticipons la formulation permettant d'obtenir les meilleures performances, c'est-à-dire la formulation présentant un rapport massique TiO₂:EC de 3:2.

II.2. Comparaison de la morphologie avec la couche commerciale de référence (DyeSol)

Pour évaluer les performances de nanocristaux TiO₂ synthétisé par pyrolyse laser, des photocathodes de TiO₂ de référence ont été élaborées à partir de la colle commerciale fournie par la compagnie DyeSol. Cette colle commerciale, relativement visqueuse, se compose de nanocristaux sphériques de TiO₂ anatase de 20 nm de diamètre. Cette solution colloïdale permet le dépôt de films parfaitement transparents après séchage. La caractérisation morphologique des couches poreuses TiO₂ a été étudiée par la microscopie électronique à balayage (MEB). La *Figure III-6* permet de comparer la morphologie de l'électrode de référence avec celle de l'électrode basée sur des nanocristaux synthétisés par pyrolyse laser. Les dépôts des couches (épaisseurs de 2 µm dans les deux cas) ont été réalisés à la tournette sur substrats FTO/TiO₂ dense. Les deux électrodes ont finalement subi un frittage conventionnel à 500°C, puis le traitement au TiCl₄ (détails expérimentaux présentés dans le chapitre II). L'influence de ce traitement sur les propriétés des couches poreuses et sur les performances photovoltaïques sera discutée plus en détails dans la suite de ce chapitre.

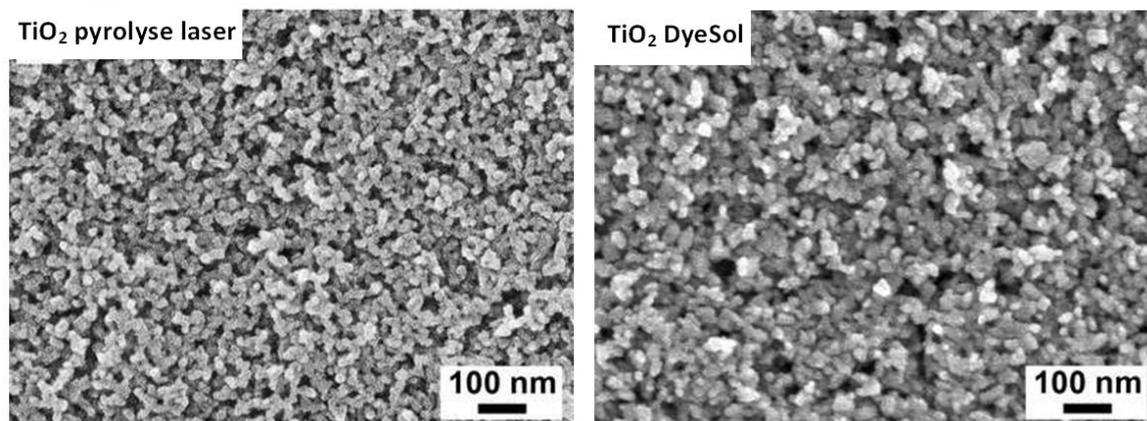


Figure III-6 : Images MEB d'électrodes poreuses de TiO_2 élaborées à partir de nanocristaux synthétisés par pyrolyse laser (à gauche) et à partir de la colle commerciale Dyesol (à droite).

Les images MEB montrent l'obtention de deux films de TiO_2 présentant une porosité nanométrique homogène sur toute leur surface. La morphologie de l'électrode de référence est parfaitement compatible avec les résultats de la littérature.^[138,6] La morphologie de l'électrode réalisée à partir des nanocristaux synthétisés par pyrolyse laser est relativement similaire à celle obtenue à partir du colloïde commercial contenant des nanocristaux synthétisés par voie sol-gel. La différence la plus visible concerne le diamètre moyen des particules qui apparaît plus faible en utilisant des nanocristaux synthétisés par pyrolyse laser. Cette observation est cohérente avec la morphologie des nanocristaux de départ, qui présentent un diamètre moyen de l'ordre de 12.5 nm (20 nm pour la colle commerciale). Associé à ce diamètre moyen plus petit, le diamètre moyen des pores semble lui aussi plus faible.

La porosité totale de l'électrode reste cependant difficile à estimer sur ces clichés MEB, et une analyse plus fine par porosimétrie serait nécessaire. Néanmoins, l'agglomération relative des particules synthétisées par pyrolyse laser, qui présentent de façon naturelle une géométrie en chaînette, est un facteur important pouvant moduler la porosité finale du film. Afin de caractériser de façon plus fine la porosité des électrodes réalisées, nous présentons dans le chapitre suivant les propriétés optiques des électrodes sensibilisées à l'aide d'un colorant organique commercial.

II.3. Propriétés structurales

Les diagrammes de diffraction des rayons X ont été mesurés pour ces deux électrodes poreuses déposées sur substrat FTO/ TiO_2 dense. Nous avons privilégié ce substrat afin de caractériser les mêmes électrodes que celles utilisées dans les cellules solaires. Deux diagrammes de référence correspondant aux substrats FTO et FTO/ TiO_2 dense ont été enregistrés préalablement. Ils sont présentés sur la *Figure III-7*, de même que les contributions théoriques des phases anatase et rutile du TiO_2 .

Le spectre du substrat FTO seul montre un caractère polycristallin marqué, avec la présence de raies fines et intenses toutes associés à l'oxyde d'étain dopé au fluor : familles de plans (110), (101), (200), (211), (220), (310), (301) et (400).^[7] On note que certaines raies apparaissent aux mêmes emplacements que certaines contributions de la phase anatase. En comparaison, le diagramme de diffraction du substrat FTO/ TiO_2 dense montre les mêmes caractéristiques. Aucune raie supplémentaire caractéristique d'une phase TiO_2 n'est visible, bien que ce type de couches présente généralement un caractère polycristallin.^[8]

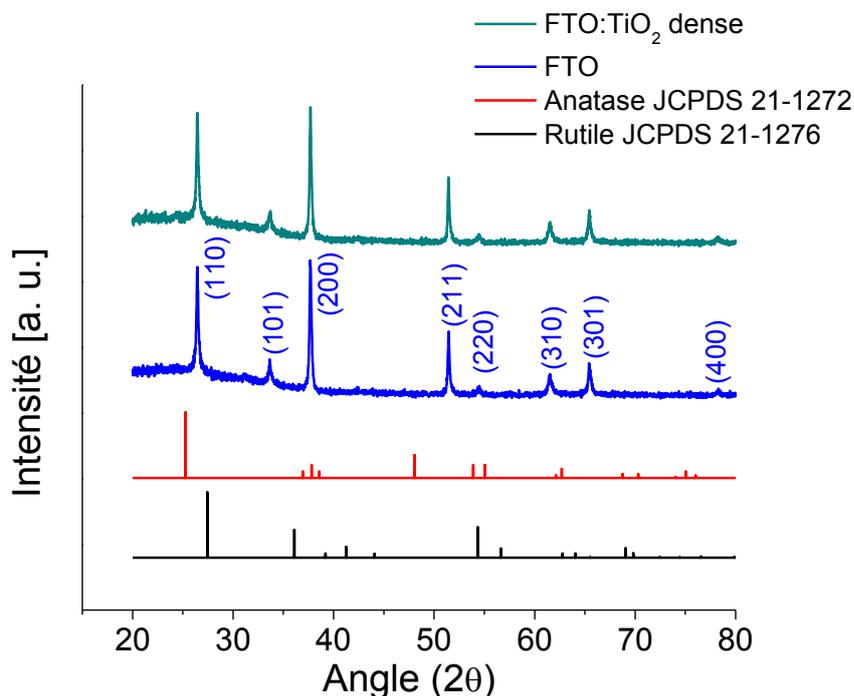


Figure III-7 : Diagramme de diffraction des RX d'un substrat FTO et d'une couche de TiO_2 dense déposée sur un substrat FTO, avec les raies caractéristiques de l'anatase et du rutile

La Figure III-8 montre finalement les diagrammes de diffraction des rayons X des deux électrodes poreuses déposées : l'électrode à base de nanocristaux de TiO_2 synthétisés par pyrolyse laser et l'électrode de référence. Les raies du substrat de FTO sont identifiées en gris pour mémoire.

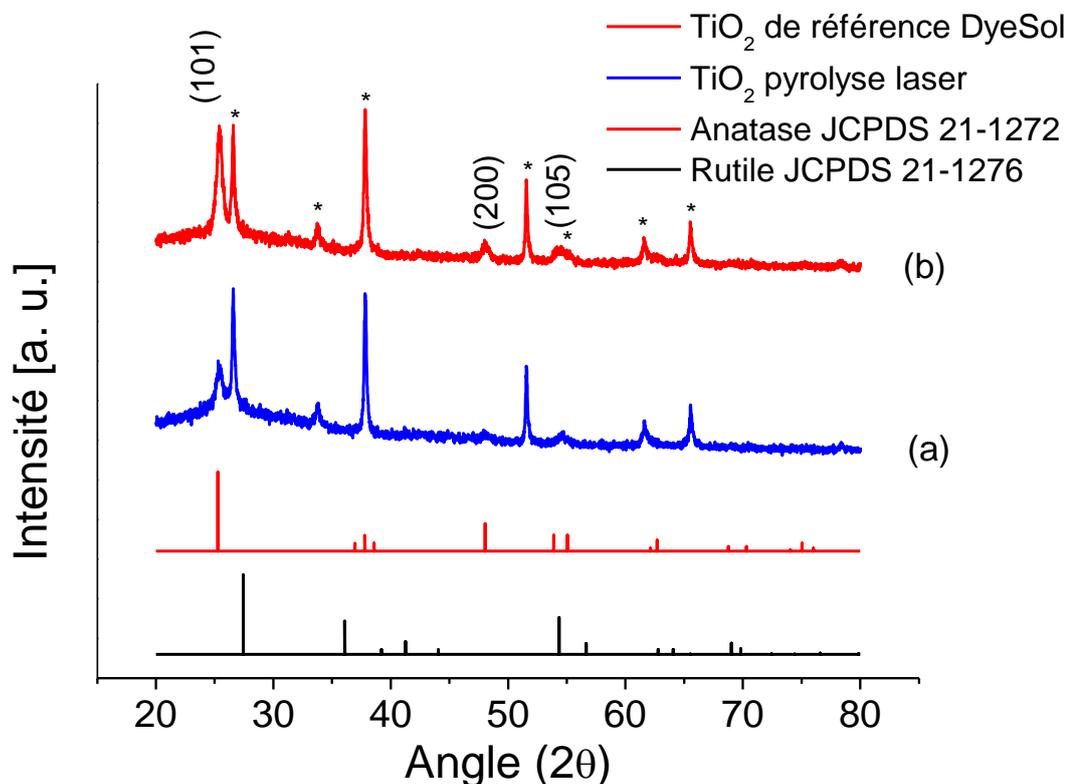


Figure III-8 : Diagrammes de diffraction des RX des structures frittées à 500°C : (a) TiO_2 pyrolyse laser/ TiO_2 dense/ FTO, (b) TiO_2 DyeSol/ TiO_2 dense/ FTO. Les raies notées « * » correspondent au substrat de FTO.

Ces spectres montrent plusieurs raies additionnelles à celles du substrat de FTO dont les deux plus intenses sont situées en $2\theta = 25.4^\circ$ et 47.9° . Ces raies sont facilement attribuables aux familles de plans (101) et (200) de la phase anatase du TiO_2 , conformément à la structure cristalline de départ des deux nanopoudres. Aucune signature visible du polytype rutile n'est visible sur les diagrammes. Plusieurs autres contributions de l'anatase sont par ailleurs superposées avec les contributions du FTO : familles de plans (112) à $2\theta = 37.7^\circ$, (105) à 54.6° . Les intensités des contributions de l'anatase sont beaucoup plus marquées pour la couche de référence

commerciale (Dyesol) que pour la couche à base des nanocristaux issus de la pyrolyse laser. De la même façon, les largeurs de raies à mi-hauteur sont plus faibles pour la couche de référence que pour la couche élaborée à partir de la pyrolyse laser, ce qui indique une meilleure qualité cristalline pour la couche DyeSol de référence. Ces observations sont concordantes avec les diamètres moyens des particules utilisées dans les deux cas : 20 nm pour la couche de référence, 12.5 nm pour l'électrode issue de la pyrolyse laser. Les cristallites sont plus grandes pour l'électrode de référence Dyesol que pour l'électrode pyrolyse.

Une estimation de la taille des cristallites à partir de la raie de diffraction située à un angle $2\theta = 25.4^\circ$ en utilisant la loi de Scherrer conduit à une taille moyenne de l'ordre de 15 nm pour l'électrode commerciale Dyesol, et 11 nm pour l'électrode à base de nanocristaux synthétisés par pyrolyse. Les valeurs relatives des tailles de cristallites sont dans les deux cas en bon accord avec la taille de départ des nanocristaux.

II.4. Sensibilisation des électrodes par un colorant et surface spécifique

Comme on l'a vu précédemment, la morphologie de la photocathode de TiO₂ (porosité, dimension des pores et surface spécifique) est un facteur clé qui influence la sensibilisation par un colorant ainsi que le remplissage des pores par le transporteur de trous moléculaire spiro-OMeTAD. Mis à part les dimensions différentes des nanoparticules de TiO₂ de départ, les observations par MEB (*Figure III-6*) révèlent une morphologie assez comparable entre l'électrode de référence élaborée à partir d'une colle de TiO₂ commerciale, et l'électrode basée sur les nanocristaux issus de la pyrolyse laser. Bien qu'une étude de porosimétrie complète puisse se révéler nécessaire pour décrire de façon plus fine les propriétés morphologiques des électrodes, nous avons choisi dans ce travail de caractériser la surface spécifique des électrodes au travers d'une sensibilisation par un colorant organique optiquement actif. La mesure des propriétés optiques de ces électrodes sensibilisées peut permettre de comparer la quantité relative d'interface disponible dans les deux cas. Pour ce faire, nous choisissons de sensibiliser deux électrodes de même épaisseur par le colorant organique commercial D102. Ce colorant a permis la démonstration de rendements de

conversion de puissance significatif en configuration de cellules sensibilisées à l'état solide, et présente l'avantage de posséder une géométrie non plane limitant le phénomène d'agrégation à la surface du TiO_2 .^[9] Cet aspect permet la formation d'une monocouche de colorant à la surface de l'oxyde permettant d'évaluer la quantité d'interface des deux électrodes. La *Figure III-9* présente une comparaison de l'absorbance de la couche de colorant D102 greffée à la surface des deux électrodes poreuses. Cette comparaison est faite à partir de couches poreuses de $1.9 \mu\text{m}$ d'épaisseur, après soustraction de la contribution des électrodes non-sensibilisées (verre/ FTO/ TiO_2 dense/ TiO_2 poreux).

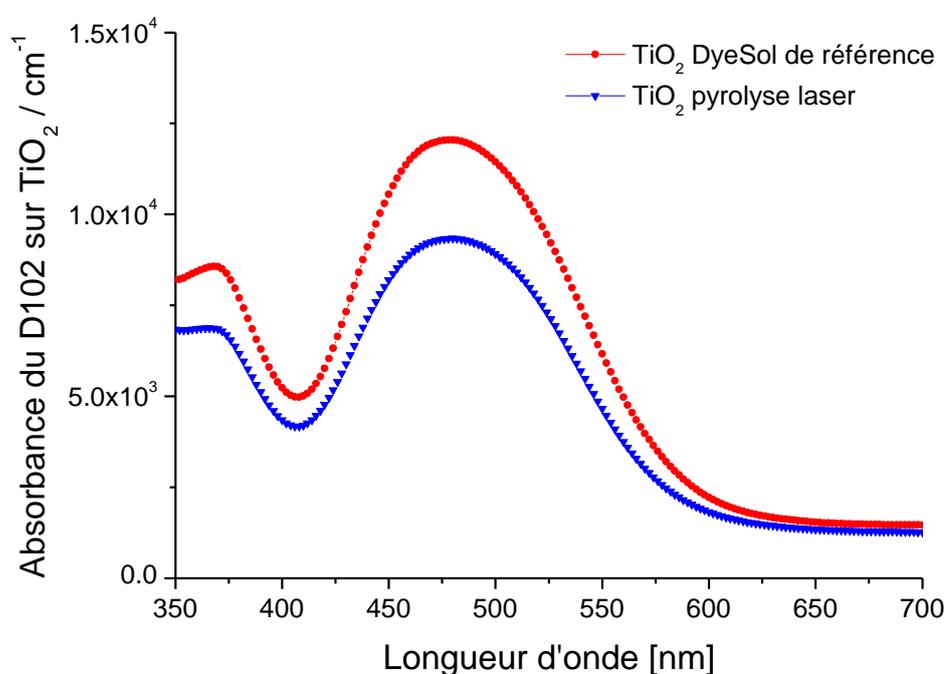


Figure III-9 : Absorbance du colorant D102 greffé à la surface des couches poreuses de TiO_2 préparées à partir des nanocristaux synthétisés par pyrolyse laser (triangles bleus) et de la colle commerciale DyeSol (ronds rouges).

L'intégrale de ces spectres permet d'estimer de façon comparative la quantité d'interface disponible en considérant que la différence d'absorption tire son origine d'une différence entre le nombre de molécules de colorant greffées sur chaque électrode. Considérant que la sensibilisation par le D102 conduit à la formation d'une monocouche, cette mesure nous permet d'évaluer la surface spécifique de la

photocathode de pyrolyse laser par rapport à celle de l'électrode de référence (Tableau III-1).

Electrode poreuse	Surface spécifique relative [%]
TiO_2 référence	100
TiO_2 pyrolyse laser	78

Tableau III-1 : Estimations relatives de la surface spécifique de l'électrode de TiO_2 élaborée à partir des nanocristaux synthétisés par pyrolyse laser par rapport à celle de l'électrode de référence.

En particulier, il apparaît que l'électrode Dyesol permette le greffage de 22% de plus de molécules que l'électrode pyrolyse. Bien qu'une mesure complémentaire de porosimétrie soit nécessaire, cette observation est compatible avec une surface spécifique plus faible des électrodes de TiO_2 élaborées à partir des nanocristaux synthétisés par pyrolyse laser. Ce paramètre sera important pour discuter les performances des cellules solaires correspondantes.

III. Optimisation des cellules solaires hybrides sensibilisées

Dans cette partie, nous décrivons en détail le processus d'optimisation des performances des cellules solaires sensibilisées à colorant élaborées à partir des électrodes poreuses de TiO_2 à base de nanocristaux synthétisés par pyrolyse laser. En particulier, les principales étapes clés sont présentées, de la phase d'optimisation des couches denses de TiO_2 nécessaires au blocage des recombinaisons à l'interface FTO/ TiO_2 poreux, puis de l'électrode poreuse (morphologie, épaisseur, traitement TiCl_4), à la sensibilisation avec le colorant au ruthénium N719 et au processus d'infiltration de l'électrode par le verre moléculaire spiro-OMeTAD.

La géométrie des cellules sensibilisées à l'état solide visée dans ce travail est basée sur l'état de l'art publié pour le système TiO_2 /colorant/spiro-OMeTAD, en utilisant des procédures standards (voir Figure III-10). Nous rappelons que le rendement le plus important obtenu avec le colorant ruthénium de référence N719, qui

a été utilisé pour la procédure d'optimisation préliminaire des cellules, en configuration de cellule solide est de 2.1%.^[10]

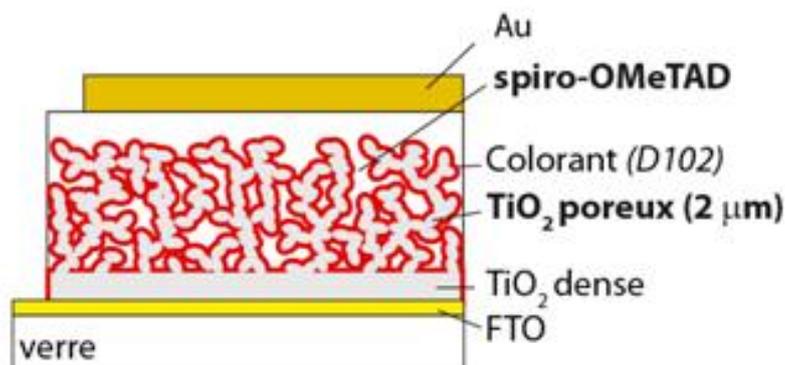


Figure III-10 : Structure d'une cellule sensibilisée à base d'une électrode poreuse de TiO_2 à l'état solide

III.1. Optimisation de la couche bloqueuse de TiO_2 dense

Comme nous l'avons discuté dans le chapitre II, la présence d'une couche bloqueuse à l'interface FTO/ TiO_2 poreux est nécessaire dans les SSDSSC afin d'éviter le contact direct entre le verre moléculaire transporteur de trous (Spiro-MeOTAD) et le FTO. A l'opposé des cellules utilisant un électrolyte liquide, ce contact, de nature ohmique, ne prévient pas les recombinaisons directes de charges avec le conducteur de trou oxydé.^[11] conduisant à des pertes importantes de photo-courant. Une étape d'optimisation est néanmoins nécessaire afin d'obtenir des couches denses aux propriétés électriques optimales pour le fonctionnement en cellule solaire. Pour caractériser le comportement rectifiant de la couche de blocage de TiO_2 , des cellules bicouches FTO/ TiO_2 dense//polymère conjugué (P3HT)/Au (voir Figure III-11) ont été préparées et leurs caractéristiques courant-tension ont été étudiées. Pour cette étude, la couche de TiO_2 dense est déposée par la technique de pyrolyse chimique en spray sur des substrats de FTO, le P3HT étant ensuite déposé à la tournette.

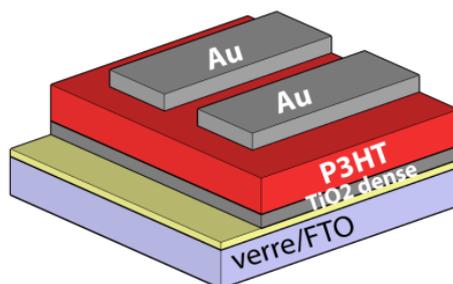


Figure III-11 : Structure des cellules solaires bicouches TiO_2 dense/P3HT

Plusieurs séries de cellules bicouches ont été préparées, en jouant sur les paramètres de dépôt des couches denses de TiO_2 . En particulier, nous avons fait varier le nombre de cycles de pulvérisation de la solution précurseur de tetra-isopropoxide de titane, et donc la quantité de solution vaporisée, dans le but de faire varier l'épaisseur des couches déposées. Le *Tableau III-2* présente les paramètres de dépôt. A chaque fois, une température de dépôt de $450^\circ C$ et un recuit de 20 min à la même température ont été utilisés. Par ailleurs, le poly-(3-hexylthiophene) (P3HT) utilisé comme semi-conducteur de type 'p' pour former la jonction est pré-dissout dans le chlorobenzène à une concentration de 20 mg/ml avant d'être déposé à la tournette sur la couche dense déposée.

Cellule n°	Nombre de cycles de dépôt	Quantité pulvérisée	P3HT (Ω en tr/min)
1	1 * 5 passages	1 ml	2000
2	2 * 5 passages	2 ml	2000
3	3 * 5 passages	3 ml	2000
4	4 * 5 passages	4 ml	2000

Tableau III-2 : Paramètres d'élaboration des cellules bicouches

La *Figure III-12* présente les caractéristiques J(V) mesurées dans l'obscurité et sous éclairage solaire standard de ces cellules bicouches.

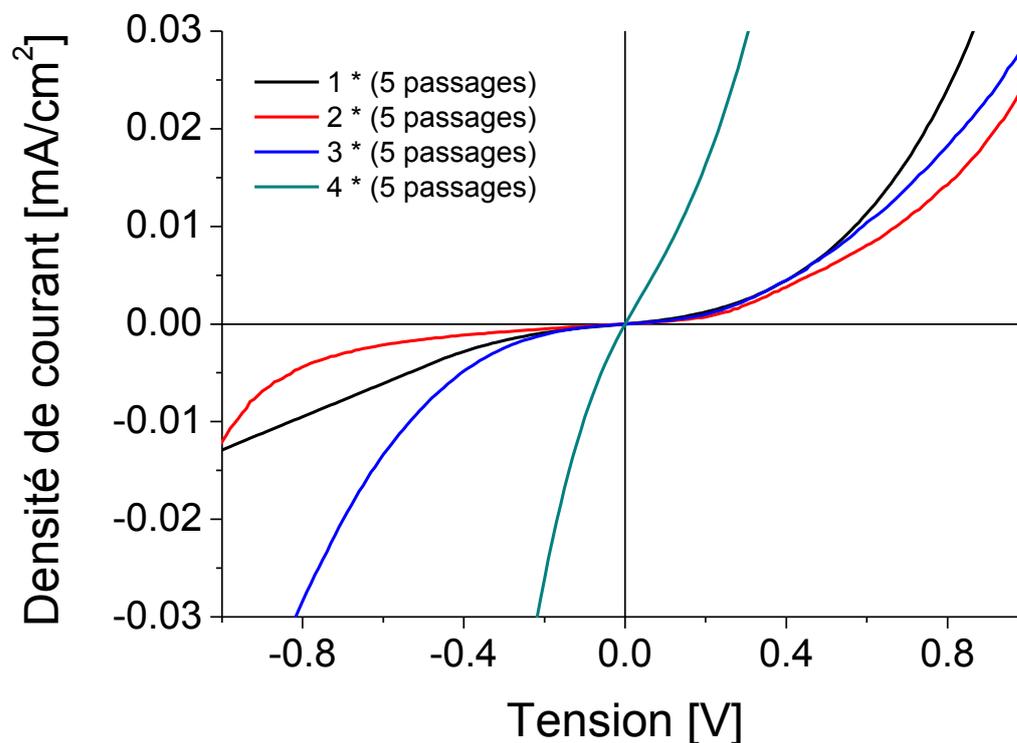


Figure III-12 : Caractéristique J/V dans le noir pour les cellules bicouches (FTO/ TiO_2 dense/ P3HT/ Au) avec différentes épaisseurs des couches denses

Les résultats montrent que le dispositif bicouche réalisé avec 2 cycles de pulvérisation (quantité vaporisée de 2 ml) présente la plus faible densité de courant de fuite et le comportement le plus rectifiant parmi cette série. Une couche dense plus épaisse induit de plus forts courants dans les cellules, qui s'écarte d'un comportement de diode pour se rapprocher d'un fonctionnement ohmique. Les caractéristiques sous illumination (*Figure III-13*) montrent que la cellule réalisée avec 2 cycles de pulvérisation présente les meilleures performances. Des observations MEB en coupe transverse ont permis d'estimer l'épaisseur de la couche dense de TiO_2 à environ 150 nm, cette valeur étant concordante avec les valeurs optimales observées dans la littérature.^[11] Des couches plus fines peuvent en effet augmenter la recombinaison des charges entre le FTO et l'électrolyte solide, réduisant de ce fait les performances des cellules hybrides. Néanmoins, un effet de contre-diode notable pour la cellule

bicouche sous polarisation directe semble indiquer qu'un processus limitant se déroule à une interface (probablement à l'interface avec une électrode).

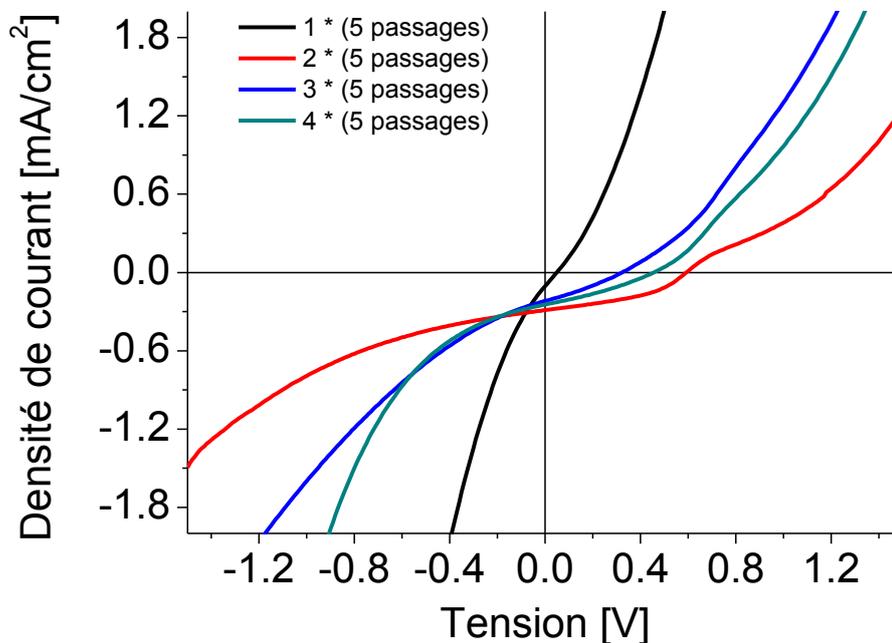


Figure III-13 : Caractéristique J/V des cellules bicouches sous éclairage solaire standard (AM1.5G, 100 mW.cm^{-2})

Finalement, afin d'améliorer les propriétés électriques aux interfaces (FTO- TiO_2 et TiO_2 -P3HT), un traitement systématique de nettoyage par UV-ozone a été utilisé après le dépôt de la couche de TiO_2 dense, de même qu'un recuit thermique optimisé du P3HT ($130 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 10 min) dans le but d'améliorer ses propriétés de transport. De même, nous avons choisi de caractériser les composants bicouches à l'air afin de nous rapprocher des conditions réelles de fonctionnement des cellules sensibilisées solides. L'influence bénéfique d'un passage à l'oxygène sur les propriétés photovoltaïques des oxydes métalliques nanostructurés en contact avec le P3HT est en effet généralement observée dans la littérature,^[12,13] en raison de l'influence des lacunes d'oxygènes sur les propriétés de transport de l'oxyde, ou en raison de l'amélioration du contact à l'une des électrodes.

La Figure III-14 présente les caractéristiques d'une cellule bicouche optimisée dans l'obscurité et sous éclairage standard.

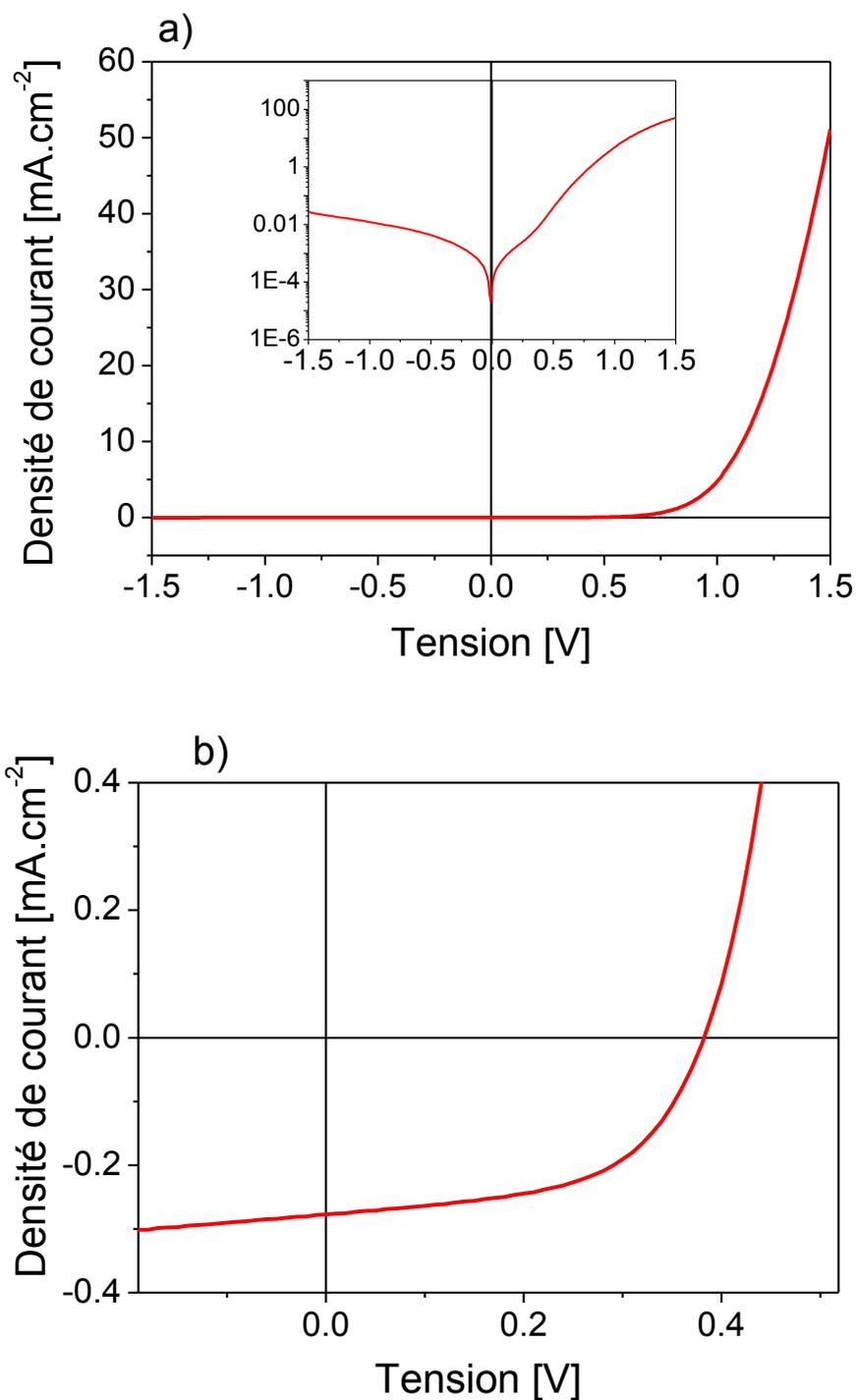


Figure III-14 : Caractéristique J/V des cellules bicouches avec la structure FTO/ TiO_2 dense/P3HT/Au sous UV-Ozone : (a) dans le noir, (b) sous illumination

Dans ces conditions, nous obtenons un facteur d'idéalité très intéressant et une bonne rectification des cellules. Sous éclairage, les jonctions se comportent comme

des cellules solaires performantes, le courant de court-circuit étant simplement limité par la quantité d'interface TiO_2 -P3HT disponible pour la séparation des charges. Ce résultat valide les paramètres de dépôt des couches denses, qui seront par la suite utilisées dans les cellules solaires hybrides sensibilisées.

III.2. Optimisation de la sensibilisation et influence du traitement TiCl_4

Les premières cellules hybrides sensibilisées réalisées au laboratoire ont utilisé le colorant ruthénium N719 (Solaronix S.A.) car il constitue un matériau de référence majeur pour les cellules DSSC liquides, bien que les efficacités de conversion de puissance des cellules à l'état solide soient limitées à environ 2.1 %.^[10] Ces performances limitées sont attribuées à son faible coefficient d'extinction ne permettant pas de capter l'ensemble des photons solaires incidents à l'aide d'une électrode sensibilisée plus fine comme celles utilisées dans les composants solides. Les premières sensibilisations ont été effectuées sur des électrodes poreuses déposées à partir de la formulation de nanocristaux synthétisés par pyrolyse laser, en utilisant un rapport massique TiO_2 :EC de 3:2 et une couche d'épaisseur de 2 μm .

Les paramètres de sensibilisation (concentration de la solution, température et durée de l'immersion) ont été ajustés autour des valeurs publiées dans la littérature pour ce colorant.^[138] La concentration de la solution de colorant est fixée à 0.3 mM dans un mélange d'acétonitrile:tert-butanol (rapport volumique de 1:1). L'infiltration du verre moléculaire spiro-OMeTAD est réalisée à partir d'une solution concentrée à 180 $\text{mg}\cdot\text{ml}^{-1}$, en utilisant la procédure reportée dans la littérature.^[14] Finalement, une contre-électrode d'or est évaporée sous vide pour aboutir à la cellule finale. Toutes les étapes, hormis le dépôt de la contre-électrode, se font en conditions ambiantes sous air.

Une première série de cellules réalisées en faisant varier la température (80°C, 120°C) et la durée (de 1h à 4h) de la sensibilisation dans le colorant N719 a été étudiée. Quelques caractéristiques courant-tension typiques de ces études sont données par la *Figure III-15*. Il est à noter que cette première série a été réalisée sans effectuer de traitement au TiCl_4 .

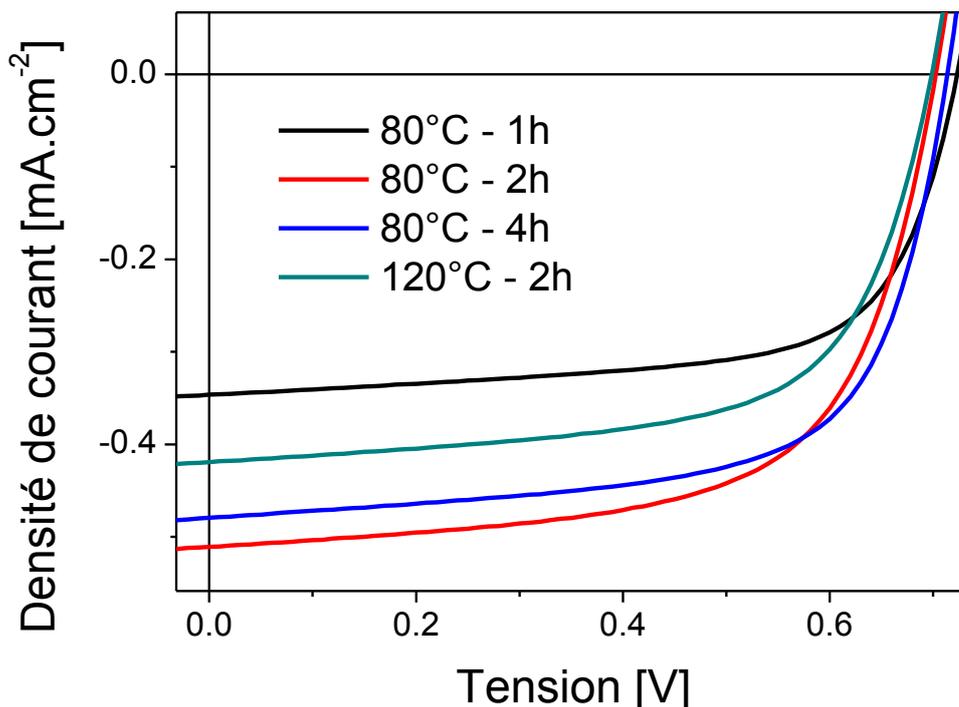


Figure III-15 : Caractéristique J(V) sous éclairement pour des cellules sensibilisées à base de TiO_2 non-dopee, en présentant les influences de la durée de sensibilisation en fonction de différents recuits

On constate une augmentation nette du courant de court-circuit avec la durée d'immersion jusqu'à 2h de sensibilisation à 80°C . Pour une température supérieure, la sensibilisation semble moins efficace. On note néanmoins que les valeurs de densité de courant (de l'ordre de $0.4 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) restent très inférieures à l'état de l'art publié pour ce système (plutôt de l'ordre de $4 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$). Face à ce constat, un traitement TiCl_4 a été appliqué sur les électrodes poreuses en utilisant les procédures standards (paramètres expérimentaux donnés au chapitre II).^[14] Les résultats obtenus sont présentés sur la *Figure III-16*, pour deux durées de sensibilisation à 80°C . Les paramètres photovoltaïques associés sont donnés dans le *Tableau III-3*.

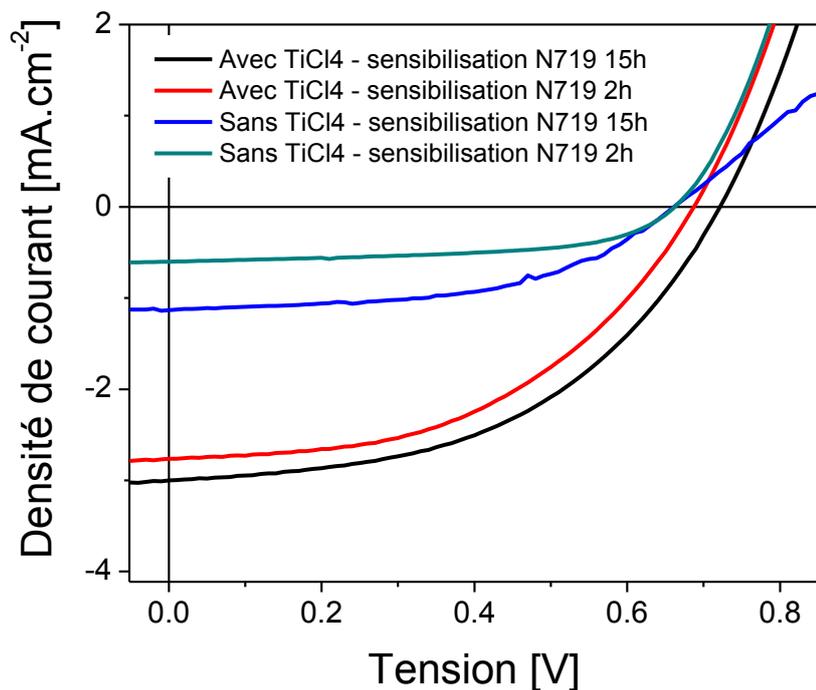


Figure III-16 : Caractéristique J(V) sous éclairement pour des cellules sensibilisées à base de TiO_2 non-dopé, en présentant les influences d'un traitement $TiCl_4$ et de la durée de sensibilisation sur les performances

Durée sensibilisation	$TiCl_4$	V_{co} [mV]	J_{cc} [mA/cm ²]	FF [%]	η %
15h	Oui	730	3	48	1.106
2h	Oui	690	2.76	47	0.962
15h	Non	670	1.13	50	0.404
2h	Non	670	0.6	56	0.237

Tableau III-3 : Paramètres photovoltaïques correspondants aux courbes J(V) sous éclairement pour les cellules sensibilisées, en présentant les influences d'un traitement $TiCl_4$ et de la durée de sensibilisation

Bien que le facteur de forme reste relativement constant, le photo-courant est largement amélioré avec le traitement $TiCl_4$. Ce résultat est cohérent avec les

observations reportées dans la littérature.^[15,16] Les mécanismes d'amélioration seront étudiés en détails dans la dernière section de ce chapitre.

D'autre part, une sensibilisation plus longue semble nécessaire avec ce colorant afin d'aboutir aux meilleures performances. Une sensibilisation de 15h reste dans les ordres de grandeurs observés dans la littérature pour ce colorant.

III.3. Influence du rapport TiO₂:EC dans la formulation

L'influence du rapport massique TiO₂:EC dans la formulation sur les propriétés des cellules réalisées est étudiée au travers de la morphologie des couches observée par MEB et des performances photovoltaïques des cellules réalisées. Pour ce faire, l'EC dissout dans l'éthanol est ajouté aux particules de TiO₂ en suspension avec un rapport massique TiO₂:EC variable. Les compositions massiques des formulations TiO₂:EC:éthanol sont résumées dans le *Tableau III-4*.

Formulation	Concentrations dans la formulation			Concentrations massiques relatives TiO ₂ : EC
	TiO ₂ wt%	EC wt%	Ethanol wt%	
TiO ₂ -EC	5.0 %	5.0 %	90.0 %	1 : 1
TiO ₂ -EC	6.0 %	4.0 %	90.0 %	3 : 2
TiO ₂ -EC	7.0 %	3.0 %	90.0 %	7 : 3

Tableau III-4 : Composition des formulations TiO₂: EC: éthanol pour le dépôt des électrodes poreuses

A partir de ces trois formulations, nous avons finalement obtenu des couches poreuses présentant une épaisseur de l'ordre de 1.5 µm en un dépôt unique à la tournette. La morphologie des couches poreuses de TiO₂ élaborées à partir de ces trois formulations, visualisée par MEB, est présentée sur la *Figure III-17*.

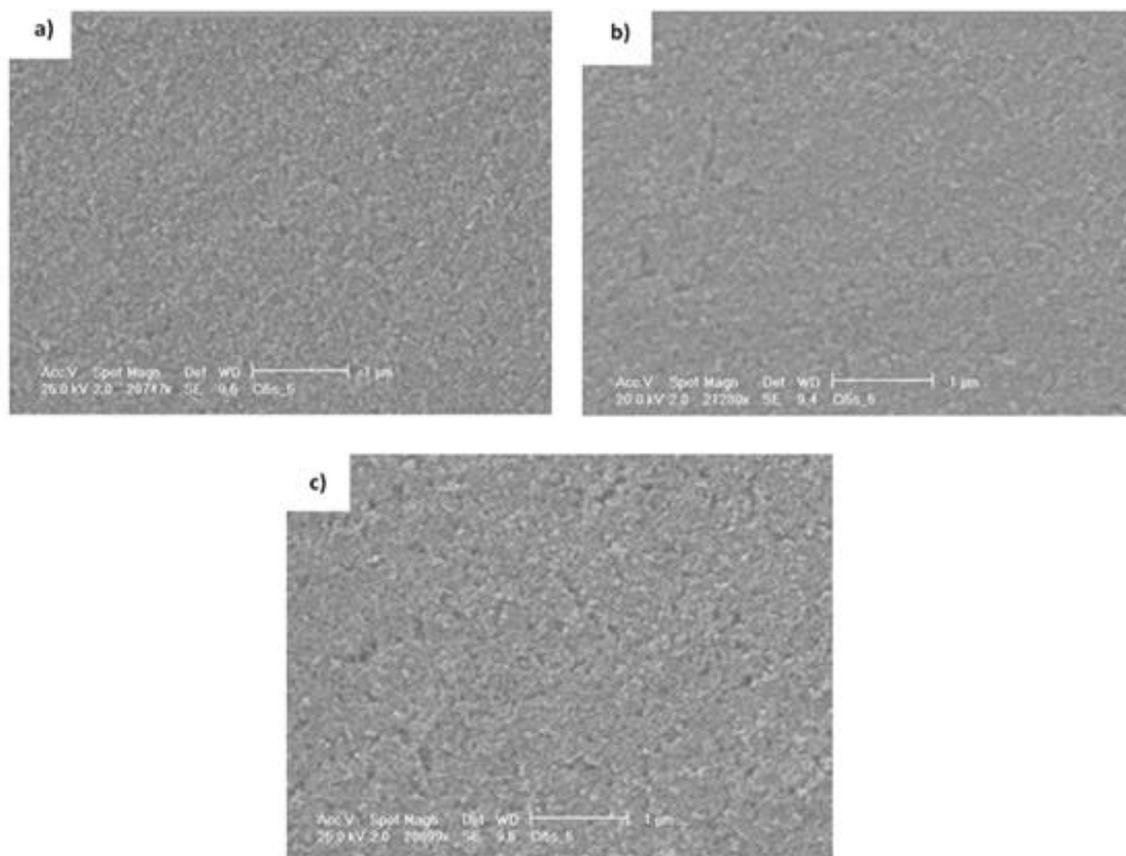


Figure III-17 : Images MEB de couches poreuses de TiO_2 frittées graduellement à l'air obtenues à partir de formulations (TiO_2 :EC) de composition variables a) (1:1), (b) (3:2), et (c) (7:3). Les barres d'échelle correspondent à 1 μm dans chaque cas.

Les images MEB montrent une morphologie relativement similaire, dans laquelle la porosité est comparable. La taille typique des pores semble assez similaire pour les trois couches, bien qu'une étude plus poussée par porosimétrie soit nécessaire (étude non réalisée pendant ce travail). On peut noter de façon qualitative que la densité de pores de grande dimension semble plus importante lorsque la concentration en EC est plus faible dans la colle. Ces quelques clichés illustrent la possibilité de contrôler la morphologie des électrodes poreuses par la formulation.

Suite aux observations par MEB, nous avons cherché à caractériser l'influence du rapport TiO_2 :EC dans la formulation sur les performances des cellules réalisées. La *Figure III-18* présente les caractéristiques $J(V)$ typiques d'une série correspondante, sensibilisée avec le colorant N719 suivant les paramètres optimisés déduits précédemment. Les couches poreuses présentent toutes une épaisseur de 1.5 μm .

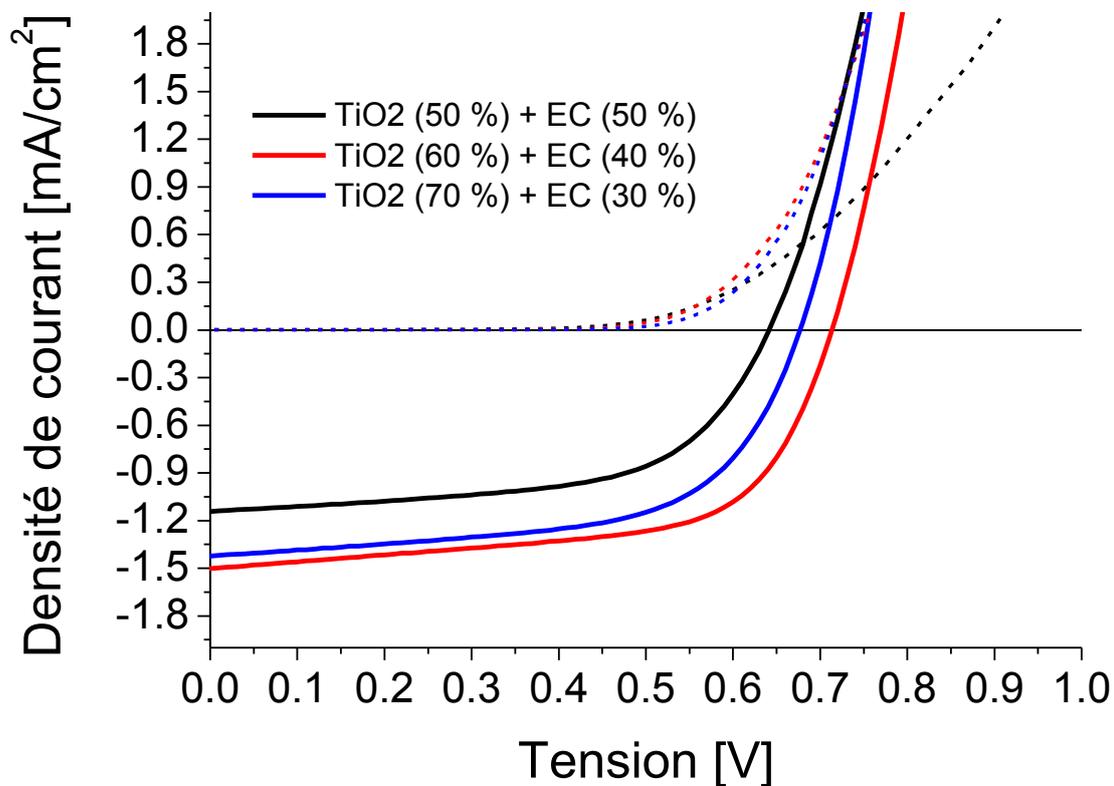


Figure III-18 : Caractéristiques J/V pour cellules sensibilisées avec différentes concentrations des formulations TiO_2 : dans le noir (en pointillé) et sous illumination (AM1.5G, 100 mW.cm^{-2}) (en traits pleins)

Le Tableau III-5 présente les paramètres photovoltaïques correspondants :

Concentrations massiques relatives TiO_2	V_{CO} [mV]	J_{CC} (mA/cm^2)	FF [%]	η [%]
TiO_2 : EC (1 : 1)	650	1.14	58	0.43
TiO_2 : EC (3 : 2)	720	1.50	61	0.66
TiO_2 : EC (7 : 3)	680	1.42	59	0.57

Tableau III-5 : Paramètres photovoltaïques correspondants aux courbes J(V) sous éclaircissement pour les cellules sensibilisées, avec différentes concentrations des formulations de TiO_2

Les caractéristiques sous illumination montrent l'obtention de performances optimales pour un rapport massique TiO_2 : EC de 3:2. Les photocourants mesurés sont tous plus faibles que dans les séries précédentes, principalement en raison d'une épaisseur plus faible des couches poreuses ($1.5 \mu\text{m}$ contre $2 \mu\text{m}$ précédemment). En effet, des couches poreuses moins épaisses vont permettre le greffage d'une quantité plus faible de molécules de colorant, réduisant d'autant le taux de génération de charges dans les cellules. En parallèle, l'utilisation d'une couche active plus fine facilite le transport et la collecte des charges, phénomène à l'origine du meilleur facteur de forme observé pour cette série de cellules (de l'ordre de 0.61 pour le rapport 3:2).

Compte-tenu des observations par MEB, le rapport TiO_2 :EC modifie la distribution et le volume total des pores, et le rapport 3 :2 semble présenter le meilleur compromis entre surface spécifique et facilité du remplissage par le verre moléculaire. De façon complémentaire, la *Figure III-19* présente une observation par MEB d'une coupe transversale de la cellule sensibilisée complète à base de l'électrode présentant un rapport TiO_2 :EC de 3:2.

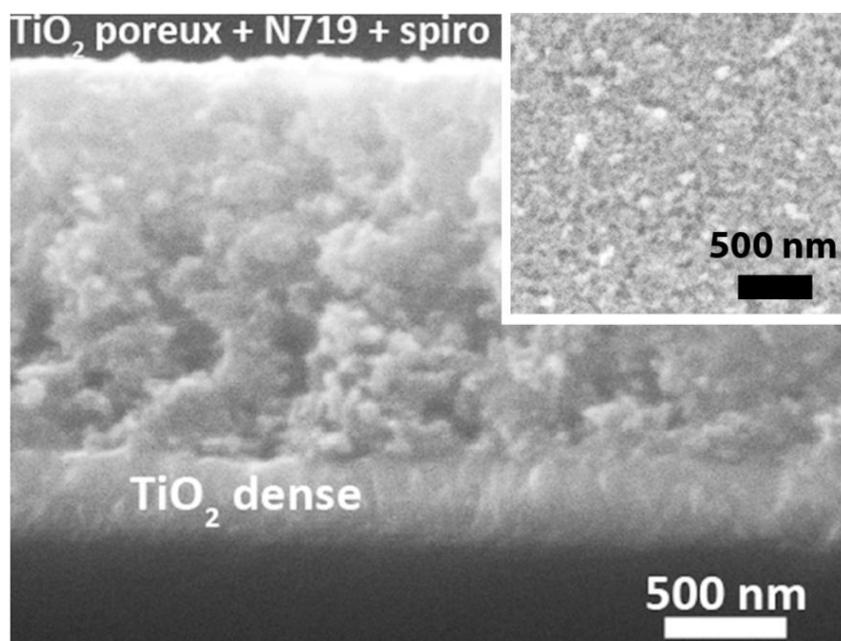


Figure III-19 : Image MEB d'une coupe transversale d'un dispositif complet de structure FTO/ TiO_2 dense/ TiO_2 poreux/N719/spiro-OMeTAD/Au. L'encart présente la morphologie du film poreux (TiO_2 :EC = 3 :2) avant la sensibilisation avec le N719.

Les zones sombres étant associées au verre moléculaire, l'image indique que l'électrode poreuse est relativement bien infiltrée sur toute son épaisseur, jusqu'à la couche dense de TiO₂. Compte-tenu des bonnes performances obtenues avec un rapport TiO₂ : EC de 3:2 dans la formulation, nous avons utilisé ces paramètres dans toute la suite de notre étude.

III.4. Influence de l'épaisseur de l'électrode poreuse

Comme nous l'avons vu, l'efficacité d'une SSDSSC dépend de la morphologie de la couche poreuse de TiO₂ au travers de sa porosité et de sa surface spécifique, qui doivent permettre une sensibilisation efficace par le colorant et une pénétration importante du verre moléculaire.

Un autre paramètre important concerne l'épaisseur de l'électrode poreuse de TiO₂, qui influence à la fois les propriétés optiques d'absorption de la cellule, ainsi que les propriétés de transport des charges. Les matériaux de faibles mobilités auront plus de difficulté à transporter les charges sur de grandes épaisseurs. Dans ce travail, plusieurs épaisseurs d'électrodes poreuses ont été utilisées pour optimiser les performances des cellules. La *Figure III-20* représente les spectres d'absorption UV-visible de cellules sensibilisées avec le colorant N719 et infiltrées par le spiro-OMeTAD (mais sans l'électrode d'or), d'électrodes de différentes épaisseurs sensibilisées avec le colorant N719.

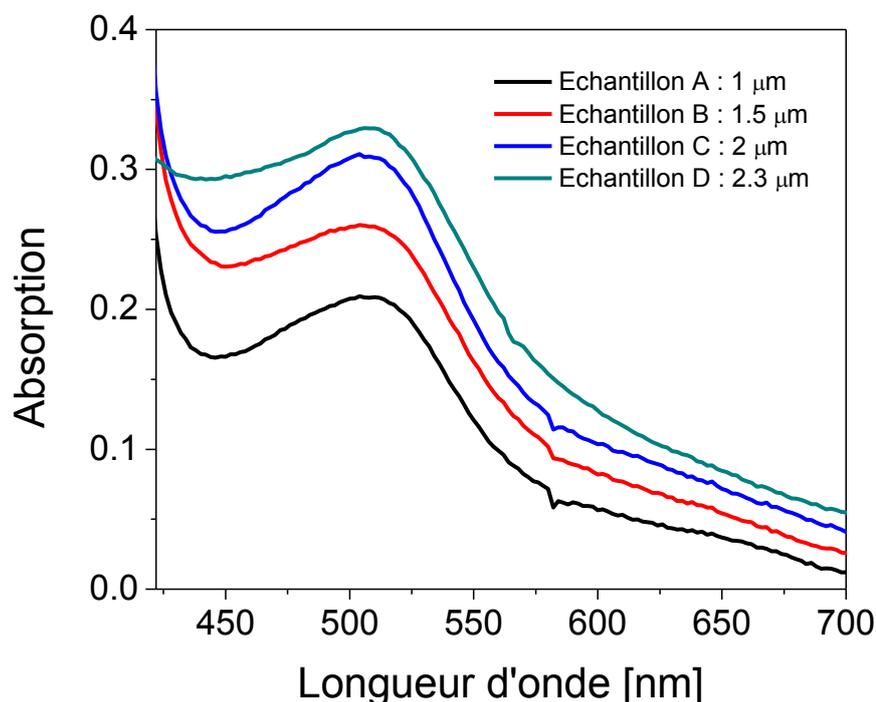


Figure III-20 : Evolution de l'absorption des films TiO_2 poreux avec différentes épaisseurs des couches et sensibilisées avec le N719.

Les différentes contributions des matériaux constituant les cellules sont visibles sur ces spectres. La contribution du TiO_2 se situe dans le proche UV compte-tenu de son gap (~ 3.2 eV pour l'anatase), pour les longueurs d'ondes inférieures à 400 nm. On note que les électrodes poreuses diffusent légèrement la lumière, au travers d'une diminution caractéristique de l'absorption (diffusion Rayleigh en $1/\lambda^4$). Cette diffusion indique que certains agrégats de nanoparticules présents dans les films sont de dimension voisine à celle de la longueur d'onde. La bande d'absorption du N719 est visible autour de 510 nm. On peut noter que plus la couche de TiO_2 poreux est épaisse, plus la densité optique des films dans cette région est marquée, en cohérence avec le greffage d'une plus grande quantité de colorant. De plus, une relation directe peut être mise en évidence entre la densité optique des films et leur épaisseur.

Les caractéristiques courant-tension des cellules solaires correspondantes dans l'obscurité et sous éclairage standard (AM 1.5G, 100 mW.cm^{-2}) sont données Figure III-21, et les paramètres photovoltaïques associés dans le Tableau III-6.

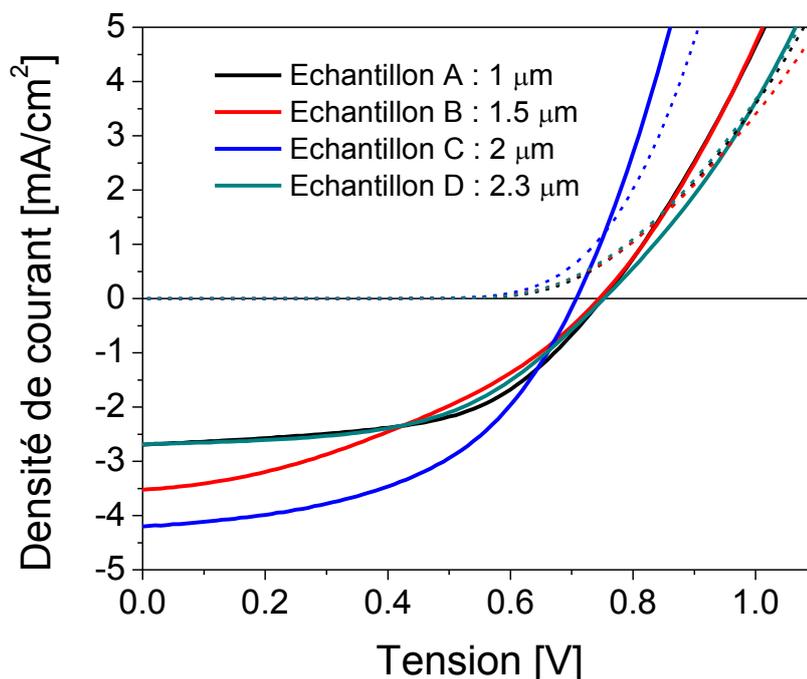


Figure III-21 : Caractéristiques J(V) dans l'obscurité (en pointillés) et sous illumination (AM 1.5G, 100 mW/cm^2) (en traits pleins) de cellules hybrides sensibilisées (N719) pour différentes épaisseurs de couche poreuse (TiO_2 :EC de 3:2)

Épaisseurs des photoanodes	V_{CO} (mV)	J_{CC} (mA/cm^2)	FF [%]	η %
1 μm	760	2.70	53	1.10
1.5 μm	750	3.52	37	1.00
2 μm	710	4.20	49	1.47
2.3 μm	720	2.75	53	1.07

Tableau III-6 : Paramètres photovoltaïques des cellules hybrides en fonction de l'épaisseur de la couche poreuse, correspondant aux courbes J(V)

Le photo-courant augmente avec l'épaisseur des électrodes avant de diminuer pour les épaisseurs supérieures à 2 μm . La valeur seuil de 2 μm , qui constitue la valeur optimale reportée généralement dans la littérature, ^[14, 17] est confirmée par nos observations. Elle permet le meilleur compromis au niveau du remplissage des pores

par le spiro-OMeTAD, bien que des épaisseurs plus importantes soient vraisemblablement nécessaires dans l'avenir pour démontrer des rendements supérieurs.^[18] Compte-tenu de ces résultats, nous fixons l'épaisseur des couches de TiO₂ à 2 µm dans la suite de ce travail.

III.5. Influence de la concentration en spiro-OMeTAD sur les performances photovoltaïques

L'enjeu principal pour améliorer les performances des SSDSSC concerne le remplissage de l'électrode poreuse par le conducteur de trous solides. Outre l'épaisseur et la morphologie des électrodes, la concentration en spiro-OMeTAD dans la solution mère lors du dépôt à la tournette est un facteur crucial. Ding et ses collaborateurs ont montré qu'une concentration plus importantes en spiro-OMeTAD peut permettre d'augmenter les fractions de remplissages du verre, qui peut alors infiltrer des électrodes plus épaisses.^[18] Dans ce travail, nous avons étudié l'influence de la concentration en spiro-OMeTAD sur les performances photovoltaïques. L'objectif est de définir la recette la plus efficace pour la démonstration de rendements importants. Il est notamment important d'adapter la procédure à la morphologie spécifique des électrodes poreuses élaborées à partir des nanocristaux synthétisés par pyrolyse laser. Pour cela, nous avons fait varier la concentration du spiro-OMeTAD dissout dans le chlorobenzène autour de la valeur conventionnelle de 180 mg/ml. Les proportions en additifs (tert-butylpyridine et sel de lithium) sont laissées identiques pour chaque concentration (voir détails expérimentaux au chapitre II). Cette étude a été faite avec des cellules sensibilisées par le colorant N719, basées sur des électrodes poreuses de TiO₂ issues de la pyrolyse laser d'environ 2 µm d'épaisseur. La Figure III-22 présente les caractéristiques courant-tension J(V) des cellules sous illumination standard (AM 1.5G, 100 mW.cm⁻²). Les paramètres photovoltaïques correspondants sont donnés dans le *Tableau III-7* ci-dessous.

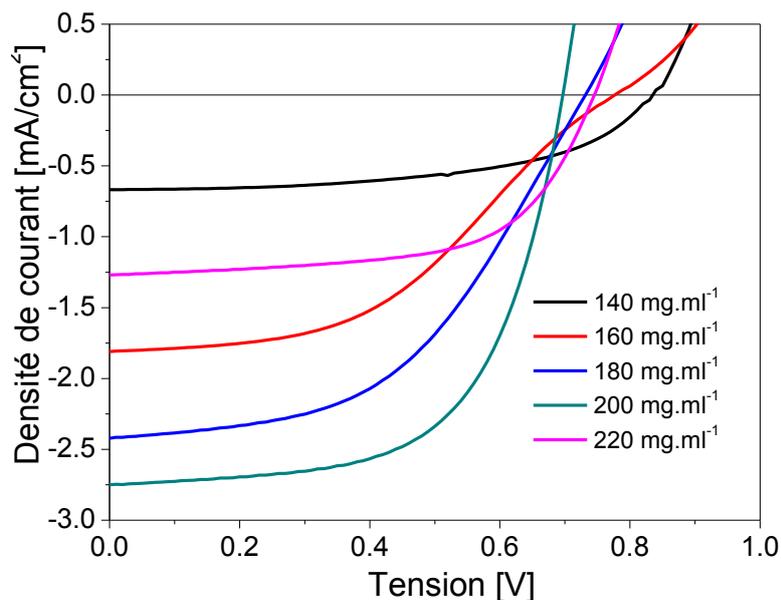


Figure III-22 : Caractéristiques courant-tension J(V) des cellules hybrides sensibilisées par le N719 pour différentes concentrations de spiro-OMeTAD utilisées lors de l'infiltration

Concentrations Spiro-OMeTAD	Jcc [mA/cm ²]	Vco [mV]	FF [%]	Rendement [%]
140 mg.ml ⁻¹	0.67	840	54	0.30
160 mg.ml ⁻¹	1.80	780	43	0.62
180 mg.ml ⁻¹	2.42	740	48	0.86
200 mg.ml ⁻¹	2.75	700	60	1.17
220 mg.ml ⁻¹	0.75	750	61	0.58

Tableau III-7 : Paramètres photovoltaïques pour SSDSSC à base de TiO₂ pyrolyse laser, sensibilisé par N719, avec différentes concentrations de spiro-OMeTAD

Les meilleures performances sont obtenues avec une concentration en verre moléculaire de 200 mg/ml légèrement plus importante que la concentration conventionnelle généralement observée (0.17 M dans le chlorobenzène, ou 180 mg/ml). Ce résultat est néanmoins cohérent avec les tendances reportées dans la littérature.^[18] En particulier, les concentrations plus importantes laissent une couche superficielle de spiro-OMeTAD plus importante, contribuant à la résistance série de la cellule.^[19] L'augmentation d'un facteur 4 des performances observées lors du passage

de 140 à 200 mg/ml peut être attribuée à une meilleure infiltration du verre moléculaire dans les pores de l'électrode. Ce paramètre est donc réellement crucial pour l'obtention de performances significatives. Il est à noter que d'autres paramètres régissant l'infiltration sont aussi importants, bien que nous ne présentons pas dans ce manuscrit l'ensemble des étapes d'optimisation : conditions de dissolution du verre moléculaire, paramètres de tournette, température, etc.

III.6. Influence du solvant utilisé pour la sensibilisation

Suite à ces résultats basés sur l'ajustement de la procédure conventionnelle de fabrication des cellules aux nouvelles électrodes poreuses issues de la pyrolyse, nous avons cherché à observer l'influence du solvant utilisé pour dissoudre le colorant N719 sur la sensibilisation, en comparant l'utilisation du mélange acétonitrile:tert-butanol avec l'éthanol tout en gardant la concentration en colorant constante (0.3 mM). Les spectres d'absorption UV-visible des électrodes sensibilisées et infiltrées par le spiro-OMeTAD (à 180 mg/ml dans le chlorobenzène) sont données par la *Figure III-23*.

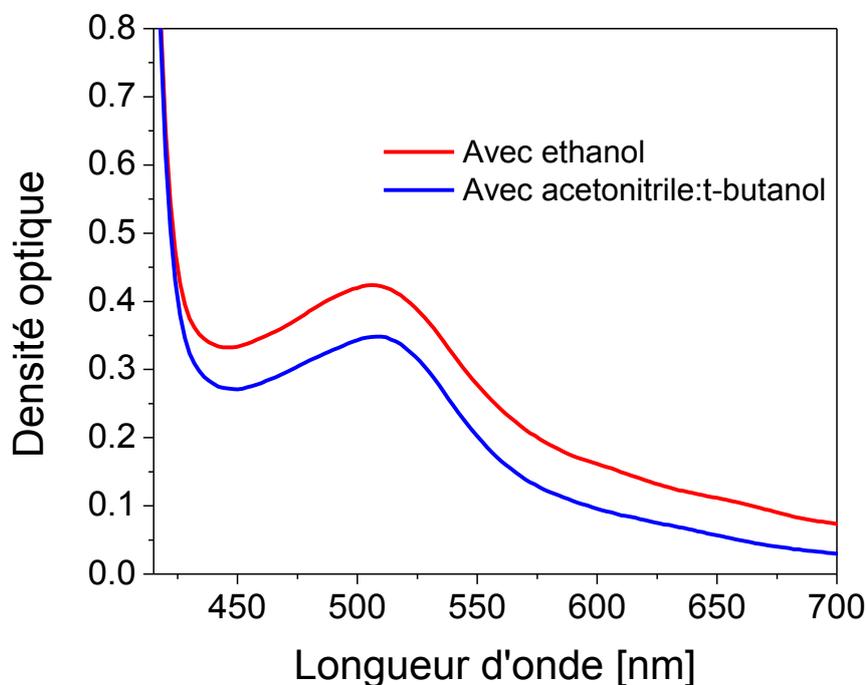


Figure III-23 : Propriétés optiques des électrodes de TiO_2 issues de la pyrolyse laser en fonction du solvant utilisé pour la sensibilisation avec le N719.

Pour les deux solvants, l'absorption de l'électrode sensibilisée montre un maximum vers les 510 nm, correspondant au maximum d'absorption du colorant N719. La densité optique des électrodes reste faible dans les deux cas ($\sim 0.3 - 0.4$), en raison du faible coefficient d'absorption molaire du colorant ($13 \times 10^3 \text{ L. M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$).^[20] Pour améliorer l'absorption optique des électrodes (ici, seulement $\sim 50\%$ des photons sont absorbés à 510 nm), l'utilisation d'une couche poreuse plus épaisse serait nécessaire, au détriment du remplissage par le verre moléculaire, ainsi que des propriétés de transport des charges dans le TiO_2 et le verre. Dans ce contexte, l'épaisseur optimale permettant un compromis entre remplissage et transport est généralement constatée autour de $2 \mu\text{m}$. Bien qu'une diffusion relative des couches poreuses soit observée, la *Figure III-23* semble indiquer qu'une meilleure sensibilisation est obtenue avec l'éthanol comme solvant pour la sensibilisation. Les caractéristiques J/V correspondantes, dans l'obscurité et sous la lumière solaire simulée (100 mW/cm^2) sont présentées sur la *Figure III-24*.

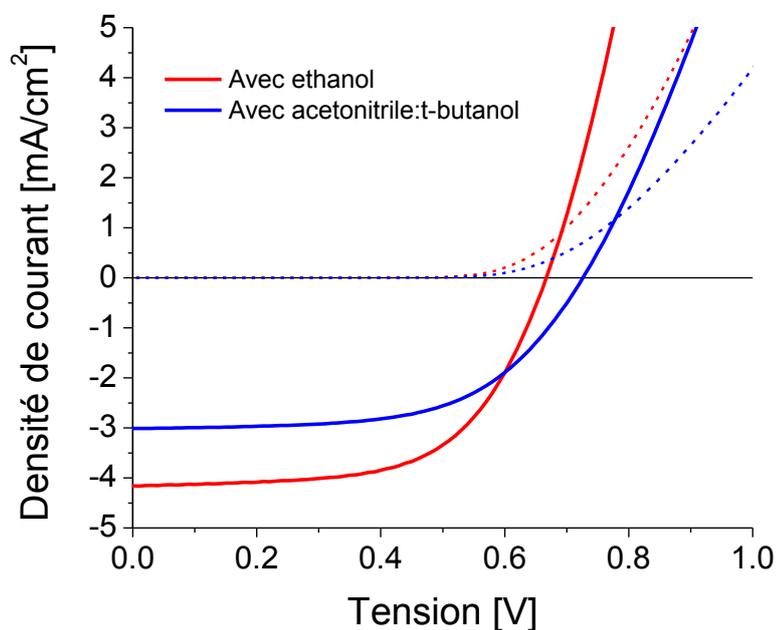


Figure III-24 : Caractérisations J/V dans l'obscurité (courbes pointillées) et sous illumination 100 mW/cm^2 (courbes en traits pleins) pour SSDSSC avec différents solvants utilisés pour la sensibilisation

Les paramètres photovoltaïques correspondants sont donnés dans le *Tableau III-8*:

Solvants	Jcc [mA/cm ²]	Vco [mV]	FF [%]	Rendement [%]
Ethanol	4.15	670	60	1.67
Acet.: tert-but.	3.00	730	58	1.28

Tableau III-8 : Paramètres photovoltaïques pour SSDSSC à base de TiO₂ synthétisé par pyrolyse laser, sensibilisé par N719, avec différents solvants

Comme on pouvait le supposer, la cellule sensibilisé en présence d'éthanol atteint une densité de courant (Jcc) supérieure à celle de la cellule sensibilisée en présence du mélange acétonitrile :tert-butanol, le gain absolu en photo-courant étant directement corrélé à la différence de densités optiques des électrodes sensibilisées. La rectification de la diode semble être améliorée sous illumination, avec une diminution de la résistance série. Le facteur de forme élevé confirme le meilleur fonctionnement de la cellule sensibilisée dans l'éthanol.

Au terme de ces différentes procédures d'optimisation, les paramètres principaux d'élaboration des couches poreuses et des cellules solaires sensibilisées à l'état solide sont définis (*Table III-9*). Dans la suite de ce chapitre, nous allons comparer plus en détails les performances des électrodes poreuses incorporant des nanocristaux de TiO₂ synthétisés par pyrolyse laser avec celles des électrodes de référence déposées à partir de la colle commerciale.

Table III-9 : Paramètres principaux d'élaboration des couches poreuses et des cellules solaires sensibilisées à l'état solide

Couches	Paramètres optimisés	Epaisseur optimisée
TiO ₂ dense (pyrolyse en spray)	2 ml de solution de TTIP (0.2M) pulvérisés à 450°C	150 nm
TiO ₂ poreux – Dyesol	Colle diluée à 50% avec éthanol déposée par spin-coating Frittage graduel à 500°C sur 45 min Traitement au TiCl ₄ (solution aqueuse à 0.02M) pendant 6 heures à T _{ambiante} + Frittage à 500°C pendant 45 min	~ 2 μm
TiO ₂ poreux – Pyrolyse laser	Formulation TiO ₂ :EC:éthanol avec C _{TiO2/ethanol} = 90 mg/ml (10% en masse), TiO ₂ :EC(massique) = 3:2 Frittage graduel à 500°C sur 45 min Traitement au TiCl ₄ (solution aqueuse à 0.02M) pendant 6 heures à T _{ambiante} + Frittage à 500°C pendant 45 min	~ 2 μm
Sensibilisation N719	Immersion 15h à 80°C dans une solution de colorant à 0.3 mM dans l'éthanol	-
Sensibilisation D102	Immersion 4h à 80°C dans une solution de colorant à 0.3 mM dans un mélange acétonitrile:tert-butanol (1 ;1 en volume)	-
Infiltration spiro-OMeTAD	Solution de spiro-OMeTAD : - 200 mg/ml dans chlorobenzene - Ajout tert-butylpyridine dans un rapport volumique 1:27 - Ajout Li-TFSI dans un rapport volumique 1:57 Dépôt par spin-coating en conditions ambiantes (infiltration pendant 40s + 2000 trs/min pendant 25s)	-

IV. Performances des électrodes poreuses par rapport à la référence commerciale

Dans cette partie, les performances des électrodes poreuses élaborées à partir des nanocristaux synthétisés par pyrolyse laser sont comparées à celles des électrodes de référence. Après avoir présenté les performances des cellules sensibilisées par le N719, nous présenterons les résultats associés à l'utilisation du colorant organique commercial D102. Nous discuterons les résultats en fonction des paramètres physico-chimiques des électrodes en utilisant à la fois les techniques conventionnelles de caractérisations, mais aussi en caractérisant les cinétiques des charges au sein des

dispositifs à l'aide des mesures de photo-tensions / photo-courants en régime transitoire.

IV.1. Systèmes sensibilisés par le N719

Deux cellules solaires hybrides sensibilisées sont élaborées en utilisant les deux électrodes poreuses de TiO_2 (pyrolyse laser et référence commerciale Dyesol) sensibilisées par le colorant N719. Dans les deux cas, les paramètres optimisés ont été utilisés : épaisseur des couches poreuses autour de $2 \mu\text{m}$, traitement au TiCl_4 , sensibilisation du N719 pendant 15h à 80°C , dépôt du spiro-OMeTAD à partir d'une solution concentrée à 180 mg/ml. La *Figure III-25* présente les spectres d'absorption UV-visible des deux systèmes (électrode pyrolyse laser et électrode de référence Dyesol) sensibilisés et infiltrés par le spiro-OMeTAD, avant le dépôt de la contre-électrode d'or.

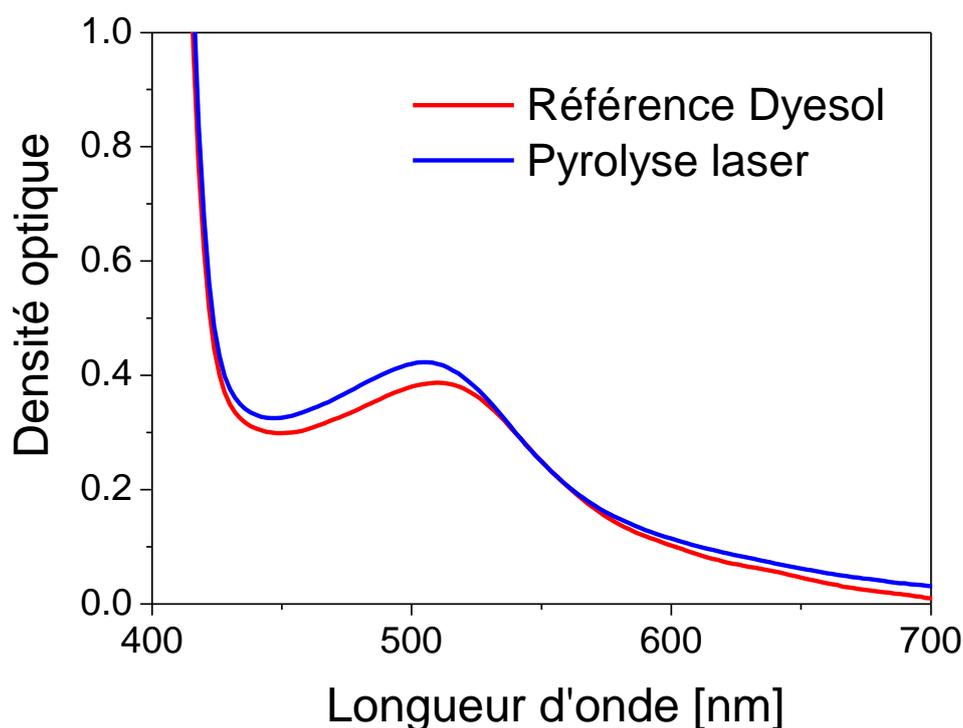


Figure III-25 : Spectres d'absorption optique de SSDSSC basées sur des électrodes poreuses traitées par la pate de référence et la pate à base des nanocristaux synthétisés par pyrolyse laser, et sensibilisées avec le N719.

On constate une allure très similaire des spectres optiques pour les deux électrodes. Une densité optique légèrement supérieure pour l'électrode issue de la pyrolyse laser est néanmoins observée au maximum d'absorption du colorant N719 vers 510 nm. Bien qu'une surface spécifique à priori légèrement plus faible ait été révélée pour l'électrode « pyrolyse laser » en utilisant le colorant organique D102, ce résultat peut indiquer que la sensibilisation avec le N719 s'effectue de façon légèrement différente par rapport au D102. En particulier, l'encombrement stérique des molécules est différent, et la distribution des pores au sein de l'électrode de référence Dyesol semble favoriser le greffage du colorant au ruthénium par rapport à l'électrode issue de la pyrolyse laser. Un léger décalage vers le bleu du maximum d'absorption de l'échantillon issu de la pyrolyse laser peut indiquer une légère agrégation du colorant à la surface du TiO₂ pour cette électrode, qui est compatible avec cette interprétation. Ces hypothèses restent néanmoins difficiles à vérifier sans analyses complémentaires. Les performances des dispositifs correspondants, mesurées dans l'obscurité et sous illumination solaire standard (AM1.5G, 100 mW.cm⁻²) sont données par la *Figure III-26*, tandis que le *Tableau III-10* résume les paramètres photovoltaïques associés.

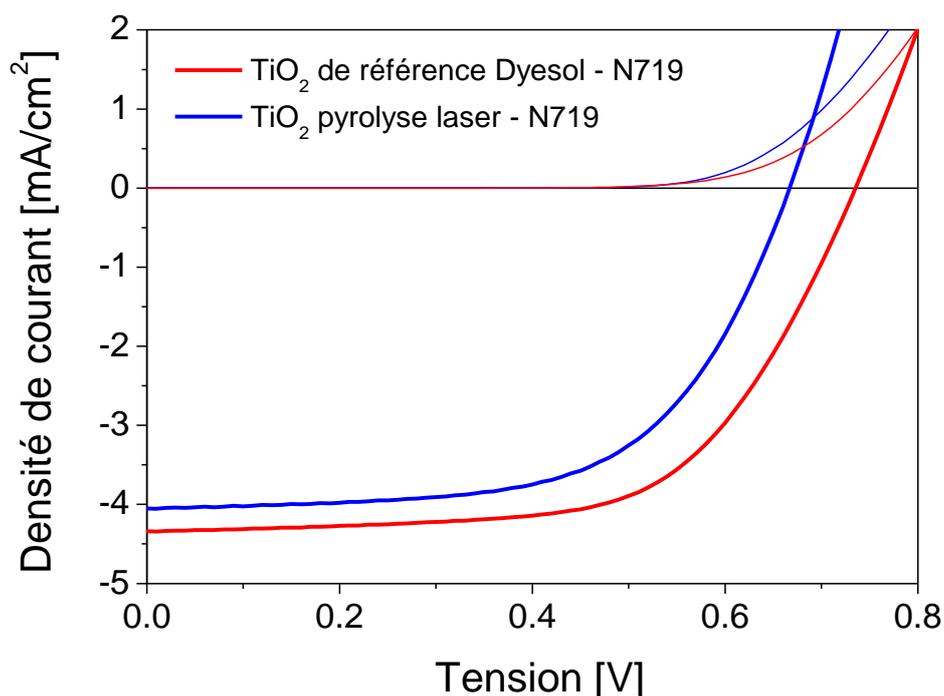


Figure III-26 : Caractéristiques I/V pour SSDSSC avec le colorant N719, basées sur la pate commerciale de TiO_2 et sur la pate pyrolyse laser dans l'obscurité (traits fins) et sous illumination (traits gras, AM15G, 100 mW.cm^{-2})

Electrode de TiO_2	Jcc [mA.m ⁻²]	Vco [mV]	FF	η [%]
Référence	4.33	740	61	1.97
Pyrolyse laser	4.04	650	58	1.62

Tableau III-10 : Paramètres photovoltaïques des cellules SSDSSC, basées sur différentes électrodes poreuses, sensibilisées avec le colorant N719

Un rendement de conversion de puissance de 1.97% est observé pour la cellule de référence Dyesol, ce qui constitue une valeur comparable à l'état de l'art publié pour le système $\text{TiO}_2/\text{N719}/\text{spiro-OMeTAD}$. Ce constat valide les optimisations effectuées au laboratoire.

Les performances obtenues avec l'électrode issue de la pyrolyse laser sont légèrement inférieures ($\eta = 1.67\%$), principalement en raison d'un courant de court-circuit et d'une tension de circuit ouvert plus faibles. Ces observations sont

concordantes avec l'hypothèse d'une agrégation possible du colorant pour cette électrode, à l'origine de recombinaisons de charges à l'interface plus importantes entraînant logiquement une réduction notable de V_{co} et de J_{cc} . Une comparaison entre les cinétiques des charges mesurées entre les deux électrodes sera menée dans la suite de ce chapitre avec le colorant organique D102. Les spectres d'IPCE pour les deux cellules sont donnés *Figure III-27*.

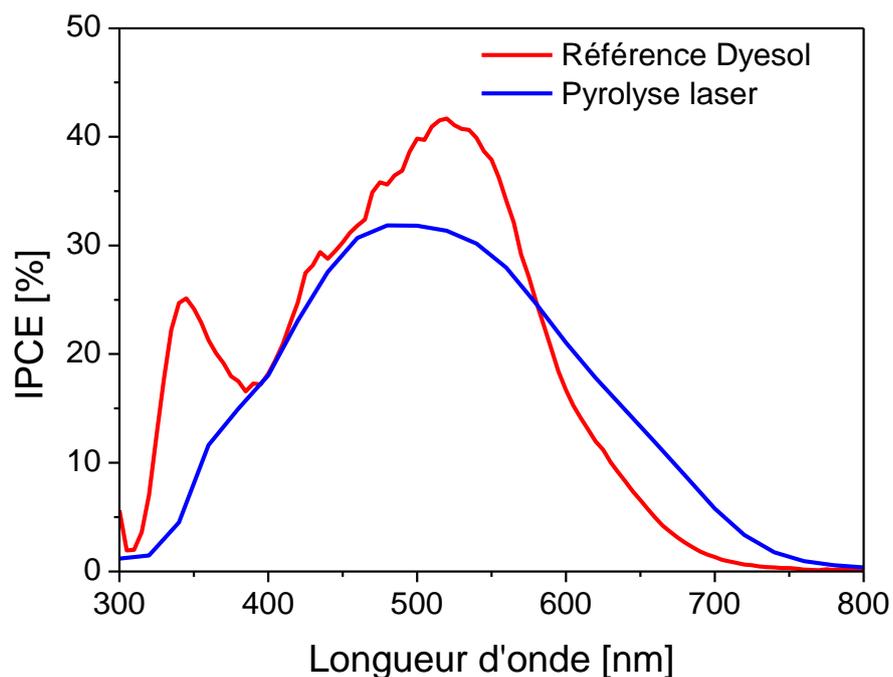


Figure III-27 : Comparaison des spectres d'IPCE obtenus avec le colorant N719 de la cellule solide à base d'une électrode issue de la pyrolyse laser avec la cellule de référence Dyesol.

On constate une forme de spectre assez différente entre les deux composants, qui indiquent des fonctionnements légèrement différents des cellules. La cellule utilisant une électrode issue de la pyrolyse laser donne un spectre d'IPCE moins large, avec une intensité moins importante au maximum d'absorption du colorant contribution par rapport à celle de la cellule de référence. Cette dernière montre une contribution notable pour les courtes longueurs d'onde, dans la zone d'absorption de l'oxyde métallique ($\lambda < 380$ nm), alors que cette contribution n'apparaît pas pour la cellule « pyrolyse laser ». Cette observation semble être une conséquence du phénomène d'agrégation du colorant. Une contribution due à la diffusion de la couche

poreuse de TiO₂ est néanmoins observée pour $\lambda > 600$ nm, en cohérence avec les spectres d'absorption UV-visible de la *Figure III-25*. Pour les deux composants, l'intégrale du produit des spectres IPCE par l'irradiance solaire standard AM1.5G aboutissent à des estimations du courant de court-circuit délivré par les cellules en bonne cohérence avec les mesures expérimentales sous simulateur, indiquant que les performances sous forts éclairagements ne sont a priori pas limitées par des phénomènes de recombinaisons de type bimoléculaires.

IV.2. Utilisation du colorant organique D102

Le colorant organique utilisé dans ce travail est le dérivé commercial d'indoline nommé D102 (Mitsubishi Paper Mills Limited, Japon) qui a été le premier colorant tout organique à démontrer des rendements de conversion de puissance très significatifs de plus de 4% en configuration de cellules sensibilisées solides en 2005.^[17] Bien que des colorants plus efficaces aient été rapportés depuis,^[21,22] menant à des efficacités de plus de 6%, le colorant organique D102 est disponible commercialement, et ne nécessite pas de co-adsorbants en raison de sa géométrie non-planaire. De plus, il peut être produit à faible coût car il ne contient pas de métal (il est globalement 10 fois moins cher qu'un colorant au ruthénium conventionnel) et sa synthèse est relativement souple.^[23,24] Cela en fait un matériau de référence dans le contexte de cette étude. Après une étape d'optimisation, la sensibilisation avec le D102 s'effectue à 80°C dans un mélange de solvant acétonitrile :tert-butanol (rapport volumique de 1 :1) pendant plusieurs heures. Il est à noter que des sensibilisations optimales sont atteintes en seulement quelques heures avec ce colorant (de 2 à 4h).

Les spectres d'absorption optique des dispositifs basés sur les électrodes de TiO₂ « pyrolyse laser » et de référence Dyesol sensibilisées avec le D102, avant l'évaporation du contact d'or, sont présentés sur la *Figure III-28*.

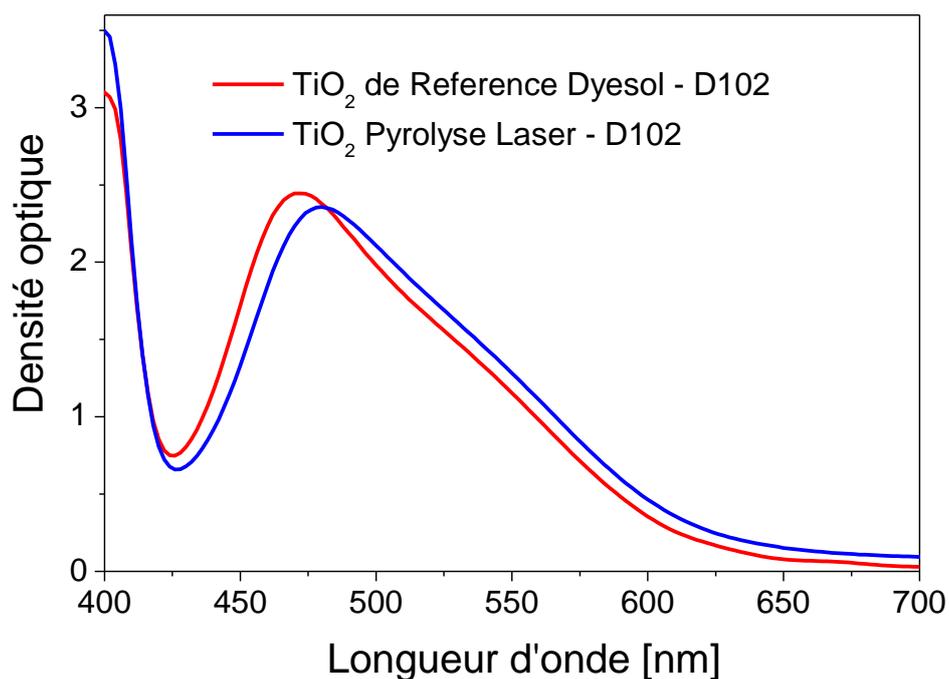


Figure III-28 : Comparaison entre les spectres d'absorption de cellules hybrides basées sur une électrode poreuse sensibilisée avec le D102 et élaborée à partir de nanocristaux de TiO_2 synthétisés par pyrolyse laser et l'électrode de référence Dyesol.

La *Figure III-28* montre des densités optiques très similaires au maximum d'absorption du colorant (centré sur 480 nm) pour les deux dispositifs. En utilisant des couches poreuses de TiO_2 d'épaisseurs similaires, une fraction beaucoup plus importante de la lumière est récoltée dans le cas du D102 (densité optique de 2.5) par rapport au colorant ruthénium N719 (densité optique de 0.4, voir *Figure III-25*). Ceci est cohérent avec le coefficient d'extinction molaire élevé du colorant indoline ($55.10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) par rapport au colorant ruthénium ($13.10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).^[17] Compte-tenu du fait que l'électrode poreuse de TiO_2 issue de la pyrolyse laser est légèrement plus épaisse ($1.85 \mu\text{m}$) que l'électrode de référence ($1.75 \mu\text{m}$), l'observation de densités optiques assez similaires est une conséquence de la surface spécifique plus faible observée sur l'électrode « pyrolyse laser » que pour l'électrode de référence (voir sections précédentes de ce chapitre).

IV.2.1. Performances photovoltaïques

Les caractéristiques $J(V)$ des dispositifs correspondants, mesurées dans le noir et sous émission solaire simulée (AM1.5G , $100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$) sont données *Figure III-29*, tandis que le

Tableau III-11 récapitule les paramètres photovoltaïques associés.

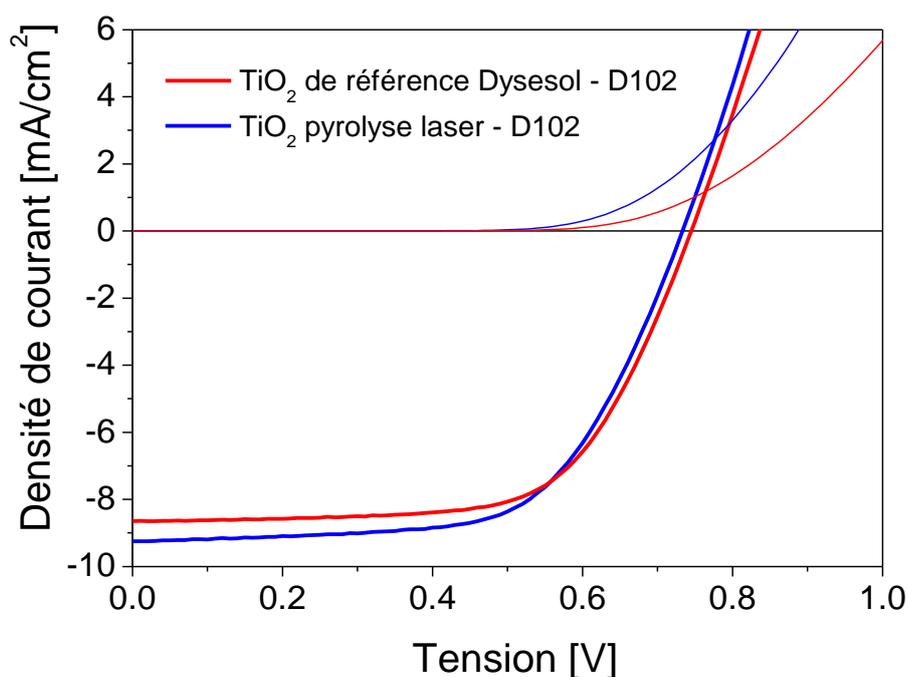


Figure III-29 : Caractéristiques $J(V)$ des SSDSSC avec le colorant D102 dans l'obscurité (traits fins) et sous éclairage standard (AM1.5G , $100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$, traits gras)

Electrode TiO_2	J_{cc} [mA/cm^2]	V_{co} [mV]	FF [%]	Rendement [%]
DyeSol	8.64	730	62	4.12
Pyrolyse laser	9.25	720	60	4.23

Tableau III-11 : Paramètres photovoltaïques des SSDSSC basées sur des électrodes poreuses de référence (Dyesol) et issues de la pyrolyse laser, sensibilisées par le colorant D102

Les paramètres photovoltaïques correspondants sont représentatifs de plusieurs séries de mesures effectuées sur des cellules optimisées différentes. On constate que

l'électrode de TiO_2 déposée à partir de nanocristaux synthétisés par pyrolyse laser présente un rendement de conversion de puissance de 4.23% sous éclairciment standard, comparable à celui associé à l'électrode de référence déposée à partir de la colle de TiO_2 commerciale DyeSol (4.12%), compte-tenu de l'incertitude expérimentale sur la mesure. Les facteurs de formes sont supérieurs à 0.6 pour ces deux composants, illustrant un bon fonctionnement des cellules. Ce résultat constitue un fait marquant de ce travail, en démontrant que la pyrolyse laser est une technique pertinente pour la production de nanocristaux de TiO_2 compatibles avec des applications pour la conversion photovoltaïque efficace de l'énergie solaire.

Les spectres de rendements quantiques externes de ces deux composants sont représentés *Figure III-30*.

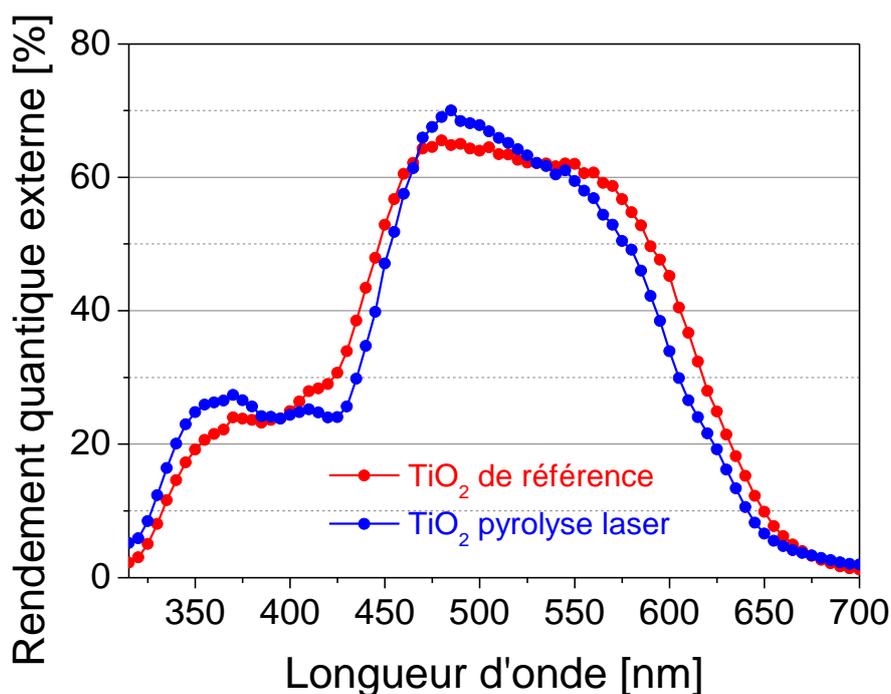


Figure III-30 : Spectres de rendements quantiques externes (IPCE) des SSDSSC basées sur les électrodes de TiO_2 de référence (cercles rouges) et issues de la pyrolyse laser (cercles bleus), sensibilisées par le colorant organique D102.

Une contribution au photo-courant relativement similaire est mise en évidence pour les deux dispositifs, avec des valeurs de rendements quantiques externes proches de 70% au maximum d'absorption du colorant D102 (480 nm). Une contribution

légèrement supérieure dans la région des faibles longueurs d'onde ($\lambda < 400$ nm) est observée pour l'électrode « pyrolyse laser » par rapport à celle de référence. Cependant, le spectre IPCE de l'électrode « pyrolyse laser » est plus étroit que celui de l'électrode de référence Dyesol, ainsi que des spectres reportés dans la littérature pour ces géométries.^[22] Ce résultat suggère que le fonctionnement du dispositif basé sur l'électrode poreuse de pyrolyse laser n'est pas optimum.

En parallèle, malgré des rendements de conversion de puissance comparables (voir *Figure III-29*), on note une amélioration sensible du photo-courant ($J_{cc} = 9.25$ mA.cm⁻²) avec l'électrode poreuse issue de la pyrolyse laser, alors que la tension en circuit ouvert reste sensiblement inférieure que celle associée à l'électrode de référence. Ces multiples observations suggèrent que les processus physiques régissant le fonctionnement des dispositifs sont susceptibles de différer au sein des deux cellules, notamment en raison des propriétés physiques des électrodes poreuses. Dans les sections suivantes nous cherchons donc à mettre en évidence des relations entre les propriétés des électrodes poreuses et les performances des dispositifs réalisés. En particulier, la morphologie des couches peut influencer de façon importante le remplissage par le verre moléculaire spiro-OMeTAD, entraînant des conséquences sur les cinétiques des charges aux interfaces. Dans ce contexte, l'influence de l'état de surface des couches de TiO_2 sur les mécanismes de piégeages/dépiégeages de charges est susceptible d'être dépendante de la nature des nanoparticules utilisées pour le traitement de l'électrode. Pour tenter de répondre à ces questions, nous présentons une étude sur les propriétés de remplissage des électrodes par le verre moléculaire spiro-OMeTAD, et nous étudions les cinétiques des charges dans les dispositifs par mesures de photo-courants / photo-tensions en régime transitoire.

IV.3. Influence de la morphologie des électrodes sur le remplissage des pores par le verre moléculaire

Comme nous l'avons vu, l'efficacité d'une SSDSSC dépend fortement de la morphologie de la couche poreuse de TiO_2 qui doit permettre une pénétration efficace du verre moléculaire spiro-OMeTAD. En général, une interface TiO_2 /colorant/spiro-OMeTAD de mauvaise qualité est responsable de recombinaisons de charges intenses,

conduisant à une faible génération de courant dans les cellules. Pour obtenir une cellule hybride solide efficace, un fort taux de remplissage est nécessaire, afin d'assurer un contact intime entre l'électrode sensibilisée et le transporteur de trous. Ce contact est nécessaire pour garantir une régénération efficace du colorant oxydé, et un transfert des trous vers l'anode. Plusieurs équipes ont évalué le remplissage des pores d'électrodes de TiO₂ par le spiro-OMeTAD, en utilisant diverses techniques comme la microscopie électronique en coupes transverses, ^[25] l'analyse de photons X dispersive en énergie (SEM-EDX), ^[25] ou encore l'analyse de profils par spectroscopie photoélectronique X (XPS). ^[18] Certaines de ces méthodes restent néanmoins lourdes à mettre en œuvre pour des analyses de routine, de simples calculs empiriques de remplissage des pores, basés sur la connaissance des processus physiques conditionnant le dépôt du verre à la tournette, ont aussi été rapportés. ^[26] En général, la fraction de remplissage, qui est défini comme le rapport entre le volume de spiro-OMeTAD infiltré et le volume des pores, est estimée autour des 60-65%, bien que certaines estimations optimistes l'estiment jusqu'à 85%. Dans ce travail, le remplissage des pores a été estimé en utilisant une méthode simple basée sur la mesure par analyse thermogravimétrique (ATG) de la perte de masse des électrodes infiltrées (voire chapitre II). Cette technique, encore peu utilisée dans cet objectif, a néanmoins permis d'évaluer la fraction de polymère conducteur synthétisée *in situ* à l'intérieur des pores d'une couche poreuse de TiO₂. ^[27]

La fraction de poids de spiro-OMeTAD infiltré dans les pores de TiO₂ peut être déduite à partir de la mesure TGA effectuée sur des électrodes TiO₂ sensibilisées déposées sur des substrats d'environ 10 cm², avec et sans spiro-OMeTAD (voir détails expérimentaux au Chapitre II). Cette estimation nécessite la connaissance exacte de l'épaisseur de la couche poreuse analysée, ainsi que de la couche supérieure de spiro-OMeTAD qui est généralement observée à la surface de l'électrode après le dépôt à la tournette. Ces épaisseurs sont mesurées avec précision à partir de coupes transversales réalisées sur les échantillons FTO/TiO₂ dense/TiO₂ poreux/D102/spiro-OMeTAD/Au par MEB (*Figure III-31*). Les images MEB nous montrent que les épaisseurs des couches supérieures de spiro-OMeTAD sont très différentes entre les deux électrodes de TiO₂, avec seulement 25 nm pour l'électrode élaborée à partir des nanocristaux synthétisés par pyrolyse laser et jusqu'à 150 nm pour l'électrode de

référence Dyesol. Cette différence est significative, sachant que la procédure de dépôt du spiro-OMeTAD est rigoureusement identique pour les deux électrodes. Cette première observation semble indiquer que le spiro-OMeTAD s'insère plus facilement dans les pores de l'électrode issue de la pyrolyse laser par rapport à l'électrode de référence.

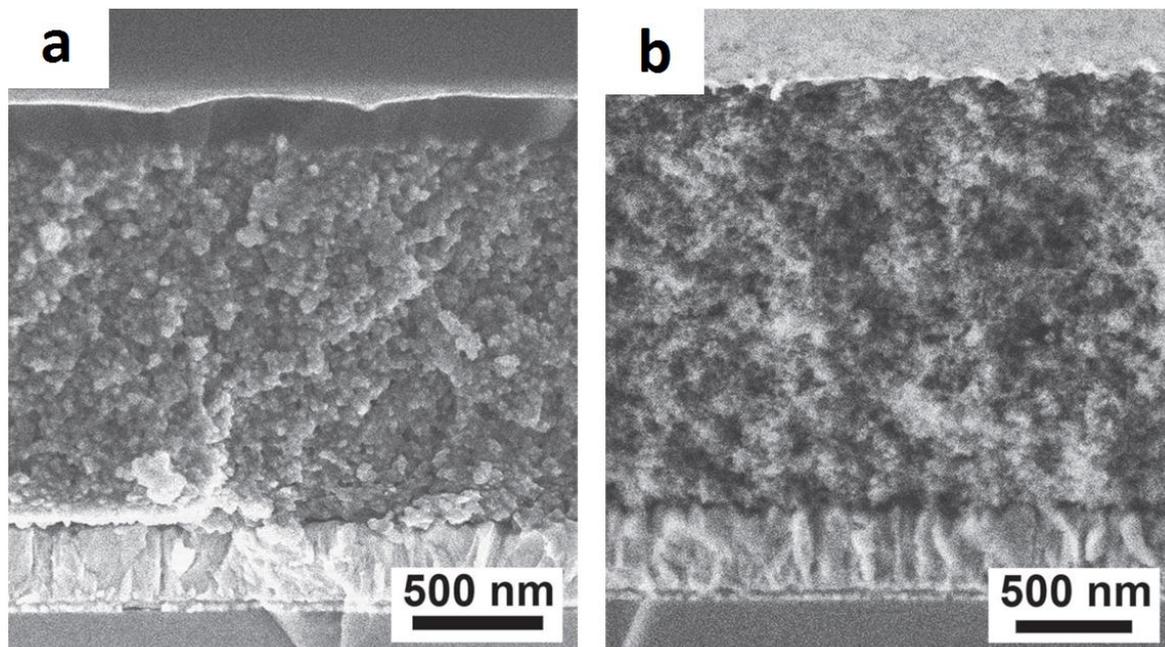


Figure III-31 : Coupes transversales observées par MEB de cellules (FTO/ TiO_2 dense/ TiO_2 poreux/Colorant/Spiro-OMeTAD/Au) fabriquées à partir de la colle de TiO_2 commerciale (a) et à partir de la formulation à base de nanocristaux de TiO_2 synthétisés par pyrolyse laser (b).

La *Figure III-32* présente les résultats de l'analyse ATG réalisée sous air synthétique à $10^\circ\text{C}/\text{min}$ et jusqu' 600°C sur les électrodes sensibilisées par le colorant D102, avec et sans spiro-OMeTAD. Plusieurs processus se produisent quand la température augmente. Une perte de poids initiale d'environ 2% se produit autour de 40°C pour les électrodes sensibilisées infiltrées et non-infiltrées, à cause de l'évaporation d'eau ou des traces d'humidité présentes dans les couches. Ensuite, les pertes de poids associées à la dégradation thermique du verre moléculaire (pour les électrodes infiltrés), et du colorant D102 sont observées.

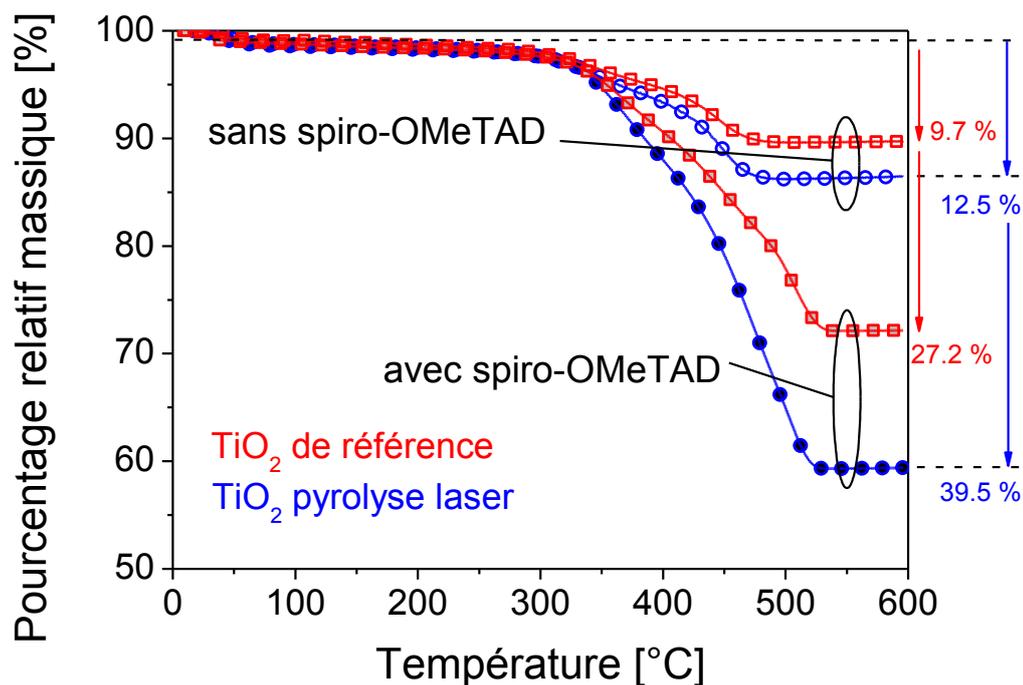


Figure III-32 : Courbes thermogravimétriques des électrodes sensibilisées avec et sans spiro-OMeTAD: électrode issue de la pyrolyse laser (en bleu) et électrode DyeSol (en rouge), et sensibilisées avec D102

En comparant les pertes de masse des électrodes de TiO_2 poreuses infiltrées et non-infiltrées, la perte de masse attribuée au spiro-OMeTAD peut être déduite. Compte-tenu des épaisseurs des couches superficielles de spiro-OMeTAD pour chaque électrode, il est alors possible d'évaluer la fraction de spiro-OMeTAD effectivement infiltrée dans les pores. Les résultats sont présentés dans le *Tableau III-12*. Les calculs sont détaillés dans le Chapitre II.

Pour l'échantillon issu de la pyrolyse laser, une perte de masse de 39,5% est observée ce qui correspond à un pourcentage en masse de spiro-OMeTAD présent dans les pores de 27%. Pour l'échantillon de référence (Dyesol), une perte de masse de 27,2% est observée, ce qui correspond à un pourcentage en masse de spiro-OMeTAD présent dans les pores de 17,5%. Cette observation, compatible avec les images MEB (*Figure III-31*), suggère qu'une plus grande quantité de verre moléculaire s'infiltré dans les pores de l'électrode élaborée à partir des nanocristaux synthétisés par pyrolyse laser par rapport à l'électrode de référence.

Electrode poreuse	Epaisseur des couches poreuses [µm]	Epaisseur de spiro non-infiltré [nm]	Poids du spiro infiltré [%]	Remplissage des pores [%]
TiO ₂ référence	1.85	150	21	58
TiO ₂ pyrolyse laser	1.75	25	26	77

Tableau III-12 : Paramètres de mesure par ATG pour des électrodes sensibilisées TiO₂/D102 infiltrées par le spiro-OMeTAD, basées sur TiO₂ DyeSol et pyrolyse laser

Les résultats obtenus permettent d'estimer un taux de de remplissage des pores de 60 % pour l'électrode poreuse sensibilisée de référence. Ce résultat est parfaitement cohérent avec les estimations reportées dans la littérature.^[18] Toutefois, une amélioration significative de la fraction de remplissage est observée en utilisant l'électrode à base de nanocristaux TiO₂ synthétisés par pyrolyse laser, qui atteint près de 80%. Cette amélioration du facteur de remplissage provient des différences de morphologie observées entre les électrodes. En particulier, une faible dimension de nanoparticules, pouvant entraîner une faible taille de pores, peut favoriser les forces de capillarité, qui sont cruciales dans le processus d'infiltration. D'autre part, l'agglomération initiale sous forme de chainettes de la nanopoudre synthétisée par pyrolyse laser est un facteur important pouvant permettre d'aboutir à une morphologie plus adaptée au remplissage, en jouant sur la dimension et le volume total des pores.

Compte-tenu des performances photovoltaïques des cellules, ces résultats semblent indiquer que la plus faible surface spécifique des électrodes de TiO₂ issues de la pyrolyse laser puisse être compensée par une meilleure aptitude au remplissage par le verre moléculaire. Le manque potentiel de charges photo-générées dû à un plus faible nombre de molécules de colorants greffées est contrebalancé par une meilleure interface avec le verre moléculaire, conduisant à l'observation de performances comparables par rapport à l'électrode de référence.

IV.4. Cinétiques des charges photo-générées

Les caractéristiques courant-tension des cellules solaires solides $J(V)$ (Figure III-29) ont montré une légère diminution de la tension V_{co} pour le dispositif utilisant l'électrode de TiO_2 « pyrolyse laser » par rapport au dispositif de référence. Plusieurs paramètres physiques peuvent influencer la photo-tension mesurée, tels que la position du bas de la bande de conduction de l'oxyde métallique, ou les cinétiques de recombinaison des charges à l'interface TiO_2 / D102 / spiro-OMeTAD. En particulier, ces dernières sont largement conditionnées par les distributions de pièges associées aux états de surface de la couche poreuse de TiO_2 . Pour analyser ces aspects, nous choisissons d'utiliser la technique de mesure des décroissances de photocourants/photo-tensions en régime transitoire qui est une technique de caractérisation simple à partir de laquelle la cinétique de recombinaison des charges peut être extraite. ^[28] Une présentation détaillée de la technique est présentée au chapitre II. Brièvement, la cellule solaire à étudier est placée en conditions normales de fonctionnement sous illumination continue, et une impulsion lumineuse supplémentaire est utilisée pour générer une population supplémentaire de charges. Le retour à l'équilibre du système est alors observé en mesurant la décroissance du signal électrique transitoire généré aux bornes de la cellule. En fonction des conditions de mesure, circuit ouvert ou court-circuit, il est possible d'enregistrer la décroissance d'une photo-tension ou d'un photo-courant respectivement, dont les cinétiques renseignent sur la recombinaison des charges et/ou sur leurs propriétés de transport jusqu'aux électrodes. Plus spécifiquement, il est possible d'estimer les taux de recombinaison de charges aux interfaces et la longueur de diffusion des électrons dans le réseau percolé de l'oxyde métallique, compte-tenu du fait que le transport de trous n'est généralement pas considéré comme le facteur limitant pour les systèmes à base de spiro-OMeTAD. ^[29] Dans ce contexte, les distributions de pièges dans le TiO_2 ont un rôle prépondérant.

Les taux de recombinaisons (k_{rec}) ont été mesurés en condition de circuit ouvert, quand les charges photo-générées ne peuvent que se recombiner au sein de la couche active. Les temps caractéristiques d'extractions de charges (τ_{ex}) sont eux estimés en conditions de court-circuit, et reflètent à la fois les temps effectifs de transport ou de transit (τ_{trans}) des charges jusqu'aux électrodes et les temps de recombinaison (τ_{rec}). Le

régime de mesure étant un régime de perturbation, les processus impliqués peuvent être analysés avec des modèles de décroissance exponentielle au premier ordre. Ainsi :

$$\frac{1}{\tau_{ex}} = \frac{1}{\tau_{trans}} + \frac{1}{\tau_{rec}}$$

La Figure III-33 présente les taux de recombinaison de charges mesurés en circuit-ouvert et les temps d'extraction de charges estimés en conditions de court-circuit en fonction de la densité de courant de court-circuit induite par l'illumination continue. Cette représentation est souvent préférable pour comparer deux cellules à priori différentes, car pour des taux de recombinaison assez proches, elle est directement liée à la densité de charges dans la couche active. Il est néanmoins important de garder à l'esprit que les taux de recombinaisons et les temps d'extraction de charges sont estimés dans deux régimes de fonctionnement différents. Il n'est donc pas possible d'estimer de façon univoque une longueur de diffusion des électrons comparable avec les résultats d'autres techniques reportés dans la littérature. [30,31]

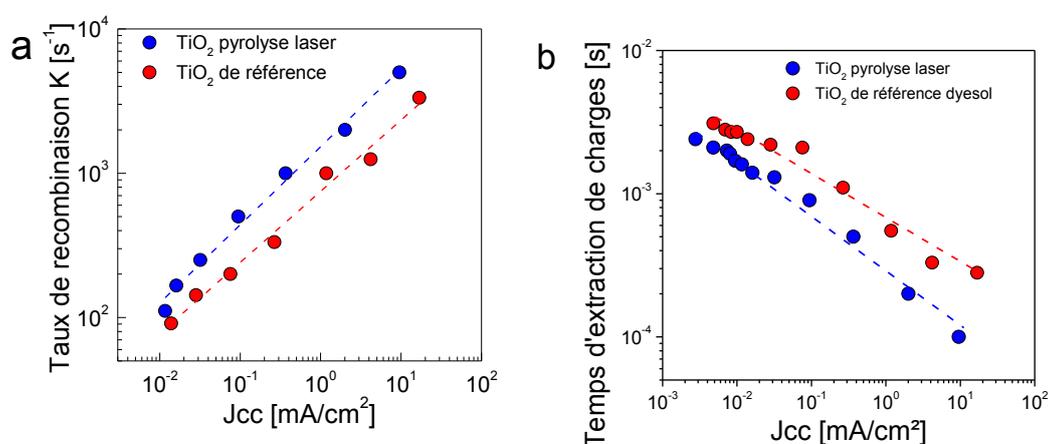


Figure III-33 : (a) Taux de recombinaison de charges estimé en condition de circuit-ouvert et (b) taux d'extraction de charges estimé en conditions de court-circuit pour les deux dispositifs basés sur les électrodes poreuses de TiO_2 pyrolyse laser et DyeSol

Un taux de recombinaison supérieur est observé pour l'électrode poreuse issue de la pyrolyse laser, sur toute la gamme d'intensité lumineuse étudiée (Figure III-33.a). Ainsi, les recombinaisons de charges à l'interface $\text{TiO}_2/\text{D102}/\text{spiro-OMeTAD}$ sont plus rapides pour cette électrode que pour l'électrode de référence et

sont vraisemblablement à l'origine de la baisse de V_{co} observée dans les caractéristiques $J(V)$. La *Figure III-34* présente l'évolution du courant de court-circuit J_{cc} des cellules solaires mesuré sous simulateur en fonction de la densité de puissance lumineuse incidente.

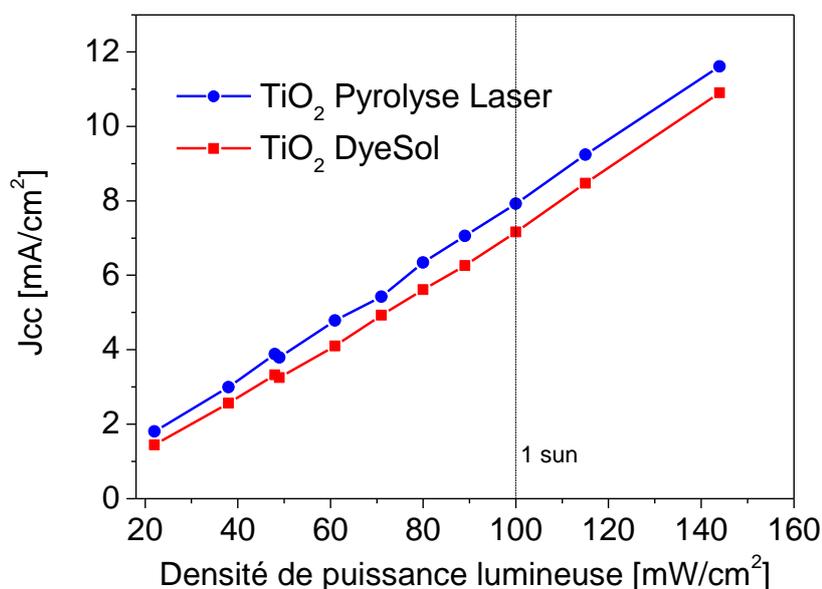


Figure III-34 : Evolution de la densité de courant J_{cc} des cellules solaires en fonction de l'intensité lumineuse incidente, pour deux dispositifs SSDSSC basés sur des électrodes pyrolyse laser et DyeSol

Une relation linéaire est mise en évidence dans les deux cas, indiquant que la génération de photo-courant n'est pas limitée par un processus de recombinaison du second ordre, comme la recombinaison bimoléculaire par exemple. Bien que la distribution de pièges puisse différer entre les deux électrodes, l'influence du remplissage par le verre moléculaire est aussi à considérer. Ces deux propriétés peuvent en effet jouer un rôle opposé sur les performances des cellules, bien que l'attribution des contributions de chacune reste difficile. Une meilleure qualité d'interface permet dans tous les cas une diminution des recombinaisons, laissant les pièges de l'oxyde métallique et du conducteur de trous conditionner la longueur de diffusion des porteurs injectés. La *Figure III-33.b* présente les temps caractéristiques d'extraction de charges évalués sous conditions de court-circuit en fonction de J_{cc}

induit sous éclairage constant. Cette fois-ci, on constate que l'extraction des charges est sensiblement plus rapide dans la cellule utilisant l'électrode poreuse issue de la pyrolyse laser que dans la cellule de référence commerciale. L'électrode poreuse issue de la pyrolyse laser est donc associée à une recombinaison plus rapide lorsque les densités de charges sont importantes (conditions de circuit ouvert), mais à un transport légèrement amélioré en conditions de circuit-ouvert, là où les recombinaisons sont plus modérées. Ces observations illustrent le couplage entre les processus physiques impliqués. En particulier, en plus d'un taux de remplissage différent entre les deux électrodes, il semble que la distribution de pièges diffère d'une électrode à l'autre, et donc, soit fonction du procédé d'élaboration des électrodes. Plusieurs travaux ont d'ailleurs mis en évidence un effet important des propriétés de surface du TiO₂ (textures, structure, etc) sur le fonctionnement des composants.^[32,33] En particulier, la structure de la surface des particules au sein de colloïde de TiO₂ utilisée influence significativement les paramètres photovoltaïques des cellules. Les défauts de texture ou de structure localisés à la surface des grains nanométriques peuvent agir comme des sites de piégeage pour les électrons, et influencent donc directement à la fois le transport des charges et leur recombinaison.^[34,35] Nos observations, qui montrent que la nature des nanoparticules utilisées influence les distributions de pièges dans l'oxyde métallique, sont en accord avec ces interprétations. Une plus grande densité de pièges de surface est attendue en utilisant des nanoparticules TiO₂ de petits diamètres (~12.5 nm pour la pyrolyse laser contre 20 nm pour la colloïde commerciale élaborée par voie sol-gel), ce qui est cohérent avec une recombinaison plus rapide des charges observée en conditions de circuit-ouvert, cette propriété étant par ailleurs dépendante de la densité de charges totale dans le dispositif. Ces tendances ont aussi été observées par Zhu et ses collègues en faisant varier la porosité de l'électrode de TiO₂ à l'aide de nanocristaux de différents diamètres.^[36] En particulier, ils ont montré que la recombinaison de charges se fait principalement via des états de surface plutôt que de la bande de conduction du TiO₂.

Concernant les temps d'extraction de charges, la nature des interfaces entre particules de TiO₂, qui sont conditionnées par les post-traitements utilisés (frittage, traitement au TiCl₄), est un élément clef qui conditionne le transport au sein du réseau inorganique de l'oxyde. Il semble donc que l'électrode poreuse issue de la pyrolyse

laser présente un meilleur transport inter-particulaire que la colle commerciale. Il est possible que les traitements thermiques améliorent significativement les propriétés des interfaces entre nanoparticules dans le cas de la pyrolyse laser, en raison d'une morphologie de grain et d'états de surface différents. Ces caractérisations avancées mettent ici en lumière les différents processus responsables des performances finales d'un dispositif, et illustrent les potentialités de la pyrolyse laser pour l'application photovoltaïque hybride.

V. Influence du traitement au TiCl₄ sur les performances des SSDSSC

Pour terminer ce chapitre, nous avons étudié l'influence du traitement au TiCl₄ effectué sur les électrodes poreuses avant leur sensibilisation. Un effet très important a été observé dans les phases d'optimisation des cellules (voir section III.2), mais l'origine exacte du phénomène reste à éclaircir. Il est en effet largement reporté qu'une modification des propriétés de surface des électrodes poreuses, à l'aide de couches nanométriques d'oxydes de différente nature, permet en particulier de moduler la recombinaison interfaciale. ^[37]

Concernant le traitement au TiCl₄, plusieurs effets sont généralement observés dans la littérature. L'effet d'un tel traitement a été étudié par plusieurs équipes dans la littérature. Barbé et al, ^[38] ont montré que le traitement TiCl₄ diminue la taille moyenne des pores ainsi que la porosité, ce qui peut induire une amélioration de la percolation des électrons d'une particule à l'autre. Cet effet peut ainsi réduire la probabilité de recombinaison et conduire à une augmentation globale de courant. Un meilleur contact électronique est reporté, en parallèle qu'une amélioration du greffage du colorant à la surface du TiO₂. ^[39] Sommeling et ses collaborateurs ont conclu que le traitement au TiCl₄ améliore les performances des SSDSSC en abaissant le bord de la bande de conduction de l'oxyde métallique d'environ 80 mV, entraînant une amélioration de l'injection des électrons et une diminution nette des recombinaisons entre le TiO₂ et l'électrolyte. ^[40] Plusieurs autres travaux rapportent que le traitement au TiCl₄ permet de diminuer la recombinaison en guérissant les défauts dans la couche de TiO₂ nanocristalline. ^[41,42] Dans ce travail, l'influence du traitement au

$TiCl_4$ a été illustrée dans les sections précédentes, sur la *Figure III-16*, qui a montré une nette amélioration du courant de court-circuit après traitement. Une nouvelle série de cellules à base d'électrodes poreuses issues de la pyrolyse laser et sensibilisées avec le D102, permet de confirmer ce résultat (*Figure III-35*). Les paramètres photovoltaïques associés sont résumés dans le *Tableau III-13*.

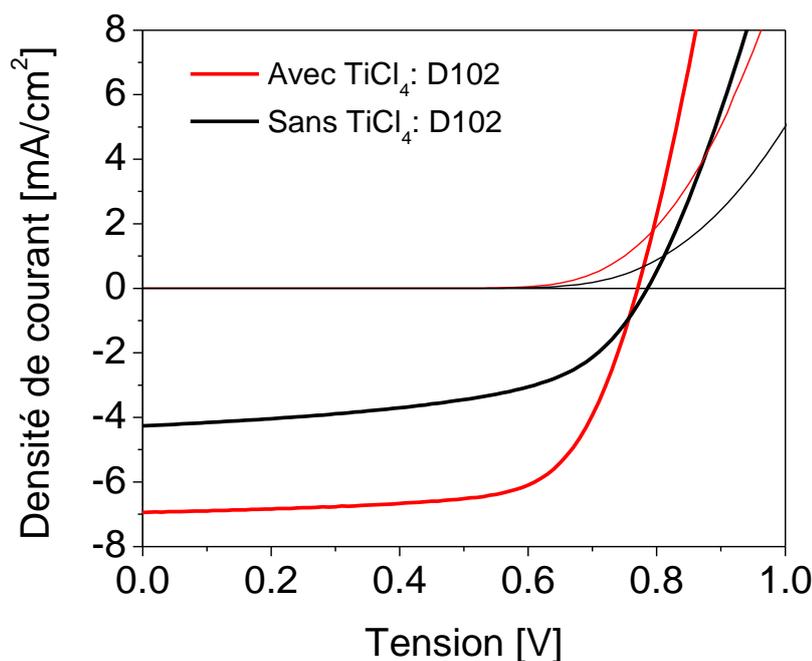


Figure III-35 : Caractéristiques J(V) des cellules hybrides sensibilisées avec le D102, avec et sans traitement $TiCl_4$. Les courbes dans l'obscurité correspondent aux traits fins, les courbes sous éclairage standard (AM 1.5G, 100 mW.cm^{-2}) sont en traits gras.

Traitement $TiCl_4$	Jcc [mA/cm^2]	Vco [mV]	FF [%]	Rendement [%]
Oui	6.94	780	67	3.66
-	4.26	790	54	1.83

Tableau III-13 : Paramètres photovoltaïques associées aux cellules SSDSSC sensibilisées avec le D102, sans et avec $TiCl_4$

L'influence du traitement $TiCl_4$ est évidente sur l'amélioration de la densité de courant dans les cellules et sur le facteur de forme. La *Figure III-36* montre la dépendance de la densité de courant Jcc avec la densité de puissance de la lumière incidente.

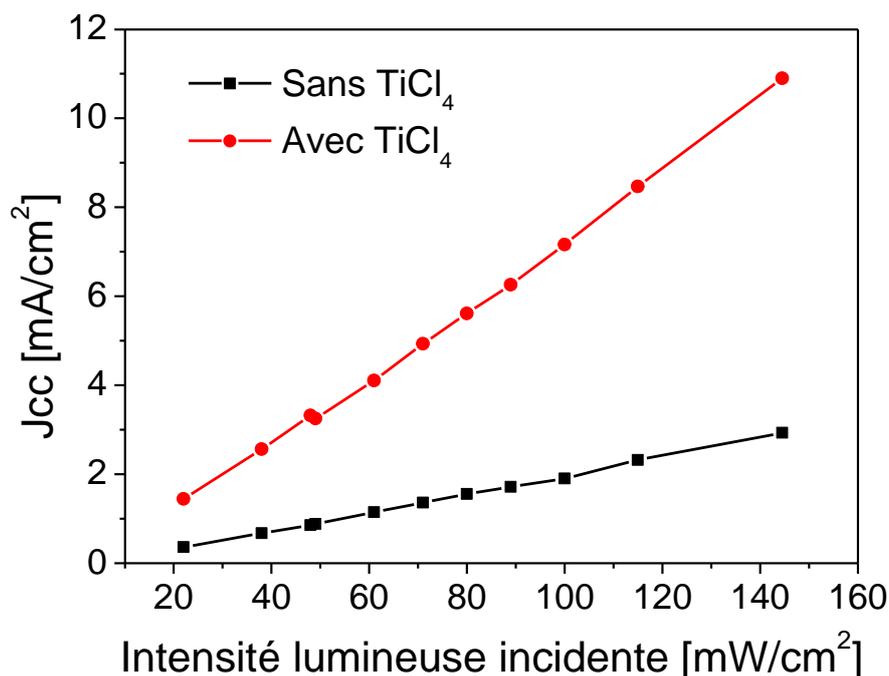


Figure III-36 : Evaluation de la densité de courant J_{cc} en fonction de la même intensité lumineuse incidente, pour des dispositifs SSDSSC basés sur des électrodes de TiO_2 pyrolyse laser et DyeSol, avec et sans le traitement TiCl_4

On constate que la relation est linéaire dans les deux cas, indiquant que les phénomènes de recombinaison dépendants des densités de charges ne sont pas à l'origine des limitations observées pour l'échantillon non traité.

Ainsi, les différences observées peuvent trouver leur origine dans plusieurs paramètres importants : morphologie des électrodes, efficacité de la sensibilisation avec le colorant, remplissage par le verre moléculaire, configuration électronique de l'oxyde métallique (densités de pièges différentes avec et sans traitement), recombinaisons et/ou transport de charges.

Pour étudier les influences du traitement TiCl_4 sur la morphologie de l'électrode poreuse TiO_2 , des observations par MEB ont été faites pour les deux électrodes poreuses sans et avec le traitement TiCl_4 (Figure III-37).

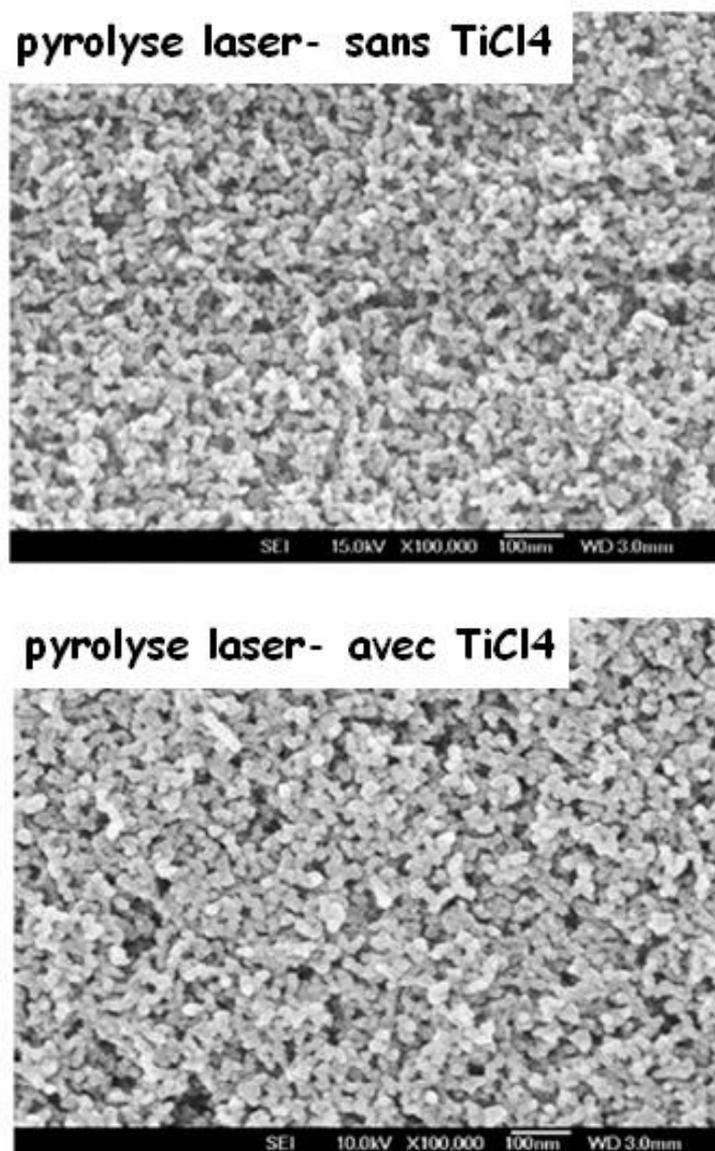


Figure III-37 : Influence du traitement $TiCl_4$ sur la morphologie de l'électrode poreuse issue de la pyrolyse laser.

Ces images MEB montrent que le traitement au $TiCl_4$ influence peu la morphologie globale de l'électrode poreuse, la porosité paraissant assez identique visuellement (des études de porosimétrie complémentaires sont néanmoins nécessaires pour quantifier les éventuelles différences). Un léger grossissement de grains est néanmoins visible, qui reste cohérent avec le dépôt d'une fraction supplémentaire de TiO_2 suite à l'hydrolyse du précurseur de tétrachlorure de titane.

Les propriétés structurales des électrodes avant et après traitement $TiCl_4$ ont été analysées par diffraction des rayons X. Les diagrammes de diffraction correspondant

sont donnés sur la *Figure III-38*. Compte-tenu des contributions du substrat de FTO, l'intervalle est restreint au domaine $2\theta \in [20^\circ ; 30^\circ]$ qui montre alors la contribution de la phase anatase du TiO_2 (raie centrée sur $2\theta = 25.4^\circ$)

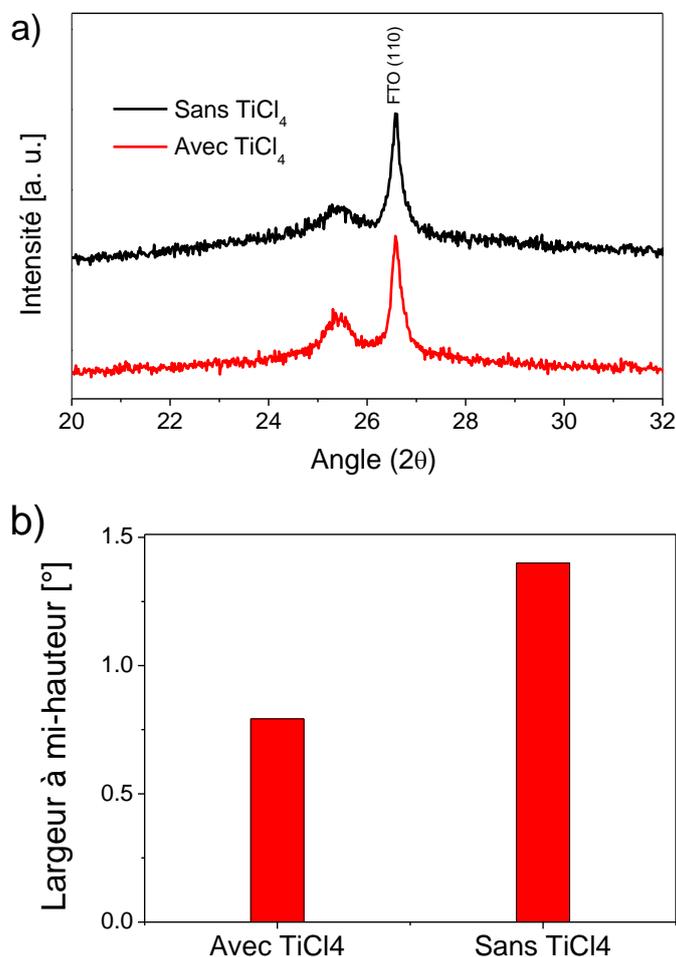


Figure III-38 : (a) Digrammes de diffraction des rayons X d'électrodes poreuses de TiO_2 issues de la pyrolyse laser, avant et après traitement au TiCl_4 . (Pour mémoire, la raie à 26.6° est associée au substrat de FTO). (b) Largeurs à mi-hauteur de la raie associée à la phase anatase à 25.4° en fonction du traitement TiCl_4 .

L'évolution de la largeur à mi-hauteur de la raie de l'anatase à 25.4° est présentée sur la *Figure III-38-b*. Très clairement, la diminution de la largeur à mi-hauteur est compatible avec un grossissement des cristallites, donc à une meilleure cristallinité de la couche suite au traitement TiCl_4 . Cette observation permet d'anticiper un meilleur transport des électrons dans la couche poreuse, et donc, une

plus grande longueur de diffusion de ceux-ci. La meilleure cristallinité contribue à l'amélioration du photo-courant observée après traitement. L'amélioration du facteur de forme de 54 à 67% avec le traitement conforte ces conclusions.

Les spectres d'absorption UV-visible des deux électrodes sensibilisées et infiltrées par le spiro-OMeTAD sont reportés *Figure III-39*.

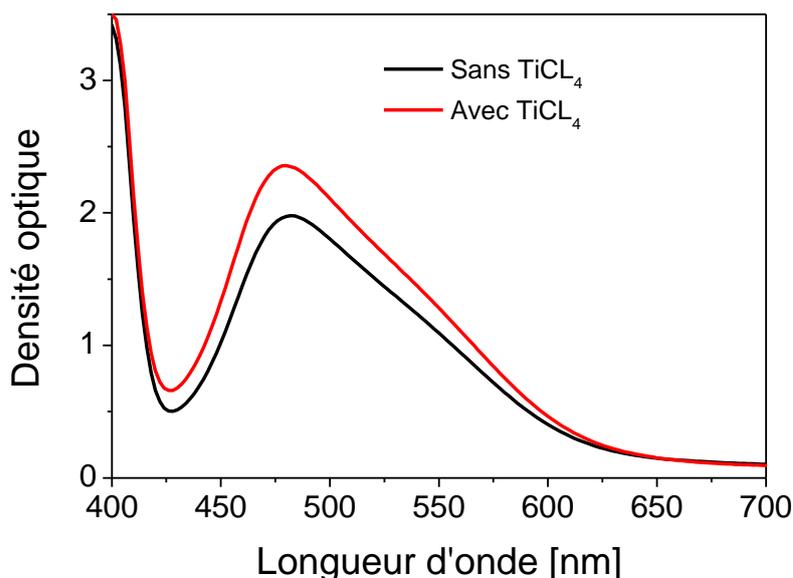


Figure III-39 : Influence du traitement TiCl_4 sur l'absorption optique des électrodes poreuses sensibilisées avec le D102 (électrode poreuse issue de la pyrolyse laser).

On constate une nette amélioration de l'absorption au maximum d'absorption du colorant pour le film traité au TiCl_4 . Cette amélioration va dans le sens des résultats reportés dans la littérature concernant le greffage plus efficace du colorant après traitement. Le traitement peut en effet réduire la densité de défauts de surface de l'oxyde en la passivant, permettant une interaction plus efficace avec les groupements de greffage acides carboxyliques du colorant. ^[39] Néanmoins, cette amélioration du greffage (variation relative d'absorption due au colorant d'environ 20%) n'explique qu'en partie l'amélioration nette du courant de court-circuit dans la cellule (amélioration de J_{cc} de 63%).

Finalement, nous avons étudié l'influence du traitement au TiCl_4 sur les propriétés électroniques des électrodes de TiO_2 à l'aide d'une estimation des cinétiques des charges. Les estimations des temps de transit des charges τ_{trans} en

conditions de court-circuit (non présentées ici) montrent que les cinétiques sont comparables (dans l'intervalle d'erreur de la technique) pour les deux électrodes et sur toute la gamme d'illumination étudiée. Une valeur quasiment constante de l'ordre de $\tau_{\text{trans}} \sim 10^{-3}$ s est estimée à partir de la décroissance du photo-courant. En parallèle, les durées de vie des électrons dans le TiO_2 sont présentées sur la *Figure III-40*, en fonction de la tension de circuit-ouvert mesurée dans la cellule sous éclairage constant.

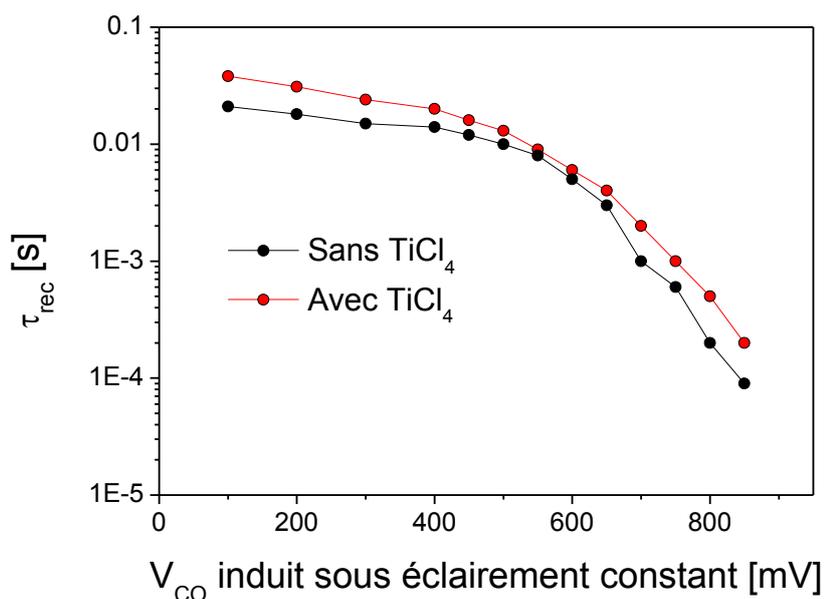


Figure III-40 : Influences du traitement TiCl_4 sur la recombinaison des charges dans les cellules sensibilisées SSDSSC basées sur les électrodes poreuses de TiO_2 issues de la pyrolyse laser

Globalement, une plus longue durée de vie (d'un facteur 2) de porteurs est mise en évidence pour la cellule traitée au TiCl_4 . Cette tendance s'est vérifiée sur plusieurs séries de cellules réalisées. Ces résultats démontrent ici que le traitement au TiCl_4 augmente la longueur de diffusion des porteurs, principalement au travers d'une recombinaison sensiblement plus lente. Il est possible, dans ce contexte, que le traitement au TiCl_4 permette de passiver la surface de l'oxyde, en réduisant les densités de pièges présentes. On note en parallèle une légère diminution de la tension en circuit ouvert de la cellule traitée par rapport à la cellule non-traitée (décalage de 10 à 30 mV sur certaines séries), qui laisse suggérer que le traitement abaisse le bas

de la bande de conduction du TiO₂, comme observé dans la littérature. Un meilleur taux d'injection des charges est donc possible.

Au travers de notre étude, nous avons ainsi pu observer les effets d'un traitement au TiCl₄ sur les propriétés physiques des électrodes poreuses de TiO₂, et son influence sur les performances photovoltaïques. Une meilleure cristallinité des couches est observée, couplée à un meilleur greffage du colorant. Par ailleurs, une passivation de la surface par le traitement est suggérée par les analyses des recombinaisons de charges. La combinaison de ces différents effets permet d'expliquer l'amélioration des performances des cellules, en particulier concernant le photo-courant.

VI. Conclusions

Pour la première fois, des électrodes poreuses de TiO₂ ont été élaborées à partir de nanocristaux synthétisés par pyrolyse laser. A l'aide d'un procédé simple et compatible avec des applications à l'échelle industrielle, nous avons obtenu des électrodes présentant une porosité nanométrique contrôlée, adaptée à leur utilisation comme photo-anodes de cellules solaires hybrides sensibilisées à l'état solide. Après une phase d'optimisation, les cellules solaires correspondantes ont montré des performances comparables à celles obtenues à partir d'électrodes de référence commerciales, et comparables à l'état de l'art (rendements de conversion de puissance de 4.2% avec le colorant organique commercial D102). Ce résultat est un fait marquant de ce travail, qui démontre la potentialité des nanocristaux synthétisés par pyrolyse laser pour la conversion photovoltaïque.

Des analyses plus fines ont permis de mettre en évidence les propriétés physiques spécifiques de ces nouvelles électrodes poreuses, à l'origine des performances observées. En particulier, une infiltration améliorée des électrodes issues de la pyrolyse laser par le verre moléculaire conducteur de trous (spiro-OMeTAD) est mise en évidence par rapport à l'électrode de référence (taux de remplissage de 80% par rapport à 60% pour la référence). L'obtention d'une interface TiO₂/colorant/spiro-OMeTAD optimisée permet de compenser une surface spécifique

a priori légèrement plus faible. L'influence des principaux paramètres d'élaboration des cellules a été discutées, comme l'influence du traitement au TiCl₄.

Bien que la recombinaison des charges se trouve être légèrement plus rapide pour les électrodes utilisant les nanoparticules de TiO₂ synthétisées par pyrolyse laser, conduisant à la réduction des tensions en circuit ouvert des cellules associées, la possibilité de moduler de façon fine les propriétés des nanocristaux lors de la synthèse ouvre d'autres potentialités. Considérant la compatibilité de la technique pour la production à grande échelle de nanopoudres aux propriétés reproductibles, ces résultats suggèrent que la pyrolyse laser est une technique bien adaptée pour les applications photovoltaïques bas coût.

Dans le dernier chapitre de ce travail, nous présentons un ensemble de résultats préliminaires associés à l'utilisation de nanoparticules de TiO₂ dopées à l'azote pour l'application photovoltaïque.

Références Bibliographiques

¹ P. Simon, "Synthèse de nanoparticules d'oxydes de titane par pyrolyse laser. Etude des propriétés optiques et de la structure électronique" université de Paris XI (UFR des sciences d'Orsay), these (2011).

² C. Sentein, et al., "Dispersion and stability of TiO₂ nanoparticles synthesized by laser pyrolysis in aqueous suspensions" J. Phy: Conf. Series (2009): 012013.

³ J. Bouclé, et al., "Influence of silicon and carbon excesses on the aqueous dispersion of SiC nanocrystals for optical application" J. Nanopart. Res, vol.7 (2005): 275-285.

⁴ S. Ito, et al., "Fabrication of thin film dye sensitized solar cells with solar to electric power conversion efficiency over 10%" Thin Solid Films, vol. 516 (2008): 4613-4619.

⁵ S. ITO, et al., "Fabrication of thin film dye sensitized solar cells with solar to electric power conversion efficiency over 10%" Thin Solid Films, vol. 516 (2008): 4613-4619.

⁶ C. J. Barbé, et al., "Nanocrystalline Titanium Oxide Electrodes for Photovoltaic Applications" J. Am. Ceram. Soc., vol. 80 (1997): 3157-3171.

⁷ K. S. Ramaiah et V. S. Raja, "Structural and electrical properties of fluorine doped tin oxide films prepared by spray-pyrolysis technique" *Applied Surface Science*, vol. 253 (2006): 1451-1458.

⁸ J. Changyun, et al., "Influences of deposition and post-annealing temperatures on properties of TiO₂ blocking layer prepared by spray pyrolysis for solid-state dye-sensitized solar cells" Thin Solid Films, vol. 519 (2011): 7850-7854.

⁹ S. Hwang, et al., "A highly efficient organic sensitizer for dye-sensitized solar cells" Chem. Commun., (2007): 4887.

¹⁰ J. Kruger, et al., "Improvement of the photovoltaic performance of solid-state dye-sensitized device by silver complexation of the sensitizer cis-bis(4,4'-dicarboxy-2,2'-bipyridine)-bis(isothiocyanato) ruthenium(II)" *Appl. Phys. Lett.*, no. 2 (July 2002): 367-369.

¹¹ B. peng, et al., "Systematic investigation of the role of compact TiO₂ layer in solid state dye-sensitized TiO₂ solar cells" *Coord. Chem. Rev.*, vol. 248 (2004): 1479-1489.

¹² W. Beek, et al., "Hybrid Solar Cells from Regioregular Polythiophene and ZnO Nanoparticles" *Adv. Func. Mater.*, vol. 16 (2006): 1112-1116.)

¹³ B. Reeja-jayan, et al., "Influence of polymer-metal interface on the photovoltaic properties and long-term stability of nc-TiO₂-P3HT hybrid solar cells" *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 94 (2010): 907-914.

¹⁴ H. J. Snaithe et al., "Charge collection and pore filling in solid-state dye-sensitized solar cells" *Nanotechnology*, vol. 6 (September 2008): 424003 +12.

¹⁵ B. C. O'Regan et al., "Influence of the TiCl₄ Treatment on Nanocrystalline TiO₂ Films in Dye-Sensitized Solar Cells. 2. Charge Density, Band Edge Shifts, and Quantification of Recombination Losses at Short Circuit" *J. Phys. Chem. C*, vol. 111 (2007): 14001-14010.

¹⁶ L. Vesce, et al., "Optimization of nanostructured titania photoanodes for dye-sensitized solar cells: Study and experimentation of TiCl₄ treatment" *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 356 (2010): 1958-1961.

¹⁷ L. Schmidt-Mende, et al., "Organic Dye for Highly Efficient Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells" *Adv. Mater.*, vol. 17 (April 2005): 813-815.

¹⁸ I-Kang Ding, et al., "Pore-Filling of Spiro-OMeTAD in Solid-State Dye Sensitized Solar Cells: Quantification, Mechanism, and Consequences for Device Performance" *Adv. Funct. Mater.*, vol. 19 (August 2009): 2431-2436.

¹⁹ F. Fabregat-Santiago, et al., "Correlation between Photovoltaic Performance and Impedance Spectroscopy of Dye-Sensitized Solar Cells Based on Ionic Liquids" *J. Phys. Chem. C*, vol. 111 (2007): 6550-6560.

²⁰ Md. K. Nazeeruddin, et al., "Acid-Base Equilibria of (2,2'-Bipyridyl-4,4'-dicarboxylic acid)ruthenium(II) Complexes and the Effect of Protonation on Charge-Transfer Sensitization of Nanocrystalline Titania" *Inorg. Chem.*, vol. 38 (1999): 6298-6305.

²¹ M. Wang, et al., "High efficiency solid-state sensitized heterojunction photovoltaic device" *Nanotoday*, vol. 5 (June 2010): 169-174.

²² N. Cai et al., "An Organic D-π-A Dye for Record Efficiency Solid-State Sensitized Heterojunction Solar Cells" *Nano Lett.*, vol. 11 (March 2011): 1452- 1456.

²³ T. Hariuchi, et al., "Highly-efficient metal-free organic dyes for dye-sensitized solar cells" *Chem. Commun.* (2003): 3036.

²⁴ T. Hariuchi, et al., "High Efficiency of Dye-Sensitized Solar Cells Based on Metal-Free Indoline Dyes" *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 126 (2004): 12218-12219.

²⁵ L. Schmidt-Mende, et al., "TiO₂ pore-filling and its effect on the efficiency of solid-state dye-sensitized solar cells" *Thin Solid Films*, vol. 500 (2006): 296-301.

²⁶ H. J. Snaith et al., "Charge collection and pore filling in solid-state dye-sensitized solar cells" *Nanotechnology*, vol. 19 (September 2008): 424003 +12.

²⁷ J. Dehaut, et al., "Facile route to prepare film of poly(3,4-ethylene dioxythiophene)-TiO₂ nanohybrid for solar cell application" *Thin Solid Films*, vol. 519 (January 2010): 1876-1881.

²⁸ B. C. O'Regan, et al., "Charge Transport and Recombination in a Nanoscale Interpenetrating Network of n-Type and p-Type Semiconductors: Transient Photocurrent and Photovoltage Studies of TiO₂/Dye/CuSCN Photovoltaic Cells" *J. Phys. Chem. B*, vol. 108 (2004): 4342-4350.

²⁹ J. Krüger, et al., "Charge Transport and Back Reaction in Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells: A Study Using Intensity-Modulated Photovoltage and Photocurrent Spectroscopy" *J. Phys. Chem. B*, vol. 107 (2003): 7536-7539.

³⁰ J. R. Jennings, et al., "A Reappraisal of the Electron Diffusion Length in Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells" *J. Phys. Chem. C*, vol. 111 (2007): 16100-16104.

³¹ P. R. F. Barnes, et al., "Electron Injection Efficiency and Diffusion Length in Dye-Sensitized Solar Cells Derived from Incident Photon Conversion Efficiency Measurements" *J. Phys. Chem. C*, vol. 113 (2009): 1126-1136.

³² J. van de Lagemaat, et al., "Effect of the Surface-State Distribution on Electron Transport in Dye-Sensitized TiO₂ Solar Cells: Nonlinear Electron-Transport Kinetics" *J. Phys. Chem. B*, no. 104 (2000): 4292-4294.

³³ A. Zaban, et al., "The Effect of the Preparation Condition of TiO₂ Colloids on Their Surface Structures" *J. Phys. Chem. B*, vol. 104 (2000): 4130-4133.

³⁴ A. J. Frank et al., "Electrons in nanostructured TiO₂ solar cells: transport, recombination and photovoltaic properties" *Coord. Chem. Rev.*, vol. 248 (2004): 1165-1179.

³⁵ J. van de Lagemaat, et al., "Effect of the Surface-State Distribution on Electron Transport in Dye-Sensitized TiO₂ Solar Cells: Nonlinear Electron-Transport Kinetics" *J. Phys. Chem. B*, vol. 104 (2000): 4292-4294.

³⁶ K. Zhu, et al., "Influence of Surface Area on Charge Transport and Recombination in Dye-Sensitized TiO₂ Solar Cells" *J. Phys. Chem. B*, vol. 110 (2006): 25174-25180.

³⁷ E. Palomares, et al., "Control of Charge Recombination Dynamics in Dye Sensitized Solar Cells by the Use of Conformally Deposited Metal Oxide Blocking Layers" *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 125 (2003): 475-482.

³⁸ C. Barbe et al., "Nanocrystalline Titanium Oxide Electrodes for Photovoltaic Applications" *J. American Ceramic Society*, vol. 80 (1997): 3157-3171.

³⁹ L. Y. Zeng, et al., "Mechanism of Enhanced Performance of Dye-Sensitized Solar Cell Based TiO₂ Films Treated by Titanium Tetrachloride" *Chinese Physics Letters*, vol. 21 (2004): 1835-1837.

⁴⁰ P. Sommeling et al., "Influence of a TiCl₄ Post-Treatment on Nanocrystalline TiO₂ Films in Dye-Sensitized Solar Cells" *J. Phys. Chem. B*, vol. 110 (2006): 19191-19197.

⁴¹ Y. Lin et al., "Influence of chemical treatments on the photoinduced charge carrier kinetics of nanocrystalline porous TiO₂ films" *J. Photochemistry Photobiology A: Chem.*, vol. 159 (2003): 41-45.

⁴² J. H. Park, et al., "Enhanced efficiency of dye-sensitized solar cells through TiCl₄-treated, nanoporous-layer-covered TiO₂ nanotube arrays" *Journal of Power Sources*, vol. 196 (2011): 8904-8908.

Chapitre IV

**Cellules sensibilisées solides à base de
nanoparticules de TiO₂ dopé à l'azote
synthétisées par pyrolyse laser**

Ce chapitre présente un ensemble de résultats préliminaires associés à l'utilisation pour la conversion photovoltaïque hybride de nanocristaux de TiO₂ synthétisés par pyrolyse laser et dopés à l'azote pendant leur synthèse. Une première partie est consacrée à un état de l'art sur l'utilisation du dioxyde de titane dopé dans le domaine des cellules solaires sensibilisées à colorant. Puis, nous présentons les étapes d'élaboration d'électrodes poreuses basées sur ces nanocristaux dopés, et leurs propriétés spécifiques. Finalement, nous présentons les premiers résultats associés à l'utilisation d'électrodes poreuses de TiO₂ dopé N dans des cellules solaires hybrides sensibilisées à colorant à l'état solide, en mettant en évidence les fortes potentialités de l'approche. L'influence du dopage sur les performances photovoltaïques sera discutée en comparant les électrodes dopées et non dopées.

I. Bref état de l'art sur l'influence d'un dopage à l'azote dans le domaine des SSDSSC

Bien que le TiO₂ soit aujourd'hui le matériau le plus performant permettant d'obtenir les rendements de conversion de puissance les plus élevés en cellules solaires hybrides sensibilisées à colorant, sa mobilité reste inférieure à celle d'autres composés (comme le ZnO), et il ne présente aucune contribution significative à l'absorption de photons dans le domaine visible (gap de 3.2 eV). Afin d'augmenter les propriétés de transport du TiO₂ et de déplacer sa sensibilité vers le domaine visible, une idée simple consiste à le doper avec des éléments donneurs, permettant à la fois de réduire son gap optique tout en augmentant la densité d'électrons dans la bande de conduction. Jusqu'à présent, beaucoup d'efforts ont été faits dans ce sens dans le domaine de la photocatalyse, par dopage avec des impuretés, la sensibilisation, ou la métallisation.^[1-2] Toutefois, le dopage par des atomes non-métalliques offre un meilleur potentiel pour la préparation de catalyseurs dopés stables, car ils forment des liaisons covalentes avec l'atome de Ti. Ainsi, ces dernières années, de nombreux efforts ont été réalisés pour doper le dioxyde de titane par des éléments tels que B, C, N, S, et F.^[3-4] Parmi ces dopants, l'azote est un des candidats ayant présenté le plus de potentialités. En 2001, Asahi et ses collègues ont constaté que le dopage à l'azote était en effet le plus performant, car les états 2p de l'azote se mélangent avec les états 2p

de l'oxygène, et contribuent ainsi au rétrécissement de la bande interdite du TiO₂.^[1] De plus, le rayon ionique de l'azote est assez proche de celui de l'oxygène, ce qui facilite son insertion. Depuis, un certain nombre de travaux ont été reportés à propos du dopage à l'azote de films de TiO₂.^[1,3,5,6,7,8]

Dans le domaine du photovoltaïque, la première utilisation directe d'électrodes de TiO₂ dopé N pour cellules sensibilisées à colorant remonte à 2003.^[9] Dans ce travail, le dopage est effectué par pulvérisation cathodique (DC), et son influence sur les propriétés photoélectrochimiques, optiques et morphologiques des électrodes est discutée. C'est en 2005 qu'un travail significatif est reporté par Ma et ses collègues qui ont observé une amélioration significative de l'IPCE et de l'efficacité de conversion de puissance (jusqu'à 8% pour la cellule dopée N comparé à 7% pour une cellule de référence non dopée élaborée à partir d'une colle de TiO₂ commerciale fournie par la société Solaronix) dans les cellules sensibilisées liquides (DSSC) basées sur des électrodes TiO₂ dopé N.^[10] Cette amélioration des performances est attribuée à la contribution intrinsèque de la photo-réponse de l'oxyde de titane dopé dans la région 370 à 530 nm. Plus récemment, Tian et ses collaborateurs ont montré l'influence des liaisons de type O-Ti-N sur la configuration électronique de l'oxyde dopé, ayant pour effet de retarder les recombinaisons à l'interface N-TiO₂/électrolyte.^[11] De plus, la tension en circuit ouvert V_{co} est améliorée dans les cellules en présence des atomes d'azote. Des tests de stabilité sous irradiation solaire à 70 °C pendant plus de 1000 h ont aussi indiqué que les cellules sensibilisées basées sur les particules dopées N présentent une meilleure stabilité que les cellules non dopées. Cette observation est expliquée par l'introduction d'azote dans le réseau de l'oxyde qui permet de stabiliser le système en comblant les lacunes d'oxygène. Confirmant ces résultats, très récemment, des cellules sensibilisées dopées N avec une excellente stabilité thermique et atteignant un rendement de conversion de l'ordre de 10.1% et 4.8 % en utilisant un électrolyte liquide et un électrolyte ionique respectivement.^[12] D'autres travaux récents confirment ces tendances,^[13,14,15,16] et démontrent que le dopage à l'azote est une voie prometteuse pour améliorer les propriétés photovoltaïques des électrodes poreuses de TiO₂.

Dans ce contexte, l'élaboration d'électrodes dopées a été principalement effectuée par voie sol-gel, en modifiant les procédures conventionnelles.^[14,15] Nous

proposons dans ce chapitre d'évaluer la technique de pyrolyse laser pour la synthèse de nanocristaux de TiO_2 dopé à l'azote pour l'application photovoltaïque hybride.

II. Synthèse et caractéristiques des nanoparticules TiO_2 dopé à l'azote

La synthèse de nanoparticules TiO_2 dopé à l'azote est généralement réalisée par pyrolyse laser d'un alkoxyde de titane ($\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ (TTIP)) en utilisant un générateur aérosol. La procédure de la synthèse de TiO_2 ressemble à celle décrite précédemment dans le chapitre III.^[17] Pour introduire des atomes d'azote dans les nanoparticules TiO_2 , l'ammoniac (NH_3) est utilisé lors des synthèses pour doper les nanopoudres à l'azote. Il se trouve que ce gaz est également un bon gaz sensibilisateur. En plus, lors de la synthèse, l'utilisation de l'Hélium (He) comme gaz porteur est nécessaire pour amener l'ammoniac dans la zone de réaction.

II.1. Synthèse des nanoparticules TiO_2 dopé-N

Les premières synthèses de nanocristaux de TiO_2 dopé à l'azote par pyrolyse laser ont été menées au CEA de Saclay par Pignon et ses collègues en ajoutant une fraction d'ammoniac dans le flux de précurseurs.^[17] Cette étude a montré que la présence d'atomes d'azote dans le réseau du TiO_2 contribue à la diminution de la bande interdite, et par conséquent, à une augmentation de l'absorption dans le domaine visible.

Les nanoparticules de TiO_2 dopé utilisées dans ce travail ont été obtenues à partir des mêmes paramètres expérimentaux que ceux utilisés pour la synthèse des nanoparticules non-dopées (voir chapitres II et III), en ajoutant un débit de $100 \text{ cm}^3/\text{min}$ d'ammoniac (NH_3). Lors de l'utilisation de l'ammoniac, la flamme obtenue lors de la réaction est généralement plus intense (plus éblouissante pour l'œil) et plus allongée. Comme le NH_3 absorbe les rayonnements du laser infrarouge utilisé, il n'est pas nécessaire d'ajouter de gaz sensibilisateur pour ces synthèses.

La nanopoudre obtenue est généralement recuite sous air synthétique à 400°C pendant 3h pour éliminer les résidus de carbone pouvant être introduits pendant la

synthèse. La *Figure IV-1* montre des photographies des poudres obtenues avant et après recuit.

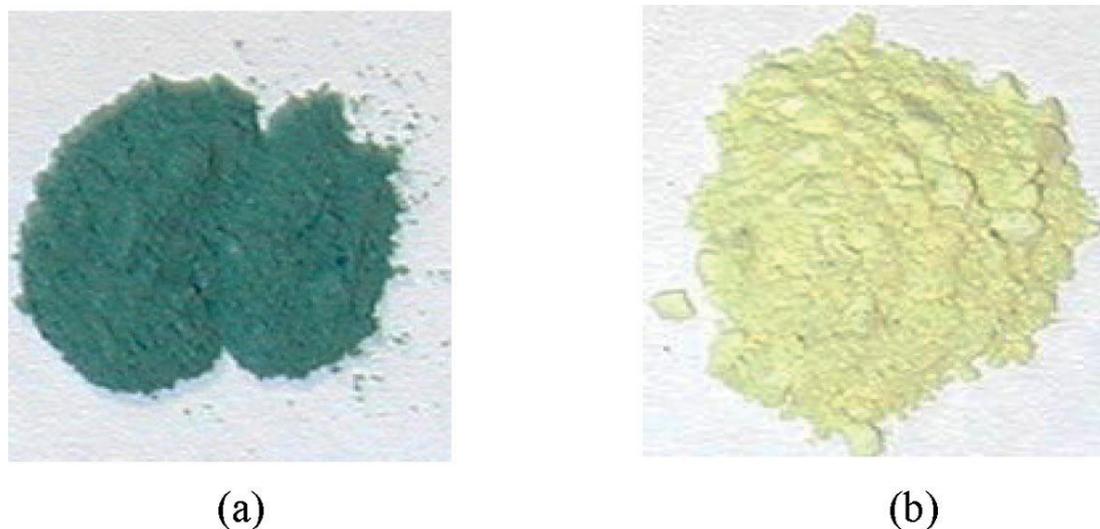


Figure IV-1 : Nanopoudres de TiO_2 dopé à l'azote (N-TiO_2) : (a) avant et (b) après recuit sous air synthétique à 400°C pendant 3h.

Il apparaît clairement que le traitement thermique fait évoluer la couleur de la poudre du vert au jaune. En particulier, la couleur jaune observée après recuit est attribuée à la présence d'atomes d'azote.^[8] La couleur verte est attribuée à un mélange de jaune (présence d'azote) et de bleu provenant de l'oxyde de titane TiO_2 sous-stœchiométrique qui a déjà été observé dans des composés obtenus à partir de pyrolyse laser.^[18] Après le recuit sous air, la stœchiométrie de l'oxygène est restaurée, et la couleur bleue disparaît. Le jaunissement des nanocristaux de TiO_2 suite au dopage démontre un effet important sur leurs propriétés optiques dans le visible.

La nanopoudre dopée N utilisée dans ce travail (référéncée OCTi187) a été synthétisée au sein du SPAM-LFP du CEA de Saclay. Les analyses chimiques élémentaires effectuées sur la nanopoudre donnent un pourcentage atomique d'azote de 0.5%.

II.2. Propriétés morphologiques

Dans ce présent travail, les nanoparticules sphériques dopées à l'azote sont synthétisées. La morphologie des nanocristaux dopés, observée par MEB, est illustrée par la *Figure IV-2*.

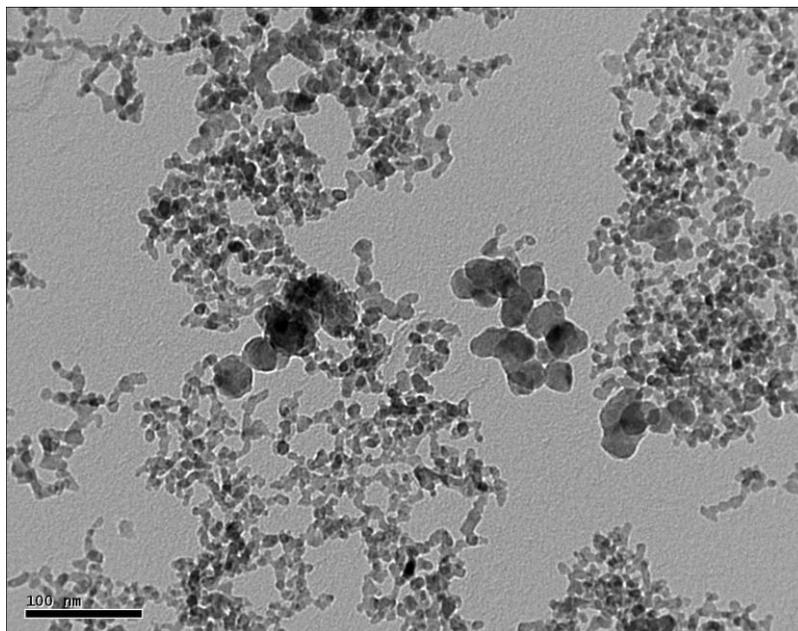


Figure IV-2 : Image MET pour les nanoparticules TiO_2 dopé-N synthétisées par pyrolyse laser

L'image montre une morphologie en forme de chaîne similaire à celle de la nanopoudre non dopée utilisée au chapitre III. On note la présence de quelques particules plus grosses, mais qui restent minoritaires par rapport aux petites. La distribution en taille des particules est illustrée sur la *Figure IV-3*.

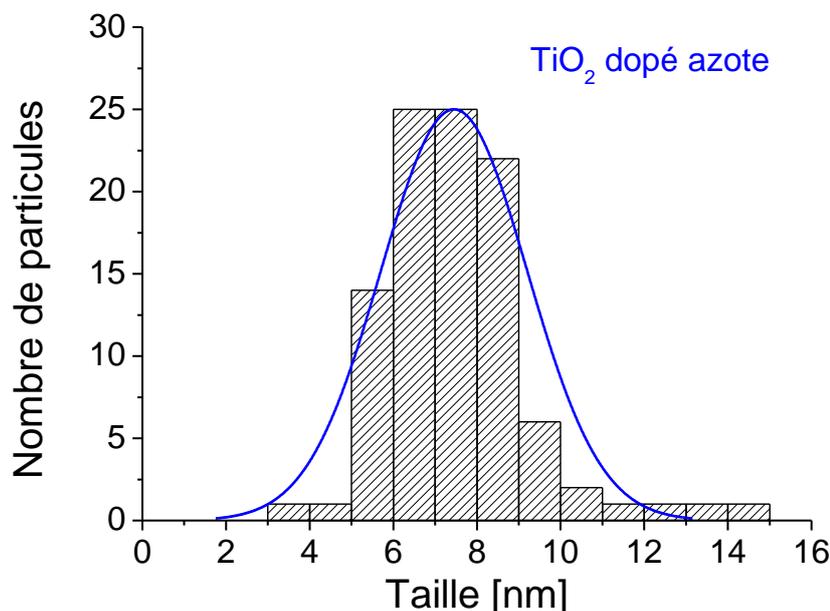


Figure IV-3 : Distribution de taille de la poudre TiO_2 dopé azote de référence OCTi187

Un diamètre moyen de particule de 7.5 ± 1.8 nm est mis en évidence, qui s'avère plus faible que le diamètre moyen de la poudre non dopée (12.5 nm). Cet écart aura éventuellement des conséquences sur la morphologie des couches poreuses élaborées et constitue un aspect important pour l'interprétation des résultats dans le cadre de cette étude préliminaire. La surface spécifique de la nanopoudre est estimée à $123 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, comparée à $92 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ pour la nanopoudre non dopée.

Cette observation d'un diamètre moyen plus faible de la poudre dopée N par rapport à la poudre de TiO_2 non dopée est cohérent avec une croissance cristalline limitée avec l'incorporation d'azote, comme observé dans la littérature dans des systèmes similaires.¹⁹

II.3. Propriétés structurales

La Figure IV-4, présente le diagramme de diffraction des rayons X de la nanopoudre de TiO_2 dopé N, qui ne présente globalement que les contributions de la phase anatase (>95 %), sans traces significatives de la phase rutile.

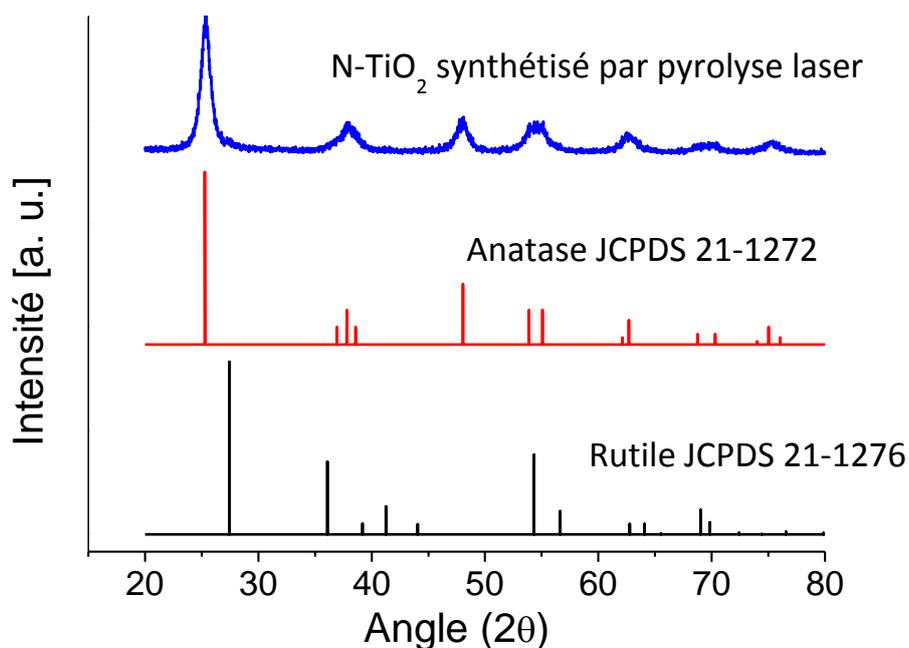


Figure IV-4 : Diagramme de diffraction des rayons X pour le TiO_2 dopé-N synthétisé par pyrolyse laser

II.4. Propriétés optiques

Les propriétés optiques de la nanopoudre de N-TiO_2 ont été obtenues à partir de la mesure en réflexion diffuse grâce à la méthode de Kubelka-Munk. A partir de ces mesures, il est possible d'évaluer le gap optique à partir de l'équation de Tauc en traçant la quantité $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en fonction de $h\nu$, avec α le coefficient d'absorption, ν la fréquence de l'onde optique, et h la constante de planck. La courbe correspondante est donnée par la Figure IV-5.

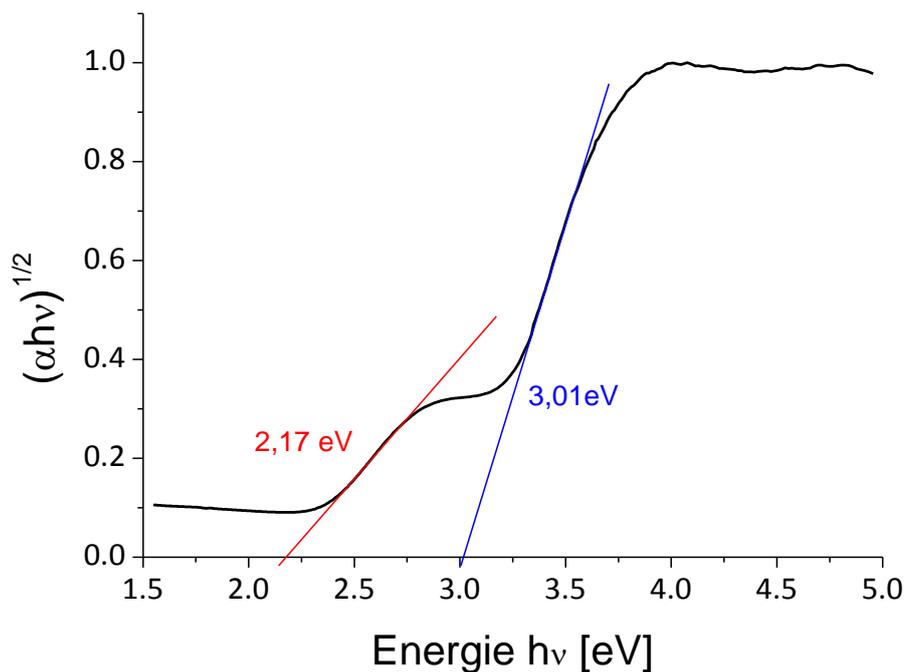


Figure IV-5 : Propriétés optiques de la poudre de TiO_2 dopé à l'azote.

L'estimation du gap est effectuée en déterminant l'intersection de la courbe avec l'axe des abscisses. Comme le montre cette figure, la poudre de TiO_2 dopé à l'azote présente une bande d'absorption supplémentaire par rapport à la poudre non dopée, associée à un gap optique réduit à 2,17 eV conduisant à une absorption dans la gamme visible. Cette observation est caractéristique du dopage à l'azote du dioxyde de titane, plusieurs études ayant reporté que l'azote introduit des états énergétiques proches de la bande de valence dans le gap. [9] Plusieurs études confirment que l'activité optique des nanopoudres de TiO_2 dopé à l'azote semble provenir de niveaux d'impuretés (de type donneur) dus à la présence d'atomes d'azote dans le réseau du TiO_2 , plutôt qu'à un élargissement du gap optique de l'oxyde. [15,20]

III. Propriétés des électrodes poreuses à base de nanocristaux dopés (N- TiO_2)

La fabrication des photo-anodes dopées a été faite de la même façon que pour les électrodes conventionnelles non-dopées (voir chapitres II et III): même solvant (éthanol), même additif (EC), même rapport TiO_2 :EC (3:2). Les épaisseurs des couches sont fixées à environ 2 μm . Les photocathodes de TiO_2 dopé ont été frittées à différentes températures pour étudier l'influence de cette dernière sur les propriétés physiques des électrodes, ainsi que sur leurs performances. La sensibilisation des couches poreuses a été faite par le colorant organique D102.

III.1. Morphologie des électrodes poreuses dopées

La morphologie des électrodes a été observée par MEB. La *Figure IV-6* présente les images correspondant à l'électrode dopée (N- TiO_2) et à l'électrode non dopée préparée dans les mêmes conditions (frittage à 500°C, traitement au TiCl_4).

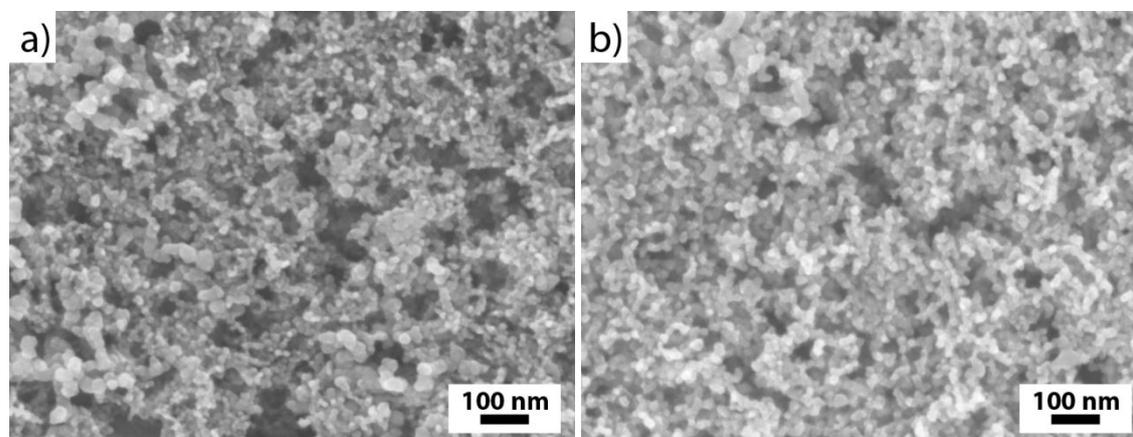


Figure IV-6 – Images MEB d'électrodes (a) dopée (N- TiO_2) et (b) non dopée à l'azote produites à partir de nanocristaux synthétisés par pyrolyse laser. Les deux électrodes sont frittées à 500°C et traitées au TiCl_4 .

La morphologie des électrodes est sensiblement identique dans les deux cas, hormis une taille moyenne de grains plus petite pour l'électrode utilisant les

nanocristaux dopés, en accord avec les estimations faites par TEM et les mesures de surface spécifique (diamètre moyen de 12.5 nm pour la poudre non dopée, contre 7.5 nm pour la poudre dopée azote). On constate de plus la présence d'une minorité de grains de diamètre un peu supérieurs à la moyenne pour l'électrode dopée, comme révélé par TEM sur la nanopoudre de départ. La porosité reste très similaire dans les deux cas. La *Figure IV-7* présente les images MEB d'électrodes dopées en fonction de la température de frittage utilisée (entre 350°C et 450°C).

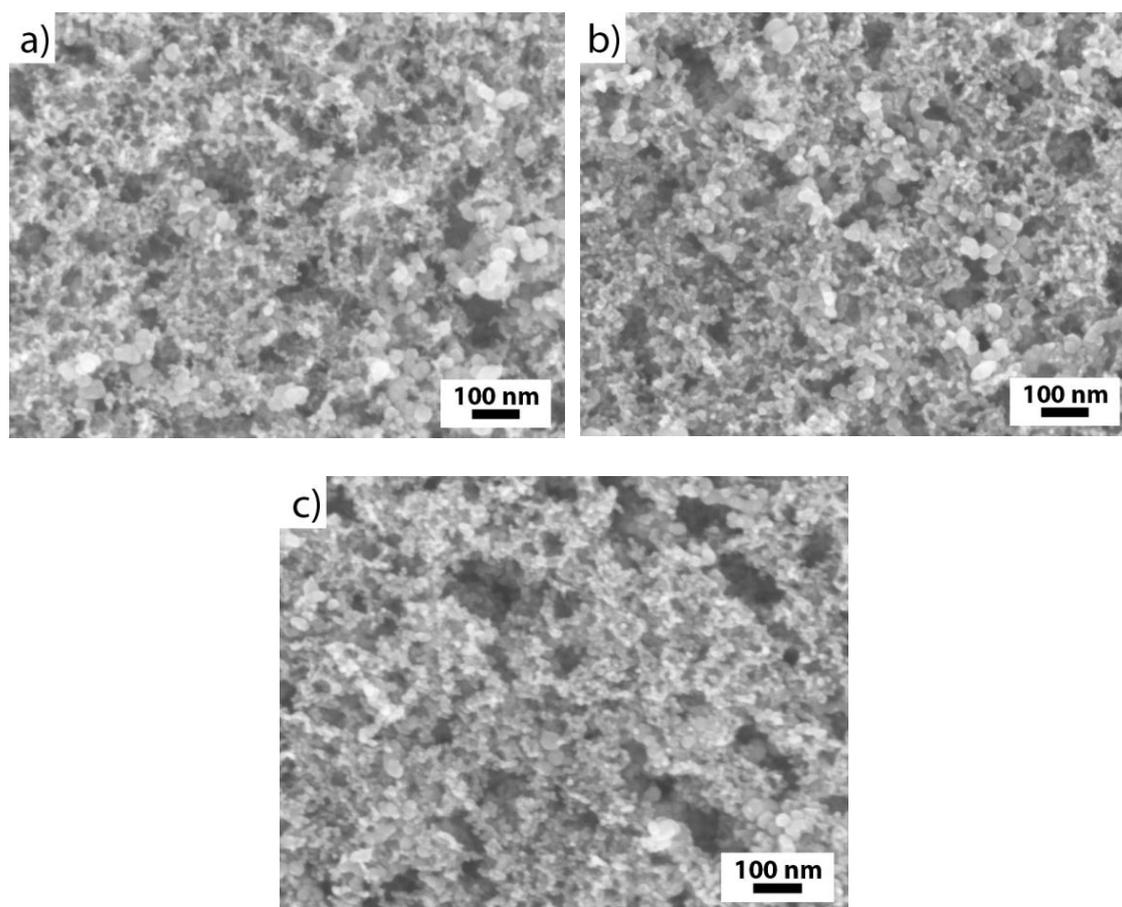


Figure IV-7 – Images MEB d'électrodes poreuses élaborées à partir de nanocristaux de TiO_2 dopé à l'azote, pour différentes températures de frittage sous air : (a) 350°C, (b) 400°C, (c) 450°C.

Les électrodes présentent une morphologie globalement similaire pour toutes les températures de frittage utilisées dans ce travail entre 350 et 500°C (seules les températures de 350, 400 et 450°C sont illustrées ici sur la *Figure IV-7*). En particulier, aucun grossissement significatif de grain n'est visible sur les images de microscopie électronique. L'influence de la température de frittage sur les propriétés

structurales et optiques, ainsi que sur les performances des cellules solaires associées, sera discutée par la suite.

III.2. Propriétés structurales

L'influence de la température de recuit sur la cristallinité des couches est généralement importante. Une augmentation de la taille des cristallites de TiO_2 est généralement observée sur cette gamme de température, associée aussi souvent à un grossissement de grains et une baisse de la surface spécifique.^[21] Bien qu'un tel grossissement ne soit pas mis en évidence pour les électrodes poreuses dopées dans ce travail, un effet sur leur cristallinité, et donc sur leurs propriétés de transport, est possible. Pour l'évaluer, les diagrammes de diffraction des rayons X ont été enregistrés pour les différentes électrodes poreuses, en fonction de la température de frittage (Figure IV-8).

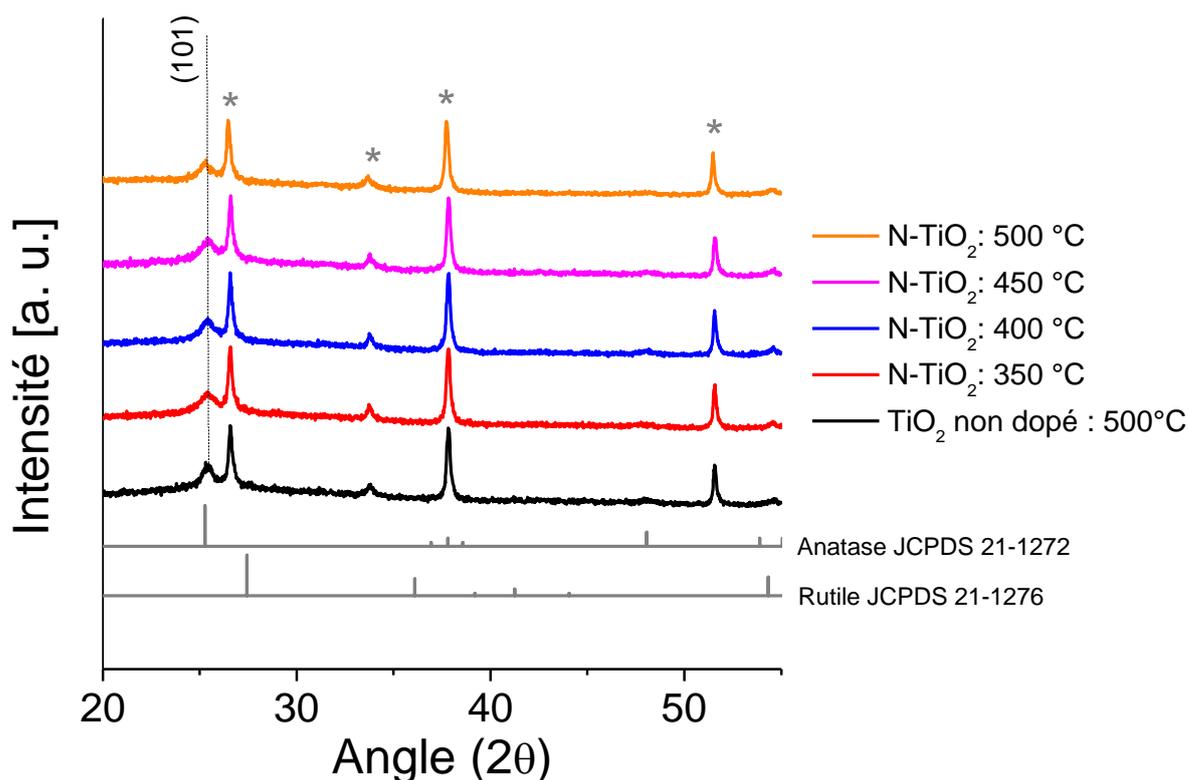


Figure IV-8 : Diagrammes de diffraction des rayons X des couches poreuses de TiO_2 à base de nanocristaux dopés à l'azote, déposées sur un substrat FTO/ TiO_2 dense, pour différentes températures de frittage. "*" correspond aux raies du FTO.

Les raies dues au substrat de FTO sont marquées d'un astérisque, laissant la raie (101) de l'anatase visible pour $2\theta = 25.4^\circ$. Aucune évolution significative de cette raie n'est observée pour les couches poreuses dopées azote en fonction de la température de frittage. Une largeur à mi-hauteur plus importante est néanmoins généralement observée pour les couches dopées par rapport à la couche de TiO_2 élaborée avec des nanocristaux non dopés (en noir sur la figure). Cette observation est compatible avec une taille de cristallites plus faible dans le cas des couches dopées, ce résultat étant cohérent avec le diamètre moyen des particules de départ. Le *Tableau IV-1* montre l'évolution du diamètre moyen de cristallites, évalué à partir des largeurs à mi-hauteur de la raie (101) associée à l'anatase, en fonction de la température de frittage pour les poudres dopées à l'azote, ainsi que pour la poudre non dopée frittée à 500°C .

Tableau IV-1 : Caractéristiques de la raie (101) de l'anatase pour les couches poreuses de TiO_2 dopé et non dopé, frittées à différentes températures

Description	Position [degré]	FWHM [degré]	Taille cristallite [nm]
TiO_2 non dopé-500°C	25.42	0.79	10.3
N-TiO_2-350°C	25.41	0.99	8.2
N-TiO_2-400°C	25.41	0.77	10.5
N-TiO_2-450°C	25.49	0.84	9.7
N-TiO_2-500°C	25.29	0.87	9.3

La largeur à mi-hauteur de la raie diminue pour les températures de recuit supérieures à 350°C , associée à une légère augmentation de la taille des cristallites. Néanmoins, cette tendance reste faible, et peu marquée.

IV. Propriétés optiques des photo-anodes dopées (N- TiO_2)

Pour évaluer les propriétés optiques des couches poreuses, ces dernières ont été déposées en configuration de cellules solaires (sur substrat FTO/ TiO_2 dense), et les absorbances ont été mesurées avant la sensibilisation avec un colorant. Les spectres correspondants sont donnés sur la *Figure IV-9* en fonction de la température de frittage.

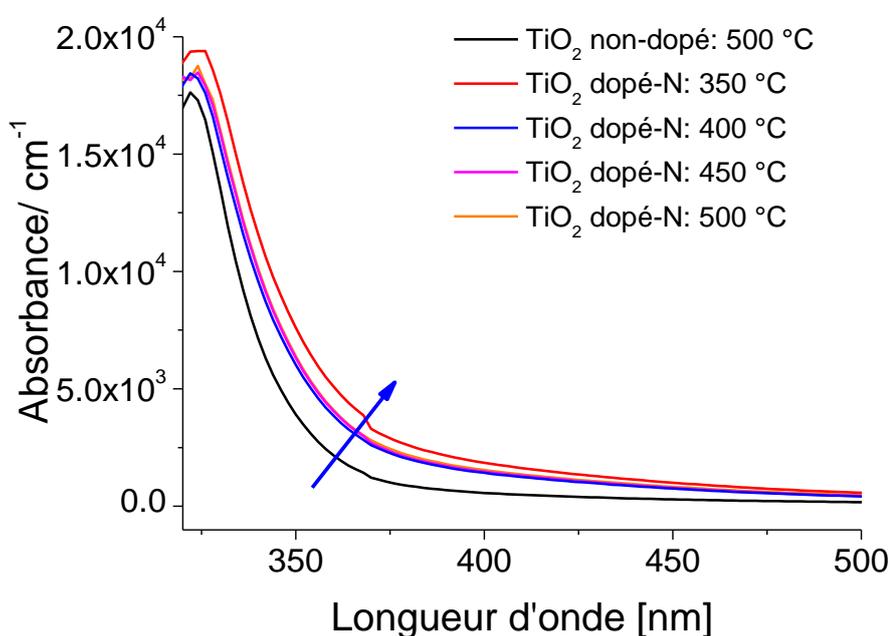


Figure IV-9 : Spectres d'absorbance de couches poreuses de TiO_2 dopé après frittage à différentes températures.

En comparaison avec la couche non dopée (en noir sur la figure), les photo-anodes dopées frittées entre 350 et 500°C (sous air pendant 45 min) montrent une amélioration de l'absorption entre 380 et 450 nm. Ce résultat est cohérent avec les propriétés optiques de la nanopoudre de départ (voir paragraphe précédent) et avec la littérature ^[7,15]: le dopage à l'azote induit un décalage de l'absorption vers le rouge en raison du rétrécissement de la bande interdite. L'absorbance des couches dopées dans la région 380 à 450 nm montre un maximum pour le frittage à 350°C, puis se stabilise pour les températures de frittage supérieures à un niveau légèrement supérieur à celui

de l'électrode poreuse non dopée. Ce résultat illustre une certaine stabilité du dopage en fonction de la température jusqu'à 500°C , comme reporté dans la littérature, ^[10] bien que la bande d'absorption supplémentaire introduite par l'azote et visible sur le spectre de la poudre soit beaucoup moins marquée dans le cas des électrodes poreuses.

V. Utilisation des électrodes poreuses dopées (N-TiO₂) pour SSDSSC

Dans ce paragraphe, nous allons étudier et discuter les performances des cellules sensibilisées solides à base de nanocristaux TiO_2 dopé azote synthétisés par pyrolyse laser. Les cellules sensibilisées SSDSSC ont été élaborées en utilisant une couche poreuse d'environ $2\ \mu\text{m}$ d'épaisseur sensibilisée par le colorant organique D102. L'influence du dopage à l'azote sur les caractéristiques $J(V)$ des cellules solaires, sur leurs rendements quantiques externes (IPCE), et sur les cinétiques des charges est discutée en comparant les résultats avec ceux obtenus à l'aide d'électrodes poreuses à base de nanocristaux de TiO_2 non dopé.

V.1. Propriétés optiques des électrodes N-TiO₂ sensibilisées

Les propriétés optiques des dispositifs sont évaluées en mesurant les spectres d'absorption UV-visible sur les structures du type : FTO/ TiO_2 dense/ N-TiO₂ poreux/ D102/ Spiro-OMeTAD, avant dépôt de la cathode métallique. Les spectres correspondants sont donnés sur la *Figure IV-10*. A titre de comparaison, le spectre du dispositif non dopé est également rappelé.

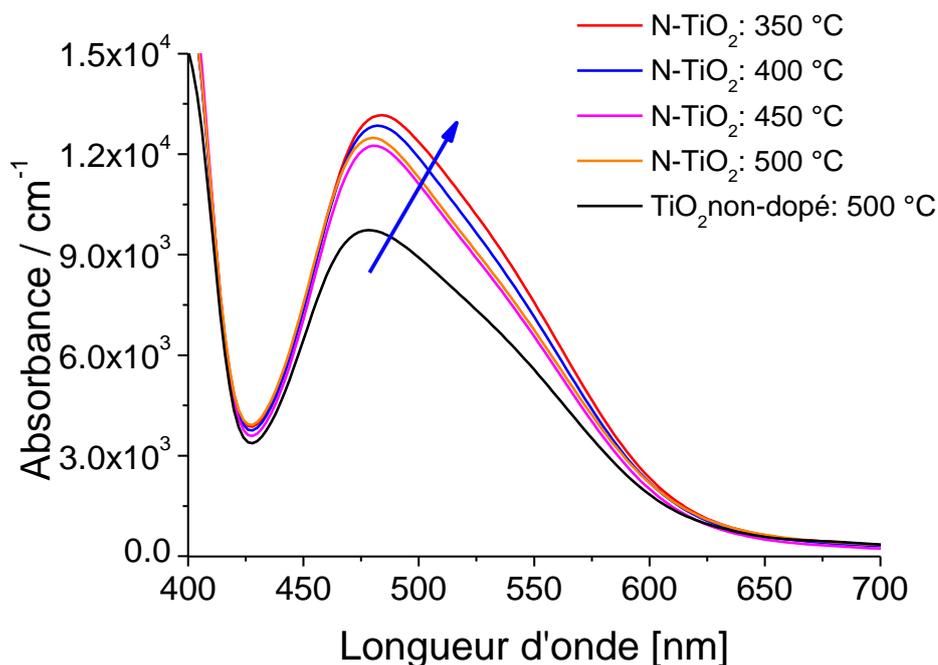


Figure IV-10 : Spectres d'absorption optique des SSDSSC à base d'électrodes poreuses dopées et non-dopées, issues de la pyrolyse laser

L'absorbance des électrodes dans la gamme d'absorption du colorant D102 (425 – 600 nm) est largement améliorée par le dopage. En comparant avec l'électrode non dopée, on constate de plus un léger décalage du maximum d'absorption vers le rouge avec le dopage et en fonction de la température de frittage, en accord avec l'amélioration des propriétés optiques des couches dans le visible par le dopage à l'azote.

Le gain en absorption dans la zone de sensibilité du colorant peut provenir de la légère contribution du dopage révélée dans les paragraphes précédents, mais peut aussi découler en grande partie d'une morphologie légèrement différente. En particulier, la taille moyenne des particules de la nanopoudre dopée N est inférieure à celle de la nanopoudre non dopée. Le frittage jusqu'à 500°C des couches poreuses déposées n'étant pas responsable d'un fort grossissement de grains (bien que la taille des cristallites augmente sensiblement avec la température de frittage), il est probable que la surface spécifique des couches dopées soit supérieure à celle des couches non dopées (ceci d'autant plus que la morphologie des électrodes dopées et non dopées semble assez similaire). Une plus grande quantité d'interface est compatible avec un

plus grand nombre de molécules de colorant greffées à la surface de l'oxyde. Une meilleure adsorption du colorant par des films dopés N a été ainsi reportée par Ma et al. qui ont montré que la quantité de colorant dans les films dopés peut être jusqu'à 1.6 fois supérieure à celle de films non dopés. ^[10] Il est important de noter que cette observation est généralement liée à l'utilisation de particules dopées de diamètre moyen plus faible, comme dans notre travail.

V.2. Performances photovoltaïques

Les caractéristiques $J(V)$ dans l'obscurité et sous éclairage standard des cellules SSDSSC dopées à l'azote sont représentées sur la *Figure IV-11*.

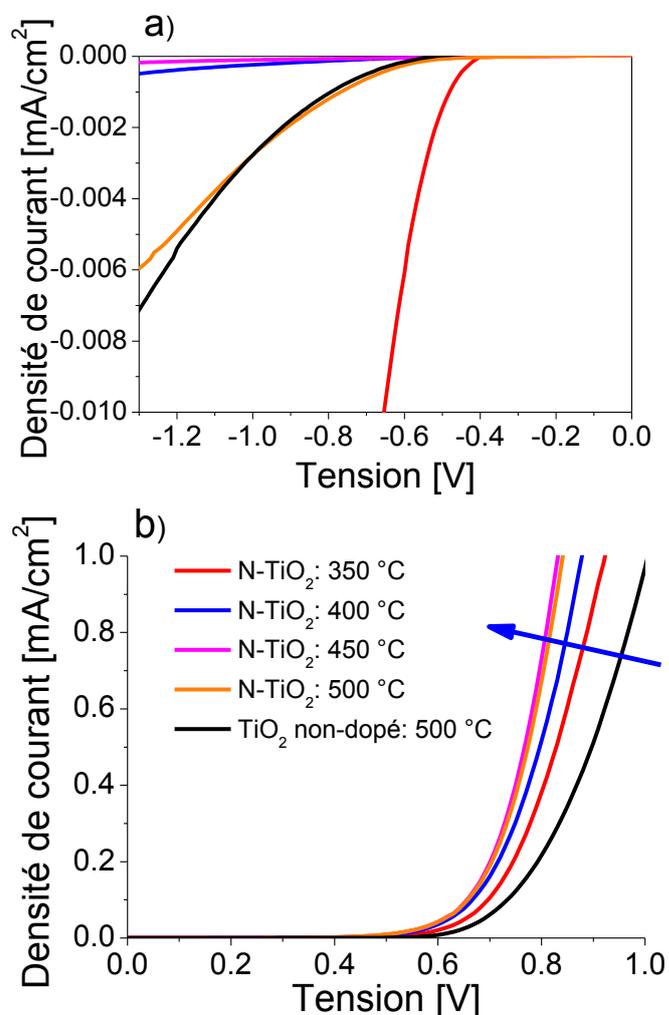


Figure IV-11 : Caractéristiques J/V des cellules SSDSSC à base de TiO_2 dopé azote et non dopé dans l'obscurité

Les dispositifs montrent des bons comportements de diode dans le noir. En outre, les cellules SSDSSC dopées présentent les plus faibles densités de courant d'obscurité (*Figure IV-11-a*), en comparaison avec la cellule de référence non dopée (toujours à base de nanocristaux synthétisés par pyrolyse laser), ceci à l'exception de la cellule dopée frittée à 350°C qui montre un très faible courant. Cette tendance générale est cohérente avec la littérature. Il est en effet démontré que l'application d'une tension négative entre la photo-anode et la contre-électrode favorise la recombinaison des charges piégées à l'interface TiO₂/colorant/électrolyte. ^[11] Ce phénomène semble plus important dans le cas des particules dopées à l'azote, le dopage accélérant les recombinaisons interfaciales sous polarisation inverse. La cellule frittée à 350°C montre en parallèle un comportement différent, avec un courant d'obscurité inverse élevé. Les performances de cette cellule seront discutées plus en détail dans la suite de ce chapitre.

D'autre part, la *Figure IV-11-b* suggère que le dopage améliore la résistance série des dispositifs, au travers d'un courant direct plus important par rapport à la cellule non dopée. Ce résultat est cohérent avec de meilleures propriétés de transport des charges en polarisation directe.

La *Figure IV-12* présente les caractéristiques J(V) des cellules sous émission solaire simulées (AM1.5G, 100 mW.cm⁻²). Le *Tableau IV-2* présente les paramètres photovoltaïques correspondants.

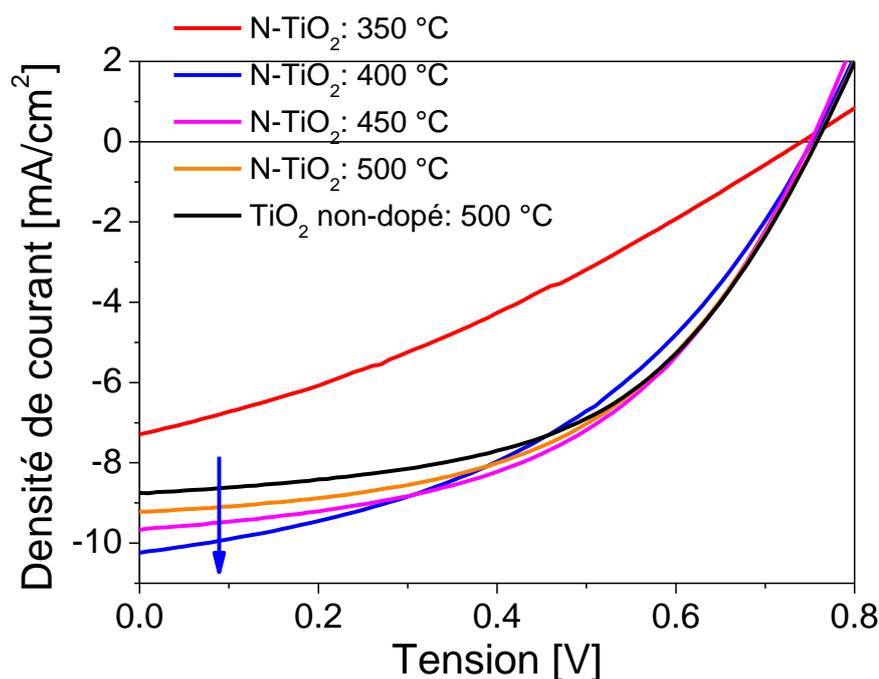


Figure IV-12 : Caractéristiques J/V des cellules SSDSSC à base de TiO_2 dopé azote sous illumination (AM1.5G, $100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$), pour différentes températures de recuit

Tableau IV-2 : Paramètres photovoltaïques correspondants aux dispositifs dopés et non-dopé, pour différentes températures de recuit

Electrode Poreuse	Température	Jcc [mA/cm^2]	Vco [mV]	FF [%]	Rendement [%]
N- TiO_2	350 °C	7.29	740	31	1.7
N- TiO_2	400 °C	10.25	750	50	3.86
N- TiO_2	450 °C	9.65	750	49	3.59
N- TiO_2	500 °C	9.22	760	50	3.51
TiO_2 non-dopé	500 °C	8.75	760	52	3.46

Les cellules dopées et frittées à une température $T \geq 400^\circ\text{C}$ montrent une augmentation nette de la densité de courant de court-circuit (Jcc) en comparaison avec la cellule non-dopée. La densité de courant Jcc passe ainsi de $8.75 \text{ mA}/\text{cm}^2$ pour la cellule non dopée à $10.25 \text{ mA}/\text{cm}^2$ pour la cellule dopée et frittée à 400°C . Cependant, la différence entre les tensions de circuit ouvert (Vco) est peu significative

entre les cellules dopées et non dopées. Cette observation semble confirmer que le bord de la bande de conduction de l'oxyde métallique reste inchangée après le dopage à l'azote, suggérant que les niveaux énergétiques dus à l'azote se concentrent vers la bande de valence, en accord avec les résultats reportés dans la littérature.^[19] Les performances de la cellule utilisant une électrode poreuse dopée N et frittée à 350°C sont nettement moins bonnes que celles des autres dispositifs, avec notamment une chute brutale du facteur de forme à 31%. Ce résultat peut être une conséquence de la faible température de frittage (350°C), qui ne permet pas une recristallisation nette de l'électrode ainsi qu'une élimination des résidus organiques présents après dépôt (notamment l'additif EC). Ainsi, de mauvaises propriétés inter-particulaires au sein du film peuvent être responsables d'un comportement fortement non idéal pour ce dispositif, en accord avec les caractéristiques mesurées dans le noir.

L'augmentation de la densité de courant (J_{cc}) dans les cellules dopées semble une conséquence logique des absorptions améliorées révélées au paragraphe précédent (*Figure IV-10*). Un meilleur greffage du colorant permet l'absorption d'un plus grand nombre de photons, et donc la génération d'une densité supérieure de charges. Dans ce contexte, le dopage améliore de façon claire les performances globales des cellules, avec un rendement de 3.86% pour la cellule dopée et frittée à 400°C par rapport à la cellule non dopée (rendement de 3.46% dans cette série). La contribution de la bande d'absorption due à l'azote peut aussi participer à cette augmentation du courant, comme suggéré dans la littérature.^[10] Lindquist et al. ont montré que le photo-courant peut être augmenté d'un facteur d'environ 200 pour une électrode de TiO₂ dopé N par rapport au comportement d'une l'électrode de TiO₂ non dopé.^[9] Nous chercherons dans les paragraphes suivants, à mettre en évidence une telle contribution du dopage sur l'augmentation de la photo-génération de charges.

V.3. Influence du dopage sur le rendement quantique externe

Afin de clarifier les raisons pour lesquelles le photo-courant est plus élevé dans les dispositifs à base de TiO₂ dopé à l'azote que dans les cellules non dopées, nous avons mesuré le rendement quantique externe (IPCE) des dispositifs dopés et non dopés, et ce, pour les différentes températures de frittage étudiées (*Figure IV-13*).

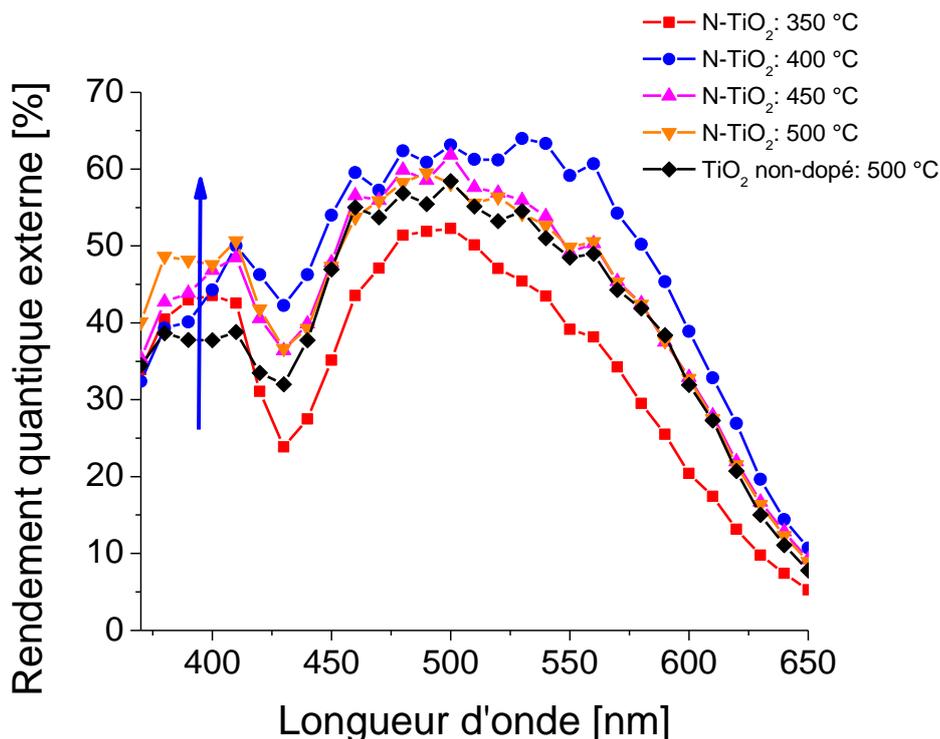


Figure IV-13 : Rendement quantique externe IPCE pour les cellules dopées et non dopée en fonction des températures de frittage (pour l'électrode dopée).

On peut constater que la forme des spectres reprend globalement celle des spectres d'absorption UV-visible des mêmes cellules (*Figure IV-10*), avec une contribution nette du colorant D102 entre 450 et 600 nm. Les IPCE suivent globalement les tendances révélées au travers des caractéristiques J(V). La cellule dopée et frittée à 400°C montre les meilleures performances. Bien que la cellule dopée frittée à 350°C présente toujours de moins bonnes performances, nous observons clairement une amélioration de l'IPCE dans la région 380 – 450 nm pour les cellules dopées par rapport à la cellule non dopée. La *Figure IV-14* présente les mêmes spectres normalisés à 500 nm, dans la région d'absorption maximum du colorant D102.

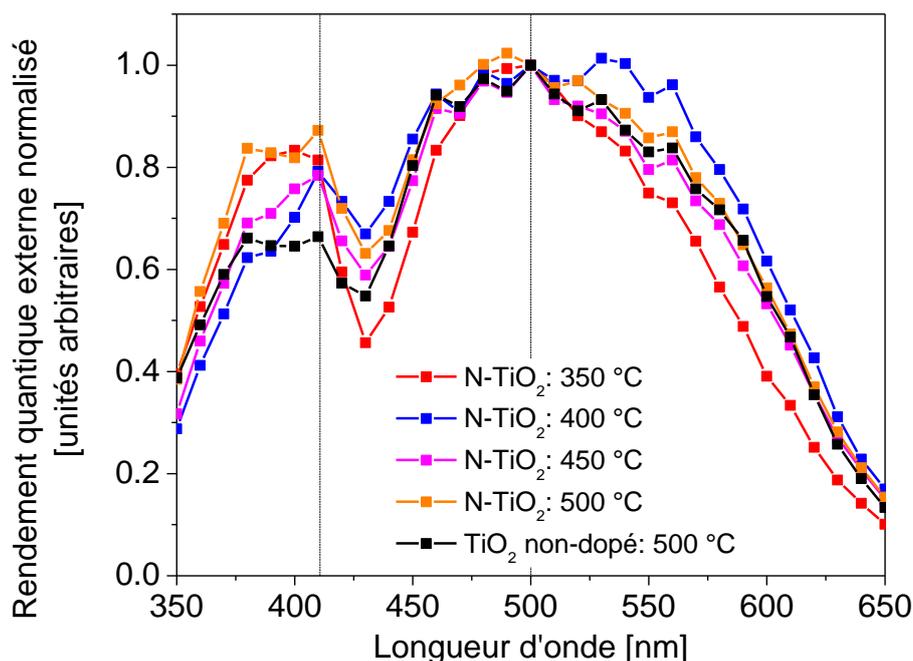


Figure IV-14 : Rendement quantique externe IPCE pour les cellules dopées et non dopée en fonction des températures de frittage (pour l'électrode dopée), normalisé à 500 nm.

Tableau IV-3 : Rendement quantique externe IPCE pour les cellules dopées et non dopée en fonction des températures de frittage (pour l'électrode dopée).

Cellule	IPCE (410 nm) / IPCE (500 nm)
Non dopée (frittée à 500°C)	0.66
Dopée N – frittée à 350°C	0.81
Dopée N – frittée à 400°C	0.79
Dopée N – frittée à 450°C	0.78
Dopée N – frittée à 500°C	0.87

La Figure IV-14 montre clairement une amélioration du photo-courant dans la zone 380 – 450 nm pour les cellules utilisant une photo-anode dopée. Le rapport entre l'intensité des contributions à 410 nm et à 500 nm (Tableau IV-3) indique que le dopage améliore la génération des charges dans la zone d'absorption optique attribuée à la présence des atomes d'azote dans la structure du TiO_2 . Cette observation est une démonstration directe de la contribution du dopage aux performances des cellules

réalisées. Dans ce contexte, la cellule utilisant une électrode dopée et frittée à 400°C donne les meilleures performances en termes de paramètres photovoltaïques avec un rendement de 3.86% (*Tableau IV-2*) et d'IPCE (*Tableau IV-3*). Notamment, une amélioration du spectre d'IPCE est également observée dans la région autour de 550 nm par rapport à la cellule non dopée. Cet effet peut être causé par une contribution de la diffusion des particules minoritaires de plus grandes dimensions observées dans la nanopoudre de départ et dans les électrodes déposées (voir paragraphes précédents), ou par une légère agrégation au sein du film. Ce phénomène de diffusion est cohérent avec les spectres d'absorption optique des électrodes dopées (sensibilisées ou non par le colorant, *Figure IV-9* et *IV.10*).

Ces résultats préliminaires semblent démontrer l'influence bénéfique du dopage sur les performances photovoltaïques des cellules, au travers de propriétés d'absorption optique améliorées. Dans ce contexte, la taille des nanocristaux dopés par rapport à celle des particules non dopées est un paramètre crucial. Bien que de nouvelles études utilisant des nanocristaux dopés et non dopés de dimensions similaires soient nécessaires pour identifier de façon univoque l'origine des effets observés, nous terminons ce chapitre par l'étude des cinétiques de charges au sein des dispositifs dopés à l'aide des mesures de photo-courants/photo-tensions en régime transitoire.

V.4. Cinétiques des charges photo-générées avec le dopage N

Dans cette partie, des études ont été faites sur les cinétiques des charges dans les cellules dopées pour tenter de comprendre l'origine de l'amélioration du photo-courant avec le dopage. Les taux de recombinaison ($k_{rec} = 1/\tau_{rec}$) estimés en conditions de circuit ouvert et de transport ($k_{trans} = 1/\tau_{trans}$) estimés en conditions de court-circuit des cellules non dopées et dopées pour différentes températures de frittage sont représentés sur les *Figure IV-15* et *Figure IV-16* respectivement, en fonction de la densité de courant de court-circuit mesurée pour chaque condition d'illumination testée (J_{cc} augmente avec l'intensité lumineuse constante incidente sur la cellule, voir les détails expérimentaux au Chapitre II).

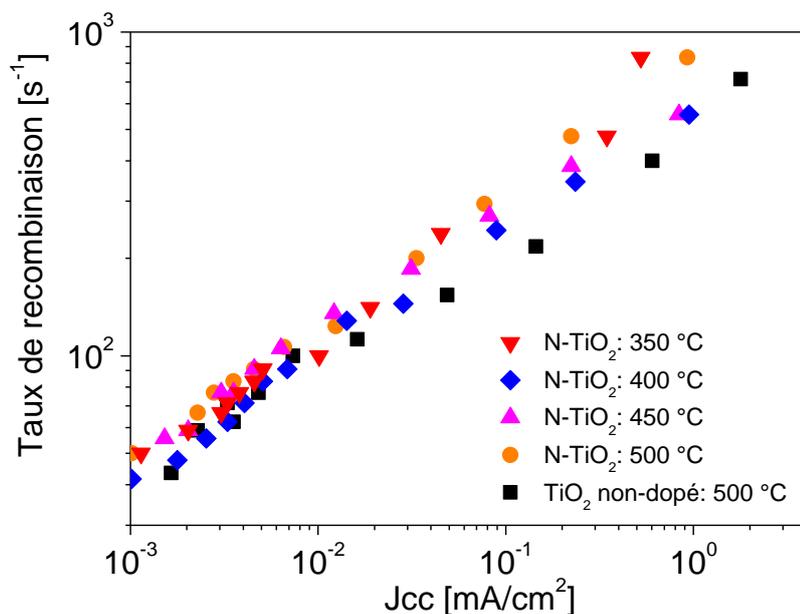


Figure IV-15 : Comparaison du taux de recombinaison des cellules dopées N frittées à différentes températures avec celui d'une cellule non-dopée

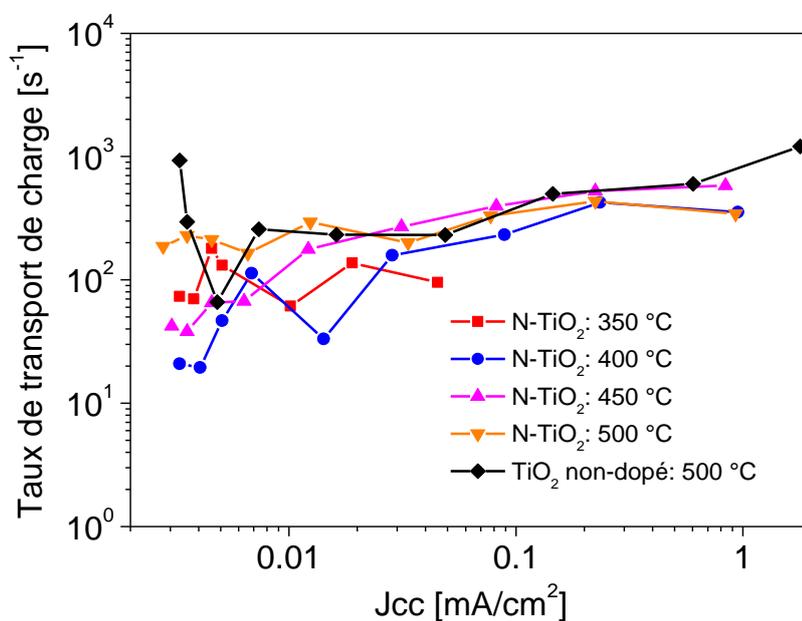


Figure IV-16 : Comparaison du taux de transport de charges des cellules dopées N et frittées à différentes températures avec celui d'une cellule non-dopée.

On remarque que l'évolution du taux de recombinaison (*Figure IV-15*) est très similaire pour toutes les cellules solaires étudiées. Les recombinaisons sont de plus en plus rapides à mesure que l'intensité lumineuse augmente, donc à mesure que la densité de charges augmente. A faible intensité lumineuse, la recombinaison est tout à fait comparable entre les cellules, alors qu'elle semble s'accélérer sous forte illumination (on rappelle que des densités de courant de court-circuit J_{cc} de l'ordre de 9 à 10 mA.cm⁻² correspondent à une illumination comparable à l'illumination solaire standard). Cependant, une recombinaison sensiblement plus rapide est mise en évidence pour les cellules dopées à l'azote pour les fortes illuminations. Dans la littérature, Tian et al. ont observé que la recombinaison peut être retardée avec le dopage à l'azote par rapport à des cellules non dopées, ceci dans le cas où des particules de TiO₂ de taille similaire sont utilisées.^[11] Dans notre cas, il est important de noter que les particules des cellules dopées et non dopées sont différentes (diamètre moyen de 7.5 nm pour les particules dopées N-TiO₂ et de 12.5 nm pour les particules non dopées), et d'autres effets peuvent perturber l'interprétation des données. En particulier, Yanagida et al. ont montré que le diamètre moyen des particules utilisées pour le dépôt des électrodes poreuses a une influence significative sur les propriétés de diffusion des électrons dans le réseau de l'oxyde métallique ainsi que sur leur durée de vie.^[22] L'agrégation relative des grains, ainsi que la porosité des électrodes influent de ce fait sur les durées de vie observées. Aussi, des mesures complémentaires sont nécessaires afin d'interpréter de façon univoque les résultats observés, en utilisant des nanoparticules dopées et non dopées de diamètre similaire.

Concernant la mesure du temps caractéristique de collecte des charges des cellules (*Figure IV-16*), beaucoup de travaux montrent que le transport des charges devient plus rapide avec le dopage, permettant une augmentation significative du courant de court-circuit des cellules.^[12] En effet, des sites de piégeage de charges, associés à des défauts cristallins ou des impuretés, peuvent généralement se former à la surface des électrodes de TiO₂ nano-structurées. L'ajout d'atomes d'azote dans la structure du TiO₂ peut permettre de combler certaines lacunes d'oxygène, ce qui contribue à une diminution des sites de piégeages de charges et à une meilleure mobilité des électrons entre grains. Dans notre cas, les taux de transport mesurés (*Figure IV-16*) ne mettent pas en évidence de tendance nette en fonction du dopage,

les cellules se comportant toutes d'une façon relativement identique. Il est probable que certains paramètres aient des effets opposés pouvant expliquer ces tendances. En particulier, la comparaison entre des particules dopées N de petit diamètre et des particules non dopées de plus gros diamètre paraît délicate, puisque la surface spécifique des électrodes évolue, ainsi que les densités de pièges associées. Il semble nécessaire d'effectuer des études complémentaires en utilisant des particules dopées et non dopées de diamètre équivalent.

VI. Conclusion

Au cours de ce dernier chapitre, nous avons pour la première fois utilisé des nanocristaux de TiO₂ synthétisés par pyrolyse laser et dopés à l'azote pour réaliser des cellules solaires sensibilisées à colorant. L'influence du dopage sur les propriétés des particules et des couches poreuses élaborées a été mise en évidence. Notamment, une contribution du dopage N sur les propriétés optiques des couches a été mise en évidence. La mesure des performances photovoltaïques des cellules a montré que cette contribution permet de convertir des photons en électrons de façon plus efficace sur une gamme de longueur d'onde élargie par rapport au cas d'électrodes poreuses de TiO₂ non dopé. De nouvelles campagnes de mesures plus systématiques doivent être menées afin de mettre en évidence l'influence particulière du dopage sur les propriétés de transport ou de recombinaison des charges. Dans ce contexte, l'utilisation de nanopoudres dopées et non dopées de morphologie comparable semble nécessaire, afin de limiter l'influence de la morphologie des couches.

Références Bibliographiques

- ¹ R. Asahi, et al., "Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides" *Science*, vol. 36 (2001): 269-271.
- ² Y. Liu, et al., "Enhanced adsorption and visible-light-induced photocatalytic activity of hydroxyapatite modified Ag- TiO_2 powders" *Appl. Surf. Sci.*, vol. 256 (2010): 6390-6394.
- ³ S. Sakthivel, et al., "Visible Light Activity and Photoelectrochemical Properties of Nitrogen-Doped TiO_2 " *J. Phys. Chem. B*, vol. 108 (2004): 19384-19387.
- ⁴ C. Y. Jimmy, et al., "Effects of F- Doping on the Photocatalytic Activity and Microstructures of Nanocrystalline TiO_2 Powders" *Chem. Mater.*, vol. 14 (2002): 3808-3816.
- ⁵ S. Sato, "Photocatalytic activity of NO_x -doped TiO_2 in the visible light region" *Chem. Phys. Lett.*, vol. 123 (1986): 126-128.
- ⁶ S. Yin, et al., "Synthesis of excellent visible-light responsive TiO_2 -xNy photocatalyst by a homogeneous precipitation-solvothermal process" *J. Mater. Chem.*, vol. 15 (2005): 674.
- ⁷ B. Chi, et al., "One-Step Template-Free Route for Synthesis of Mesoporous N-Doped Titania Spheres" *J. Phys. Chem. C*, vol. 111 (2007): 6189-6193.
- ⁸ C. Burda, et al., "Enhanced Nitrogen Doping in TiO_2 Nanoparticles" *Nano Lett.*, vol. 3 (2003): 1049-1051.
- ⁹ T. Lindgren, et al., "Photoelectrochemical and Optical Properties of Nitrogen Doped Titanium Dioxide Films Prepared by Reactive DC Magnetron Sputtering" *J. Phys. Chem. B*, vol.107 (2003): 5709-5716.
- ¹⁰ T. Ma, et al., "High-Efficiency Dye-Sensitized Solar Cell Based on a Nitrogen-Doped Nanostructured Titania Electrode" *Nano Lett.*, vol. 5 (2005): 2543-2547.
- ¹¹ H. Tian, et al., "Retarded Charge Recombination in Dye-Sensitized Nitrogen-Doped TiO_2 Solar Cells" *J. Phys. Chem. C*, vol. 114 (2010): 1627-1632..
- ¹² W. Guo, et al., "Highly efficient dye-sensitized solar cells based on nitrogen-doped titania with excellent stability" *J. Photochem. Photobio. A: Chem.*, vol. 219 (2011): 180-187.
- ¹³ S. H. Kang, et al., "Enhanced photocurrent of nitrogen-doped TiO_2 film for dye-sensitized solar cells" *Mater. Chem. Phys.*, vol.124 (2010): 422-426.
- ¹⁴ M. Pelaez, et al., "Highly efficient nanocrystalline visible light-activated TiO_2 films by modified sol-gel methods for sustainable "green" applications" *ACS National Meeting Book of Abstracts* (2010).
- ¹⁵ W. Guo, et al., "Influence of nitrogen dopants on N-doped TiO_2 electrodes and their applications in dye-sensitized solar cells" *Electrochimica Acta*, vol. 12 (2011): 4611-4617.

¹⁶ J. Zhang, et al., "The characterization of nitrogen doped TiO₂ photoanodes and its application in the dye sensitized solar cells" *Journal of Renewable and Sustainable Energy*, vol. 3 (2011): 033108.

¹⁷ B. Pignon, et al., "Versatility of Laser Pyrolysis Applied to the Synthesis of TiO₂ Nanoparticles – Application to UV Attenuation" *Eur. J. Inorg. Chem.*, no. 6 (February 2008): 883-889.

¹⁸ H. Maskrot, et al., "Blue TiO_{2-x}/SiO₂ nanoparticles by laser pyrolysis" *J. Nanoparticle Research*, vol. 8 (2006): 351-360.

¹⁹ L. Han et al., "Photoelectrocatalytic properties of nitrogen doped TiO₂/Ti photoelectrode prepared by plasma based ion implantation under visible light" *Journal of Hazardous Materials*, no. 175 (2010): 524-531

²⁰ X. Chen, et al., "The electronic origin of the visible-light absorption properties of C-, N- and S-doped TiO₂ nanomaterials" *J. Amer. Chem. Soc.*, vol. 130 (2008): 5018-5019.

²¹ A. V. Vorontsov, et al., "Correlation of TiO₂ photocatalytic activity and diffuse reflectance spectra" *J. Photochem. Photobio. A: Chem.*, vol. 144 (2001): 2-3.

²² S. Nakade, et al., "Influence of TiO₂ Nanoparticle Size on Electron Diffusion and Recombination in Dye-Sensitized TiO₂ Solar Cells" *J. Phys. Chem. B*, vol. 107 (2003): 8607-8611.

**CONCLUSION GENERALE ET
PERSPECTIVES**

Conclusion Générale et Perspectives

Les cellules photovoltaïques hybrides sensibilisées à colorant utilisant un électrolyte solide montrent aujourd'hui des rendements de conversion prometteurs de plus de 6% qui restent encore limités par la difficulté d'insérer un matériau à l'état solide dans les pores nanométriques de l'électrode poreuse de dioxyde de titane (TiO_2). Dans ce contexte, cette dernière joue un rôle crucial car elle doit présenter la morphologie adaptée à la sensibilisation avec le colorant tout en permettant le transport efficace des électrons vers le circuit extérieur. D'autre part, son procédé d'élaboration doit être compatible avec les technologies industrielles d'impression, pour permettre des applications à bas coût sur de grandes surfaces. Alors que des colloïdes de TiO_2 commerciales sont développées par plusieurs sociétés, l'utilisation d'étapes de croissance longues sous de fortes pressions, ou à haute température, reste un frein pour le passage à l'échelle industrielle.

Dans ce contexte, ce travail de thèse a visé l'utilisation de nanocristaux de TiO_2 synthétisés par la technique de pyrolyse laser (en collaboration avec le service des Photons, Atomes et Molécules – laboratoire Francis Perrin du CEA de Saclay) pour la fabrication de photo-anodes adaptées à l'application photovoltaïque hybride. En particulier, nous avons cherché le développement d'un procédé d'élaboration à bas coût le plus simple possible, permettant d'assurer la production d'électrodes poreuses de morphologie adaptée. Tout au long de ce travail, nous avons cherché à comparer les performances de ces nouvelles électrodes avec celles d'électrodes de référence élaborées à partir d'une colle commerciale de TiO_2 (Dyesol).

Après un rappel bibliographique de la problématique des cellules hybrides sensibilisées, nous avons commencé par optimiser la dispersion des nanocristaux élaborés par pyrolyse laser dans un solvant en présence d'additif, afin d'aboutir à une formulation adaptée au dépôt des couches minces. Les caractérisations physiques des électrodes déposées, en termes de morphologie, structure cristalline et de propriétés optiques, ont ensuite permis de mettre en évidence les spécificités de notre approche par rapport aux références commerciales. En particulier, nous avons montré que les couches obtenues présentent une porosité nanométrique homogène sur toute leur

surface, et une morphologie assez comparable à celle des électrodes de référence, malgré une surface spécifique légèrement inférieure.

Par la suite, les nouvelles électrodes poreuses développées ont été pour la première fois implémentées dans des cellules solaires sensibilisées à colorant à l'état solide. Pour ce travail, nous avons utilisés un colorant organique commercial à fort coefficient d'absorption molaire (colorant D102), et l'électrolyte solide commercial « spiro-OMeTAD », qui constitue aujourd'hui le matériau de référence pour cette application. Après une phase d'optimisation, les performances des cellules réalisées à partir des électrodes poreuses issues de la pyrolyse laser ont été comparées à celles de cellules de référence utilisant une électrode poreuse élaborée à partir de la colle commerciale. Un rendement de conversion de puissance de 4.24% a été démontré pour les nouvelles électrodes à base de nanocristaux synthétisés par pyrolyse laser, comparé à 4.12% pour la cellule de référence. Ce résultat est un fait marquant de ce travail, et démontre les potentialités fortes de la technique de pyrolyse laser pour l'application photovoltaïque hybride.

Par ailleurs, l'estimation du taux de remplissage des pores par le verre moléculaire, effectuée de façon originale par analyse thermogravimétrique (ATG) (en collaboration avec le Laboratoire de Physicochimie des Polymères et des Interfaces de l'université de Cergy-Pontoise), a montré une forte amélioration de l'infiltration avec les nouvelles électrodes issues de la pyrolyse laser (fraction de remplissage de près de 80%) par rapport aux électrodes de référence (fraction de remplissage de 60%). Ce résultat, qui constitue une amélioration notable par rapport à la littérature, a été discuté en considérant la taille des nanoparticules de départ et la morphologie des électrodes. De plus, la recombinaison des charges au sein des couches actives a été identifiée comme un facteur limitant les performances des cellules utilisant une électrode poreuse issue de la pyrolyse laser, comparé à la référence. Il semble donc qu'un meilleur remplissage des pores par le verre moléculaire puisse compenser un piégeage de charges important associé à l'utilisation des nanocristaux synthétisés par pyrolyse laser, conduisant à des performances comparables à l'état de l'art. Ce travail a ainsi permis de mettre en évidence le lien entre la technique de production utilisée pour la synthèse des nanocristaux de TiO_2 et les distributions de pièges dans les dispositifs. Ensuite, nous avons étudié de façon fine l'influence du traitement

conventionnel au TiCl_4 , généralement nécessaire à l'obtention de performances optimisées. Dans ce contexte, le couplage des techniques de caractérisations usuelles avec des techniques plus avancées (mesure des photo-tensions/photo-courants en régime transitoire) a été une stratégie payante pour aboutir à une meilleure compréhension des phénomènes.

Finalement, dans une dernière partie, nous avons cherché à exploiter la technique de pyrolyse laser en élaborant une électrode poreuse à base de nanocristaux de TiO_2 dopés à l'azote. En adaptant la composition du flux de précurseurs utilisés lors de la synthèse, il est en effet possible d'aboutir à la formation de nanocristaux dopés N présentant des propriétés électroniques et optiques améliorées. Notamment, l'apparition d'une nouvelle bande d'absorption dans le visible est un atout pour la conversion photovoltaïque. La caractérisation physique préliminaire des cellules solaires réalisées à partir des nanocristaux dopés a montré une contribution nette de l'azote à la photo-génération des charges, illustrant les potentialités fortes de ces systèmes.

De façon générale, les perspectives de ce travail sont nombreuses. Tout d'abord, ces résultats ouvrent la voie à de nouvelles études dans le but d'exploiter de nouvelles phases cristallines d'oxydes métalliques optiquement actives. Le contrôle fin des propriétés électroniques des nanoparticules synthétisées peut permettre une réduction contrôlée de leur gap optique, soit par dopage, soit en ajustant la composition des nanopoudres. De façon directe, il est possible d'envisager d'utiliser des électrodes basées sur de tels nanocristaux dans une configuration hybride sans colorant absorbant, ce qui permettrait alors une simplification du procédé de fabrication des composants. D'autre part, la démonstration de nanocristaux optiquement actifs peut aussi permettre leur incorporation directe dans des matrices polymères semi-conductrices, dans le but de démontrer des concepts de cellules solaires hybrides à hétérojonctions en volume par exemple. De façon générale, il semble que les nanocristaux produits par pyrolyse laser soient compatibles avec un panel large d'architectures hybrides.

Un autre aspect important découlant directement de cette thèse concerne l'expertise du laboratoire dans le développement des composants hybrides sensibilisés à colorant à l'état solide. Les travaux réalisés ont permis ainsi d'initier un certain

nombre de collaborations, développées dans le cadre d'échanges et de stages invités, dans le but d'améliorer les différents éléments constituant les cellules : développement de nouveaux colorants organiques absorbants (CEA-INAC SPRAM de Grenoble ; ISM UMR 5255 CNRS de Bordeaux ; CINAM UPR 3118 CNRS de Marseille), développement de nouveaux verres moléculaires (LPPI EA 2528 de l'université de Cergy-Pontoise ; PCMB EA 4244 de l'université de Tours). Ce travail peut ainsi permettre d'envisager des avancées importantes dans le domaine des cellules photovoltaïques hybrides sensibilisées, avec pour objectif principal l'augmentation des rendements de conversion de puissance et de la durée de vie des dispositifs, ainsi que le développement de procédés de fabrication à bas coût permettant la démonstration d'applications compétitives des approches inorganiques et tout organiques.

Nouvelles électrodes poreuses de TiO₂ à base de nanocristaux synthétisés par pyrolyse laser pour cellules solaires sensibilisées à colorant à l'état solide.

Résumé. Ce travail vise le développement de nouvelles électrodes poreuses de TiO₂ à base de nanocristaux synthétisés par pyrolyse laser, pour cellules photovoltaïques hybrides sensibilisées à colorant à l'état solide. Comparée aux techniques de synthèse conventionnelles, la pyrolyse laser permet en effet un contrôle fin des propriétés physiques des nanoparticules synthétisées (pureté, taille, cristallinité, etc.), celles-ci étant obtenues avec des taux de production élevés compatibles avec des applications à l'échelle industrielle. Dans un premier temps, la dispersion directe des nanocristaux de TiO₂ dans l'éthanol en présence d'éthyle cellulose a permis le dépôt à bas coût d'électrodes mésoporeuses présentant les caractéristiques requises pour l'application. Ces dernières ont alors été implémentées dans des cellules solaires sensibilisées à colorant à l'état solide, à l'aide d'un colorant organique commercial à fort coefficient d'absorption molaire et du transporteur de trous solide de référence « spiro-OMeTAD ». Les performances des cellules réalisées à partir des électrodes poreuses issues de la pyrolyse laser ont été comparées à celles de cellules utilisant des électrodes poreuses de référence élaborées à partir d'une colle commerciale. Un rendement de conversion de puissance de 4.2%, comparable à celui des cellules de références, a été démontré, illustrant les fortes potentialités de la pyrolyse laser pour l'application photovoltaïque hybride. La caractérisation avancée des cellules a montré qu'un meilleur remplissage des pores nanométriques des électrodes par le verre moléculaire est compensé par des recombinaisons de charges importantes, associées à des distributions de pièges dépendantes de la technique d'élaboration des électrodes. Finalement, la synthèse par pyrolyse laser de nanocristaux de TiO₂ dopés à l'azote a été menée, dans le but d'améliorer les propriétés optiques et de transport de charge des électrodes poreuses. Les premières cellules solaires hybrides réalisées à partir de ces nanoparticules ont permis de mettre en évidence une contribution nette de l'azote à la photo-génération de charges, ouvrant de nouvelles perspectives dans le domaine des cellules hybrides à colorants solides.

Mots clefs. Cellule solaire, photovoltaïque, cellule sensibilisée à colorant, dioxyde de titane, TiO₂, optoélectronique organique et hybride, électrodes poreuses

Novel porous electrodes based on TiO₂ nanocrystals synthesized by laser pyrolysis for solid-state dye-sensitized solar cells.

Abstract. This work is devoted to the development of new porous electrodes based on TiO₂ nanocrystals synthesized by laser pyrolysis, to be used as photo-anode in solid-state dye-sensitized solar cells. Compared to conventional synthesis techniques, laser pyrolysis enables a fine control of the nanoparticle physical properties (composition, size, crystallinity, etc.), and is compatible with high production rates and industrial up-scale. First, the direct dispersion of the obtained TiO₂ nanocrystals in ethanol with ethyl cellulose allowed us to deposit at low cost mesoporous electrodes presenting suitable properties for the application. These electrodes were then used in dye-sensitized solar cells using a commercial organic dye of high molar extinction coefficient and the molecular hole transporter « spiro-OMeTAD ». Device performance has been compared with that of reference cells based on porous electrodes deposited from commercial TiO₂ pastes. A power conversion efficiency of 4.2%, comparable with that of reference devices, is demonstrated. This result illustrates the strong potentialities of laser pyrolysis for applications in the field of hybrid photovoltaics. The advanced device characterization showed that the use of nanocrystals synthesized by laser pyrolysis allows an efficient pore filling by the molecular glass, which is balanced by strong charge recombination associated with the presence of electron trap sites. These trap distribution are found to be dependent on the electrode fabrication technique used. Finally, laser pyrolysis is used to produce nitrogen-doped TiO₂ nanocrystals, in an attempt to improve the optical and charge transport properties of the electrodes. The first solid-state dye-sensitized solar cells based on these doped nanocrystals showed a significant contribution of N-doping to charge photo-generation, illustrating new perspectives in the field of solid-state dye-sensitized solar cells and hybrid photovoltaics.

Keywords. Solar cells, photovoltaic, dye-sensitized solar cells, titanium dioxide, TiO₂, organic and hybrid optoelectronics, porous electrodes