



HAL
open science

Optimisation de couches d'oxyde nano-structurées pour applications aux cellules solaires à colorant

Constance Magne

► **To cite this version:**

Constance Magne. Optimisation de couches d'oxyde nano-structurées pour applications aux cellules solaires à colorant. Matériaux. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2012. Français. NNT : . tel-00833234

HAL Id: tel-00833234

<https://theses.hal.science/tel-00833234>

Submitted on 12 Jun 2013

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

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

THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE

Ecole doctorale de chimie physique et analytique de Paris centre (ED388)

Présentée le 30 octobre 2012 par

CONSTANCE MAGNE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR

Spécialité : Sciences des Matériaux

OPTIMISATION DE COUCHES D'OXYDE NANO-STRUCTUREES POUR APPLICATIONS AUX CELLULES SOLAIRES A COLORANT

Devant le jury composé de :

Dr S. Jobic	Directeur de recherche – Université de Nantes	Rapporteur
Pr J.E. Moser	Professeur – EPFL	Rapporteur
Pr C. Chanéac	Professeur – Paris VI – UPMC	Examinatrice
Dr T. Pauporté	Directeur de recherche – ENSCP	Directeur de thèse
Dr M. Urien	Saint-Gobain Recherche	Examineur

Remerciements

Ma thèse s'est déroulée conjointement au Laboratoire d'Electrochimie et de Modélisation pour l'Energie de l'ENSCP et dans le groupe Vitrage Actif de Saint-Gobain Recherche. Je tiens à remercier les membres de ces deux entités.

Je tiens tout d'abord à remercier mes encadrants de thèse : Thierry Pauporté, qui m'a transmis le goût de l'effort et de la persévérance face aux difficultés de la recherche scientifique ; Mathieu Urien qui a été très attentif à mon avancement malgré son emploi du temps chargé et quelques événements mouvementés et François-Julien Vermersch qui de part sa bonne humeur a rendu les réunions conviviales et efficaces. Merci à eux pour m'avoir donné l'occasion de tant voyager pendant ma thèse (Japon, Etats-Unis, Suisse, Italie, Espagne).

Je voudrais remercier les membres du jury et en particulier Stéphane Jobic et Thomas Moser d'avoir accepté d'endosser le rôle de rapporteur.

Je tiens à remercier Ilaria Ciofini et Frédéric Labat de l'ENSCP, Sophie Cassaignon, Fabien Dufour et Olivier Durupty du Collège de France pour leur collaboration qui nous a permis la publication de deux articles riches et complémentaires.

Je souhaite également remercier tous mes compagnons de labo. Merci à Tanguy pour ses conseils, ses contes médiévaux et ses queues de pelle. Merci à Victoire pour ses anecdotes hilarantes sacerdotales, maritales ou lapinesques. Merci à Frédéric d'avoir comblé le vide sonore du labo 120bis avec des chansons réinterprétées. Merci à Julie pour les bonnes marrades au St Hilaire et le shanti-shanti.

Je voudrais remercier tous les collègues et personnels à Saint-Gobain Recherche. Merci à Thierry, Alban, Fabien et Sebastien pour leurs conseils avisés.

Enfin je remercie mes proches. François qui m'a toujours soutenue et préparé de bon petits plats pour faire passer le blues. Véra et ma mère pour nos déjeuners speed mais drôles et réconfortants. Mon père pour m'avoir encouragé à faire une thèse CIFRE. Mathilde, Priscille et Romain qui, malgré des vies bien chargées (boulot, bébés) se sont toujours montrés présents et intéressés.

Table des matières

Remerciements	i
Table des matières	iii
Glossaire	vii
Introduction	1
I. Partie bibliographique	3
I.1 Fonctionnement des cellules solaires	3
I.1.1 Cellules solaires à jonction p-n	3
I.1.2 Cellules solaires à colorant.....	7
I.2 Caractérisation des DSC.....	8
I.2.1 Spectre solaire	8
I.2.2 Caractéristique I-V	9
I.2.3 Réponse spectrale	11
I.2.4 Spectroscopie d'impédance.....	13
I.3 La photo-anode.....	21
I.3.1 L'électrode transparente	21
I.3.2 Le semi-conducteur	24
I.3.3 Le colorant et les co-adsorbants	29
I.4 L'électrolyte	36
I.4.1 Médiateur rédox	36
I.4.2 Solvant.....	39
I.4.3 Additifs.....	43
I.5 La contre-électrode.....	44
I.5.1 Le platine.....	44
I.5.2 Les polymères conducteurs	44
I.5.3 Le carbone	46
II. Influence de la morphologie et de la phase du TiO ₂ sur les performances des DSC	49
II.1 Propriétés des particules de TiO ₂	50
II.2 Propriétés des films de TiO ₂	53
II.2.1 Allure des films de TiO ₂	53

II.2.2	Propriétés cristallographiques des films de TiO ₂	55
II.2.3	Propriétés optiques des films de TiO ₂	57
II.2.4	Propriétés des films de TiO ₂ sensibilisés par le N719	61
II.3	Performances des DSC.....	63
II.3.1	Cellules à base de TiO ₂ non dopé.....	63
II.3.2	Cellules à base de TiO ₂ dopé au lanthane	69
III.	Optimisation de la photo-anode de ZnO électrodéposé	75
III.1	Préparation de la photo-anode de ZnO électrodéposé.....	75
III.1.1	Électrodépôt du film de ZnO pur	75
III.1.2	Dépôt hybride de ZnO - éosine Y pour l'obtention de ZnO poreux	79
III.2	Optimisation du dépôt des couches de ZnO pour l'application DSC	83
III.2.1	Optimisation de la porosité	83
III.2.2	Optimisation de l'épaisseur de la sous-couche dense de ZnO	87
III.2.3	Optimisation de l'épaisseur totale du film de ZnO	90
III.3	Dynamique du transport des électrons dans ZnO : influence de la morphologie	97
III.3.1	Morphologies de ZnO étudiées	97
III.3.2	Performances des DSC pour différentes morphologies de ZnO	99
III.3.3	Propriété de conduction dans ZnO	101
IV.	Sensibilisation du ZnO et durabilité des DSC.....	115
IV.1	Influence de la nature du colorant	116
IV.1.1	Propriétés des colorants.....	116
IV.1.2	Performances des DSC.....	117
IV.2	Influence d'un co-adsorbant.....	122
IV.2.1	Films de ZnO co-sensibilisés par le D149 et des acides	122
IV.2.2	DSC à base de ZnO co-sensibilisé par le D149 et des acides	126
IV.3	Sensibilisation par des mélanges d'indolines.....	132
IV.3.1	Propriétés des films sensibilisés par des mélanges d'indolines	132
IV.3.2	Performances des DSC avec des mélanges de colorants.....	134
IV.3.3	Influence d'un co-adsorbant.....	137
IV.4	Durabilité des cellules solaires	143
IV.4.1	Influence d'un acide co-adsorbant lors de la sensibilisation.....	143

IV.4.2	Vieillissement des cellules à base de mélanges de colorant.....	148
IV.4.3	Influence de la composition de l'électrolyte	149
IV.4.4	Durabilité sous éclairage.....	152
V.	Confinement de la lumière dans la photo-électrode.....	155
V.1	Dépôt sol-gel d'une couche de particules diffusantes.....	156
V.1.1	Système TiO ₂ de référence.....	156
V.1.2	Système NP-ZnO.....	158
V.1.3	Système ED2-ZnO	160
V.2	Dépôt de plaquettes de ZnO	162
V.2.1	Synthèse et propriétés des films de plaquettes de ZnO.....	162
V.2.2	Agent structurant et structures hiérarchiques	166
V.3	Électrodépôt de films de ZnO en présence de particules	171
V.3.1	Influence de la nature des particules ajoutées sur la morphologie des films	172
V.3.2	Influence de l'agent structurant sur le dépôt	180
V.3.3	Structures hiérarchiques	184
	Conclusion.....	189
	Références	195
	Annexes.....	203

Glossaire

A	Absorbance
AZO	Oxyde de zinc dopé aluminium
BC	Bande de conduction
BV	Bande de valence
CPE	Constant Phase Element ou capacité non-idéale
c	Vitesse de la lumière : 3.10^8 m.s^{-1}
C_μ	Capacité chimique d'un semi-conducteur
D_{eff}	Coefficient de diffusion des électrons dans la matière
DFT	Théorie de la fonctionnelle de la densité
DMF	Diméthylformamide
DMPII	Iodure de 1,2-diméthyl-3-propylimidazolium
DRX	Diffraction des rayons X
DSC	Dye-sensitized solar cell ou cellule solaire à colorant
DOS	Density of state ou densité d'état
e ou q	Charge de l'électron : $-1,6.10^{-19} \text{ C}$
FF	Facteur de forme
FTO	Oxyde d'étain dopé fluor
h	Constante de Planck : $6,6.10^{-34} \text{ J.s}$
HOMO	Orbitale moléculaire la plus haute occupée
IPCE	Incident photon-to-electron conversion efficiency ou rendement quantique
J_{SC}	Densité de courant de court-circuit
k_B	Constante de Boltzman : $1,38.10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$
KOH	Hydroxyde de potassium
L_n	Longueur de diffusion
LUMO	Orbitale moléculaire la plus basse vacante
MEB	Microscopie électronique à balayage
MET	Microscopie électronique à effet tunnel
OA	Orbitale atomique
OM	Orbitale moléculaire
p	Porosité de la photo-électrode
R_{CE}	Résistance de transfert de charge de la contre-électrode
R_{ct}	Résistance de transfert de charge ou de recombinaison
R_S	Résistance série
R_{SH}	Résistance de fuite
R_{tr}	Résistance de transport
R	Réflexion lumineuse
T	Transmission lumineuse
TCO	Oxyde transparent et conducteur
V_{OC}	Tension de circuit ouvert
α	Profondeur des pièges électroniques dans un semi-conducteur
β	Ordre de la réaction de recombinaison
ε	Coefficient d'extinction molaire
η	Rendement d'une cellule solaire
η_{coll}	Rendement de collecte

η_{inj}	Rendement d'injection
η_{lh}	Rendement de récolte de photon (light harvesting)
λ	Longueur d'onde
ν	Fréquence de la lumière
σ	Conductivité
τ_d	Temps de transfert des électrons dans le semi-conducteur
τ_n	Temps de vie des électrons dans le semi-conducteur
ω_d	Fréquence de transfert des électrons
ω_{rec}	Fréquence de recombinaison des électrons

Introduction

Face à la demande croissante en énergie et aux contraintes qu'engendre l'utilisation des énergies fossiles (ressources limitées, pollution), d'autres voies de production d'énergie restent à explorer. Parmi elles on peut citer par exemple l'éolien, l'hydraulique, la biomasse ou encore l'énergie solaire. C'est à cette dernière que nous nous intéresserons particulièrement. Avec les $0,7 \cdot 10^{18}$ kWh reçus par la planète en une année, le soleil peut fournir en théorie jusqu'à 10 000 fois plus d'énergie que la consommation mondiale ($1,1 \cdot 10^{14}$ kWh/an). En 2010, l'énergie solaire ne représentait que 0,7 % de la production d'énergie renouvelable mondiale, d'où la problématique actuelle d'exploiter efficacement cette ressource. Outre la production d'énergie par chauffage (fours solaires), différentes technologies de cellules photovoltaïques ont été élaborées. Les deux premières générations à base de silicium et de couches minces (CdTe, CIGS) sont déjà implantées sur le marché et produites à l'échelle industrielle. Issue d'une troisième génération de photovoltaïque, les cellules à colorant ont suscité de l'intérêt après 1991 notamment grâce aux travaux de Michael Grätzel et Brian O'Regan, chercheurs à l'EPFL.

Les cellules solaires à colorant présentent l'avantage d'être peu onéreuses mais ont actuellement des rendements trop faibles (11 %) pour les rendre compétitives par rapport à d'autres technologies photovoltaïques. Pour comprendre pourquoi, il est nécessaire de rappeler les points clefs de leur fonctionnement. C'est l'objet du Chapitre I où la structure des DSC est présentée ainsi que les enjeux essentiels permettant leur optimisation. Ce chapitre comporte l'état de l'art pour les DSC à base de TiO_2 , matériau classiquement utilisé dans la littérature, et à base de ZnO . Nous verrons pourquoi le ZnO peut être une alternative intéressante au TiO_2 . La caractérisation des cellules solaires sera également développée. Parmi les nombreuses voies d'amélioration des cellules, deux objectifs seront retenus : maximiser la récolte de lumière et optimiser le transport des électrons dans le semi-conducteur.

Avant de s'intéresser au ZnO , une cellule de référence à base de particules de TiO_2 a été élaborée. A cette occasion plusieurs types de particules de TiO_2 ont été testés. Pour mieux comprendre la dynamique du transport des électrons dans les films semi-conducteurs, une première étude sur l'influence de la morphologie, la phase et la taille des particules de TiO_2 sur les performances des cellules a été menée. Les résultats sont donnés au Chapitre II. Nous verrons que les propriétés des particules de semi-conducteur (phase, morphologie et taille) influent directement sur les

propriétés des films (quantité de colorant adsorbé, conductivité des films) et donc sur les performances des cellules (temps de vie et de transport des électrons dans les cellules).

Fort de cette première étude, l'influence de la morphologie du ZnO sur les performances des DSC a été étudiée de manière similaire et fait l'objet du Chapitre III. Une cellule de référence à base de ZnO a été préalablement élaborée. La technique de dépôt retenue est l'électrodépôt en présence d'agent structurant. L'optimisation de cette cellule de référence en jouant sur les conditions expérimentales de dépôt y est aussi présentée. Afin de mieux comprendre la dynamique de transport des électrons dans les cellules à base de ZnO, une étude par spectroscopie d'impédance à potentiel variable a été menée. Nous verrons quel est l'impact de la morphologie du ZnO sur les propriétés de diffusion et de recombinaison des électrons dans les cellules.

Nous verrons ensuite au Chapitre IV comment maximiser la récolte de lumière et limiter les recombinaisons des électrons dans les DSC à base de ZnO électrodéposé. Pour cela l'étape de sensibilisation du ZnO, i.e. d'adsorption du colorant à la surface du ZnO, s'est révélée être une étape clef dans la préparation des DSC. Il apparaît notamment que l'adsorption de colorant effectuée conjointement avec d'autres colorants ou des co-adsorbants peut permettre de nettement augmenter la quantité de lumière récoltée, le transport des électrons, les performances et la durabilité de nos cellules.

Une dernière voie d'optimisation, le confinement de la lumière dans les cellules, pour permettre encore une meilleure collecte de photons, est présentée au Chapitre V. Plusieurs techniques de dépôt de couches rétrodiffusant la lumière dans les cellules sont étudiées : le dépôt sol-gel de particules diffusantes, l'électrodépôt de plaquettes de ZnO et l'occlusion de particules diffusantes lors de l'électrodépôt.

Enfin la conclusion générale s'attachera à comparer les cellules à base de TiO₂ et de ZnO pour expliquer pourquoi les performances des cellules à base de ZnO restent en deçà des DSC à base de TiO₂. De nouvelles pistes envisageables pour augmenter le rendement de ces cellules seront évoquées.

Titre de la thèse en anglais : Optimization of nanostructured oxide films for dye-sensitized solar cells application

I. Partie bibliographique

I.1 Fonctionnement des cellules solaires

I.1.1 Cellules solaires à jonction p-n

Le fonctionnement des cellules solaires dérive de l'utilisation des propriétés des semi-conducteurs. Pour mieux comprendre cette propriété, il faut revenir à la structure électronique des semi-conducteurs. Dans une molécule à deux atomes, la combinaison de deux orbitales atomiques donne une orbitale moléculaire constituée d'un niveau liant et d'un niveau anti-liant. Lorsqu'on combine un suffisamment grand nombre d'atomes, on obtient une structure de bandes continues séparées d'un intervalle d'énergie vide c'est-à-dire la bande interdite (Figure I-1). Selon le niveau de remplissage (niveau de Fermi) des électrons, et la taille de cette bande interdite, le matériau sera conducteur, isolant ou semi-conducteur. Dans un conducteur, la bande de valence et la bande de conduction sont superposées. Quelque soit l'énergie apportée, les électrons pourront se déplacer. Dans un isolant, au contraire ces deux bandes sont séparées par la bande interdite. Les électrons sont contraints de rester dans la bande de valence et ne peuvent circuler. Dans un semi-conducteur, la bande interdite reste suffisamment faible pour que la conduction soit possible pour certaines énergies.

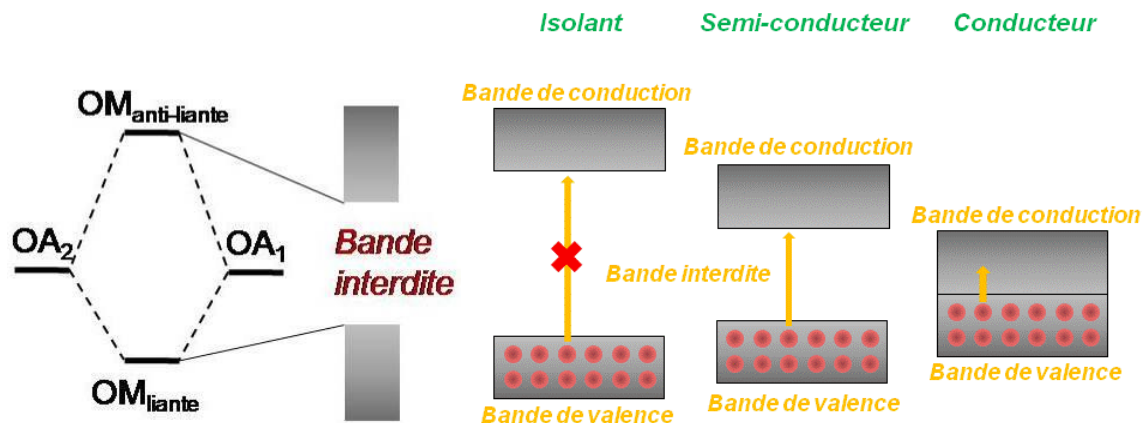


Figure I-1 : Bandes d'énergie d'un semi-conducteur et diagrammes de bandes de différents matériaux

En combinant un grand nombre de fois les orbitales de la molécule constituant le matériau, on obtient une structure en deux bandes continues séparées d'une bande interdite ou gap. Dans un isolant, les électrons ne peuvent pas franchir la bande interdite donc le matériau ne conduit pas le courant. Dans un semi-conducteur, les électrons peuvent franchir la bande interdite s'ils ont une énergie suffisante. Dans un conducteur, la bande de conduction et la bande de valence sont superposées, les électrons peuvent circuler même avec une faible énergie.

Sous éclairage, les photons d'énergie suffisante vont être absorbés par le semi-conducteur. Les électrons de la bande de valence vont pouvoir monter dans la bande de conduction et laisseront derrière eux des trous positifs. Ces paires électron/trou ainsi formées sont appelées excitons. Les électrons vont d'abord perdre une partie de leur énergie par thermalisation jusqu'à atteindre le niveau le plus bas de la bande de conduction. Puis ils vont se recombiner avec les trous positifs. En résumé, pour générer du courant, sous éclairage, dans un semi-conducteur et à partir des excitons, il faut séparer les charges sous l'effet d'un champ électrique et ainsi éviter leur recombinaison.

Pour améliorer les capacités de conduction des semi-conducteurs, un niveau supplémentaire, vide ou contenant des électrons, peut être apporté par un élément dopant le matériau dans sa bande interdite. En ajoutant un niveau vide et proche de la bande de valence, les électrons de la BV peuvent facilement monter dans ce nouvel état disponible. On parle de semi-conducteur de type p. De même, en ajoutant un état occupé proche de la bande de conduction, les électrons dans ce nouvel état pourront facilement passer dans la BC du semi-conducteur. On parle de semi-conducteur de type n. Dans les deux cas, la conduction est améliorée mais elle n'est pas de même nature : un semi-conducteur de type p aura la propriété de conduire les trous positifs alors qu'un semi-conducteur de type n, conduira les électrons. Le dopage aura évidemment des conséquences sur le niveau de Fermi du matériau. Pour un semi-conducteur de type p, il sera plus bas que pour un semi-conducteur non dopé. Inversement pour le semi-conducteur de type n, le niveau sera plus élevé que pour le même matériau non dopé.

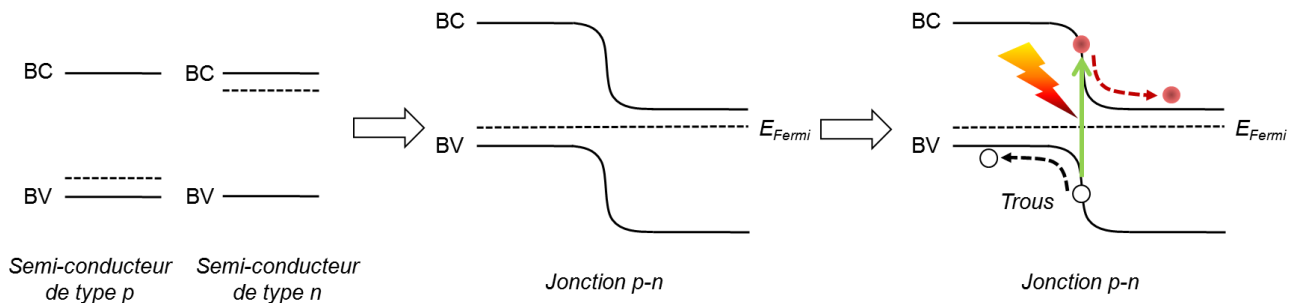


Figure I-2 : Niveaux d'énergie dans une jonction p-n et formation du courant sous éclairage

Les niveaux de Fermi s'égalisant à la jonction, l'énergie des bandes du semi conducteur de type p se retrouvent augmentées et celle du semi-conducteur de type n se retrouvent abaissées. L'absorption de photons crée une paire électron/trou qui se dissocie sous l'effet du champ électrique à la jonction. Les électrons se dirigent vers la zone n et les trous migrent vers la zone p. Du courant est donc produit.

En utilisant les deux types de semi-conducteurs p et n et en réalisant ainsi une jonction p-n, on va pouvoir utiliser la formation d'excitons pour générer du courant en séparant ces paires électron/trou formées sous éclairage. Lors de cette jonction, les électrons diffusent de la zone n vers la zone p jusqu'à l'équilibre qui se traduit par l'égalisation des niveaux de Fermi des deux

semi-conducteurs (Figure I-2). Dans la zone frontière, ou zone de déplétion, les concentrations en porteurs ne sont pas égales. On aura plus de porteurs positifs dans la zone n et plus de porteurs négatifs dans la zone p. Cette différence de potentiel engendre un champ électrique. Sous l'effet du champ électrique à la jonction p-n, les électrons et les trous créés lors de l'absorption de lumière sont alors mis en mouvement. Les électrons circulent vers la BC du semi-conducteur n, et les trous vers la BV du semi-conducteur p.

Pour réaliser une cellule solaire, une jonction p-n va être utilisée soit entre un même semi-conducteur dopé différemment (homojonction), soit entre deux semi-conducteurs de type différent (hétérojonction). Dans les deux cas, le gap (bande interdite) des semi-conducteurs doit être choisi de manière à absorber la lumière sur une large gamme du spectre solaire. Ce gap optimal correspond à une énergie de 1,4 eV. Différents semi-conducteurs sont actuellement utilisés pour la réalisation de cellules photovoltaïques. Les candidats potentiellement intéressants sont donnés Tableau I-1.

Semi-conducteur	Groupe	Dopage	Gap (eV)
c-Si	V	n ou p	1,12
a-Si	V	n ou p	1,7
Ge	V	n ou p	0,66
GaAs	III-V	n ou p	1,42
CdS	II-VI	n	2,4
CdTe	II-VI	p	1,5
ZnO	II-VI	n	3,3
CuInSe2	I-III-VI	p	1,06

Tableau I-1 : Principaux semi-conducteurs utilisés pour les cellules solaires

Différents systèmes photovoltaïques ont été développés ces 50 dernières années [1–3]. Il faut remarquer qu'il existe une limite théorique (Shockley-Queisser) au rendement des cellules solaires. Dans le cas du silicium cristallin, cette barrière est de l'ordre de 30%. Les performances actuelles des cellules au silicium sont donc déjà fortement optimisées. Les meilleures performances pour les cellules solaires sont rappelées Tableau I-2 [4]. Les cellules à base de silicium représentent plus de 85% du marché. Elles peuvent être monocristallines ou polycristallines (moins chères mais moins efficaces). La jonction p-n est obtenue par dopage n du silicium par du phosphore et par dopage p du silicium par du bore. Les cellules III-V sont composées d'élément possédant 3 (Ga, In) et 5 (P, As) électrons de valence. Les cellules de type "couches minces" sont à base à bases de chalcogénures (élément de la 16^{ème} colonne comme Te

ou Se). Les cellules CIGS sont composées de cuivre, d'indium, de gallium et de sélénium. Enfin les cellules multi-jonctions sont composées, comme leur nom l'indique, de plusieurs jonctions p-n absorbant différentes parties du spectre solaire. Elles présentent actuellement les meilleures performances.

	η (%)	Surface (cm ²)	V _{OC} (V)	J _{SC} (mA.cm ⁻²)	FF (%)
Silicium					
Si (cristallin)	25,0	4,00	0,706	42,7	82,8
Si (multicristallin)	20,4	1.002	0,664	38,0	80,9
Si (couche mince)	19,1	3,983	0,650	37,8	77,6
Si (couche mince sous-module)	10,5	94,0	0,492	29,7	72,1
Cellules III-V					
GaAs (couche mince)	28,3	0,9944	1,107	29,47	86,7
GaAs (multicristallin)	18,4	4,011	0,994	23,2	79,7
InP (cristallin)	22,1	4,02	0,876	29,5	85,4
Chalcogénure couche mince					
CIGS (cellule)	19,6	0,996	0,713	34,8	79,2
CIGS (sous module)	17,4	15,993	0,6815	33,84	75,5
CdTe (cellule)	16,7	1,032	0,845	26,1	75,5
Silicium amorphe/nanocristallin					
Si (amorphe)	10,1	1,036	0,886	16,75	67,0
Si (nanocristallin)	10,1	1,199	0,539	24,4	76,6
Photochimique					
DSC (cellule)	11,0	1,007	0,714	21,93	70,3
DSC (sous-module)	9,9	17,11	0,719	19,4	71,4
Organique					
Organique (couche mince)	10,0	1,021	0,899	16,75	66,1
Organique (sous-module)	4,2	294,5	0,714	12,26	47,7
Multijonction					
GaInP/GaInAs/Ge	34,1	30,17	2,691	14,7	86,0
a-Si/nc-Si/nc-Si (couche mince)	12,4	1,050	1,936	8,96	71,5
a-Si/nc-Si (cellule couche mince)	12,3	0,962	1,365	12,93	69,4
a-Si/nc-Si (sous-module couche mince)	11,7	14,23	5,462	2,99	71,3

Tableau I-2 : Performances records de différents types de cellules et sous-modules solaires [4]

I.1.2 Cellules solaires à colorant

Les cellules solaires à colorant sont constituées d'un oxyde semi-conducteur poreux sensibilisé par un colorant et déposé sur un verre transparent et conducteur (Figure I-3).

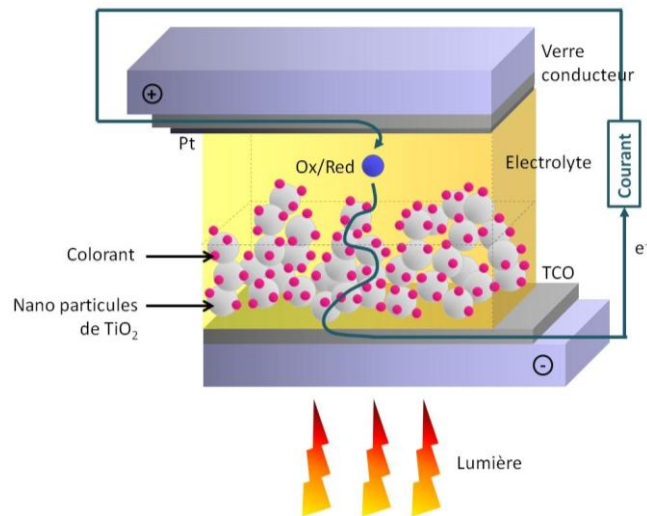


Figure I-3 : Structure d'une cellule solaire à colorant

Leur fonctionnement s'explique en partie en comparant les diagrammes énergétiques des différents constituants (Figure I-4). Les photons incidents sont absorbés par le colorant et portent donc celui-ci dans un état excité. Un électron est alors injecté dans la bande de conduction du semi-conducteur. Cet électron passe ensuite dans le circuit extérieur. Le colorant est régénéré par la présence dans l'électrolyte d'un couple rédox : ce médiateur rédox s'oxyde au contact du colorant et est à nouveau réduit à la contre-électrode. Le cycle est donc bouclé.

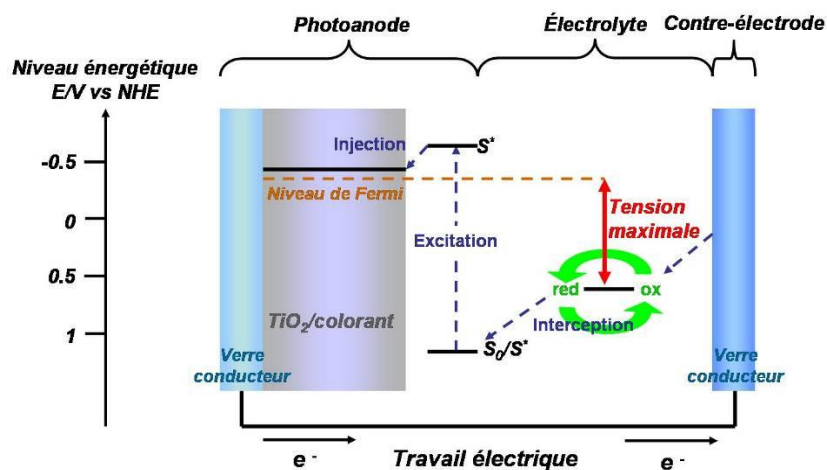


Figure I-4 : Principe de fonctionnement d'une cellule solaire à colorant

Sous l'effet des photons incidents, un électron du colorant passe à un niveau excité puis est injecté du colorant vers la bande de conduction du semi-conducteur. Il passe ensuite dans le circuit électrique jusqu'à la contre-électrode. Il permet la réduction du couple rédox (classiquement I^+/I^{3+}) de l'électrolyte qui a lui-même préalablement réduit le colorant. La tension maximale obtenue correspond à la différence entre le niveau de Fermi du semi-conducteur et du niveau d'énergie du couple rédox

Sur la Figure I-4, les réactions parasites ne sont pas représentées comme les relaxations (d'un électron à l'état excité de l'orbitale moléculaire la plus basse vacante à la plus haute occupée), les recombinaisons (d'un électron du semi-conducteur vers la HOMO du colorant), les recaptures (d'un électron du semi-conducteur par le médiateur rédox I_3^-). Le fonctionnement des cellules est rendu possible par la cinétique des réactions mises en jeu : ces réactions parasites sont beaucoup plus lentes (Tableau I-3).

Réactions principales	Temps	Réactions parasites	Temps
Excitation	1 fs	-	-
Injection	50 fs (84%) + 2 ps (16%)	Relaxation	10 ns
Interception	10 ns	Recombinaison	μs-ms
Diffusion	$D = 1,5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ $\lambda_{\text{diffusion}} \approx 10 \text{ μm}$	Recapture	10 ms

Tableau I-3 : Cinétiques des réactions lors du fonctionnement des DSC à base TiO_2

La cellule fonctionne car les réactions principales (colonne de gauche) sont plus rapides que les réactions parasites (colonne de droite).

Grätzel et O'Regan ont été les premiers à présenter une cellule à colorant d'un rendement de 7,1 % [5]. L'efficacité de telles cellules a pu être améliorée par l'étude des différents paramètres d'élaboration de la cellule. On distingue donc 4 éléments principaux à optimiser pour améliorer le rendement de la cellule : la photo-anode, l'électrolyte, la contre électrode et le colorant. Cependant, il est nécessaire d'adapter chacun de ces éléments au semi-conducteur choisi.

I.2 Caractérisation des DSC

I.2.1 Spectre solaire

Pour pouvoir comparer les performances des cellules solaires, on se place dans des conditions standards d'éclairement : la température est fixée à 25°C et la puissance totale de la lumière incidente vaut 1000 W/m². On tient également compte de l'inclinaison du soleil par rapport au zénith par la condition AM1,5. AM (Air Mass) est la différence de chemin optique dans l'atmosphère entre un rayon incident avec un angle θ par rapport au zénith et un rayon d'incidence normale à la surface terrestre (Figure I-5). Cette condition peut se traduire de manière simplifiée par la relation :

$$AM = \frac{1}{\cos \theta} \quad (\text{I-1})$$

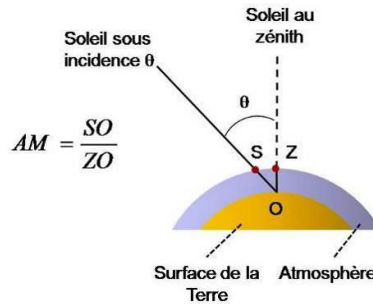


Figure I-5 : Calcul du AirMass

AM correspond à la différence de parcours de la lumière dans l'atmosphère terrestre entre une incidence d'angle θ et son zénith.

Choisir $AM = 1,5$ équivaut à un angle $\theta = 48^\circ$. Le spectre solaire correspondant est représenté Figure I-6. Une partie de ce spectre est absorbé par la couche de semi-conducteur, néanmoins celle-ci ne concerne que les longueurs d'onde inférieures à ~ 400 nm. Tout le reste du spectre est « disponible » pour être absorbé par le colorant.

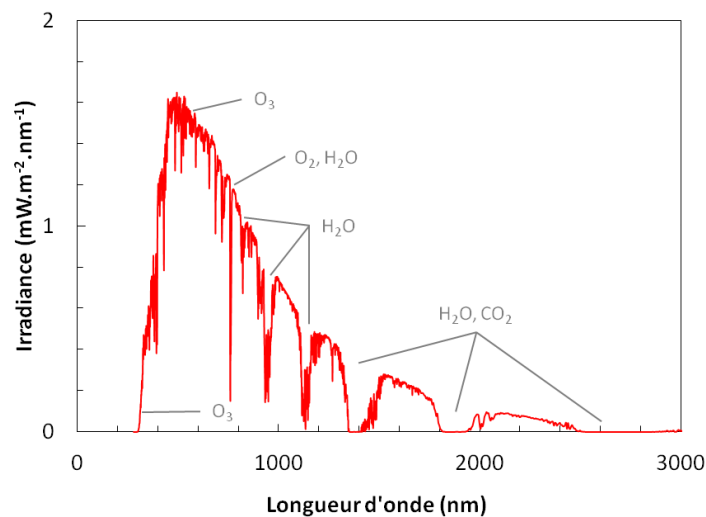


Figure I-6 : Spectre AM1,5

Ce spectre tient compte à la fois de l'absorption par l'atmosphère (O_2 , O_3 , CO_2 , H_2O) et de l'inclinaison du soleil.

I.2.2 Caractéristique I-V

Pour caractériser les cellules solaires, on peut mesurer dans un premier temps la caractéristique courant/tension sous illumination du système. Il est possible de modéliser la cellule de manière simplifiée et en tenant compte de son caractère non idéal en un circuit équivalent décrit Figure I-7.

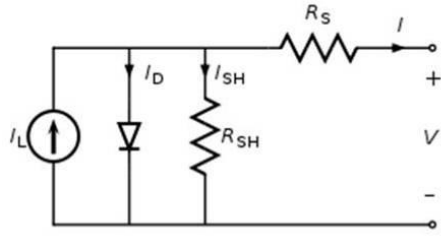


Figure I-7 : Circuit équivalent simplifié d'une cellule solaire

La cellule peut être modélisée par un circuit comportant une source de courant en parallèle avec une diode. Pour tenir compte du caractère non idéal de la cellule on ajoute au système deux résistances : R_S , la résistance série, dont la valeur doit être la plus faible possible et R_{SH} , la résistance de « shunt », dont la valeur doit être la plus grande possible.

Le courant I délivré par la cellule correspondra au photo-courant I_L , moins les courants des branches parallèles (I_D de la diode et I_{SH} de R_{SH}). D'où

$$I = I_L - I_D - I_{SH} \quad (\text{I-2})$$

De même, la tension V_J aux bornes de la diode sera la somme de la tension V aux bornes de la cellule et de la tension aux bornes de la résistance R_S de série. D'où

$$V_J = V + R_S I \quad (\text{I-3})$$

L'équation de Shockley décrit la caractéristique d'une diode par la formule :

$$I_D = I_0 \left\{ \exp\left(\frac{qV_J}{nk_B T}\right) - 1 \right\} \quad (\text{I-4})$$

Où q est la charge élémentaire, T la température, k_B la constante de Boltzmann et n le facteur d'idéalité de la diode. En remplaçant V_J et I_D par leur expression, on obtient l'équation de la caractéristique de la cellule.

$$I = I_L - I_0 \left\{ \exp\left(\frac{q(V + R_S I)}{nk_B T}\right) - 1 \right\} - \frac{V + R_S I}{R_{SH}} \quad (\text{I-5})$$

Lorsqu'on trace expérimentalement la caractéristique $I(V)$ d'une cellule, on peut remonter à différents paramètres :

- **Le courant de court-circuit I_{SC}** : Cette intensité correspond à une tension nulle aux bornes de la cellule. Elle est fonction de l'intensité lumineuse reçue par la cellule. On utilise en général la densité de courant J plutôt que l'intensité i.e. l'intensité divisée par la surface de la cellule. La densité de courant de court-circuit est notée J_{SC} .

- **Le potentiel de circuit ouvert V_{OC}** : C'est la tension aux bornes de la cellule quand l'intensité dans le circuit est nulle.
- **La puissance de fonctionnement P_{max}** : C'est le maximum de la courbe de puissance $P = V.I$ que l'on trace en même temps que $I(V)$. P_{max} correspond aux coordonnées V_{max} et I_{max} .
- **Le facteur de forme FF** : Il correspond au rapport entre la puissance maximale et le produit de V_{OC} et I_{SC} . Le facteur de forme traduit écart entre la caractéristique réelle de la cellule et une caractéristique idéale de forme rectangulaire.

$$FF = \frac{I_{max} V_{max}}{I_{SC} V_{SC}} \quad (I-6)$$

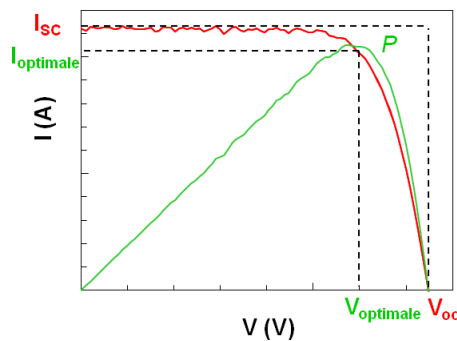


Figure I-8 : Caractéristique I-V d'une cellule (rouge) et puissance de la cellule (vert)
En traçant la courbe $P = I.V$ on trouve les valeurs I et V optimales de fonctionnement.

- **Le rendement η** : il traduit la performance de la cellule et se calcule par le rapport de la puissance électrique maximale et de la puissance lumineuse incidente.

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{I_{SC} V_{OC} FF}{P_{in}} \quad (I-7)$$

P_{in} est la puissance d'illumination. En pratique, les cellules solaires ont été éclairées avec un simulateur solaire (Abet Technology Sun 2000) muni d'un filtre AM 1.5 global air mass. La densité de puissance lumineuse a été étalonnée à 100 mW.cm^{-2} à l'aide d'une cellule solaire de référence au silicium. Les courbes I-V ont été enregistrées par un sourcemètre Keithley 2400 digital, à un pas de $0,01 \text{ V.s}^{-1}$. Par la suite on tracera les courbes J-V pour comparer les cellules.

I.2.3 Réponse spectrale

Lorsqu'on mesure le photocourant émis par la cellule en fonction de la longueur d'onde de la lumière incidente, on peut évaluer le taux de conversion photon/électron (IPCE : incident photon to electron conversion efficiency). L'IPCE correspond au ratio entre le nombre d'électrons générés dans la cellule et le nombre de photons incidents à une longueur d'onde donnée.

$$IPCE(\lambda) = \frac{n_{\text{electrons}}(\lambda)}{n_{\text{photons}}(\lambda)} = \frac{J(\lambda)hc}{P(\lambda)e\lambda} = \frac{1240 \cdot J(\lambda)}{P(\lambda)\lambda} \quad (\text{I-8})$$

Où $J(\lambda)$ est la densité de courant mesurée en $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, $P(\lambda)$ est la densité de puissance incidente en $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$ et λ la longueur d'onde de la lumière incidente en nm. On peut ensuite retrouver la densité de courant de court-circuit avec le spectre solaire AM 1,5 par la formule :

$$J_{SC} = \frac{e}{hc} \int IPCE(\lambda)\lambda\phi_{AM1,5}(\lambda)d\lambda \quad (\text{I-9})$$

On peut également exprimer l'IPCE en fonction de 4 rendements distincts :

$$IPCE(\lambda) = \eta_{lh}(\lambda)\eta_{inj}(\lambda)\eta_{coll}(\lambda)\eta_{reg}(\lambda) \quad (\text{I-10})$$

où η_{lh} est le rendement d'absorption des photons, η_{inj} est le rendement d'injection des électrons dans le semi-conducteur η_{coll} est le rendement de collecte au contact arrière des électrons injectés et η_{reg} le rendement de régénération du colorant oxydé par l'électrolyte.

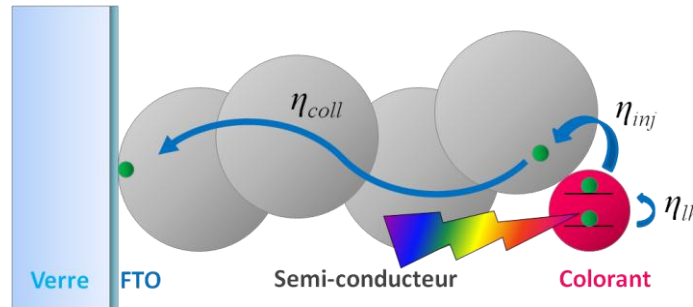


Figure I-9 : Rendements de récolte de lumière, d'injection et de collecte d'électrons

Lors du fonctionnement des DSC, une fraction η_{lh} de photon est absorbée par les molécules de colorant et permet l'excitation des électrons (vert). Une fraction η_{inj} de ces électrons est injectée dans la bande de conduction du semi-conducteur. Enfin seule une fraction η_{coll} de ces électrons atteint le contact FTO. Il faut multiplier ces trois rendements pour obtenir le ratio de photons convertis en électrons.

Pour maximiser J_{SC} il faut donc maximiser ces rendements :

- η_{lh} dépend de l'absorption de la lumière par le film semi-conducteur sensibilisé. Ce rendement est donc directement lié à l'absorption du colorant. D'où la nécessité pour le colorant d'absorber dans une large gamme spectrale, d'avoir un fort coefficient d'extinction molaire et être adsorbé en grande quantité.
- η_{inj} dépend de la capacité du colorant excité à transmettre son électron. Pour un bon colorant (N719 sur TiO_2 , D149 sur ZnO), l'électron est injecté avant de se désexciter et ce rendement est très élevé (80-100 %).
- η_{coll} correspond au ratio d'électrons qui sont parvenu au contact FTO parmi tous les électrons injectés dans le semi-conducteur. Les électrons sont susceptibles de se

recombinaison avec les ions tri-iodures. Si aucune recombinaison n'a lieu, ce rendement est de 100%.

- η_{reg} le rendement de régénération du colorant oxydé est classiquement égal à 1.

Lorsque l'on compare la courbe obtenue avec le spectre d'absorbance du colorant, on retrouve les mêmes tendances générales (Figure I-10). En effet, pour que le colorant, à une longueur d'onde donnée, injecte ses électrons dans le semi-conducteur, il faut qu'il absorbe les photons à cette même énergie. Dans le cas du ZnO électrodéposé en présence d'éosine Y, l'IPCE a été mesurée par Yoshida et al.[6] dans la cellule à base de ZnO déposé tel quel ou après désorption puis réadsorption de l'éosine (Figure I-14).

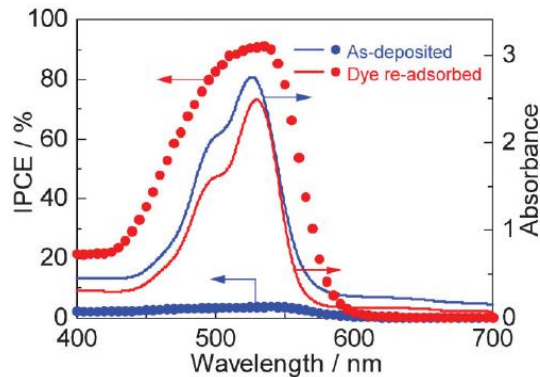


Figure I-10 : IPCE d'une cellule ZnO/EY et absorbance de l'éosine Y en solution

IPCE (pointillés) et absorbance (trait plein) de cellules ZnO/éosine Y, sans (bleu) et avec (rouge) désorption/réadsorption de l'éosine. Le ZnO est électrodéposé en présence d'éosine, dans un cas la cellule est montée directement, dans l'autre cas l'éosine est d'abord désorbée puis réadsorbée.

I.2.4 Spectroscopie d'impédance

La spectroscopie d'impédance est un outil de mesure permettant d'étudier séparément les phénomènes de transport aux différentes interfaces de la cellule. On peut ainsi remonter aux propriétés de conduction et de transport des électrons dans le semi-conducteur ou dans l'électrolyte et connaître les recombinaisons à l'interface semi-conducteur/électrolyte.

Principe

L'impédance est mesurée par couplage d'un potentiostat et d'un analyseur de fréquence (FRA) sous éclairage ou dans le noir. On impose à la cellule la somme d'une tension continue et d'une tension alternative de faible amplitude (10 mV) :

$$V(\omega) = V + V_0 \cos(\omega t)$$

Pour chaque fréquence f (de 0,1 Hz à 10^6 Hz) ou pulsation ω , l'amplitude et le déphasage de l'intensité par rapport à la tension sont mesurés. L'impédance complexe de la cellule est donnée à partir de son amplitude et de son déphasage.

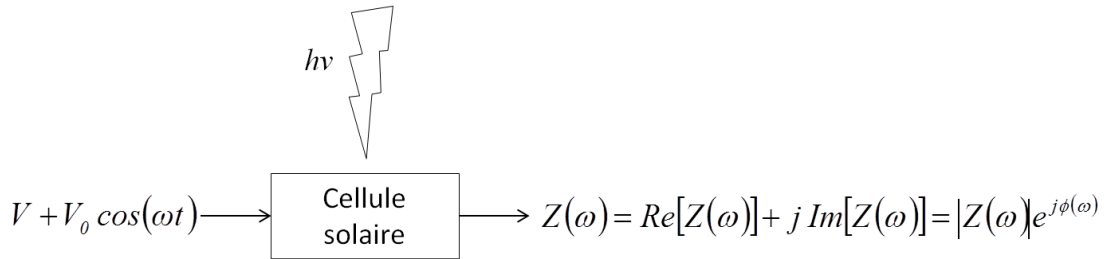


Figure I-11 : Principe de mesure par spectroscopie d'impédance d'une cellule
La mesure peut aussi être faite dans le noir

On trace alors le diagramme de Nyquist de l'impédance $Im(Z)$ en fonction de $Re(Z)$ (Figure I-12). On obtient des diagrammes en arcs de cercle dont les temps caractéristiques correspondent à différents phénomènes dans la cellule.

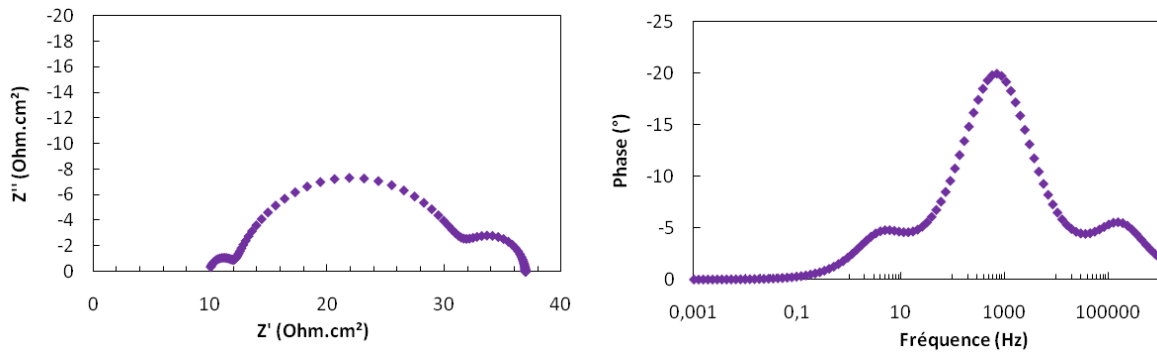


Figure I-12 : Spectre d'impédance d'une cellule à base de TiO_2

Le diagramme de Nyquist est composé de deux ou trois arcs de cercles :

- le premier correspondant à la régénération de I_3^- à la contre-électrode (haute fréquence)
- le second à la diffusion et la recombinaison des électrons dans le semi-conducteur (moyenne fréquence)
- le troisième à la diffusion de l'ion I_3^- dans l'électrolyte (basse fréquence). Cette boucle n'est visible que pour des électrolytes visqueux.

Modèle équivalent pour DSC

L'idée est d'ensuite modéliser la cellule par un circuit équivalent, où les différents éléments du circuit traduiraient des réactions aux interfaces dans la DSC :

- La boucle haute fréquence de la contre-électrode peut être modélisée par un couple R_{CE}/C_{CE} . En pratique on utilise une capacité électrique non idéale ou CPE (Constant Phase Element) dont l'impédance est donnée par la formule :

$$Z = \frac{1}{(j\omega)^P T} \quad (\text{I-11})$$

P est un facteur d'idéalité. Lorsque P = 1, on retrouve l'impédance classique d'une capacité.

- La boucle basse fréquence, si elle est visible, peut être modélisée par un Warburg d'équation [7] :

$$Z_{I_3^-} = \frac{R_w}{\sqrt{\frac{i\omega}{\omega_{I_3^-}}}} \tanh\left(\sqrt{\frac{i\omega}{\omega_{I_3^-}}}\right) \quad (\text{I-12})$$

où R_w et $\omega_{I_3^-}$ sont respectivement la résistance et la pulsation caractéristique de diffusion de I_3^- .

- La boucle du semi-conducteur peut dans une première approximation est modélisée par un simple circuit R_{ct}/C_μ . R_{ct} est la résistance de transfert de charge et C_μ est la capacité électrochimique. Elle correspond à la capacité d'un système à accepter ou céder des porteurs de densité N_i lors d'un changement de leur potentiel électrochimique μ_i . c_μ est définie par unité de volume par la formule [7] :

$$c_\mu = e^2 \frac{\partial N_i}{\partial \mu_i} \quad (\text{I-13})$$

Le potentiel électrochimique correspond au niveau de Fermi et on trouve que dans la bande de conduction :

$$c_\mu^{cb} = \frac{N_c e^2}{k_B T} \exp\left[-\frac{(E_C - E_F)}{k_B T}\right] \quad (\text{I-14})$$

où N_c est la densité d'électrons à E_C . Enfin on remonte au temps de vie des électrons, τ_n , c'est-à-dire le temps moyen avant recombinaison, par la formule :

$$\tau_n = R_{ct} C_\mu \quad (\text{I-15})$$

Néanmoins selon les conventions choisies (ω ou f pour la fréquence) un facteur 2π peut être ajouté. Et on obtient $\tau_n = 2\pi R_{ct} C_\mu$.

Le circuit équivalent correspondant est donné en Figure I-13. Néanmoins, aucune information n'est connue sur le temps transfert des électrons et dans certain cas la corrélation entre le système

réelle et ce modèle équivalent simpliste est mauvaise. Il faut alors utiliser un modèle de circuit électrique équivalent plus évolué.

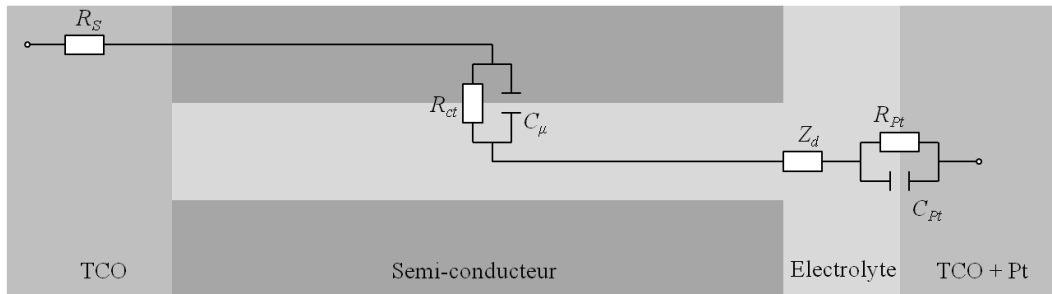


Figure I-13 : Circuit équivalent simplifié pour l'analyse par spectroscopie d'impédance

Chaîne de transmission diffusion/recombinaison

Le modèle de chaîne de transmission est fréquemment utilisé en électrochimie pour décrire la diffusion dans des électrodes poreuses. Le transport des électrons vers le contact arrière est en compétition avec leur recombinaison. D'autre part, il existe des recombinaisons directement entre le contact arrière et l'électrolyte qu'il faut également prendre en compte. Pour les cellules hybrides nano-structurées, les électrons et les trous sont très rapidement séparés puis sont transportés dans deux milieux distincts. Une chaîne de transmission est constituée de deux branches correspondant respectivement au transport des deux types de porteurs (Figure I-14) [8]. Les lois régissant les phénomènes de transport et recombinaison dans les cellules solaires ne dépendent pas linéairement de la force motrice (gradient ou différence de potentiel chimique) et du flux de porteurs de charge. Cependant, les perturbations imposées en spectroscopie d'impédance sont très faibles par rapport à l'état d'équilibre. Les relations entre la différence de potentiel chimique et du flux de porteur est donc linéaire dans ce cas.

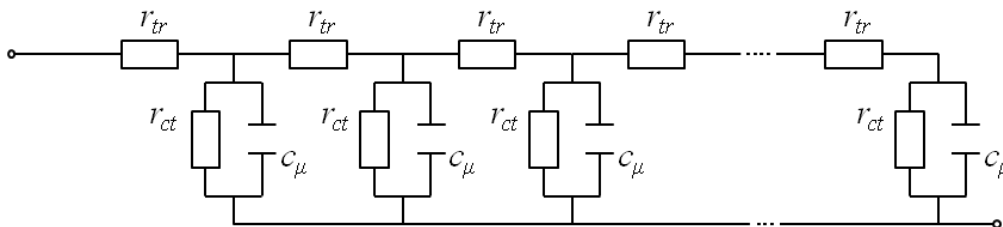


Figure I-14 : Chaîne de transmission/diffusion

$$R_{tr} = r_{tr} \times L, R_{ct} = r_{ct} / L \text{ et } C_\mu = c_\mu \times L \text{ où } L \text{ est l'épaisseur du film}$$

Pour déterminer l'impédance de ce système on considère une relation linéaire les petites perturbations du potentiel chimique et du courant électrique dans chaque branche. Il existe trois relations entre ces grandeurs. La première correspondant à la dérivée de la perturbation du

potentiel chimique avec la position en fonction de l'intensité : le coefficient R_{tr} de cette relation dépend de la force motrice du transport et correspond à une résistance. La deuxième relation traduit la perte de courant dans une branche qui donne lieu à un gain dans l'autre branche. Enfin la troisième relation indique que le courant engendré par les recombinaisons/transferts de charge à l'interface est dicté par la différence de potentiels électrochimiques entre les porteurs. Ces phénomènes sont décrits par une impédance locale. Dans le cas des recombinaisons ou des transferts de charge, cette impédance correspond à un R_{ct}/C_{μ} en parallèle. Après calcul, l'impédance de cet élément est donnée par la formule [7,8]:

$$Z(\omega) = \left(\frac{R_{tr} R_{ct}}{1 + j \frac{\omega}{\omega_{rec}}} \right)^{1/2} \coth \left[\sqrt{\left(\frac{R_{tr}}{R_{ct}} \right) \left(1 + j \frac{\omega}{\omega_{rec}} \right)} \right] \quad (I-16)$$

Où R_{tr} est la résistance de transport, R_{ct} la résistance de recombinaison, ω la pulsation, ω_{rec} la pulsation caractéristique de recombinaison donné par la formule :

$$\omega_{rec} = \frac{I}{R_{ct} C_{\mu}} \quad (I-17)$$

Deux phénomènes rentrent alors en compétition : les recombinaisons et le transport des électrons correspondant respectivement aux pulsations ω_{rec} et ω_d . Pour connaître leur importance relative, il faut déterminer la valeur de leur rapport, donné par la formule :

$$\frac{\omega_d}{\omega_{rec}} = \frac{\tau_n}{\tau_d} = \frac{R_{ct}}{R_{tr}} = \left(\frac{L_n}{L} \right)^2 \quad (I-18)$$

Où L est l'épaisseur du film et L_n est la longueur de diffusion des électrons dans le semi-conducteur. Deux constantes de temps sont alors déterminées, le temps de vie et le temps de transfert donnés par les formules :

$$\tau_n = R_{ct} C_{\mu} \quad (I-19)$$

$$\tau_d = R_{tr} C_{\mu} \quad (I-20)$$

Il existe plusieurs cas de figure selon les valeurs relatives de ω_{rec} et ω_d . Si $\omega_{rec} \gg \omega_d$, ($\tau_n \ll \tau_d$) le temps de vie des électrons est trop court et le temps de transfert des électrons est trop lent. Les recombinaisons sont majoritaires. L'allure du graphe d'impédance est donnée Figure I-15.

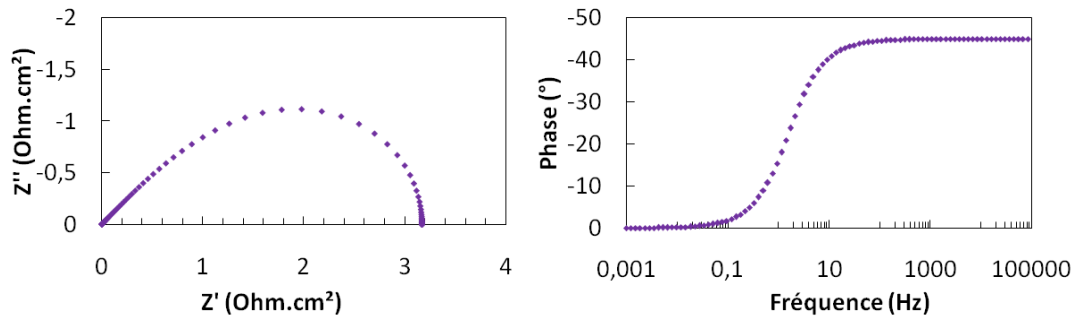


Figure I-15 : Diagrammes de Nyquist et de Bode quand $\omega_{rec}=10 \omega_d$
Chaîne de transmission diffusion/recombinaison où $\omega_{rec}=10 \omega_d$

Si $\omega_{rec} \ll \omega_d$ ($\tau_n \gg \tau_d$), le temps de vie des électrons est supérieur au temps de transfert, les électrons peuvent être transférés avant de se recombiner. Cette configuration est nécessaire pour le bon fonctionnement d'une cellule solaire. Elle correspond à une faible résistance de transfert R_t et une grande résistance de recombinaison R_r . L'allure du graphe d'impédance est donnée Figure I-16. On peut approximer à partir de ce graphe que ω_{rec} est la pulsation au maximum de la boucle et ω_d est la fréquence de la fin de la partie linéaire.

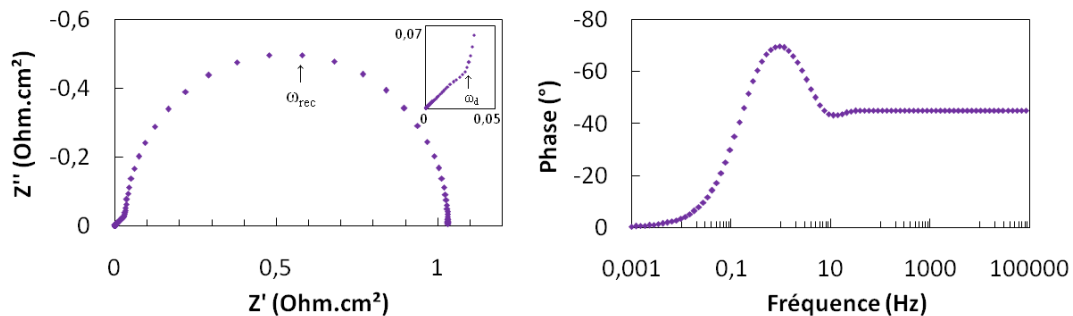


Figure I-16 : Diagrammes de Nyquist et de Bode quand $\omega_{rec}=0,1 \omega_d$
Chaîne de transmission diffusion/recombinaison où $\omega_{rec}=0,1 \omega_d$

Modèle électrique équivalent global des DSC

Le modèle global choisi pour décrire le fonctionnement intégral de la cellule est donc composé de (Figure I-20) :

- une première résistance R_S qui correspond aux contacts électriques dans la cellule (pince/alliage/FTO)
- un couple Resistance/Capacité (R_{Pt} et C_{Pt}) qui permet de décrire l'interface électrolyte/contre-électrode et correspond aux hautes fréquences
- la chaîne de transmission qui correspond aux phénomènes de transport dans le semi-conducteur et de recombinaisons à l'interface semi-conducteur/électrolyte.
- une impédance de diffusion de l'espèce redox dans l'électrolyte, Z_d .

Cependant, selon le potentiel appliqué, il n'est pas nécessaire de considérer tous les éléments.

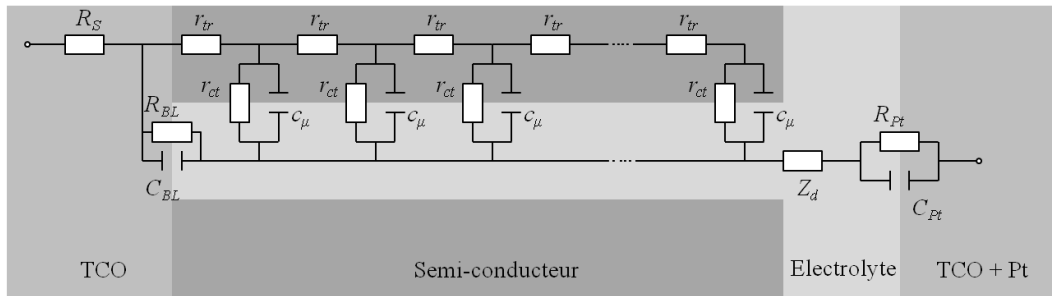


Figure I-17 : Circuit équivalent complet d'une DSC [7]

A bas potentiel, le semi-conducteur (TiO_2 ou ZnO) n'est pas assez conducteur pour transférer les électrons. Les transferts d'électrons ont lieu directement à l'interface électrolyte/FTO. Le modèle équivalent à considérer est donné Figure I-18.

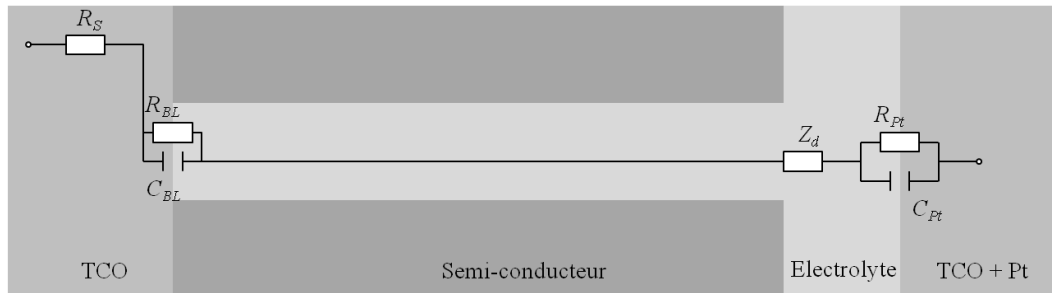


Figure I-18 : Circuit équivalent à bas potentiel

A potentiel intermédiaire, le semi-conducteur devient suffisamment conducteur pour que les électrons puissent y être transportés. Deux phénomènes sont alors visibles : le transport par diffusion des électrons dans ZnO (partie linéaire de la deuxième boucle) et les recombinaisons. Le modèle équivalent complet avec la chaîne de transmission de la Figure I-17 est utilisé. Il est alors possible de déterminer de nombreuses grandeurs physiques intéressantes (conductivité du ZnO , coefficient de diffusion des électrons, longueur de diffusion...).

A haut potentiel, il est souvent difficile de distinguer la partie diffusive, c'est-à-dire la partie linéaire au début de la deuxième boucle d'impédance. Dans ce cas, il vaut mieux se contenter de modéliser les spectres par un circuit simple déjà décrit précédemment à la Figure I-13. Il est alors possible de connaître le temps de vie mais pas le temps de transport des électrons.

La corrélation des spectres mesurés avec ce circuit équivalent complet (Figure I-17) permet d'obtenir plusieurs constantes qu'il est nécessaire d'exploiter pour remonter aux constantes physiques intéressantes de la photo-électrode.

- le temps de vie des électrons dans la photo-électrode, τ_n .
- le temps de transfert, τ_d

- le coefficient de diffusion des électrons dans le semi-conducteur, D_{eff} .
- la conductivité du film semi-conducteur, σ_n .

La démarche est donnée dans le Tableau I-4.

Constantes physiques mesurées par spectroscopie d'impédance	Pulsations associées	Constantes de temps associées	Propriétés de conduction
Résistance de transfert R_{tr}	Transfert $\omega_d = \frac{1}{R_t C_\mu}$	Temps de transfert $\tau_d = \frac{1}{\omega_d}$	Conductivité $\sigma = \frac{L}{SR_{ct}(1-p)}$ Coefficient de diffusion $D_{eff} = \frac{L^2}{\tau_d}$ Longueur de diffusion $L_n = L \sqrt{\frac{\omega_d}{\omega_{rec}}} = \sqrt{D_{eff} \tau_n}$
Résistance de recombinaison R_{ct}	Recombinaison $\omega_{rec} = \frac{1}{R_{ct} C_\mu}$	Temps de vie des électrons $\tau_n = \frac{1}{\omega_{rec}}$	
Capacité équivalente C_μ			

Tableau I-4 : Détermination des propriétés de conduction à partir de la corrélation

L est l'épaisseur du film de semi-conducteur, S la surface active de la cellule et p la porosité du film d'oxyde. Selon les conventions choisies, un facteur 2π peut apparaître dans le calcul des constantes de temps

Enfin il peut être intéressant de tracer les temps de vie et de transfert en fonction de la DOS (density of state) dans les niveaux situés sous le bord de la bande de conduction du semi-conducteur. En effet, cela permet de se placer à différence d'énergie équivalente entre bande d'énergie et bande de conduction ($E_{CB} - E_F$) et de considérer des remplissages de niveau équivalents. On peut calculer la DOS à partir de l'épaisseur, la surface et la porosité du film, par la formule suivante [9] :

$$DOS = \frac{C_\mu}{eSL(1-p)} \quad (I-21)$$

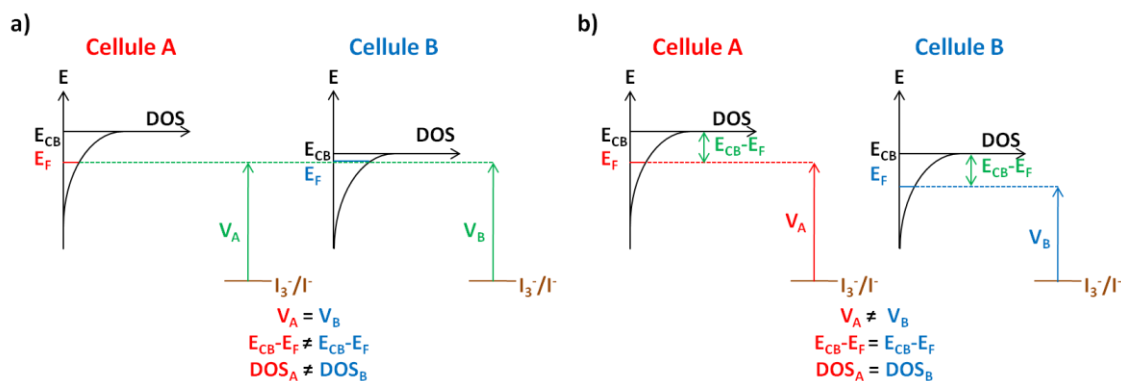


Figure I-19 : Relations entre potentiel et niveau de Fermi, dépendance de la DOS

a) Si on travaille au même potentiel pour deux cellules différentes (de morphologie différente par exemple), les bandes de conceptions ne seront pas au même niveau et un même potentiel correspondra à des densités d'état

différentes. b) En calculant la DOS on peut comparer deux cellules qui n'ont pas les mêmes niveaux de bande de conduction.

I.3 La photo-anode

La photo-anode (ou photo-électrode) est composée de trois éléments : un substrat transparent, une couche transparente et conductrice sur laquelle est déposée une couche de semi-conducteur sensibilisée par un colorant.

I.3.1 L'électrode transparente

Électrode sur verre

Le substrat de l'électrode doit être transparent (Transmission > 80%) et conducteur (Résistance < $10^{-3} \Omega \text{ cm}$). On utilise en général un verre sur lequel est déposée une couche d'oxyde transparent et conducteur (TCO). Dans le cas des DSC, les deux TCO les plus utilisés sont :

- l'ITO (indium tin oxyde) contenant 90%wt de In_2O_3 et 10%wt de SnO_2 [10]
- le FTO (Fluoride doped Tin Oxide)

D'autres TCO que l'ITO doivent être étudiés car l'indium est un élément rare et cher.

TCO candidats pour l'électrode transparente

Minami et al. ont recensé les TCO candidats potentiels pour l'électrode transparente [11] (Figure I-20). Au départ les systèmes binaires mélanges d'oxydes et d'impureté étaient les plus utilisés. D'autres systèmes dit ternaires ont également été développés mais restent peu utilisés comme TCO faute d'avoir trouvé un dopant efficace [12]. Les oxydes à base de Cd, bien que présentant de bonnes performances, restent peu applicables de part la toxicité du cadmium. Enfin les mélanges des trois oxydes ZnO , SnO_2 et In_2O_3 peuvent également être envisagés [13] (Figure I-21).

Material	Dopant or compound
SnO_2	Sb, F, As, Nb, Ta
In_2O_3	Sn, Ge, Mo, F, Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, W, Te
ZnO	Al, Ga, B, In, Y, Sc, F, V, Si, Ge, Ti, Zr, Hf
CdO	In, Sn
ZnO-SnO_2	Zn_2SnO_4 , ZnSnO_3
$\text{ZnO-In}_2\text{O}_3$	$\text{Zn}_2\text{In}_2\text{O}_5$, $\text{Zn}_3\text{In}_2\text{O}_6$
$\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$	$\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$
CdO-SnO_2	Cd_2SnO_4 , CdSnO_3
$\text{CdO-In}_2\text{O}_3$	CdIn_2O_4
MgIn_2O_4	
GaInO_3 , (Ga, In) $_2\text{O}_3$	Sn, Ge
CdSb_2O_6	Y
$\text{ZnO-In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$	$\text{Zn}_2\text{In}_2\text{O}_5\text{-In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$
$\text{CdO-In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$	$\text{CdIn}_2\text{O}_4\text{-Cd}_2\text{SnO}_4$
$\text{ZnO-CdO-In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$	

Figure I-20 : TCO candidats pour l'électrode transparente

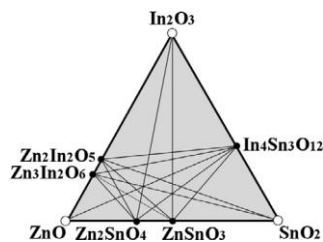


Figure I-21 : Mélanges d'oxydes candidats pour l'électrode transparente

Parmi les candidats précédents, le ZnO dopé Al (AZO) déposé par laser pulsé, présente une résistance de $10^{-5} \Omega \text{ cm}$ soit de l'ordre de celle d'une couche ITO [14]. L'AZO a également l'avantage d'être peu coûteux, abondant dans la nature et non toxique. Il se présente donc comme un bon candidat. Néanmoins les TCO pour les applications DSC doivent résister à la corrosion due à l'électrolyte et, dans le cas du TiO_2 , au traitement thermique. L'ITO et l'AZO par exemple, voient leur résistance augmenter avec le recuit à 500°C du TiO_2 . Les performances des cellules diminuent en conséquence [15]. Pour palier ce problème, un deuxième recuit sous N_2 peut être effectué afin d'extraire les atomes d'oxygènes piégés dans l'ITO lors du premier recuit.

Systemes multi-couches

Pour contrer cette perte de conductivité de l'ITO lors du recuit, on peut également envisager des systèmes multi-couches. Par exemple, Ngamsinlapasathian et al. ont étudié des électrodes transparentes de type ITO/AZO, ITO/ATO (ATO = Antimony doped tin oxide) et ITO/ SnO_2 [16,17]. Les électrodes ITO/ATO et ITO/ SnO_2 ont gardé une bonne conductivité après recuit. Les meilleures performances ont été obtenues sur ITO/ SnO_2 avec 7,2 % de rendement, contre 5,5 % pour ITO seul. Enfin, Yoo et al. ont élaboré un empilement de 3 couches : ITO/ATO/ TiO_2 avec comme épaisseur respective 150, 100 et 30 nm [18]. Ce système donne de meilleures performances que l'ITO ou ITO/AZO car la conductivité ne diminue pas après recuit et l'adhésion de la couche de nanoparticules est renforcée par la fine couche de TiO_2 .

Autres revêtements conducteurs

Hormis les TCO, d'autres types de couches conductrices et transparentes sont étudiées. Wang et al. ont utilisé le graphène comme alternative au FTO dans la fabrication de cellules quasi-solides [19]. Cependant, les performances des cellules restent très inférieures pour ces électrodes.

Photo-anodes flexibles

Il existe également des substrats flexibles pour DSC de type : métallique (aciers, nickel, cuivre) [20–24], ITO sur un polymère (PET : poly(éthylène téréphtalate) ; poly(éthylène naphtalate) : PEN) [25,26] ou polymère conducteur (poly(3,4-éthylènedioxythiophène) dopé p-

toluènesulphonate : PEDOT-TsO) [27,28]. Pour obtenir une DSC flexible, il faut que les substrats des deux électrodes soient flexibles et que l'un d'eux soit transparents. Actuellement, les substrats flexibles ont principalement été testés avec le l'oxyde de titane. L'emploi de substrats polymères dans le cas du TiO_2 rend impossible le traitement thermique à 500°C nécessaire au frittage des particules. Il faut donc utiliser une méthode de synthèse plus douce [25,26,29–31].

Les aciers inoxydables flexibles peuvent subir des traitements à haute température et sont plus conducteurs que les polymères conducteurs, mais ils ne sont pas transparents. Il faut donc utiliser deux matériaux différents pour la photo-anode et la contre-électrode.

Kang et al. ont étudié trois substrats [21] : l'acier inoxydable (StSt), l'ITO sur acier inoxydable (ITO/StSt) et l'ITO sur SiO_x sur acier inoxydable (ITO/ SiO_x /StSt). Le dépôt de la couche de titane est réalisé par voie sol-gel. La couche a été recuite à 500°C pendant 30 min, puis sensibilisée au N3 et la contre-électrode transparente utilisée est composée d'ITO-polyéthersulphone avec une couche de platine. La cellule est donc éclairée du côté de la contre-électrode. Le troisième substrat donne le meilleur rendement : 4,2% contre 4,8% pour un substrat classique verre-FTO. La couche de SiO_x évite le contact direct entre l'acier et l'électrolyte qui produirait des recombinaisons.

Des feuilles de titane ont été testées comme photo-anode par Ito et al. La contre-électrode est un système PEN/ITO/Pt [32]. Le rendement obtenu est de 7,2% contre 10,2% sur substrat non flexible (Figure I-22). Cette différence est due à l'absorption de la lumière par la contre-électrode et par l'électrolyte et les réflexions parasites lors de l'éclairement pas l'arrière.

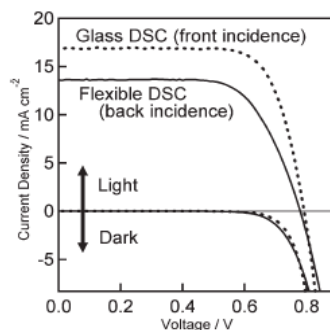


Figure I-22 : Caractéristiques J-V d'une cellule flexible et d'une cellule sur verre FTO

La cellule flexible est éclairée par l'arrière et la cellule de référence sur verre est éclairée par l'avant, d'où la différence de performance.

Conclusion sur l'électrode transparente : Actuellement les cellules solaires non-flexibles sont réalisées sur verre-FTO. D'autres TCO comme AZO, GZO ou des empilements plus complexes (ITO/ATO/ TiO_2) présentent de bonnes performances. Il paraît donc possible d'améliorer encore

les performances des cellules par ce biais. Il faut toutefois que l'électrode ne soit pas dégradée par l'électrolyte, ni que sa résistance varie avec le recuit (frittage du TiO_2).

Des cellules flexibles ont également été réalisées avec de bons rendements sur des feuilles de titane et avec une contre-électrode polymère ITO-PEN. Le côté par lequel la cellule est éclairée changeant considérablement les performances, leurs rendements ne sont pas aussi élevés qu'en éclairage par la photo-anode.

I.3.2 Le semi-conducteur

Choix du semi-conducteur

Pour transporter les électrons jusqu'au verre conducteur, il faut choisir un semi-conducteur de type n à grand gap (> 3 eV). De plus, il ne doit pas absorber dans les zones d'absorption du colorant (visible, proche infrarouge). Dans un premier temps, l'oxyde de titane de type anatase a été principalement utilisé. Son gap est de 3,2 eV, il semblait donc adapté. Son application a permis la fabrication de cellules de rendement de 11,18% [33]. La couche (12 μm) de semi-conducteur présente dans ce cas une porosité importante et est composée de TiO_2 sous forme de nanoparticules d'anatase d'environ 20 nm de diamètre [34].

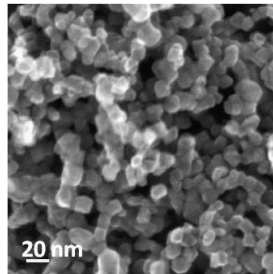


Figure I-23 : Image MEB d'une couche mésoporeuse de TiO_2

Pour améliorer le rendement, une couche (4 μm) de particules de taille micrométrique a été ajoutée par dessus, afin de diffuser la lumière qui n'aurait pas été absorbée par le colorant vers la couche sensibilisée. Cette technique permet de récupérer plus de lumière et donc d'améliorer les performances de la cellule.

Un prétraitement de l'électrode transparente par le TiCl_4 permet la formation d'une fine couche de TiO_2 avant le dépôt : l'adhérence des particules de TiO_2 sur le FTO est alors améliorée. Cette couche sert également à bloquer les recombinaisons entre les électrons du FTO et l'électrolyte [35]. Ce même traitement au TiCl_4 réalisé sur la couche de nanoparticules permet l'adsorption de plus de colorant pendant la sensibilisation. Ainsi, on augmente encore les performances des cellules [36].

L'inconvénient majeur de l'utilisation de l'oxyde de titane est sa grande stabilité chimique. En effet, un apport d'énergie important est nécessaire pour façonner l'architecture de ce matériau. Par exemple, pour fritter les particules de TiO₂ il est indispensable de traiter le film à haute température pour le frittage (500°C). Cette étape indispensable a un coût élevé et restreint les applications du titane pour la fabrication de cellules flexibles. Un substrat en plastique ne peut supporter de telles conditions thermiques. D'autres oxydes ont donc été testés comme les oxydes d'indium, de tungstène, de tantale ou d'étain mais leurs performances restent plus faibles [37]. Actuellement l'oxyde de zinc semble être le meilleur candidat alternatif pour réaliser des cellules à colorant. Zhang et al. ont comparé les propriétés du ZnO et du TiO₂ Tableau I-5 [38].

	ZnO	TiO ₂	Réf.
Structure cristalline	Rocksalt, blende, wüurzite	Rutile, anatase	[39,40]
Gap énergétique (eV)	3,2 - 3,3	3,0 – 3,2	[39–41]
Mobilité électronique (cm ² .V.s ⁻¹)	205 - 300 (bulk), 1000 (nanofil)	0,1 - 4	[39,40,42]
Indice de réfraction	2,0	2,5	[43]
Masse effective des électrons (me)	0,26	9	[41]
Constante diélectrique	8,5	170	[41]
Coefficient de diffusion des électrons (cm ² .s ⁻¹)	5,2 (bulk) 1,7.10 ⁻⁴ (film de nanoparticules)	0,5 (bulk TiO ₂), ≈ 10 ⁻⁸ -10 ⁻⁴ (film de nanoparticules)	[44,45]

Tableau I-5 : Propriétés physiques des oxydes TiO₂ et ZnO

Le ZnO se présente comme une alternative au TiO₂ car il possède :

- un gap de 3,3 eV du ZnO est similaire au TiO₂
- une meilleure mobilité électronique que le TiO₂
- de nombreuses variétés morphologiques de surface accessibles et la possibilité de choisir les plans cristallins prépondérants
- une meilleure réactivité que le TiO₂. Il peut être synthétisé dans des conditions plus douces (bas coût de production, utilisation de substrats flexibles).

Pour autant, l'emploi du ZnO nécessite une adaptation de tous les composants de la cellule. Le colorant et l'électrolyte, par exemple devront répondre à de nouveaux critères vis-à-vis des propriétés physico-chimiques du ZnO.

ZnO nanostructuré

Pour être efficace, le colorant doit être adsorbé sur le semi-conducteur. Il importe donc de maximiser la surface du semi-conducteur pour adsorber une plus grande quantité de colorant et donc augmenter le courant généré. Une structure poreuse peut présenter une surface spécifique jusqu'à 1000 fois supérieure à celle du bulk [46]. C'est pourquoi, la synthèse de films nanostructurés est étudiée et peut donner lieu à différentes morphologies de structures : nanoparticules , nanofils, nanotubes, nanobelts, nanosheets, nanotips (Figure I-24) [47–55].

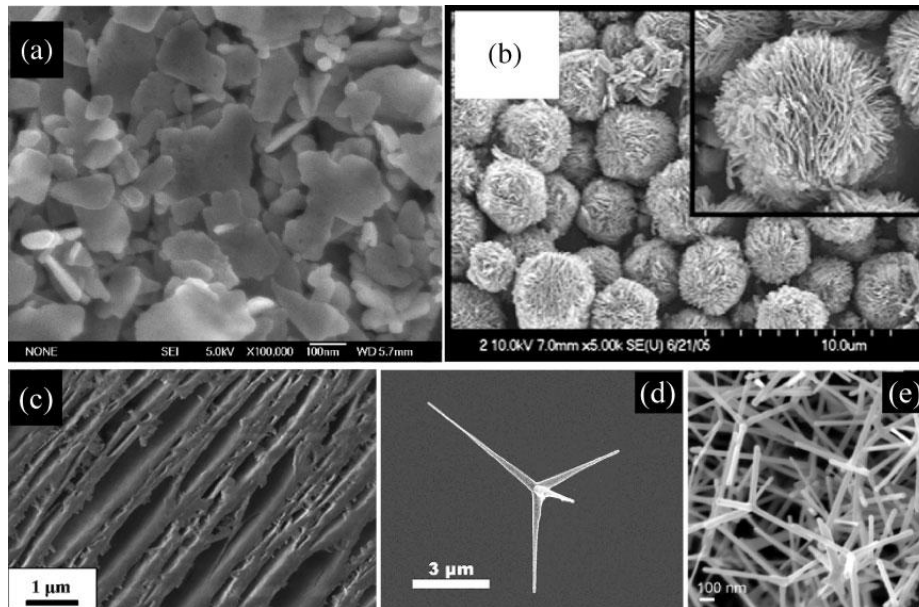


Figure I-24 : Différentes morphologies de ZnO

a) nanoplaquettes dispersées [56], b) nanoplaquettes assemblées en sphères [57], c) réseau de nanorubans [58], d) tétrapode de ZnO [59] e) réseau de tétrapodes interconnectés [60].

Les couches à base de nanoparticules ont l'inconvénient de présenter de nombreux joints de grain entre les particules. Les électrons transitant par ces joints risquent de subir des recombinaisons. C'est pourquoi, il est justifié de s'orienter vers des structures unidimensionnelles où ceux-ci seront véritablement guidés dans les fibres du semi-conducteur vers l'électrode.

Pour capter un maximum de lumière, le principe d'inclure des éléments diffusants comme pour le TiO_2 peut être exploité. Cao et al. proposent, par exemple, d'utiliser des agrégats de nanoparticules : les particules mesurant 15 nm de diamètre et les agrégats de plusieurs centaines de nanomètres de diamètre (Figure I-25). Cette configuration permet de coupler les effets d'une grande surface de contact (nanoparticules) et de diffusion de lumière (gros agrégats) pour augmenter les performances [61,62].

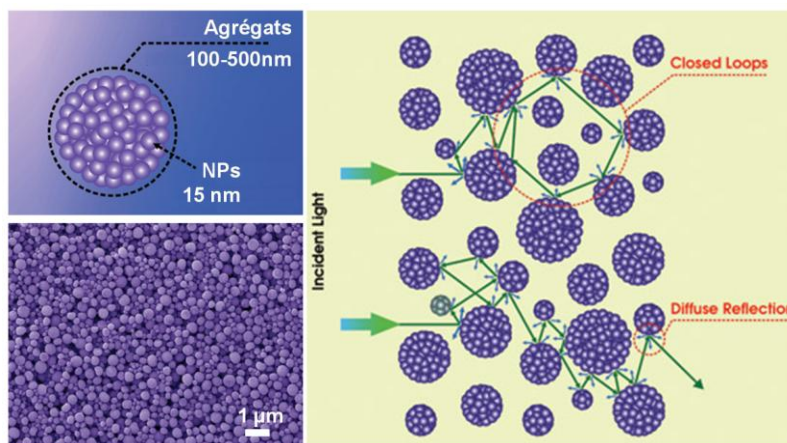


Figure I-25 : Diffusion de lumière par les agrégats de nanoparticules de ZnO

Les nanoparticules ont un diamètre de 15 nm et les agrégats de 100-500 nm. Ces gros éléments diffusent la lumière. Sans cet effet, une partie de la lumière traverserait directement la couche. Ici, la lumière est rediffusée vers la couche et donc récupérée. Les performances sont donc améliorées.

Voies de synthèse de ZnO nanostructuré

Il existe plusieurs méthodes d'élaboration du ZnO nanostructuré décrites notamment par Pauporté [63] :

- par des méthodes physiques de dépôt sous vide : pulvérisation cathodique (sputtering), évaporation thermique, dépôt par laser pulsé.
- par des méthodes chimiques en phase gazeuse : chemical vapor deposition (CVD), metal organic chemical vapor deposition (MOCVD). Ces méthodes ont l'inconvénient de leur coût élevé de part les installations qu'elles nécessitent [50,52].
- par des méthodes en solution : (i) méthode sol-gel : le dépôt est en général réalisé à partir d'une solution d'acétate de Zn(II) dans un alcool [48]. Un traitement final à haute température (400-500°C) est nécessaire. (ii) méthode hydrothermale : il s'agit de la précipitation contrôlée de particules d'oxyde de zinc à partir d'un sel de Zn(II) solubilisé dans l'eau ou dans une solution de soude, à des températures comprises entre 200 et 350°C [49].
- par précipitation : des particules de ZnO sont obtenues à partir de solutions de sels de Zn(II) additionnées d'une base ou d'une amine, à une température peu élevée <100°C). Mais un traitement thermique est ensuite nécessaire pour obtenir un film de ZnO à partir du précurseur formé [51,64]
- par dépôt en bain chimique (CBD : chemical bath deposition) [23, 24]: le film de ZnO se forme par nucléation hétérogène sur le substrat immergé dans une solution aqueuse d'un sel de Zn(II), cela à une température peu élevée (30 à 100°C).[65]

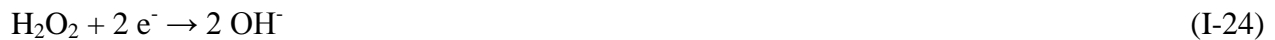
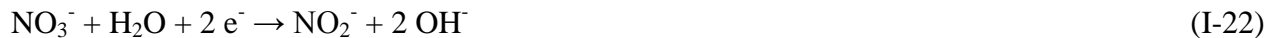
- par voie électrochimique : l'électrodépôt cathodique, qui permet le dépôt sur la cathode d'un film de ZnO à partir d'une solution aqueuse de Zn(II) grâce à la réduction d'un précurseur d'ions hydroxydes (ions nitrate [66], peroxyde hydrogène [67] ou oxygène dissous [68]) [53,69,70].

Synthèse de ZnO mésoporeux par électrodépôt

L'électrodépôt possède deux avantages par rapport aux méthodes chimiques :

- la continuité de la conduction à l'interface substrat conducteur/ZnO y est favorisée
- il est possible de contrôler directement pendant le dépôt la quantité d'oxyde déposée

La méthode électrochimique consiste à réduire un précurseur en solution pour produire des ions OH⁻. Ces ions hydroxydes réagissent avec les ions Zn(II) dissous en solution et précipitent en ZnO sur une électrode (de type TCO dans le cas des cellules solaires). Les précurseurs O₂ [71,72], H₂O₂ [67] ou encore NO₃⁻ [66,73] peuvent servir à produire les ions hydroxydes. La réduction de ces précurseurs a lieu à la cathode :



Ensuite le précurseur de zinc réagit avec les hydroxydes.



La structure des couches peut être étudiée par diffraction de rayons X. Les spectres montrent que la croissance de l'oxyde s'effectue le long de l'axe c et perpendiculairement au substrat. Il faut ensuite trouver un moyen de rendre la couche méso-poreuse. L'idée est d'utiliser un agent structurant lors du dépôt qui est ensuite éliminée. Pour obtenir une couche de ZnO mésoporeuse, Yoshida et al. ont proposé d'inclure une molécule de colorant, l'éosine Y, pendant le dépôt, et de l'éliminer ensuite par traitement chimique [74]. La couche poreuse obtenue est ensuite resensibilisée par ce même colorant, ou un autre, et permet la fabrication de cellules solaires.

Performances des DSC à base de ZnO nanostructuré

Les différentes méthodes exposées ont été testées pour la fabrication de cellules solaires à colorant (Tableau I-6 :). Le dernier résultat du tableau reste cependant étonnant, voire contestable car de nombreuses publications déconseillent l'emploi du N719 comme colorant pour le ZnO et donnent des résultats nettement inférieurs.

Structure du film de ZnO	Épaisseur	Méthode de synthèse	Colorant	Rendement	Référence
Nanofils		MOCVD	N719	0,5 %	[75]
Nanoplaquettes	20 μm	CBD	D149	4,27 %	[76]
Nanofils	10-15 μm	CBD	N719	1,5 %	[77]
Nanofils (5-10 μm) Sur NPs (50-200nm)	11 μm	MOCVD pour les (nanofils)	N179	1,3 %	[78]
Nanofils (30-300 nm) NPs (D =15nm)		Hydrothermale	Mercurochrome	3,2 %	[79]
Bicouche : une couche nano-poreuse (8 μm) une couche compacte nanocristalline (200 nm)	8,2 μm	Électrodépôt en présence d'éosine	N3	5,08% (Pas mesuré sous 1 soleil)	[80]
Agrégats de 100-500 nm de NPs D =15 nm	9 μm	Sol-gel	N3	5,4 %	[61]
Film nano-poreux		Électrodépôt en présence d'éosine	D149	5,6 %	[81]
NPs bicouche : Couche 1 D = 20nm Couche 2 D = 600 nm	25 μm	Sol-gel	N719	6,58 %	[82]

Tableau I-6 : Performances comparées des DSC à base de ZnO

Conclusion sur le semi-conducteur : Le ZnO se présente comme un bon candidat pour remplacer l'oxyde de titane. Néanmoins, les différents composants de la cellule doivent s'adapter à ce changement car ces oxydes n'ont pas exactement les mêmes propriétés. Parmi les différentes morphologies présentées précédemment, les films mésoporeux électrodéposés et les films de particules donnent les résultats les plus prometteurs.

I.3.3 Le colorant et les co-adsorbants

Pour être un bon candidat dans l'élaboration d'une cellule solaire, le colorant doit satisfaire plusieurs conditions sur ses propriétés physico-chimiques :

- Il doit absorber la lumière au delà de 400 nm et doit posséder un fort coefficient d'extinction molaire pour intercepter une grande partie du spectre solaire.
- Le colorant doit ensuite injecter l'électron dans le semi-conducteur. Pour cela sa LUMO, dans laquelle se retrouvent les électrons excités, doit être à un niveau d'énergie légèrement supérieur à la bande de conduction du semi-conducteur.
- Le colorant oxydé est réduit par le couple rédox de l'électrolyte. Là encore, les niveaux d'énergie doivent concorder. La HOMO du colorant doit être plus basse en énergie que le potentiel de Nernst du couple rédox donné par la formule :

$$E = E_{Ox/Red}^0 - RT \ln \left(\frac{c_{Ox}}{c_{Red}} \right) \quad (I-26)$$

- Le colorant doit supporter un nombre important de cycles sans se détériorer ($10^8 \sim 20$ ans d'ensoleillement) [83]. Il lui faut donc une bonne stabilité chimique.
- Il doit être capable de s'adsorber correctement sur le semi-conducteur. Mais sans avoir non plus trop d'affinité pour le zinc car il pourrait alors créer des complexes de zinc incapables de participer au transfert de charges.

Les colorants organométalliques

Les colorants les plus utilisés pour l'élaboration de cellules solaires sont des complexes organométalliques à base de ruthénium avec des ligands de type bipyridine. Le mécanisme de transfert de charge dans ces complexes est appelé MLTC (Metal to Ligand Charge Transfert) : sous l'effet de la lumière, un électron du ruthénium (II) va être transféré vers la bande π^* d'un des ligands. Puis il sera injecté dans l'oxyde.

Dans le cas du TiO_2 , le colorant N3 (Figure I-26) a été particulièrement utilisé. Les groupements acides permettent l'adsorption du colorant sur le semi-conducteur. Avec ce colorant, des cellules à bases d'oxyde de titane avec 8,2 % de rendement ont été réalisées par Shi et al [84]. Pour le ZnO, Chen et al. ont présenté en 2006 une cellule sensibilisée au N3 avec un rendement de 5,08 % (sous éclaircment 0,1 soleil) [80].

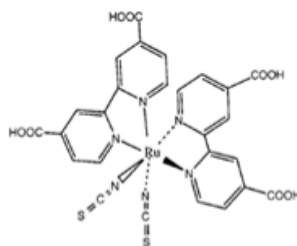


Figure I-26 : le colorant N3

Pour optimiser le colorant et ses performances sur les cellules solaires, il faut prendre en considération le spectre d'absorption des cellules. L'oxyde de titane absorbe en dessous de ~ 400 nm mais tout le spectre solaire reste disponible au dessus de ces longueurs d'onde. Il faut donc chercher à avoir un colorant absorbant le plus largement possible vers le rouge. Après screening par des centaines de molécules, le N749 s'est révélé être un bon candidat pour remplacer le N3 (Figure I-27 et Figure I-28) [85,86].

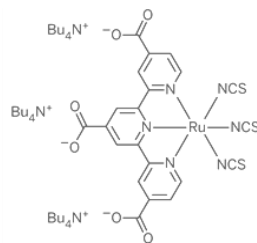


Figure I-27 : le colorant N749

Aussi appelé Black Dye, il possède un ligand thiocyanate de plus que N3

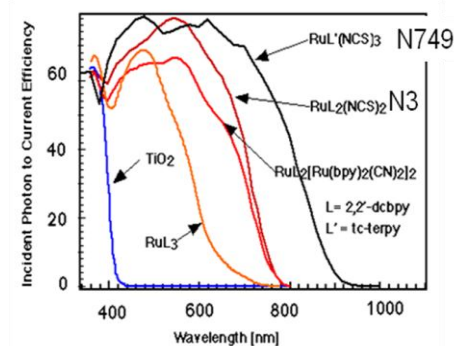


Figure I-28 : IPCE des DSC à base de TiO₂ sensibilisé avec différents colorants

L'optimisation du composé au ruthénium permet de décaler vers le rouge le spectre d'absorption du colorant et donc engendre une meilleure photo-conversion sur une large gamme de longueurs d'onde.

L'IPCE (Incident Photo-to-electron Conversion Efficiency) des cellules sensibilisées au N749 est plus étendu car ce colorant absorbe la lumière sur une large gamme de longueur d'onde que le N3. Il récupère plus de photons d'énergies variées et peut donc injecter plus d'électrons dans le semi-conducteur. Toutes choses égales par ailleurs, il devrait avoir un meilleur rendement que le N3. Un autre colorant, de la même classe que le N3 a été testé et s'est révélé efficace, le N719 (Figure I-29). Dans ce colorant 2 H⁺ des groupements acides carboxyliques ont été remplacés par l'ion tetrabutylammonium. C'est avec lui que les meilleures cellules au TiO₂ ont pu être réalisées.

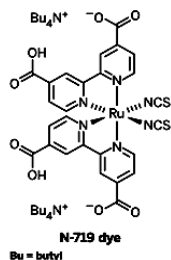


Figure I-29 : Le colorant N719

Nazeeruddin et al. ont par exemple fabriqué des cellules à base de TiO₂ sensibilisé avec le N719 donnant un rendement de 11,18% et dont la caractéristique est donnée Figure I-30. Le facteur de forme de 74,5% est également très satisfaisant [33].

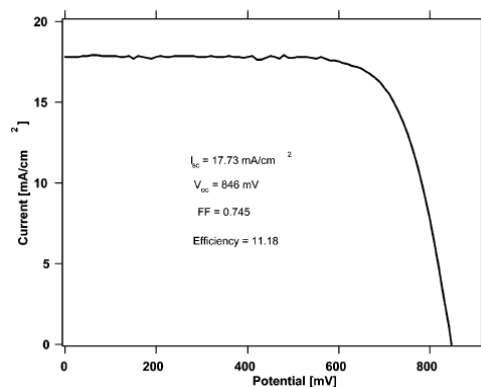


Figure I-30 : Caractéristique J-V d'une cellule à base de TiO₂ sensibilisé au N719
La cellule présente un rendement final de 11,18% sous illumination A.M.1,5 (100 mW.cm⁻²)

Néanmoins, les complexes au ruthénium ne semblent pas les mieux adaptés pour l'utilisation avec le ZnO. En étudiant la cinétique d'injection des électrons du N3 vers le semi-conducteur, Asbury et al. ont montré que le ZnO présentait une loi cinétique et des temps caractéristiques d'injection très différents du TiO₂ [87]. Selon eux, ce phénomène s'explique par l'agrégation du colorant N3 sur le ZnO. Ce surplus filtre la lumière et diminue donc les performances.

Keis et al. ont ensuite confirmé cette tendance en montrant que les performances des cellules ZnO/N3 et ZnO/N149 étaient bien meilleures pour de courts temps de sensibilisation [88]. Il faut sensibiliser assez longtemps pour que le colorant recouvre toute la surface de l'oxyde, mais pas trop longtemps sinon le colorant s'agrège. Les complexes sont formés par dissolution du ZnO avec les fonctions acides carboxyliques du colorant. Pour éviter cette réaction il faut soit se placer à pH basique (ajout de 1 équivalent KOH dans la solution de sensibilisation), soit changer les ligands du colorant. Les cellules ZnO/N719, avec sensibilisation à pH basique, donnent jusqu'à 5 % de rendement sous 0,1 soleil.

Les porphyrines

Les porphyrines sont complexes moins coûteux que les complexes de ruthénium, le YD2-o-c8 (Figure I-31) a permis d'atteindre 12,3% de rendement avec un électrolyte à base de cobalt [89]. Ce record n'a néanmoins pas encore été validé.

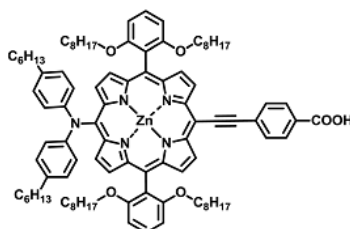


Figure I-31 : Colorant YD2-c8 de la famille des porphyrines

Les colorants organiques

Les colorants à base de ruthénium restent malheureusement peu exploitables à l'échelle industrielle car le ruthénium est un métal rare et cher. La piste des colorants organiques est donc actuellement étudiée afin de synthétiser des molécules capables d'imiter le mécanisme d'injection des complexes organométalliques. Pour permettre un bon transfert de charge lors de l'excitation, les molécules sont de type D- Π -A où D est un groupement donneur, Π est une chaîne conjuguée et A un groupement accepteur [90]. Le point d'ancrage de la molécule sur le semi-conducteur doit être proche du groupement accepteur pour permettre une injection maximale du colorant excité vers le semi-conducteur. Aujourd'hui, l'utilisation d'indolines comme sensibilisateur est une piste très prometteuse (Figure I-32). Elles sont pour l'instant principalement testées sur TiO₂ [91–95].

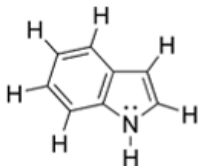


Figure I-32 : Le groupement indole

Le D205, un dérivé du D149, (Figure I-33) a permis par exemple d'obtenir des cellules à base de TiO₂ avec un rendement de 9,52% [22].

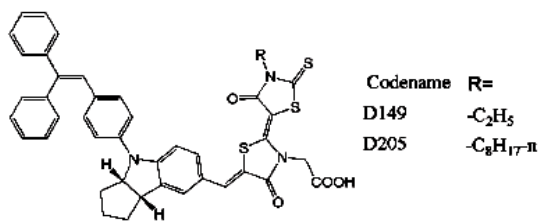


Figure I-33 : Les colorants D149 et D205

Pour avoir plus de chance d'être excités après absorption de lumière par la molécule, il faut que les électrons de la HOMO du colorant soient localisés vers l'extérieur c'est-à-dire loin du point d'ancrage de la molécule sur le semi-conducteur. Inversement une fois excités, il faut mener ces électrons vers le semi-conducteur pour l'injection et l'éloigner de l'électrolyte. La LUMO du colorant doit donc être localisée vers le point d'ancrage de la molécule (Figure I-34). Grâce à ces deux conditions, un colorant pourra produire plus d'électrons excités et mieux les injecter comme dans le cas des complexes de ruthénium (on éloigne l'électron de l'électrolyte).

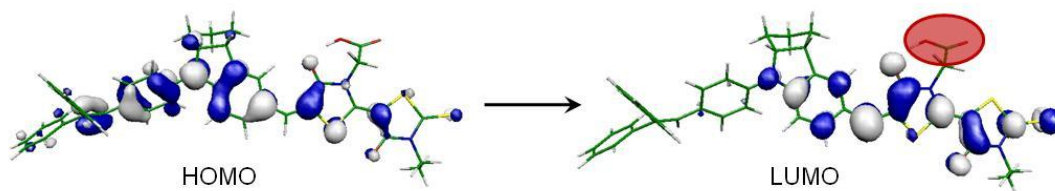


Figure I-34 : Orbitales moléculaires du D149 [90]

OM la plus haute occupée (HOMO) à gauche et OM la plus basse vacante (LUMO) à droite. En rouge, le groupement acide carboxylique, point d'ancrage de la molécule sur ZnO. Lorsqu'un électron est excité de la HOMO vers la LUMO, il est transféré du groupe donneur au groupe accepteur, proche du point d'ancrage de la molécule.

L'utilisation d'indolines a également été étudiée sur ZnO. Yoshida et al. ont obtenu 5,6% de rendement sur des cellules au ZnO sensibilisé avec du D149 (Figure I-35) [81].

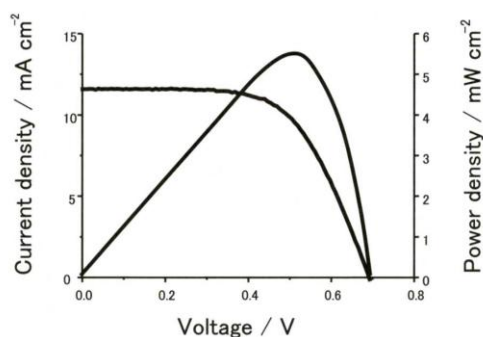


Figure I-35 : Caractéristique J-V d'une DSC à base de ZnO/D149 [81]

Le ZnO a été électrodéposé en présence d'éosine. La cellule présente un rendement de 5,56% et un facteur de forme de 65,8 %

Co-adsorbant lors de la sensibilisation par un colorant

Kay et Grätzel ont très tôt montré que la co-adsorption de l'acide cholique pendant la sensibilisation par des porphyrines a permis d'augmenter le photocourant et la tension dans les DSC [96]. Ito et al. ont également étudié l'effet de l'ajout de l'acide chénodésoxycholique sur les performances des cellules TiO₂/indoline [22]. Les formules de ces deux acides sont données à la Figure I-36.

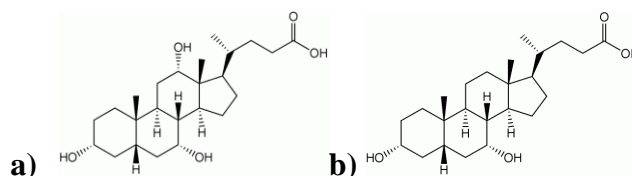


Figure I-36 : a) acide cholique b) acide chénodésoxycholique

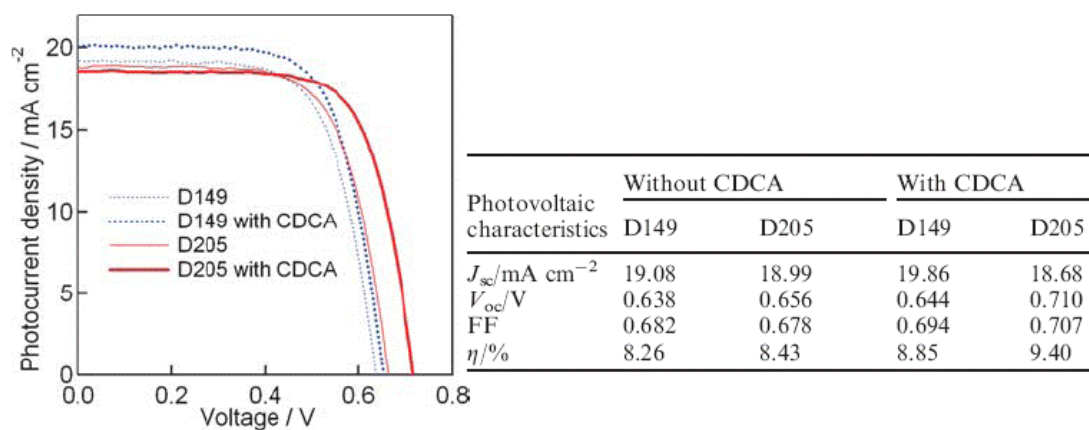


Figure I-37 : Influence de l'ajout d'acide chénodésoxycholique sur les performances de cellule TiO_2
Les cellules sont à base de TiO_2 sensibilisé au D205 ou au D149 [22]

Ito et al. attribuent l'augmentation des performances à la présence combinée de l'acide et de la chaîne n-octyl du D205 (Figure I-33). Les réactions de recombinaison en surface du TiO_2 seraient donc moins fréquentes, d'où l'augmentation de la V_{oc} . L'acide cholique employé dans les DSC à base de ZnO /indoline D149 a également permis d'augmenter les performances des DSC en limitant l'agrégation de l'indoline D149 et en bloquant les recombinaisons [94].

Mélanges de colorants

En effectuant des mélanges de colorants complexes de ruthénium/indoline, Ogura et al. ont présenté une cellule à base de TiO_2 avec 11% de rendement [97]. C'est la complémentarité des gammes de longueurs d'onde absorbées par les colorants qui a permis d'absorber plus de photons et donc d'injecter plus d'électrons vers le semi-conducteur (Figure I-38).

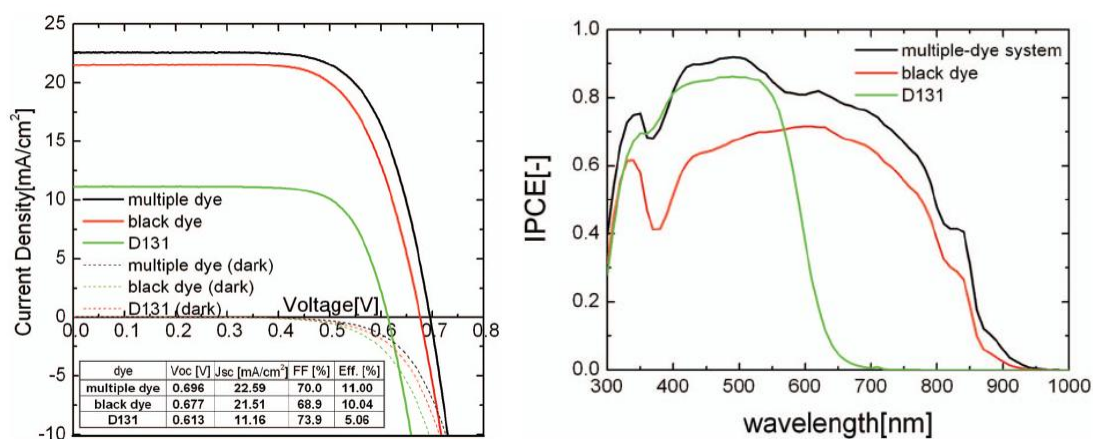


Figure I-38 : Effet des mélanges de colorants sur les caractéristiques J-V et l'IPCE

Les DSC sont à base de TiO_2 sensibilisé avec l'indoline D131, avec le black dye ou avec un mélange D131/black dye. Le dark current de chaque cellule est donné en pointillé. Le mélange D131/N749 donne la meilleure performance (multiple dye). Les gammes d'absorption des deux colorants sont quasi complémentaires. D'où l'IPCE élevé tout le long du spectre.

Han et al. ont établi un récent record homologué de 11,4% sur TiO₂ en mélangeant le black dye avec un co-adsorbant permettant de bloquer les recombinaisons et capable d'absorber la lumière dans le violet-bleu et d'injecter des électrons dans le TiO₂ [86].

Conclusion sur le colorant : Les colorants les mieux adaptés pour le ZnO sont, pour l'instant, les indolines et le D149 en particulier. Malgré les bonnes performances de certaines DSC à base de ZnO sensibilisé au complexe de ruthénium N719 dans la littérature, nos résultats ont montré que les colorants organiques étaient plus intéressants associés au ZnO (voir chapitre IV).

I.4 L'électrolyte

I.4.1 Médiateur rédox

Le médiateur rédox a pour rôle de réduire le colorant lorsque celui-ci a injecté un électron dans le semi-conducteur. Ce couple doit également satisfaire diverses conditions pour optimiser les performances de la cellule :

- Il faut qu'il possède un fort coefficient de diffusion pour être mobile dans l'électrolyte
- Le niveau énergétique du couple doit être supérieur à celui de la HOMO du colorant. Il peut être ajusté en jouant sur les concentrations de l'oxydant et du réducteur.
- Il doit être rapidement régénéré à la contre électrode.

Type de médiateur

Suri et al. ont étudié l'influence du médiateur rédox et du contre-ion de l'iodure (Tableau I-7). L'électrode est composée de ZnO nanocristallin sensibilisé à l'éosine [98].

Electrolyte	V_{oc} (V)	I_{sc} (mA/cm ²)	FF	η (%)
LiBr + Br ₂	0.534	8.89	0.402	1.9
LiI + I ₂	0.458	7.63	0.486	1.6
TPA iodide + I ₂	0.456	2.26	0.68	0.7

Tableau I-7 : Influence du médiateur rédox et du contre-ion sur les performances d'une cellule éosine/ZnO
La cellule est éclairée sous 100 mW.cm⁻². La substitution de Br par I permet d'augmenter le rendement. À l'inverse, remplacer Li par un autre ion diminue le rendement.

Selon les auteurs, substituer l'iode par le brome augmente les performances de la cellule car :

- Le potentiel rédox du couple $\text{Br}_3^-/\text{Br}^-$ est plus positif que celui de I_3^-/I^- , donc la V_{OC} est augmentée (Figure I-39).
- Les phénomènes de recombinaison des électrons à la surface du semi-conducteur avec le brome sont moins importants que dans le cas de l'iode.

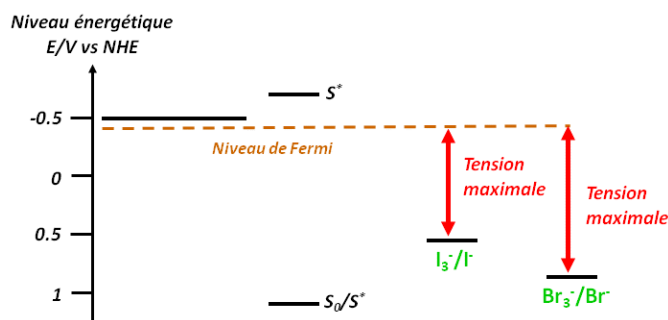


Figure I-39 : Niveaux d'énergie des médiateurs rédox dans la cellule solaire

Dans le cas du brome, le niveau d'énergie du couple (1,09 V) est plus positif que celui de l'iode (0,53 V), l'écart avec le niveau de Fermi, c'est-à-dire la V_{OC} , est donc augmenté.

Pour les DSC à base de TiO_2 , d'autres médiateurs rédox organiques comme le TEMPO (radical 2,2,6,6-tétraméthyl-1-piperidinyloxy) [99], le TMTU (tétraméthylthiourée) [100] ou à base de cobalt [101,102] ont été testés. Associés à un colorant et à une porosité des films de TiO_2 adaptés, les complexes de cobalt sont aujourd'hui en mesure de concurrencer l'iode. Récemment 12,3% de rendement ont été rapportés avec un électrolyte à base de cobalt Co(II/III) tri(bispyridil)tétracyanoborate et un colorant de type porphyrine YD2-o-c8 [89].

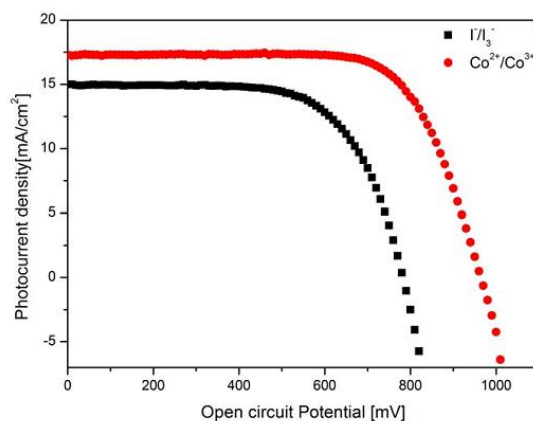


Figure I-40 : Performances des DSC à base de $\text{TiO}_2/\text{YD2-o-c8}$ avec un électrolyte à base d'iode ou de complexe de cobalt

I.4.1.1 Contre-cation de l'iode

Hara et al. ont comparé les performances de cellules TiO_2 /Mercurochrome pour des électrolytes de type iodure de tétra-alkylammonium (Figure I-41) [103].

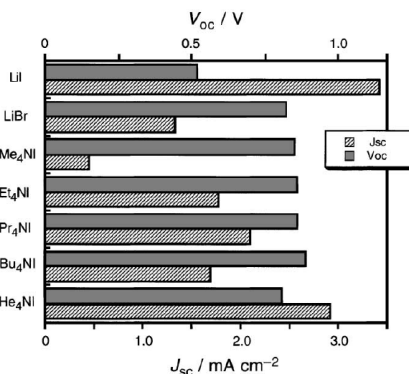


Figure I-41 : Influence du contre-cation sur les performances des cellules TiO_2
Les électrolytes contiennent des iodures de tétraalkylammonium [101]

Le potentiel de la BC du semi-conducteur dépend des espèces présentes dans l'électrolyte. L'énergie de la bande de conduction du TiO_2 est plus basse dans le cas du lithium que dans le cas du tétrapropylammonium. Par conséquent, la J_{sc} est plus grande pour le lithium car la force motrice de l'injection des électrons de la LUMO du colorant vers la BC de TiO_2 est plus grande également. A l'inverse ce décalage vers des valeurs plus faible du niveau de la BC implique que la V_{oc} est inférieure dans le cas du lithium [104].

I.4.1.2 Concentration en médiateur

La concentration du médiateur va également jouer un rôle important. Là encore, Hara et al. ont étudié ce facteur (Figure I-42) [103].

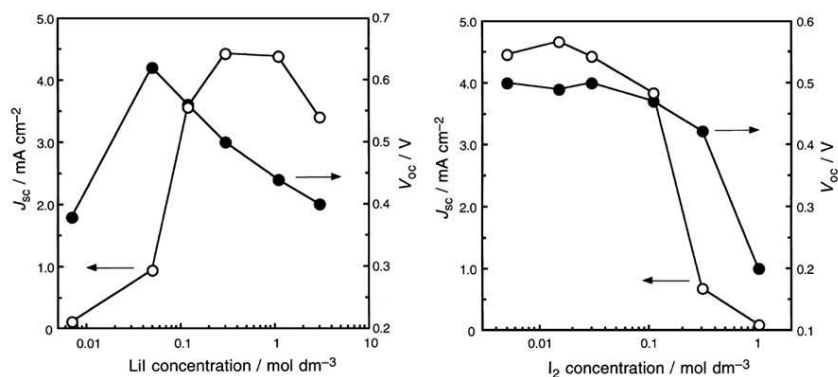


Figure I-42 : Influence de la concentration en médiateur rédox sur J_{sc} et la V_{oc}

Explication des influences de LiI et I₂ sur J_{sc} par les auteurs :

- De 0,007 mol.dm⁻³ à 0.3 mol.dm⁻³ (LiI), la conductivité augmente avec [Li⁺] et [I] donc J_{SC} augmente également. Le facteur limitant est donc la diffusion des ions I⁻ et I₃⁻ dans les pores du TiO₂.
- Au-delà de 0,3 mol.dm⁻³, l'électrolyte devient visqueux et la mobilité des ions est réduite. J_{SC} diminue.

Pour la V_{OC}, on sait que des ions I₃⁻ sont formés par la réaction



[I₃⁻] augmente donc avec [I]. Or la V_{OC} dépend de [I₃⁻] par la relation [105] :

$$V_{OC} = \frac{k_B T}{e} \ln \left(\frac{I_{inj}}{n_{cb} k_{et} [I_3^-]} \right) \quad (I-28)$$

où k est la constante de Boltzmann, T la température, e est la charge élémentaire, I_{inj} le flux de charge résultant de l'injection, n_{cb} la concentration d'électron à la surface de l'oxyde de titane, k_{et} la constante de réaction de réduction de I₃⁻ à la surface de TiO₂ avec les électrons injectés (dark current). La V_{OC} décroît donc avec la réaction de recombinaisons de I₃⁻ (k_{et}) et avec [I₃⁻] et donc avec [LiI]. J_{SC} et V_{OC} décroissent avec I₂ à cause de l'augmentation de la viscosité mais aussi parce que I₂ absorbe la lumière entre 400 et 500 nm. Enfin la V_{OC} décroît toujours avec [I₃⁻].

I.4.2 Solvant

Le solvant intervient énormément dans les performances de la cellule. En plus de pouvoir solubiliser les différents composants de l'électrolyte, ses propriétés physico-chimiques vont influencer sur la J_{SC}, la V_{OC} et sur le temps de vie des électrons dans l'oxyde. L'étude réalisée en 2001 par Hara et al., identifie les solvants susceptibles d'être utilisés pour l'électrolyte pour une DSC à base de TiO₂ sensibilisé par le mercurochrome (Tableau I-8).

Solvent	Dye solubility	J_{SC} (mA cm ⁻²)	V_{OC} (V)	Fill factor	η (%)
CH ₃ CN (AN)	Insoluble	3.42	0.52	0.58	1.23
C ₂ H ₅ CN (PN)	Insoluble	2.62	0.58	0.52	0.94
CH ₃ O-CH ₂ CN (MAN)	Insoluble	3.23	0.51	0.55	1.08
CH ₃ O-C ₂ H ₅ CN (MPN)	Insoluble	3.17	0.54	0.44	0.90
C ₆ H ₅ CN (BN)	Insoluble	1.76	0.51	0.17	0.18
C ₆ H ₅ -C ₂ H ₅ CN (PAN)	Insoluble	2.20	0.55	0.28	0.40
CH ₃ NO ₂ (NM)	Insoluble	2.22	0.45	0.58	0.69
Propylene carbonate (PC)	Insoluble	2.62	0.58	0.49	0.89
Dimethoxyethane (DME)	Insoluble	2.85	0.55	0.42	0.78
Dimethylsulfoxide (DMSO)	Soluble	1.40	0.85	0.66	0.94
Tetrahydrofuran (THF)	Soluble	2.94	0.60	0.32	0.67
N,N-Dimethylformamide (DMF)	Soluble	2.30	0.82	0.59	1.32
N-Methyl-2-pyrrolidone (NMP)	Soluble	2.54	0.80	0.36	0.87
CH ₃ OH (MeOH)	Soluble	1.30	0.82	0.68	0.86
C ₂ H ₅ OH (EtOH)	Soluble	2.16	0.77	0.69	1.37
CH ₃ O-C ₂ H ₅ OH (MEtOH)	Soluble	3.10	0.74	0.58	1.58
C ₃ H ₇ OH (1-PrOH)	Soluble	2.06	0.75	0.60	1.10
(CH ₃) ₂ CHOH (2-PrOH)	Soluble	1.76	0.70	0.45	0.66
C ₄ H ₉ OH (1-BuOH)	Soluble	1.94	0.72	0.48	0.80
C ₆ H ₁₃ OH (1-HeOH)	Soluble	0.78	0.70	0.42	0.27
(CH ₂ OH) ₂ (EG)	Soluble	0.92	0.77	0.72	0.61

Electrolyte: 0.3 mol dm⁻³ LiI-0.015 mol dm⁻³ I₂. Photoelectrode: TiO₂/F-SnO₂ (1.0 × 1.0 cm²). Light source: Xe lamp with <420 nm cutoff and ND25 filters (84 mW cm⁻²).

Tableau I-8 : Influence du solvant de l'électrolyte sur les performances des cellules à base de TiO₂/mercurochrome

On remarque que les solvants comportant une fonction nitrile donnent les meilleures densités de courant. Par contre, les meilleures tensions sont obtenues avec d'autres composés. Or tension et courant agissent conjointement sur le rendement de la cellule par la formule (I.7). Il faut donc trouver un compromis pour avoir le meilleur rendement. Il faut toutefois bien noter que le colorant utilisé dans cette étude est soluble dans certains des solvants considérés. Il aura donc tendance à se désorber de la couche d'oxyde et les performances des cellules en pâtiront en conséquences.

Les auteurs ont ensuite établi un lien entre la densité de courant et la conductivité limite molaire des ions Li⁺ dans le solvant (Figure I-43). La densité augmente avec la conductivité d'où la bonne performance de l'électrolyte contenant de l'acétonitrile.

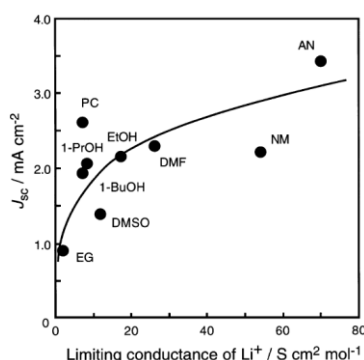


Figure I-43 : Influence de la conductivité limite molaire des ions Li⁺ sur J_{SC}

Plus récemment, Lee et al ont étudié l'influence du solvant sur une cellule à base de TiO₂ (Tableau I-9 :) [106]. L'électrode est composée de deux couches poreuses de TiO₂ : le diamètre des pores vaut 11 nm et 18 nm pour la première et la deuxième couche respectivement. La couche est sensibilisée au N3.

Solvant ^a	ξ (cp) ^b	DN ^c	J_{SC} (mA cm ⁻²)	V_{OC} (V)	η (%)	FF
AN	0.37	14.1	18.62	0.657	7.73	0.632
MPN	1.60	15.4	18.63	0.591	7.01	0.637
PC	2.52	15.1	15.21	0.661	6.29	0.626
GBL	1.73	18.0	15.89	0.569	5.30	0.587
DMA	0.90	27.8	11.18	0.685	4.90	0.640
DMF	0.79	26.6	7.71	0.751	4.22	0.730
DMSO	2.00	29.8	3.82	0.779	2.06	0.692

^a Only added LiI (0.5 M)/I₂ (0.05 M) in solvent.

^b Viscosity of solvent at 25 °C.

^c Donor number of solvent.

Tableau I-9 : Influence du solvant sur les performances des cellules N3/TiO₂.

La viscosité et le nombre de donneur du solvant jouent sur la V_{OC} , J_{SC} , et la durée de vie des électrons dans l'oxyde

Les auteurs ont cherché à relier différentes propriétés physico-chimiques du solvant avec la performance des cellules (Figure I-44).

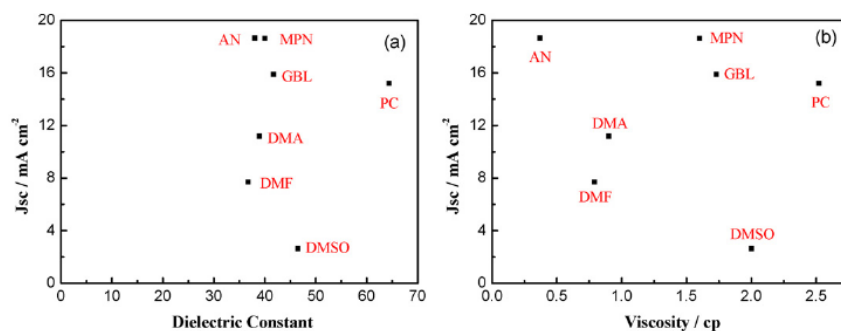


Figure I-44 : Influence de la viscosité et de la constante diélectrique sur J_{SC} des DSC à base de TiO₂/N₃

A priori, on constate que la constante diélectrique du solvant n'a pas d'influence sur le courant de court-circuit. Néanmoins, dans une étude antérieure, Fukui et al. ont montré que des solvants à forte constante diélectrique comme le formamide ($\epsilon = 111$) ou le N-méthylformamide ($\epsilon = 182,4$), ont tendance à désorber le colorant de l'oxyde [107]. Il faut donc choisir une constante diélectrique entre 30 et 50.

De même, l'étude de Lee et al. ont montré que la viscosité n'a pas d'influence sur J_{SC} . En s'intéressant à des solvants de viscosités d'ordres de grandeur différents, Fukui et al. ont montré qu'augmenter la viscosité (de 0,33 à 3,3 cP) réduit fortement J_{SC} (de 18,34 à 7,68 mA.cm⁻²). Cela s'explique par la mobilité des ions qui est diminuée dans un solvant très visqueux. Lee et al. ont

également comparé le nombre de donneurs¹ du solvant et les performances des cellules (Figure I-45).

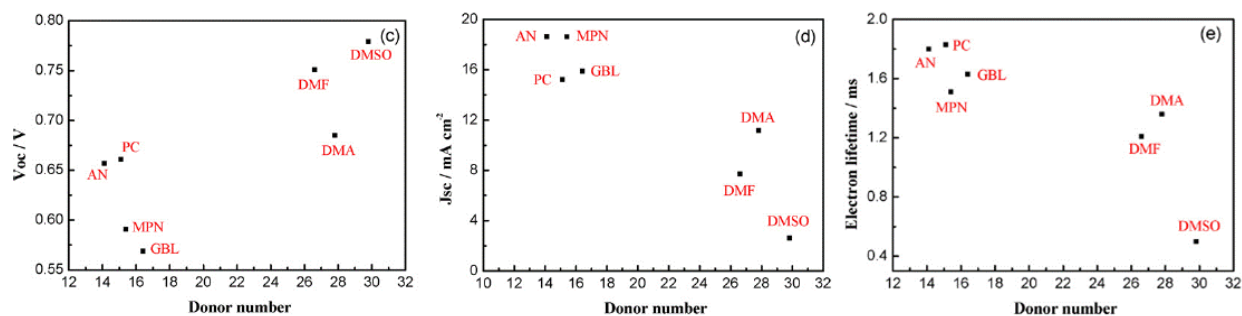
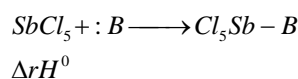


Figure I-45 : Influence du nombre de donneurs du solvant sur les performances des DSC à base de TiO₂/N₃

Globalement, le nombre de donneurs réduit les performances des cellules. Plus particulièrement la V_{OC} augmente tandis que la J_{SC} et le temps de vie des électrons diminuent avec le nombre de donneur. Cette quantité influe sur l'équilibre entre les ions I⁻ et en I₃⁻ comme l'ont montré Kebede et Linqvist [108]. Lorsque le nombre de donneurs augmente, la concentration en I⁻ augmente également et celle en I₃⁻ diminue. Une plus grande concentration en I⁻ permet donc de collecter plus de trous positifs i.e. régénérer plus de molécule de colorant oxydées, et en conséquence, la V_{OC} va en être affectée. En effet, la tension peut être reliée à la concentration en I₃⁻ par l'équation vue précédemment [105]. Un nombre de donneurs élevé permet, d'une part, la formation de complexes solvant/iodure. D'autre part il confère au solvant une plus grande basicité de Lewis. Le solvant peut donc réagir avec le TiO₂, acide de Lewis, en surface. Ainsi, le nombre de recombinaisons de I₃⁻ à l'interface avec l'oxyde est diminué car les sites sont bloqués, et le niveau de Fermi du système oxyde/solvant adsorbé est plus négatif que pour l'oxyde seul. Ces deux phénomènes permettent d'expliquer l'augmentation de V_{OC} avec le nombre de donneurs. Pour expliquer le comportement de J_{SC}, Lee et al. reprennent l'idée de Fukui et al. selon laquelle la force motrice du processus d'injection des électrons de la LUMO du colorant vers la bande de conduction du TiO₂ diminue avec le nombre de donneurs.

¹ **Nombre de donneurs** : La basicité d'un solvant se mesure avec l'enthalpie de la réaction du solvant avec un acide référence :



L'opposé de cette enthalpie est le **nombre de donneurs** du solvant. Plus le nombre de donneurs est élevé, plus la basicité au sens de Lewis augmente.

I.4.3 Additifs

Pour améliorer la performance des cellules, on ajoute à l'électrolyte différents produits. Il existe plusieurs types d'additifs qui n'ont pas tous la même fonction.

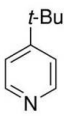
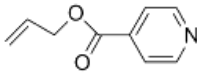

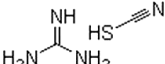
Nom	Formule	Rôle	Références
TBP Tert-butylpyridine		La TBP pourrait s'adsorber, par son doublet non liant, sur les sites laissés vacants en surface du TiO ₂ , et donc limiterait les recombinaisons entre les électrons de la BC et les ions I ₃ ⁻ . Grâce à cet additif, les performances des cellules à base de ZnO/N719 ont également été améliorées	[109,110]
AIN Allyl-isocyanate		Idem	[84]
Ethylène carbonate		Cet additif est utilisé dans de nombreuses publications pour ralentir l'évaporation du solvant de l'électrolyte	[74]
Thiocyanate de guanidinium		Avec les complexes de ruthénium type N719, il permet de freiner la réaction de substitution d'un ligand thiocyanate par le solvant ou par la TBP	[33]

Tableau I-10 : Structures et rôles des additifs pour les électrolytes de DSC à base de TiO₂

Conclusion sur l'électrolyte : l'électrolyte doit contenir les espèces I₂, LiI et un iodure d'ammonium ou d'imidazolium à des concentrations bien définies. Le solvant présentant le meilleur compromis est l'acétonitrile. Des additifs permettent encore d'augmenter les performances. Néanmoins, l'électrolyte doit être adapté au colorant utilisé. Dans le cadre de la thèse, l'accent est porté notamment sur la durabilité des cellules. L'électrolyte doit non seulement répondre aux critères d'efficacité mais aussi de durabilité.

I.5 La contre-électrode

À la contre-électrode se produit la réduction du médiateur rédox (I_3^-). Pour qu'elle ait lieu rapidement, cette réaction doit être catalysée. En général, la contre-électrode utilisée est un verre transparent conducteur sur lequel est déposé du platine. Malgré les très bonnes performances des cellules, le platine et les verres avec TCO restent très coûteux. D'autres catalyseurs à base de carbone sont actuellement testés et certains comme le noir de carbone se révèlent prometteurs.

I.5.1 Le platine

Plusieurs méthodes de dépôt du platine sur la contre-électrode (verre + TCO) existent [111]:

- Sputtering
- Grillage d'un sel H_2PtCl_6 à 400°C
- Réduction électrochimique
- Electron beam evaporation

Selon la technique employée, le platine sera sous forme de couche homogène ou d'îlots. Pour palier aux problèmes de coût et de fragilité des contre-électrodes en verre/TCO/platine, d'autres pistes sont actuellement étudiées dans la littérature.

I.5.2 Les polymères conducteurs

Certains polymères conducteurs possèdent une activité catalytique pour réduire les tri-iodures. Yohannes et Inganäs ont montré que le PEDOT (poly(3,4-éthylène dioxythiophène)), électrochimiquement polymérisé et dopé, catalyse la réduction de I_3^- en I^- [112].

Puis Saito et al. ont utilisé des films de PEDOT dopés au Toluène sulfonate (PEDOT-TsO) ou au polystyrènesulfonate (PEDOT-PSS) déposés sur du verre conducteur (FTO) (Figure I-46) [113,114]. Ces deux polymères présentent la même activité catalytique que le Pt et leur fabrication ne nécessite pas de traitement à haute température (>150°C). Un rendement de 4,6% a été atteint pour une cellule TiO_2 dans le cas du PEDOT-TsO.

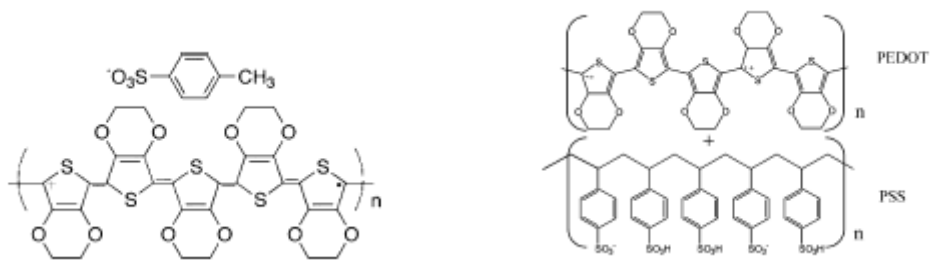


Figure I-46 : Structure du PEDOT-TsO (à gauche) et du PEDOT-PSS (à droite)

Plus récemment, Balraju et al. ont montré que le prétraitement du PEDOT-PSS par le DMSO, permettait d'augmenter encore les performances (Tableau I-11) [115]. Ce traitement améliore la conductivité du PEDOT-PSS. Ils ont également montré que l'ajout de noir de carbone sur le PEDOT-PSS traité au DMSO améliorerait encore plus les performances.

Counter electrodes	Short circuit Current (J_{sc}) (mA/cm ²)	Open circuit voltage (V_{oc}) (V)	Fill factor	Power conversion efficiency (η) (%)
PEDOT:PSS	3.36	0.60	0.52	1.06
DMSO-PEDOT:PSS	4.1	0.65	0.55	1.46
DMSO-PEDOT:PSS (C 0.2 wt%)	5.7	0.72	0.58	2.38

Tableau I-11 : Performances des contre-électrodes PEDOT-PSS : traitement DMSO

Les contre-électrodes ont été traitées ou non au DMSO

Puis, Hong et al. ont cherché d'autres dopants pour le PEDOT-PSS [116]. Ils ont réalisés des cellules graphène-PDOT-PSS dont les performances sont données Tableau I-12. Les feuilles de graphène permettent d'augmenter la surface spécifique de la contre-électrode donc améliorent son activité catalytique.

Electrode	J_{sc} (mA cm ⁻²)	V_{oc} (V)	FF (%)	η (%)
PEDOT-PSS	10.99	0.72	28	2.3
Graphene/PEDOT-PSS	12.96	0.72	48	4.5
Pt	13.05	0.72	68	6.3

Tableau I-12 : Performances des contre-électrodes PEDOT-PSS : dopage graphène

Les contre-électrodes ont dopées ou non au graphène [116]

Enfin Sakurai et al. proposent une contre électrode de type ClO_4^- -PEDOT/TiO₂/FTO, réalisée par polymérisation électrochimique du PEDOT en présence de LiClO₄ sur une couche de particule de TiO₂ [117]. La cellule formée avec cette contre-électrode présente un rendement de 4,78% au lieu des 5,11% obtenus avec une contre-électrode au platine. D'autres polymères ont été testés et sont donnés dans le Tableau I-13. Parmi ces polymères le polypyrrole donnent les meilleures performances.

Substance catalytique	Substrat	η (%)	Références
PEDOT-TsO	FTO	4,6	[27]
PEDOT-PSS	FTO	2,38	[115]
Graphène PEDOT-PSS	ITO	4,5	[116]
PANI-SO4	FTO	5,6	[118]
PPy	FTO	7,66	[119]

PANI = Polyaniline, PPy = Polypyrrole

Tableau I-13 : Performances comparées des substrats pour polymères conducteurs

I.5.3 Le carbone

Les matériaux carbonés sont des alternatives au platine prometteuses étant donné leur haute conductivité électronique, leur résistance face à la corrosion par I_2 , leur activité catalytique vis-à-vis de la réduction des tri-iodures, et leur coût raisonnable [120,121]. Plusieurs formes de carbone ont été testées, les résultats sont répertoriés dans le Tableau I-14 [111]. On constate que les meilleurs résultats sont obtenus quand du noir de carbone est utilisé. Cela est d'autant plus intéressant que la production industrielle de ce matériau est maîtrisée et peu coûteuse.

Substance catalytique	Substrat	η (%)	Auteurs
Poudre graphite + noir de C		6,67	[122]
Carbone activé	FTO-glass	3,89	[123]
Nanotubes de carbone	FTO-glass	4,5	[124]
Fullerène	ITO-glass	0,21	[125]
Noir de carbone	Feuille flexible de graphite	6,46	[126]
Noir de carbone	FTO-glass	9,1	[127]
Pt	FTO-glass	11,18	[33]

Tableau I-14 : Influence du carbone comme catalyseur pour contre-électrode

Mesures réalisées sous 100 mW.cm^{-2} , pour une cellule dont la photo-anode est composée d'une couche nanocristalline de TiO_2 sensibilisé par N719 ou N3 sur du verre conducteur. La dernière entrée du tableau est donnée à titre de comparaison (record actuel).

Conclusion sur la contre-électrode : Aujourd'hui les meilleures performances sont réalisées sur des contre-électrodes au platine. Néanmoins le noir de carbone présente des résultats très encourageants avec 9,15% de rendement pour une cellule au TiO_2 . La facilité de production et le coût du noir de carbone sont également un atout à considérer [111].

Conclusion 1

Après avoir décrit tous les paramètres qui influent sur les performances des cellules solaires à colorant, nous réalisons que leur optimisation demeure complexe et certains phénomènes restent encore mal compris. Chaque composant jouera un rôle clé. Le ZnO semble être un candidat prometteur pour cette application du fait de sa réactivité et des diverses morphologies qu'il propose. Actuellement l'électrodépôt semble être la meilleure méthode d'élaboration de ZnO pour les cellules photovoltaïques. Néanmoins, le record de performance pour des systèmes à base de ZnO est constamment renouvelé. Cet intérêt porté pour ces cellules donne bon espoir quant à leur amélioration et leur optimisation.

Dans le cadre de la thèse, cette optimisation s'effectuera selon différents axes :

- Optimiser le transport des électrons en jouant sur la morphologie du ZnO. Après avoir trouvé la morphologie optimale, la limitation des phénomènes de recombinaison sera recherchée.
- Optimiser la récolte de lumière. Plusieurs colorants seront testés et des voies pour piéger la lumière de part la structure même du ZnO seront recherchées.

Transition 1

Avant d'étudier les cellules solaires à base de ZnO, il a semblé nécessaire de réaliser une cellule de référence à base de TiO₂, de chercher à l'optimiser en comprenant quels facteurs pouvaient être décisifs dans le bon fonctionnement de ces cellules. Il a été choisi d'étudier l'impact de la morphologie et de la phase du TiO₂. La morphologie et la phase jouent sur la quantité de colorant adsorbé, et donc a priori sur la J_{SC} et la phase peut également jouer sur le niveau de la bande de conduction donc sur la V_{OC}. Changer la morphologie et la phase du semi-conducteur peut aussi permettre de mieux comprendre l'impact des propriétés de conduction des films sur les performances.

II. Influence de la morphologie et de la phase du TiO₂ sur les performances des DSC

Les résultats présentés ici sont une étude comparative des 3 principales phases (anatase, rutile et brookite) et leur application aux cellules solaires à colorant. Ils ont fait l'objet de deux publications [128,129]. Cette étude a été menée d'un point de vue expérimental et mais aussi théorique avec l'équipe de modélisation du LECIME. Pour être comparable, les particules de chaque phase ont été synthétisées à basse température en solution. Dans le cas de l'anatase, des particules de tailles et de formes diverses ont été préparées et les performances des DSC élaborées à partir de telles particules ont été comparées. De plus elles ont été comparées à des particules d'anatase obtenues à haute température par voie hydrothermale [130] et des fibres commerciales d'anatase fabriquées par electrospinning [131,132].

Dans la littérature, la croissance d'anatase par voie hydrothermale a été majoritairement développée. Les DSC à base de rutile, moins conducteur, donnent de moins bonnes performances [133,134]. Cependant, les derniers résultats sur les nanotubes de rutile [135] et sur les nanofils monocristallins de rutile synthétisés par voie solvothermale [136,137] donnent un regain d'intérêt pour ces DSC à base de rutile. Dans le cas des nanofils, l'absence de joints de grain permet de réduire considérablement le temps de transfert des électrons au contact arrière.

Jusqu'à présent, l'intérêt porté sur la brookite était quasi inexistant. Seul Yanagida et al. ont rapporté l'emploi de brookite pour application DSC [138]. Cependant, ces auteurs n'ont pas utilisé une brookite pure mais un mélange commercial brookite/anatase 75/25. Ainsi, il n'est pas possible de prévoir les performances de DSC à base de brookite pure.

Enfin, le dopage du semi-conducteur est une piste intéressante pour améliorer les performances des DSC [139,140]. Zhang et al. ont montré que l'anatase dopée au lanthane donnait de meilleures performances grâce à une augmentation de la quantité de colorant adsorbé. Sur la base de ces résultats, des brookites dopées à des concentrations différentes de lanthane ont également été employées pour la préparation de DSCs.

Les caractéristiques des cellules ont été interprétées grâce aux mesures de concentration en colorant dans les films, des temps de vie et de transfert des électrons dans la photo-anode, des conductivités des films et également grâce aux calculs de DFT [141] menés sur des « slabs » de TiO₂. [142] Les faces cristallographiques les plus classiquement reportées pour l'anatase, le rutile et la brookite, c'est à dire les plans (101), (110) et (010) respectivement, ont été considérées et les propriétés optiques et électroniques ont pu être prédites. Les résultats théoriques viennent

conforter les observations expérimentales, en particulier dans l'interprétation des tensions de circuit ouvert des cellules solaires.

II.1 Propriétés des particules de TiO₂

Douze lots de particules de phases et de morphologies différentes ont été étudiés. Les voies de synthèses sont résumées dans le Tableau II-1. Le détail de la préparation de ces particules est explicité en Annexe I. Cinq lots d'anatase ont été comparés : l'un synthétisé par voie hydrothermale et qui a servi de référence (AREF), trois lots synthétisés à plus faible température (A1, A2 et A3) et un lot de fibres commerciales. Deux lots de rutile, deux lots de brookite et trois lots de brookite dopée au lanthane ont également été étudiés.

Nom	Phase	Précurseur de titane	Autres réactifs	Méthode	Référence
AREF	Anatase	Ti(PrO) ₄	CH ₃ COOH	Croissance hydrothermale (220°C)	[130]
A1		TiCl ₄	HCl	Croissance hydrothermale aux micro-ondes (170°C)	[143]
A2		TiCl ₄	HCl Acide glutamique	Vieillissement 2 jours (95°C)	[144]
A3		Ti(PrO) ₄	N(EthOH) ₃ Acide Oléique	Autoclave (140°C)	[145]
AF				Electrospinning	[132]
R1	Rutile	TiCl ₃	H ₂ O	Précipitation puis 24h à 60°C	[146]
R2		TiCl ₄	HCl	Reflux (24h)	
B1	Brookite	TiCl ₄	HCl	Vieillissement 3 jours (95°C)	[147]
B2		TiCl ₃ et TiCl ₄		Hydrolyse puis vieillissement 1 semaine (60°C)	[148]
L1	Brookite dopée au lanthane	B2	[La ³⁺] = 12 mM	Immersion dans la solution de lanthane puis calcination (800°C)	[128]
L2			[La ³⁺] = 20 mM		
L3			[La ³⁺] = 40 mM		

Tableau II-1 : Synthèses des particules de TiO₂

Les particules de TiO₂ ont été caractérisées en MET et en DRX avant d'être formulées pour l'étape de dépôt. La taille des particules a été calculée à partir du pic de diffraction (200) pour l'anatase, (101) pour le rutile et (211) pour la brookite avec la formule de Scherrer [149].

$$D = \frac{0,89\lambda}{b \cos \theta} \quad (\text{II-1})$$

où λ (en Å) est la longueur d'onde Cu_{K α} à 1,5406 Å, b (en rd) est la largeur à mi-hauteur et θ est l'angle du pic de diffraction.

Anatase

Les particules d'anatase ont été imagées en MET (Figure II-1). La taille moyenne des particules a été mesurée par analyse DRX. Les particules A1 ont une forme d'octaèdre allongé de dimension 9 x 16 nm. Les particules A2 sont de longs octaèdres allongés de dimension 7 x 14 nm. Les particules A3 sont des cubes de 16 nm de côté. Ces particules ont été comparées à des particules d'anatase AREF synthétisée par voie hydrothermale d'une taille moyenne de 17 nm. Les particules AREF sont des octaèdres tronqués.

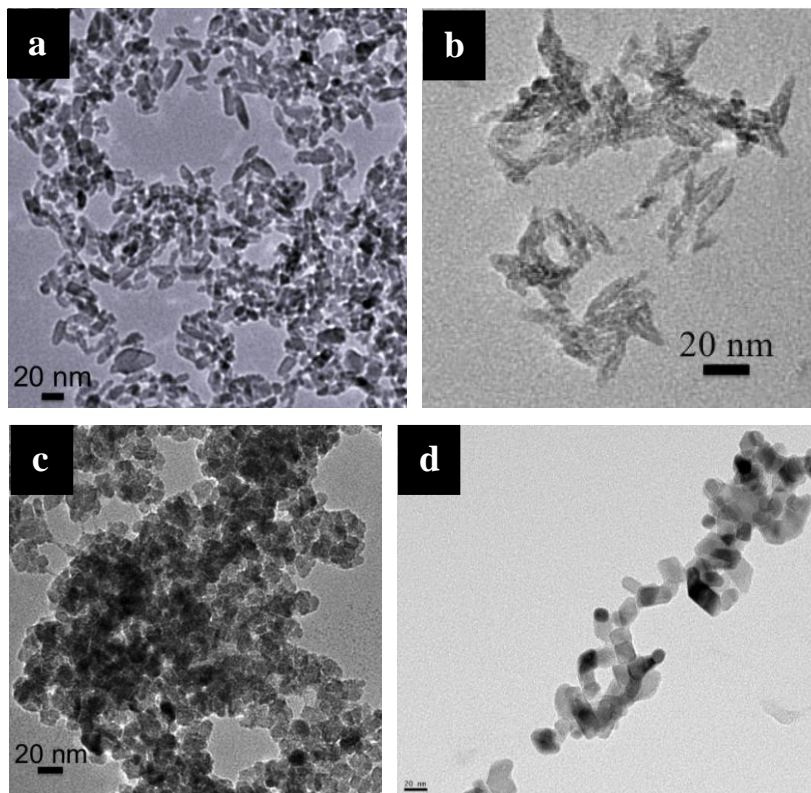


Figure II-1: Images MET des particules d'anatase
a) A1 ; b) A2 ; c) A3 et d) AREF

Les fibres polycristallines AF constituées de cristallites agrégés ont également été étudiées mais n'ont pas été directement imagées en MET. Les faces les plus représentées des octaèdres d'anatase correspondent aux plans (101).

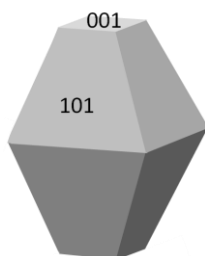


Figure II-2 : Plans cristallins de l'anatase

Rutile

Les particules de rutile présentées sur la Figure II-3 sont sous forme de bâtonnets agrégés par leur face latérale. Les dimensions respectives des bâtonnets sont de 23 x 14 nm (R1) et 30 x 11 (R2).

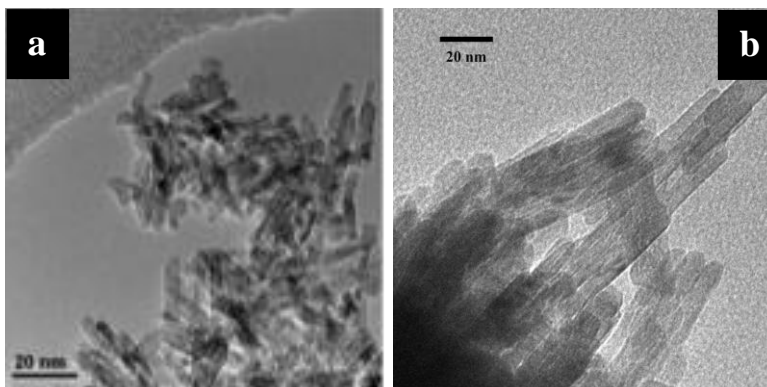


Figure II-3: Image MET des particules de rutile
a) R1 et b) R2

Les faces latérales des bâtonnets correspondent aux plans cristallins (110) comme représenté Figure II-4.

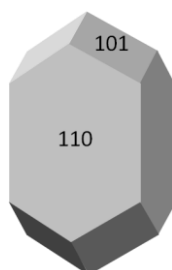


Figure II-4 : Plans cristallins du rutile

Brookite

Les particules de brookite présentées, ont un diamètre respectif de 18 nm (B1) et 13 nm (B2). Les particules ne sont pas strictement isotropes et sont sous forme de plaquettes comme déjà observé dans la littérature [147].

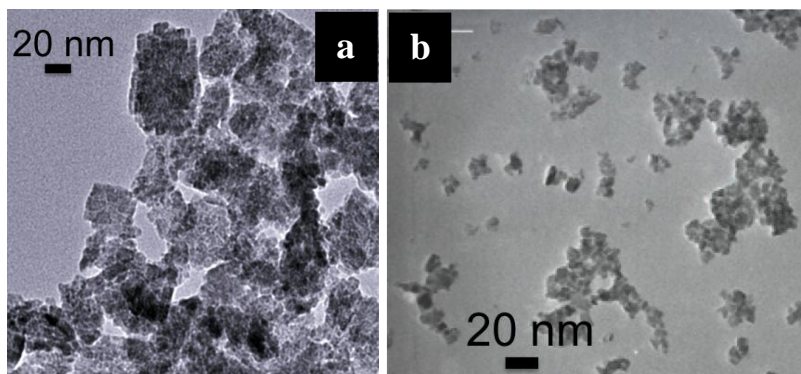


Figure II-5: Images MET des particules de brookite
a) B1 et b) B2

II.2 Propriétés des films de TiO_2

II.2.1 Allure des films de TiO_2

Les particules ont ensuite été formulées en une pâte déposée par « doctor blading » sur un verre FTO. Le protocole expérimental correspondant est donné en Annexe I. Les dépôts de TiO_2 une fois recuits ont été analysés en MEB. Les films d'anatase (Figure II-6) et de brookite (Figure II-8) sont uniformément poreux et constitués de particules bien dispersées. Le film de fibres d'anatase AF est présenté Figure II-6. Durant leur préparation les fibres ont été segmentées en bâtons d'environ $2\ \mu\text{m}$ de long.

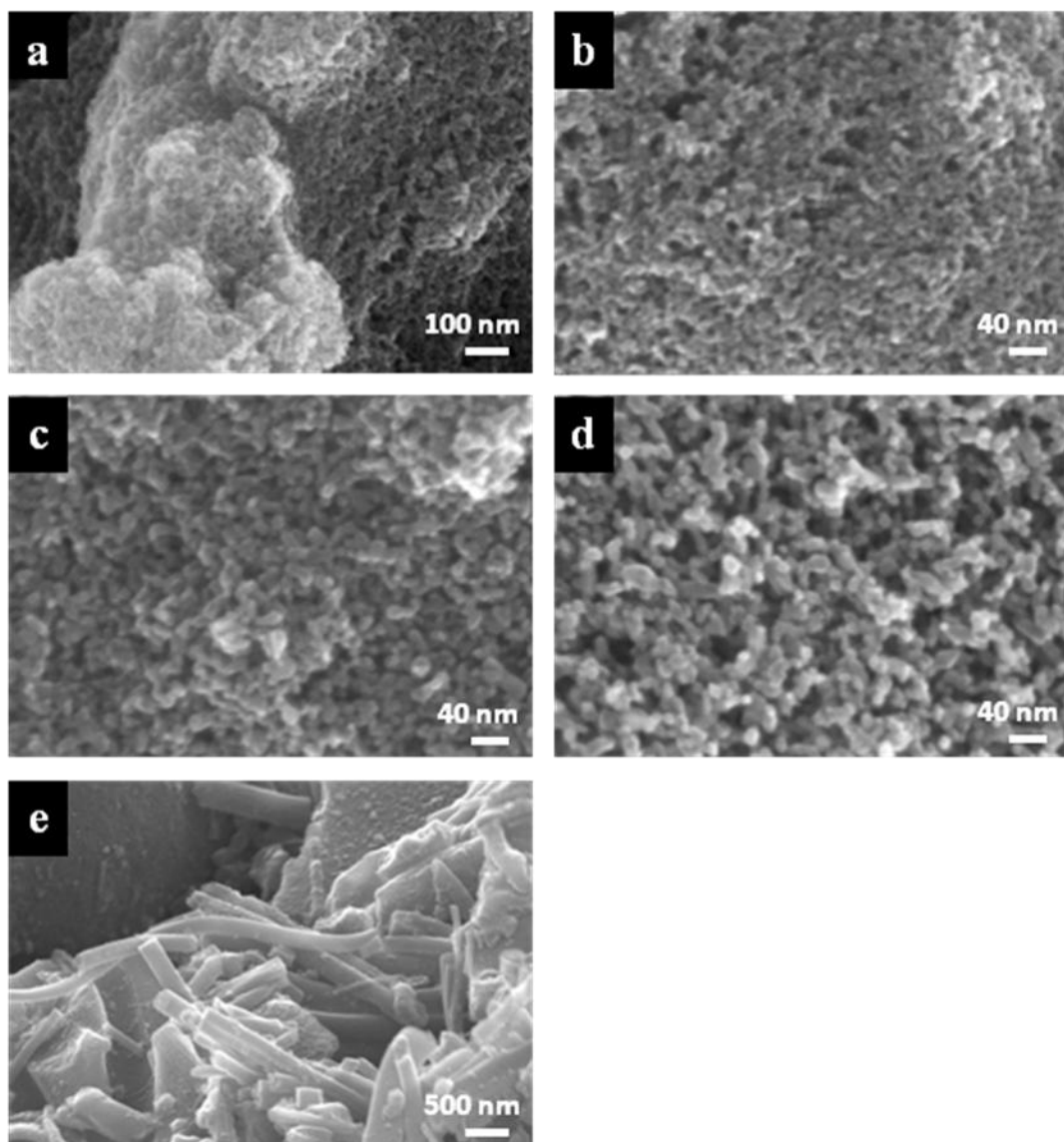


Figure II-6: Images MEB des films de particules d'anatase
a) A1, b) A2, c) A3, d) AREF et e) AF

Dans le cas du rutile (Figure II-7) les bâtonnets sont là encore agrégés malgré l'étape de dispersion lors de la préparation des encres.

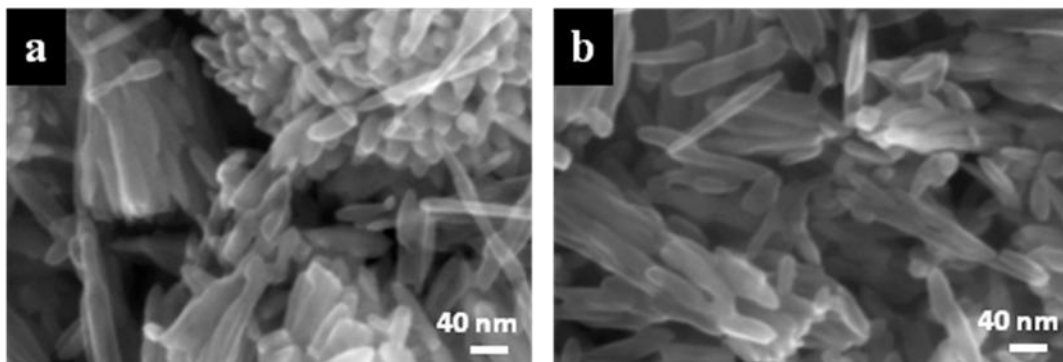


Figure II-7: Images MEB des films de particules de rutile
a) R1 et b) R2

La Figure II-8 montre les images MEB des films de brookite pure (B1 et B2) et dopée au lanthane (L1, L2 et L3). Le recuit des particules B1 a permis la formation de gros grains dus au frittage de plusieurs cristallites et donne une grande porosité. Les films B2 sont constitués quant à eux de grains plus petits et leurs pores semblent plus fins que pour B1. La morphologie des films de brookite dopée au lanthane paraît bien différente des couches B1 et B2. Le frittage des particules paraît meilleur et les particules semblent mieux interconnectées. La morphologie ne dépend pas de la quantité de lanthane. Par analyse DRX, les tailles des cristallites constituant les films poreux B1, B2, L1, L2 et L3 valent respectivement 18, 13, 28, 29 et 29 nm. Ces tailles sont inférieures à celles observées au SEM et particulièrement dans le cas des brookites dopées. Les grains sont donc constitués de cristallites assemblés. Le ratio molaire de lanthane $La/(La+Ti)$ a été mesuré par titration EDS. Les films L1, L2 et L3 contiennent 1%, 2,3% et 3,4% de lanthane respectivement. Cette quantité peut être directement reliée à la concentration dans le bain lors du traitement des particules.

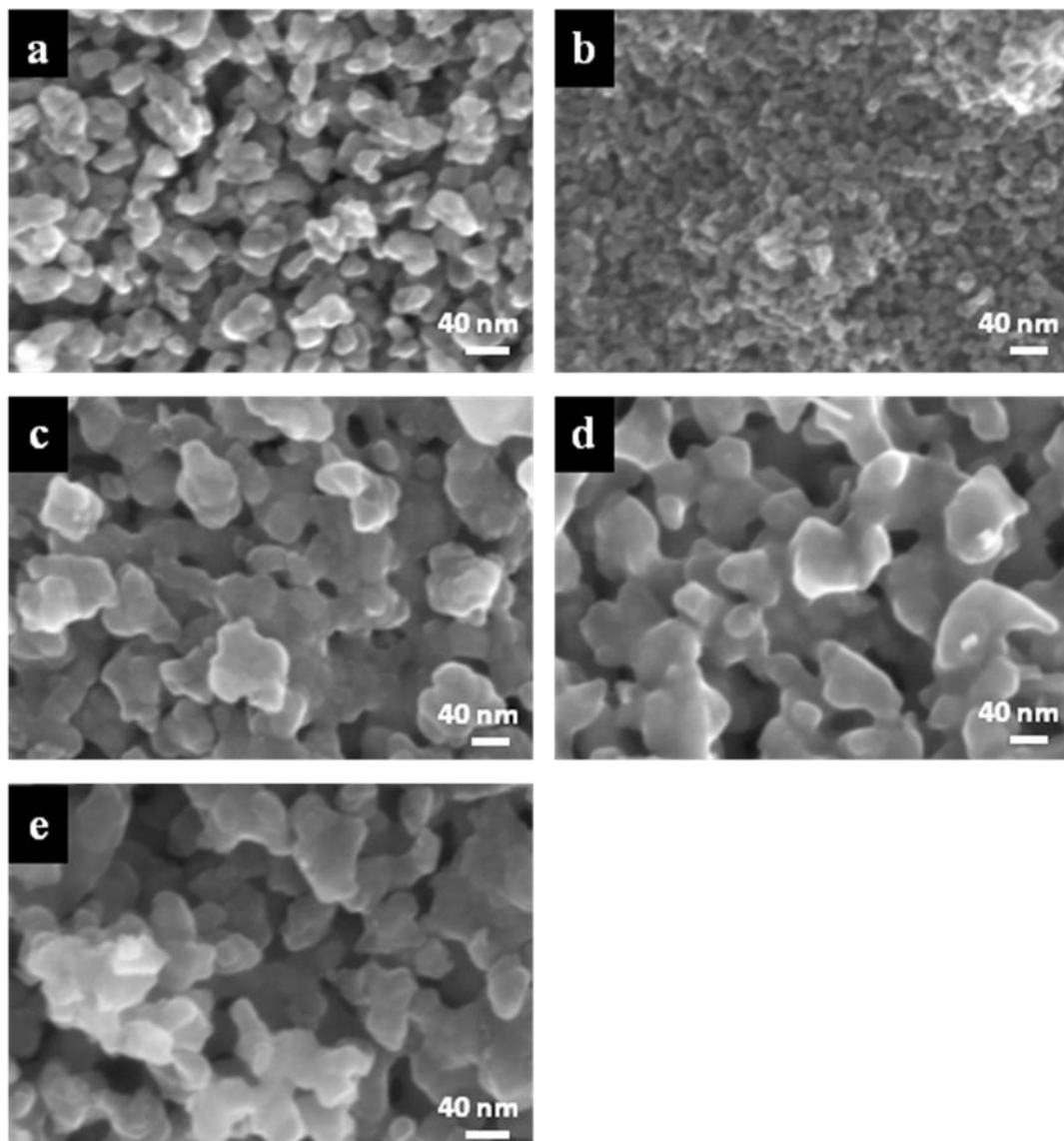


Figure II-8 : Images MEB des films de particules de brookite
a) B1, b) B2, c) L1, d) L2 et e) L3

II.2.2 Propriétés cristallographiques des films de TiO_2

Diffraction des rayons X

L'anatase possède une structure tétragonale et appartient au groupe d'espace $I4(1)/amd$. La phase rutile possède une structure tétragonale et appartient au groupe d'espace $P4(2)/mm$. La phase brookite, dont la maille est orthorhombique, appartient au groupe d'espace $Pbca$ (Figure II-9).

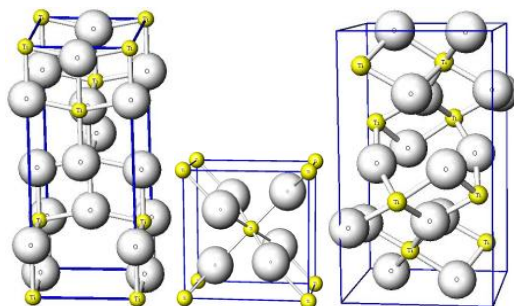


Figure II-9: Maille cristallographique de l'anatase (gauche), du rutile (centre) et de la brookite droite

Les films de TiO_2 ont été caractérisés par DRX après recuit à 500°C (Figure II-10). Pour tous les films de TiO_2 non dopé, les diagrammes montrent que la phase des particules n'a pas changé au cours de la préparation : les films utilisés par la suite sont bien constitués de particules de phase pure.

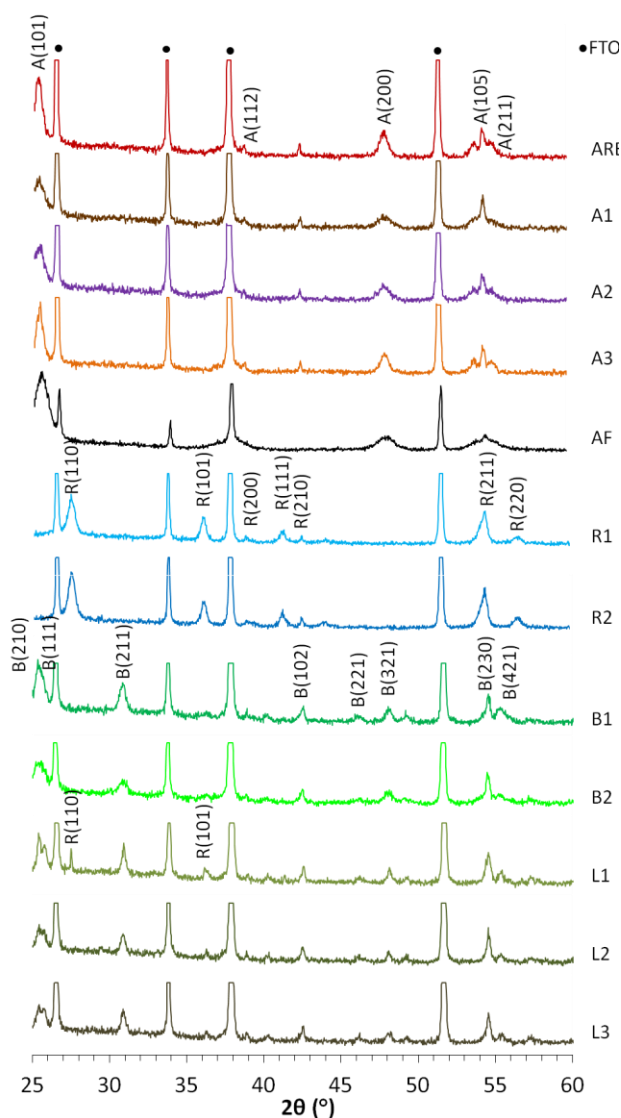


Figure II-10 : Diagrammes de DRX des différents films de TiO_2 après recuit
Les pics de diffraction du substrat SnO_2 dopé F sont indiqués par des points

Pour les échantillons dopés (L1, L2 et L3), aucune phase cristalline de La_2O_3 n'a été observée car la quantité de lanthane est trop faible. Pour L1, on observe un pic de diffraction peu intense à $27,44^\circ$ qui pourrait correspondre au plan (110) de rutile. Cette phase a contaminé l'échantillon pendant la synthèse. La présence de lanthane ne semble pas affecter l'angle des pics de diffraction. Ainsi il n'y a pas de distorsion dans la maille du TiO_2 . Les atomes de lanthane n'ont pas pénétré la maille du TiO_2 nanostructuré du fait de la différence de rayon ionique entre La^{3+} (1,03 Å) et Ti^{4+} (0,61 Å).

Spectroscopie Raman

Les films ont également été caractérisés par spectroscopie Raman. L'anatase possède 6 modes actifs : $A_{1g} + 2B_{1g} + 3E_g$ [150] et le rutile 4 modes actifs : $A_{1g} + B_{1g} + B_{2g} + E_g$. Pour la brookite, 36 modes ont été répertoriés [151,152]. Ces mesures ont permis de confirmer que chaque film ne possède qu'une seule phase.

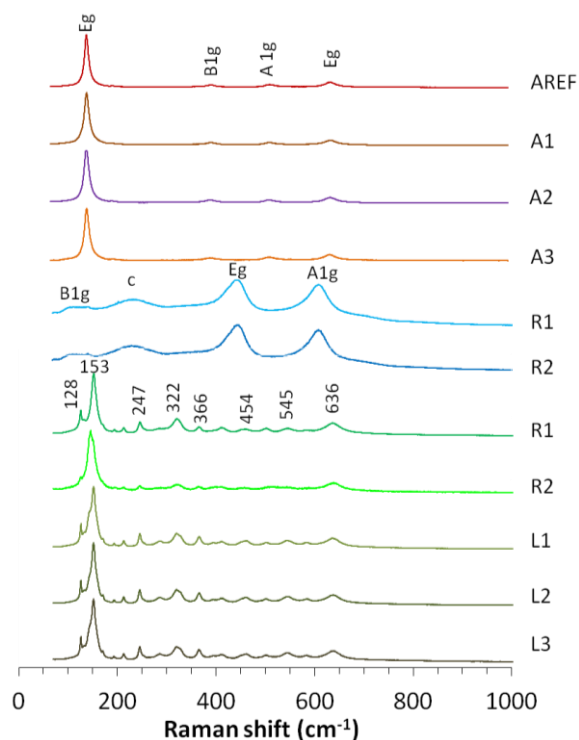


Figure II-11 : Spectres Raman des films de nanoparticules TiO_2 après recuit

II.2.3 Propriétés optiques des films de TiO_2

Les propriétés optiques des films poreux ont été caractérisées expérimentalement par mesure de la transmission et de la réflexion totales. L'absorbance correspondante des films a été calculée

(Figure II-12). Le « gap » a pu être calculé pour chaque film (voir méthode en annexe). Le « gap » optique est relié au coefficient d'absorption par la relation :

$$\alpha h\nu = C(h\nu - E_g)^n \quad (\text{II-2})$$

Où C est une constante, $n = 0.5$ pour un semi-conducteur à transition directe et $n = 2$ pour un semi-conducteur à transition indirect [43,68]. Le rutile possède un « gap » direct et l'anatase un « gap » indirect. [142] Le comportement de la brookite est moins connu. Les calculs DFT menés au laboratoire concluent à une transition directe (Tableau II-3) en accord avec les travaux précédemment menés [153–155]. Les valeurs expérimentales de E_g mesurées à partir des films ont été reportées dans le Tableau II-2 . Pour l'anatase, elles varient de 3,01 à 3,22 eV avec une transition indirecte. Pour le rutile, un « gap » de 3,06 eV a été mesuré en transition directe. Pour la brookite pure, le « gap » varie entre 3,36 et 3,39 eV avec une transition directe.

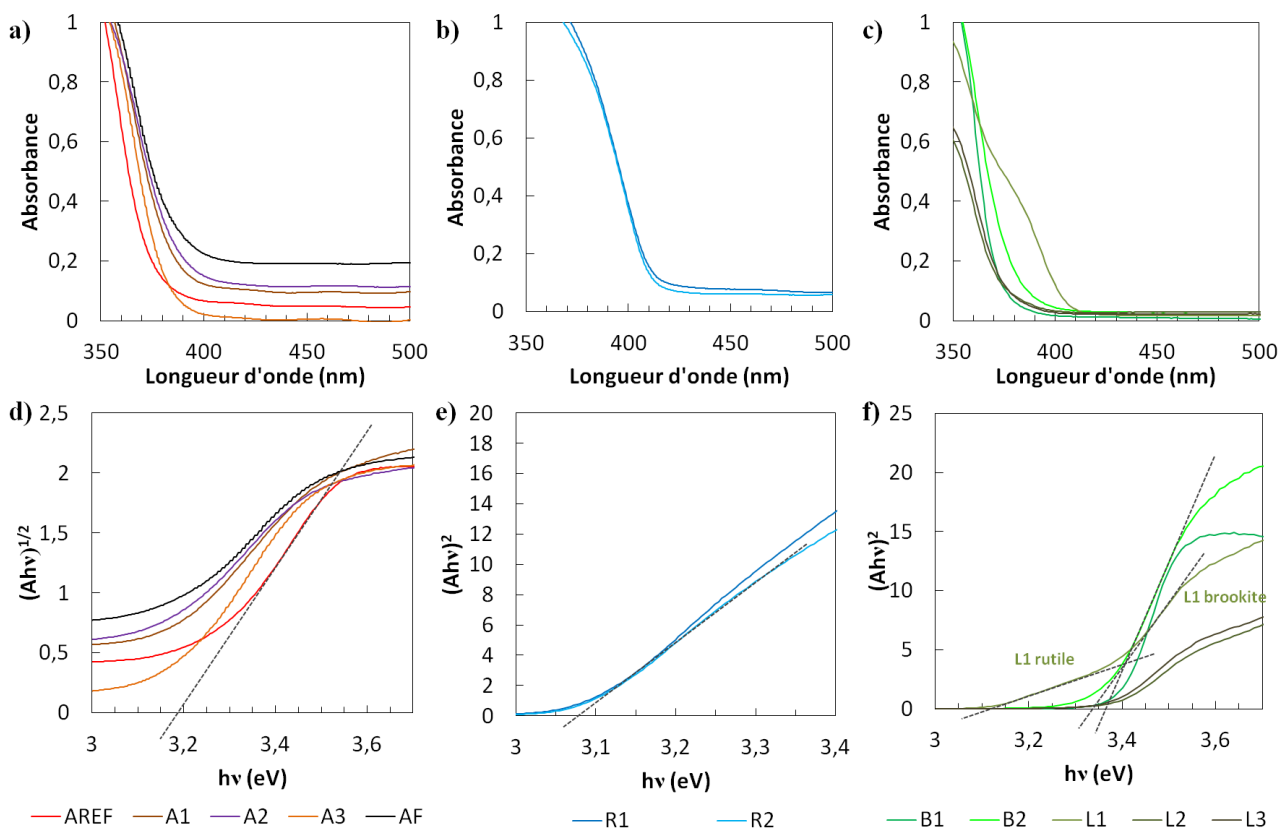


Figure II-12 : Propriétés optiques des films de nanoparticules de TiO_2

Absorbance des films (a-c) et détermination du « gap » (d-f) par extrapolation de la courbe $(Ah\nu)^{1/n}$ en fonction de $h\nu$ avec $n = 2$ (« gap » indirect) et $n = 1/2$ (« gap » direct). Pour les hases a) et d) anatase, b) et e) rutile et c) et f) brookite. Le « gap » correspond à l'intersection de la pente de $(Ah\nu)^{1/n}$ (trait gris en pointillés) avec l'axe des abscisses.

Pour les brookites pures, le seuil d'absorption est très marqué par rapport aux brookites dopées qui absorbent peu dans l'UV. Pour la brookite dopée L1, deux seuils sont visibles, probablement

à cause de la présence de rutile dans la couche. Les « gaps » varient de 3,33 à 3,39 eV et ne dépendent pas du dopage au lanthane. N'étant ni visible par DRX, ni par spectroscopie Raman et n'ayant pas d'influence sur le « gap » optique, le lanthane présent dans les couches est probablement sous forme Ti-O-La et localisé en surface des particules d'oxyde de titane.

Film	Phase	Taille (nm)	Forme des particules	Bandgap (eV)	Bandgap littérature (eV)
AREF	Anatase	17	Sphères	3,18	3,18 [156]
A1		9 x 16	Octaèdres allongés	3,05	
A2		7 x 14	Octaèdres allongés	3,01	
A3		16	Cubes	3,14	
AF		100 x 1000	Fibres	3,22	
R1	Rutile	15 x 5	Bâtonnets	3,05	3,03 [157]
R2		30 x 11	Bâtonnets	3,06	
B1	Brookite	18	Plaquettes	3,39	3,2-3,4 [158]
B2		13	Plaquettes	3,36	
L1		28	Plaquettes La/(La+Ti) = 1 %mol	3,33	
L2		28	Plaquettes La/(La+Ti) = 2,3 %mol	3,38	
L3		29	Plaquettes La/(La+Ti) = 3,4 %mol	3,38	

Tableau II-2 : Bandgap des films de TiO_2
 Comparaison avec les valeurs données dans la littérature

Apports de la DFT

Les « gaps » optiques également ont été calculés par DFT. La modélisation de la surface a été possible grâce à l'utilisation de « slabs », c'est-à-dire d'épaisseurs tranches de matériau (soit plusieurs couches atomiques) délimitées par deux surfaces libres. Pour décrire correctement la surface, les « slabs » doivent avoir une épaisseur suffisante pour que les propriétés géométriques, énergétiques et électroniques convergent avec le nombre de couches atomiques employées. Des « slabs » de différentes épaisseurs ont été relaxés (la maille et les atomes) et la convergence a été mesurée grâce à quatre critères de convergence fondés sur les forces atomiques et les déplacements.[159] De plus les zones de Brillouin irréductibles ont été échantillonnées avec des mailles de points k Monkhorst-Pack de (8 x 8 x 8) et de (8 x 8 x 1) pour les calculs du « bulk » et de surface respectivement.

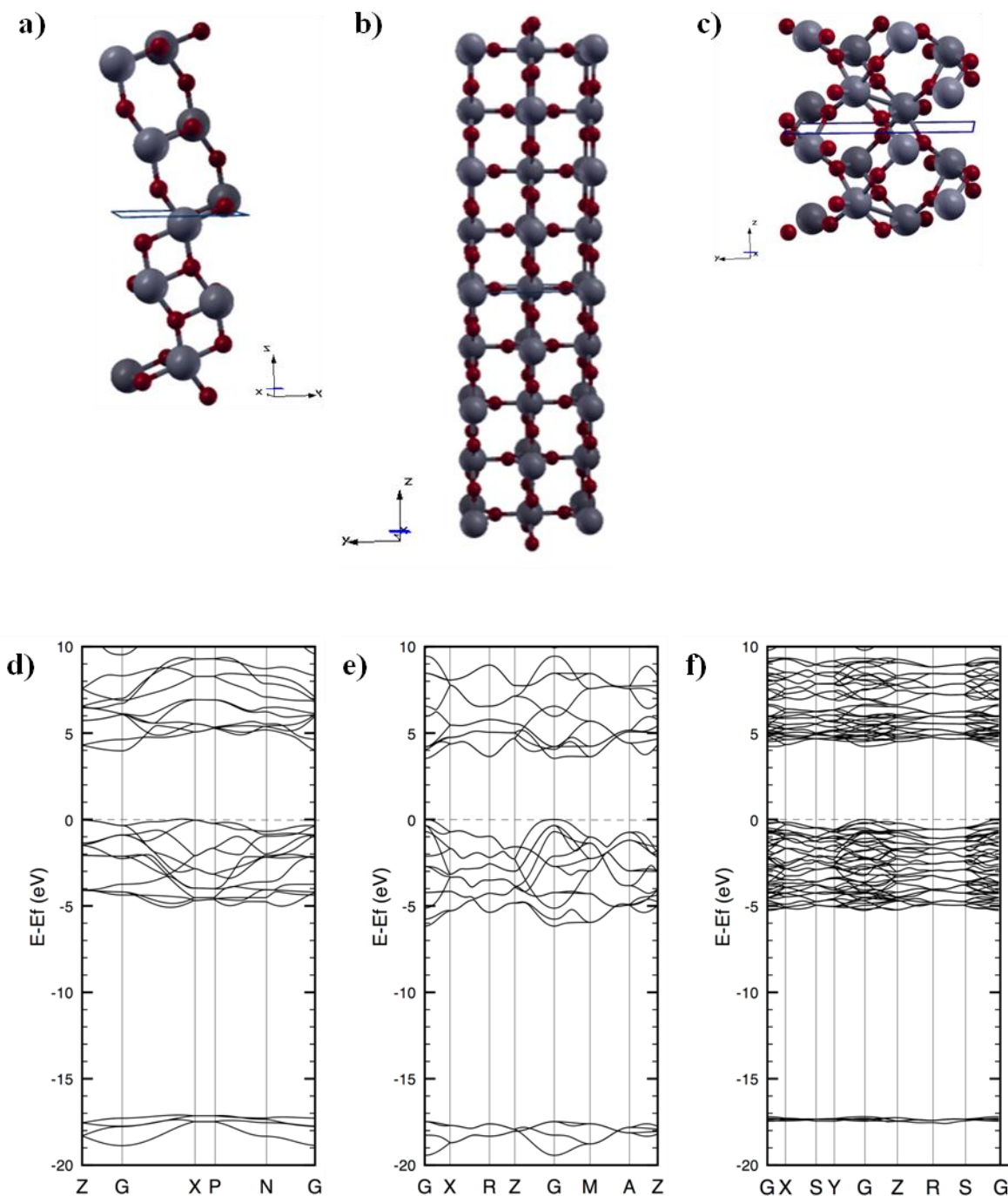


Figure II-13 : Structures des surface de TiO_2 bas indice et diagramme de bandes du « bulk »

a) anatase (101) avec 30 atomes par cellule unitaire, b) rutile (110) avec 54 atomes par cellule unitaire, et c) brookite (010) avec 48 atomes par cellule unitaire : atomes de titane (gris) atome d'oxygène (rouge). Diagramme de bande de d) l'anatase e) du rutile et f) de la brookite (B3LYP). Le sommet de la bande de valence à 0 eV est représenté en pointillé. Les calculs ont été réalisés avec le code CRYSTAL [159], qui permet de résoudre les équations de Hartree-Fock (HF) et de Kohn-Sham (KS) ainsi que d'utiliser les schémas hybrides globaux tels que B3LYP et PBE0, à partir de sets de fonction de type gaussienne par une approche LCAO. Pour l'oxygène et le titane, les sets 8-411G* et 86-411G(d3) ont été choisis car ils ont déjà permis une bonne description des propriétés du « bulk » et des surfaces [141,142].

La bonne compatibilité du protocole de modélisation a été vérifiée. Dans le Tableau II-3 sont présentées les propriétés structurales du « bulk » de rutile, d'anatase et de brookite obtenues par

la méthode précédemment décrite. Ces phases ont déjà été abondamment étudiées expérimentalement et de bonnes références structurales sont donc faciles à trouver dans la littérature. Il apparaît clairement que les données calculées concordent bien avec les données expérimentales. Le paramètre de maille *c* est par exemple obtenu avec une erreur de +2,70% pour l'anatase, +0,51% pour le rutile et +0,66% pour la brookite. Ces valeurs peuvent être directement reliées aux différentes densités des trois systèmes : l'anatase est environ 10% moins dense que le rutile ($\rho_{\text{rutile}}^{\text{exp}} / \rho_{\text{anatase}}^{\text{exp}} = 1,096$). La brookite est assez similaire au rutile ($\rho_{\text{brookite}}^{\text{exp}} / \rho_{\text{rutile}}^{\text{exp}} = 1,025$). Les erreurs sont donc plus importantes dans le cas de l'anatase pour laquelle le surplus en volume correspond aux régions vides. Cela nécessiterait de prendre en compte les effets de dispersion dans les calculs pour une meilleure modélisation [152]. Cependant, dans l'objectif de comparer les phases entre elles, ce modèle semble convenir amplement.

Pour la phase anatase, le « gap » minimum déterminé sur le diagramme de bandes entre le maximum de la bande de valence (BV) en X et le minimum de la bande de conduction en (BC) en Γ est indirect et vaut 3,97 eV (Figure II-13 et Tableau II-3). Pour les autres phases, la transition entre BV et BC est directe en Γ est vaut 3,53 eV pour le rutile et 4,22 eV pour la brookite. Malgré une surestimation du « gap » par les calculs DFT comparativement aux valeurs expérimentales, les tendances sont correctement reproduites à savoir que le « gap » du rutile est inférieur à celui l'anatase, lui-même inférieur à celui de la brookite.

$$E_{\text{rutile}} < E_{\text{anatase}} < E_{\text{brookite}}$$

Phase	Anatase		Rutile		Brookite	
Groupe d'espace	I41/amd tétragonal		P42/mnm tétragonal		Pbca orthorombique	
	B3LYP	JCPDS 00-021-1272	B3LYP	JCPDS 00-021-1276	B3LYP	JCPDS 04-007-0758
a	3,788	3,785	4,637	4,593	9,265	9,174
b	3,788	3,785	4,637	4,593	5,505	5,449
c	9,770	9,514	2,974	2,959	5,172	5,138
u	0,204		0,307			
Transition	Indirecte		Directe		Directe	
Gap	3,97	3,15^a	3,53	3,06^a	4,22	3,37^a

^a Valeur mesurée expérimentalement dans cette étude

Tableau II-3 : Propriétés des 3 phases de TiO₂ calculées par DFT

Paramètres de maille (a, b, c en Å), position de la sous-maille d'oxygène (u, unité fractionnelle), bandgap calculé par B3LYP et comparés aux valeurs expérimentales.

II.2.4 Propriétés des films de TiO₂ sensibilisés par le N719

Les films ont été sensibilisés avec du N719. Cette étape est cruciale pour le bon fonctionnement des cellules solaires car le colorant joue le rôle d'absorbeur. La quantité de colorant doit donc être optimisée pour absorber un maximum de lumière. Ce paramètre a été étudié par désorption du

colorant dans KOH (0,1 M). La concentration en colorant a ensuite été titrée par la mesure de l'absorbance de solution de désorption au maximum d'absorption du colorant dans l'UV-Vis ($\lambda = 500$ nm). L'épaisseur et le volume des couches ont été mesurés avec précision par profilométrie.

La quantité de colorant de chaque film sensibilisé a été reportée Tableau II-4. L'anatase hydrothermale AREF adsorbe le plus de colorant (0,124 mol.L⁻¹). Pour les anatases A1, A2 et A3, la concentration en colorant décroît avec la taille des particules. Quant aux fibres d'anatase AREF, elles adsorbent très peu de colorant (0,036 mol.L⁻¹) à cause de leur très faible surface spécifique. De même, les films de rutile contiennent peu de colorant à cause de la forte agrégation des bâtonnets. Les brookites B1 et B2 contiennent moins de colorant que AREF et adsorbent la même quantité de colorant malgré des tailles de particules et des morphologies différentes. Les films de brookite dopée au lanthane contiennent bien moins de colorant que les brookites pures. Malgré le faible dopage, les atomes de lanthane sont localisés à la surface des particules car introduits par imprégnation. Le colorant s'adsorbe donc beaucoup moins sur les particules dopées. Ce comportement est l'inverse de celui observé par Zhang et al. pour des particules d'anatase dopées au lanthane [140].

Film	Phase	Taille (nm)	Forme des particules	Concentration en colorant sans traitement TiCl ₄ (mol.L ⁻¹)	Concentration en colorant avec traitement TiCl ₄ (mol.L ⁻¹)
AREF	Anatase	17	Sphères	0,124	0,130
A1		9 x 16	Octaèdres allongés	0,062	
A2		7 x 14	Octaèdres allongés	0,027	
A3		16	Cubes	0,084	0,087
AF		100 x1000	Fibres	0,036	0,046
R1	Rutile	15 x 5	Bâtonnets	0,043	
R2		30 x 11	Bâtonnets	0,063	0,080
B1	Brookite	18	Plaquettes	0,066	0,076
B2		13	Plaquettes	0,064	0,073
L1		28	Plaquettes La/(La+Ti) = 1 %mol	0,018	0,030
L2		28	Plaquettes La/(La+Ti) = 2,3 %mol	0,012	0,026
L3		29	Plaquettes La/(La+Ti) = 3,4 %mol	0,011	0,024

Tableau II-4 : Quantité de colorant contenue dans les films de nanoparticules de TiO₂

Ces valeurs de concentration en colorant ont également été mesurées après traitement par TiCl₄ des films (Tableau II-4). Ce traitement permet de déposer en surface du film de particules une fine couche de TiO₂. Dans la majorité des cas, il a permis l'adsorption d'une plus grande quantité

de colorant dans les films. Après traitement par le $TiCl_4$, cette concentration en colorant reste inférieure à celle de l'anatase de référence AREF.

II.3 Performances des DSC

II.3.1 Cellules à base de TiO_2 non dopé

Influence du traitement $TiCl_4$

Les DSC ont été élaborées à partir des différents films de particules, sensibilisés par le N719. Le protocole expérimental de la sensibilisation des films et du montage des cellules est donné en Annexe II. Les courbes I-V ont été enregistrées dans les conditions de test standards. Les performances des cellules réalisées à partir des films non traités par $TiCl_4$ sont données Tableau II-5 et les courbes I-V correspondantes Figure II-14. Les meilleures performances ont été obtenues avec l'anatase AREF. Les fibres en revanche donnent de très faibles performances. Parmi les particules synthétisées en solution (A1, A2, A3, R1, R2, B1 et B2), les particules B1 donnent les meilleurs rendements. Les cellules à base de rutile sont notamment peu performantes du fait de leur facteur de forme et leur tension de circuit ouvert relativement faibles par rapport aux anatases.

Nom	Épaisseur du film L (μm)	J_{sc} ($mA.cm^{-2}$)	V_{oc} (V)	FF (%)	η (%)
AREF	13,2	11,7	0,74	70	6,09
A1	10,7	8,7	0,71	75	4,70
A2	10,8	6,7	0,74	68	3,39
A3	12,9	9,4	0,75	71	4,94
AF	13,2	1,0	0,57	71	0,42
R1	10,2	6,5	0,65	58	2,47
R2	10,3	8,2	0,66	57	3,09
B1	10,2	9,7	0,71	77	5,30
B2	14,4	7,5	0,69	78	4,02

Tableau II-5 : Performances des cellules au TiO_2 non traitées par le $TiCl_4$

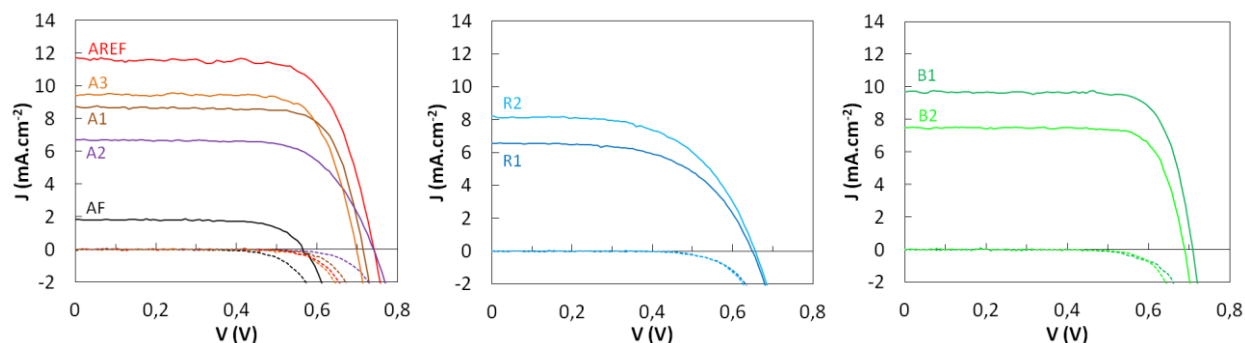


Figure II-14 : Caractéristiques J-V sous éclairciment 1 soleil AM 1,5G des DSC à base de TiO_2 non traité par le $TiCl_4$

Les performances des DSC élaborées à partir des films de particules traités par $TiCl_4$ sont données Tableau II-6 et les courbes I-V Figure II-15. Les résultats confirment l'effet bénéfique du traitement $TiCl_4$ sur les performances des cellules. On observe une nette augmentation de l'intensité de court-circuit J_{SC} dans le cas des anatases et des brookites. Dans le cas des cellules à base de rutile, l'amélioration est principalement due à l'augmentation du facteur de forme. Les tensions de court-circuit des rutiles sont les plus faibles pour les films traités ou non. De plus si on compare les deux cellules A3 et B1 ayant la même J_{SC} , on remarque que la V_{OC} de la brookite est supérieure.

Nom	Épaisseur du film L (μm)	J_{SC} ($mA.cm^{-2}$)	V_{OC} (V)	FF (%)	η (%)
AREF	14,1	16,8	0,67	70	7,97
A1	11,4	8,7	0,73	75	4,71
A2	11,3	5,3	0,76	71	2,82
A3	14,4	11,0	0,70	71	5,49
AF	17,6	2,4	0,61	74	1,10
R1	10,3	6,4	0,71	72	3,26
R2	11,2	8,5	0,65	63	3,53
B1	13,1	11	0,72	75	5,97
B2	11,6	7,4	0,76	73	4,12

Tableau II-6 : Performances des DSC à base de TiO_2 traité par le $TiCl_4$

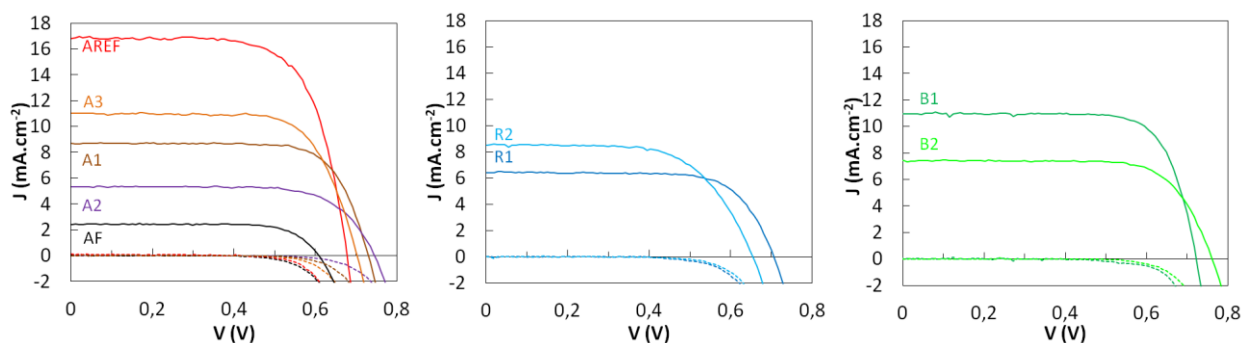


Figure II-15 : Caractéristiques J-V sous éclairement 1 soleil AM 1,5G des DSC à base de TiO_2 traité par le $TiCl_4$

Variation de J_{SC} avec la densité de colorant dans les films

Les différences de densités de courant entre les cellules d'une même phase peuvent s'expliquer à la lumière des mesures de concentration de colorant dans les films. Plus le film de TiO_2 contient de colorant, plus le nombre d'électrons injectés sera important, d'où une densité de courant a priori plus élevée. Figure II-16 sont données les densités de courant en fonction des densités de colorant des films, avec et sans traitement $TiCl_4$. Dans le cas des anatases AREF, A1, A2 et A3, la quantité de colorant dans les films augmente avec la taille des particules et ainsi peut expliquer les plus fortes performances pour les plus grosses particules. Dans le cas des fibres, les films sont très pauvres en colorant, de plus J_{SC} reste très inférieure à celles observées avec les autres

anatases. Cette faible densité de courant peut être due également à une mauvaise conductivité des films. Pour les rutiles et les brookites, les densités de courant augmentent aussi avec la quantité de colorant dans les films. Enfin le traitement $TiCl_4$ permet d'adsorber plus de colorant à la surface des films, ce qui se traduit par une augmentation de la densité de courant.

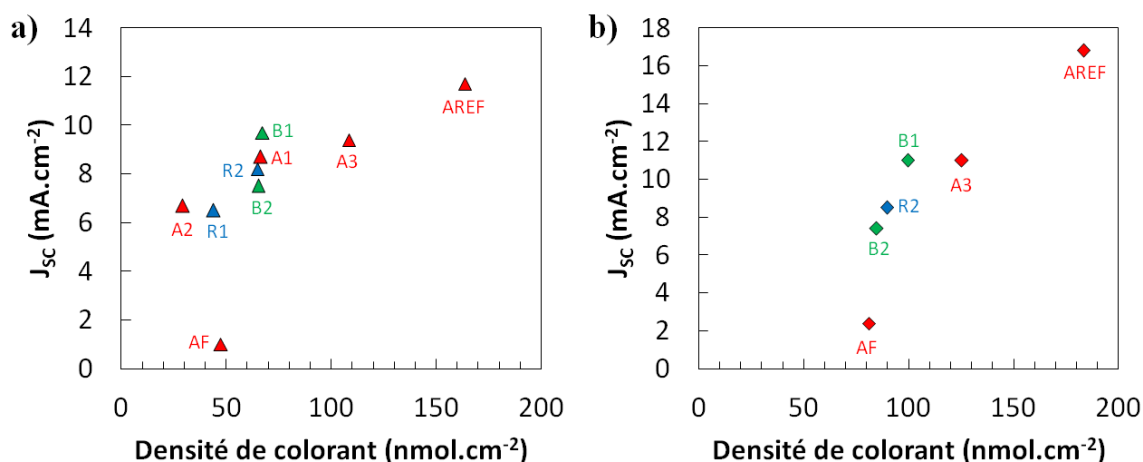


Figure II-16 : J_{sc} des DSC en fonction de la densité de colorant des films
Anatase (rouge), rutile (bleu) et brookite (vert). a) Sans traitement $TiCl_4$ et b) avec traitement $TiCl_4$

Variation de la V_{OC} avec la phase : apports de la DFT

Des calculs DFT ont été menés pour mieux comprendre l'origine des différences de tension de circuit ouvert entre les différentes phases. La V_{OC} maximale sur une cellule est définie comme la différence d'énergie entre le niveau de la bande de conduction du semi-conducteur et le niveau du couple rédox dans l'électrolyte [160]. Dans le Tableau II-7 sont donnés les niveaux d'énergie des bandes de conduction pour les orientations principales des 3 phases de TiO_2 . Le plan (101) a été choisi pour les calculs car la famille de plans {101} est dominante dans les cristallites octaédriques d'anatase (Figure II-2). Pour le rutile, le plan (110) a été choisi car la famille {110} est la plus présente sur les bâtonnets de rutile (Figure II-4). Enfin pour la brookite, aucun plan dominant n'a pu être déterminé. Le plan (010) a donc été choisi car il est connu pour être le plus stable [154].

Dans un modèle théorique de solvation implicite, des orientations de surface de haute énergie en phase gaz comme l'anatase (001) peuvent être préférentiellement exposées [161,162]. Néanmoins, aucun effet de solvation n'a pu être pris en compte dans les calculs périodiques ici présentés car la version actuelle du code CRYSTAL ne peut implémenter un tel modèle. Seules les orientations principales observées au MET sont donc considérées dans la mesure du possible.

Les surfaces étudiées sont parfaitement nues, sans espèces adsorbées et on ne tient pas compte par exemple de l'adsorption du colorant et des additifs de l'électrolyte [104].

	Anatase (101)	Rutile (110)	Brookite (010)
Nombre d'atomes par cellule	30	54	48
E _s (J.m ⁻²)	0,59	0,52	0,85
E _{cb} (eV)	-4,22	-4,74	-3,48

Tableau II-7 : Energie de surface et niveau de la bande de conduction du TiO₂ déterminées par DFT

Energies de surface (E_s en J/m²) B3LYP et niveau d'énergie de la bande de conduction (E_{CB} en eV) des faces majoritaires des 3 phases du TiO₂. Les énergies de surface (E_s) ont été calculées avec E_s(n) = (E_n-n.E_{bulk}) / 2A, où E_n est l'énergie totale d'un slab contenant n couches de Ti, E_{bulk} est l'énergie du « bulk » d'un système infini par cellule unité (calculé indépendamment), et A est l'aire du slab. Le facteur (1/2) tient compte de l'existence de deux surfaces libres de chaque slab. A titre de comparaison, le niveau de la LUMO du colorant N3 est de 3,18 eV.

On s'attend cependant à ce que l'adsorption du colorant et celle des additifs de l'électrolyte soit relativement similaires sur les différentes surfaces, d'où un déplacement probablement équivalent du niveau des bandes de conduction. Les simulations donnent le classement suivant (Tableau II-7) :

$$E_{cb}(rutile) < E_{cb}(anatase) < E_{cb}(brookite)$$

Cette étude théorique est en accord avec la V_{OC} inférieure du rutile par rapport aux autres phases. Expérimentalement, la brookite et l'anatase ont des V_{OC} similaires. Les énergies de surfaces calculées pour les différentes phases sont aussi données Tableau II-7 et on peut les classer par ordre de stabilité :

$$anatase(101) < rutile(110) < brookite(010)$$

En solution, l'ordre de ces énergies est susceptible de changer à cause de la stabilisation potentielle de certaines orientations par dissociation des molécules de solvant [161,162]. Néanmoins, ces valeurs théoriques sont également en accord avec les données trouvées en phase gaz dans la littérature [142,154].

Propriétés de conduction des films

La spectroscopie d'impédance sous illumination à la tension de circuit ouvert a été menée sur les cellules pour mieux connaître leur fonctionnement [163–165]. Les spectres correspondants sont donnés avec ou sans traitement TiCl₄ des films de TiO₂.

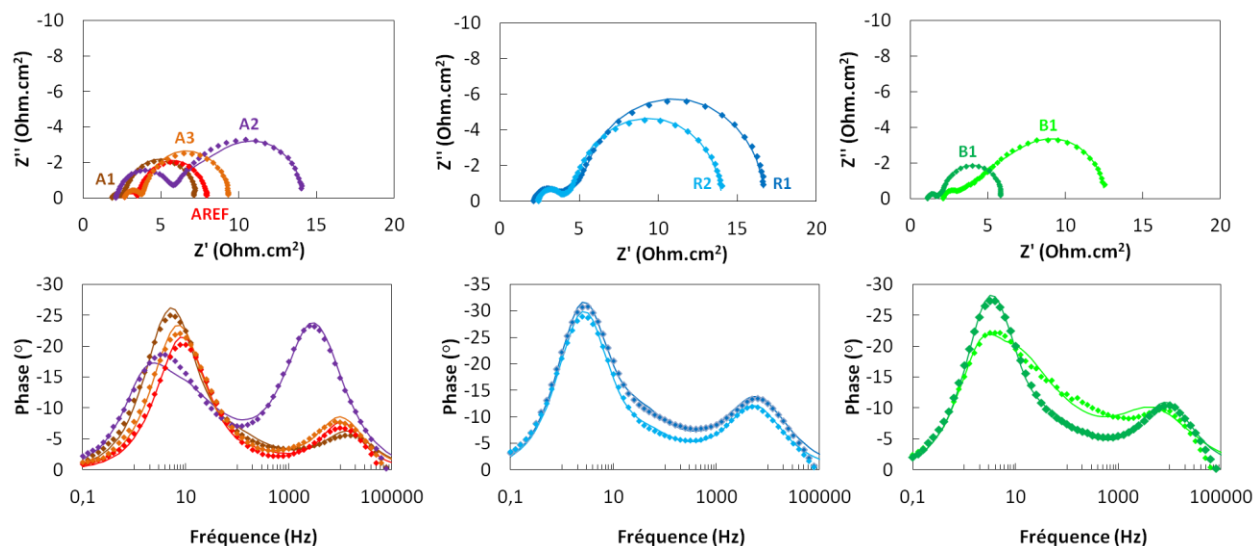


Figure II-17: Spectres d'impédance sous éclairement 1 soleil AM 1,5G des DSC au TiO_2 non traité par TiCl_4
Diagrammes de Nyquist (haut) et de Bode (bas) pour l'anatase (gauche), le rutile (centre) et la brookite (droite)

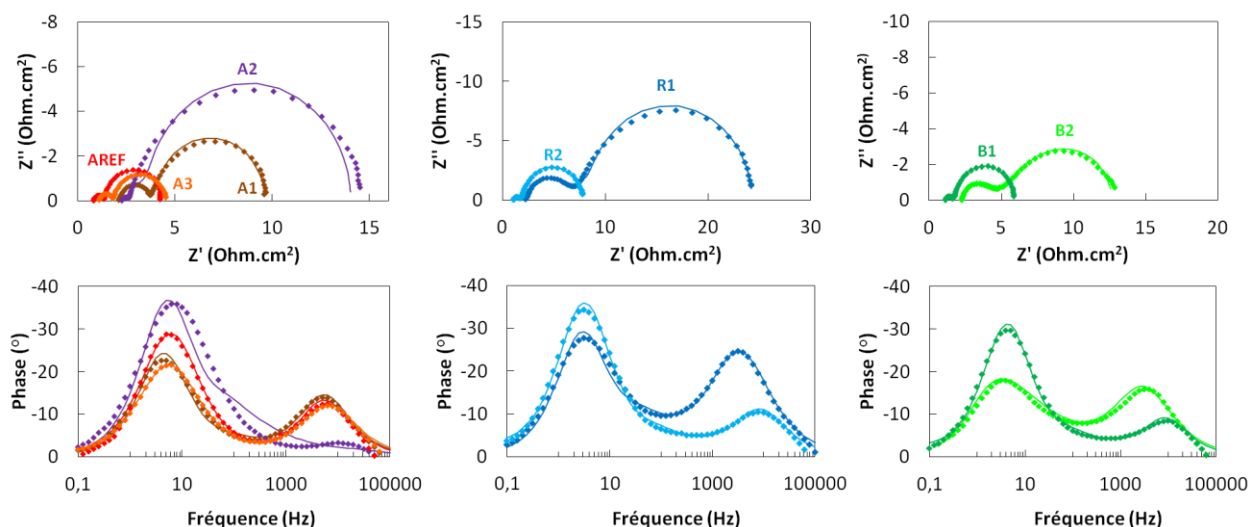


Figure II-18 : Spectres d'impédance sous éclairement 1 soleil AM 1,5G des DSC au TiO_2 traité par TiCl_4
Diagrammes de Nyquist (haut) et de Bode (bas) pour l'anatase (gauche), le rutile (centre) et la brookite (droite)

Le circuit électrique équivalent pour décrire ces diagrammes est un modèle de transmission diffusion/recombinaison (Figure I-17) comme présenté dans le Chapitre 1 et les valeurs des différents composants du circuit ont été répertoriées. Les deux fréquences de transfert ω_d et de recombinaison ω_{rec} ont pu être déterminées par corrélation des courbes, desquelles ont été calculées les valeurs du temps de transfert τ_d et du temps de vie τ_n des électrons dans TiO_2 pour chaque cellule (Tableau II-8). Pour que la photo-anode fonctionne correctement, il faut que le temps de vie soit supérieur au temps de transfert. C'est-à-dire que les électrons soient plus rapidement transférés vers le contact arrière qu'ils ne se recombinent avec les ions I_3^- de l'électrolyte. Dans la plupart des cas, τ_d diminue après le traitement TiCl_4 et/ou le ratio τ_n / τ_d augmente : le transfert des électrons est donc plus rapide que les recombinaisons. Les cellules

donnant les meilleures performances sont logiquement celles dont le ratio τ_n / τ_d est le plus élevé (AREF, A3, R2 et B1).

Nom	TiCl ₄	ω_{rec} (s ⁻¹)	ω_d (s ⁻¹)	Temps de vie τ_n (ms)	Temps de transfert τ_d (ms)	τ_n/τ_d	σ (mS.cm ⁻¹)	D_{eff} (10 ⁻⁵ cm ² .s ⁻¹)	L_n (μ m)
AREF		37	161	170	39	4,3	3,4	4,45	27
	X	21	122	300	52	5,8	7,2	3,79	34
A1		21	60	300	105	2,9	1,7	1,09	18
	X	19	65	336	96	3,5	1,8	1,35	21
A2		79	63	79	100	0,8	0,9	0,90	8
	X	40	70	159	90	1,8	1,6	1,42	15
A3		30	101	213	62	3,4	2,6	2,67	24
	X	21	70	298	89	3,3	2,7	2,33	26
AF		5	1	1383	4867	0,3	0,02	0,04	7
	X	5	2	1269	4054	0,3	0,09	0,08	10
R1		9	21	671	303	2,2	0,5	0,34	15
	X	11	23	554	271	2,0	0,3	0,39	15
R2		10	30	651	212	3,1	0,9	0,50	18
	X	10	47	628	132	4,7	1,3	0,95	24
B1		13	31	490	203	2,4	1,7	0,51	16
	X	15	58	430	108	4,0	2,6	1,02	21
B2		11	8	571	833	0,7	0,7	0,25	12
	X	12	8	525	753	0,7	0,4	0,18	10

Tableau II-8 : Propriétés de transport et de recombinaison des électrons dans TiO₂

Les mesures ont été réalisées sous éclairciment à la V_{OC} des cellules solaires

La conductivité des films a été calculée par l'équation :

$$\sigma = \frac{L}{S(1-p)R_{tr}} \quad (\text{II-3})$$

où L est l'épaisseur du film, R_t la résistance de transfert, p la porosité du film et S la surface active de la cellule. La phase la plus conductrice est l'anatase AREF (2,9 mS.cm⁻¹). Parmi les anatases, la conductivité croît avec la taille des particules. Les électrons vont rencontrer moins de joints de grains dans les films de grosses particules pour une même épaisseur de film, ce qui se traduit par une meilleure conductivité. Cet effet de taille est également visible pour les particules de brookite : pour les cellules B2, la seconde boucle (recombinaison et diffusion des électrons dans la photo-anode) possède une longue section à 45° qui traduit une faible fréquence caractéristique de diffusion ω_d . La conduction dans les films de particules B2 est plus faible que pour B1 qui lui est composé de plus grosses particules. [163,164]

La conductivité des fibres est très faible, malgré le traitement TiCl₄. Dans la plupart des cas, la conductivité augmente grâce au traitement TiCl₄. Ce traitement a donc deux effets bénéfiques pour les cellules : i) il permet d'adsorber plus de colorant dans le film ii) il augmente la conductivité du film.

Le coefficient de diffusion des électrons dans la photo-anode a également été calculé par la formule :

$$D_{eff} = \frac{L^2}{\tau_d} \quad (\text{II-4})$$

Les valeurs sont également données dans le Tableau II-8. Là encore D_{eff} croît avec la taille des particules. Les faibles valeurs de D_{eff} des photo-anodes AF, R1, R2 et B2 expliquent les faibles performances des cellules correspondantes. Enfin, la longueur de diffusion, c'est-à-dire la distance moyenne parcourue par les électrons avant d'être recombinaisonnés, a été calculée. Dans le cas d'une recombinaison du premier ordre, L_n est donnée par la formule :

$$L_n = \sqrt{D_{eff} \tau_{rec}} \quad (\text{II-5})$$

Pour une bonne collecte d'électron au contact arrière, cette distance doit être 2-3 fois supérieure à l'épaisseur L du film. Pour D_{eff} on peut classer les phases grossièrement : rutile ~ brookite < anatase. Cependant, selon la forme et les dimensions des particules, ce coefficient varie fortement.

II.3.2 Cellules à base de TiO₂ dopé au lanthane

Les performances des cellules à base de brookite dopée sont données Figure II-19. Là encore l'influence du traitement TiCl₄ a été étudiée. Les brookites pures B1 et B2 ont atteint un rendement de 5,3 et 4,0% respectivement avec une V_{OC} proche. La J_{SC} de B1 est meilleure que celle de B2 malgré une quantité presque égale de colorant dans la couche. Les cellules à base de brookites dopées ont des rendements beaucoup plus faibles. La brookite dopée L1 donne le meilleur rendement notamment grâce à son épaisseur de film équivalente à celle des couches de brookite pure. Le dopage au lanthane implique une baisse de J_{SC} et une augmentation de la V_{OC}. Cependant, cette meilleure tension ne permet pas de compenser la chute de courant. La diminution de J_{SC} est due à la très faible quantité de colorant contenue dans les films de brookite dopée. L'augmentation de la V_{OC} peut s'expliquer soit par un plus haut niveau d'énergie de la bande de conduction, soit par une baisse du nombre de recombinaisons dans les couches dopées lanthane [160]. Les courbes de courant d'obscurité sont également en accord avec de meilleures V_{OC} (Figure II-19).

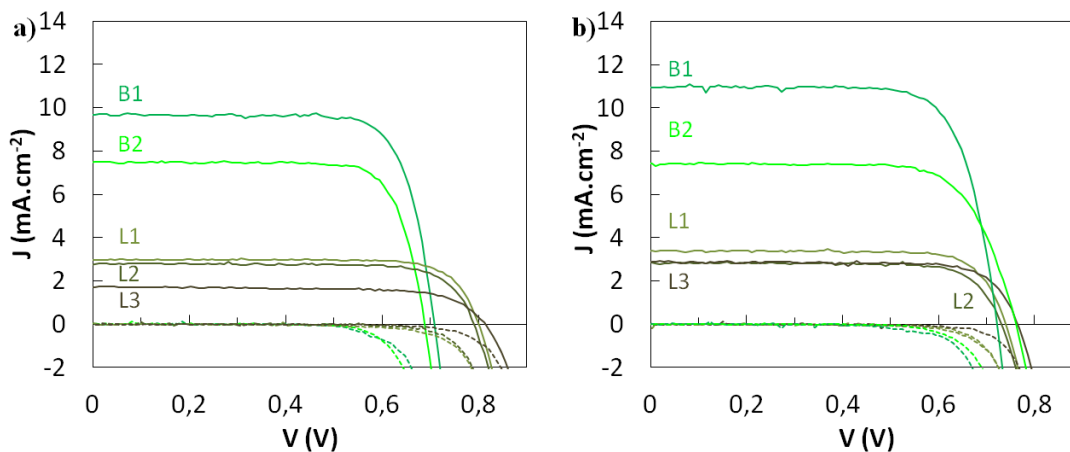


Figure II-19: Caractéristiques J-V sous éclairage 1 soleil AM 1,5G des DSC à base de brookite
a) sans et b) avec traitement TiCl₄

Cependant, les temps de vie sont plus faibles pour les brookites dopées, l'augmentation de la V_{OC} est donc probablement due uniquement à un plus haut niveau d'énergie de la bande de conduction du TiO₂ dopé La. Enfin, une meilleure V_{OC} réduit également la densité de courant de court-circuit J_{SC}.

Nom	Taille (nm)	Épaisseur du film (μm)	La/(La+Ti) (%mol)	J _{SC} (mA.cm ²)	V _{OC} (V)	FF (%)	η (%)	τ _n (ms)	τ _d (ms)
B1	18	10,2	0	9,7	0,71	77	5,30	490	203
B2	13	14,4	0	7,5	0,69	78	4,02	571	833
L1	28	13,7	1	3	0,80	79	1,89	302	185
L2	28	10	2,3	2,8	0,79	79	1,72	392	301
L3	29	8	3,4	1,7	0,82	72	1,01	370	328

Tableau II-9 : Performances des cellules à base de brookite sans traitement TiCl₄

Avec le traitement TiCl₄, les performances des cellules ont été nettement améliorées (Figure II-19b et Tableau II-10). Pour les cellules à base de brookite pure, la V_{OC} augmente sensiblement, pour les films de brookite dopée au lanthane, elle est abaissée. Il est possible que la fine couche de TiO₂ déposée par le traitement recouvre la surface des particules dopées au lanthane et rabaisse donc le niveau d'énergie de la bande de conduction. Dans tous les cas (sauf B2) le meilleur rendement est dû à une meilleure densité de courant que l'on peut directement lier à une plus grande quantité de colorant dans les couches traitées (Tableau II-4). La brookite L3 a même un rendement 70% plus élevé grâce au traitement TiCl₄. La meilleure performance a été enregistrée pour la brookite B1 avec 5,97% de rendement. Cette valeur reste cependant en deçà de la référence à l'anatase AREF (cf. section II.3.1). A l'inverse de ce qui a été observé pour l'anatase, les performances décroissent fortement avec le dopage au lanthane [140].

Nom	Taille (nm)	Épaisseur du film (µm)	La/(La+Ti) (%mol)	η (%)	J _{sc} (mA.cm ⁻²)	V _{oc} (V)	FF (%)	η (%)	τ _n (ms)	τ _d (ms)
B1	18	13,1	0	5,97	11	0,72	75,4	5,97	430	108
B2	13	11,6	0	4,12	7,4	0,76	76	4,12	525	753
L1	28	20,6	1	1,97	3,4	0,74	78	1,97	182	169
L2	28	7,8	2,3	1,87	3,2	0,77	76	1,87	134	231
L3	29	7,2	3,4	1,72	2,9	0,77	78	1,72	134	150

Tableau II-10 : Performances des cellules à base de brookite avec traitement TiCl₄

Pour mieux comprendre le fonctionnement des cellules, des mesures de spectroscopie d'impédance ont été réalisées sous éclaircissement à la tension de circuit ouvert. Les spectres sont donnés Figure II-20 pour les brookites dopées sans ou avec traitement TiCl₄. Ces mesures ont permis de déterminer le temps de vie des électrons dans les films (Tableau II-9 et Tableau II-10). Pour les brookites dopées au lanthane, la diffusion des électrons est bien visible. Les brookites pures ont de plus grands temps de vie. Ce paramètre est beaucoup plus faible pour les brookites dopées au lanthane. L'ajout de lanthane favorise donc fortement les réactions de recombinaison. L'augmentation de la V_{oc} avec l'ajout de lanthane ne peut donc pas s'expliquer par une limitation du nombre de recombinaisons mais par l'augmentation du niveau de la bande de conduction du TiO₂. Les temps de transferts ont été calculés avec difficulté dans ce cas car 3 fréquences de relaxation semblent apparaître sur les diagrammes de Bode. Le circuit équivalent est sans doute plus compliqué. Pour les brookite dopées sans traitement TiCl₄ (Tableau II-9), le temps de transfert augmente avec la concentration en lanthane. Cependant, ce temps de transfert reste inférieur à celui calculé pour les particules B2. Après traitement TiCl₄, ce temps de transfert est diminué : la encore le traitement TiCl₄ permet un meilleur transfert des électrons dans le TiO₂.

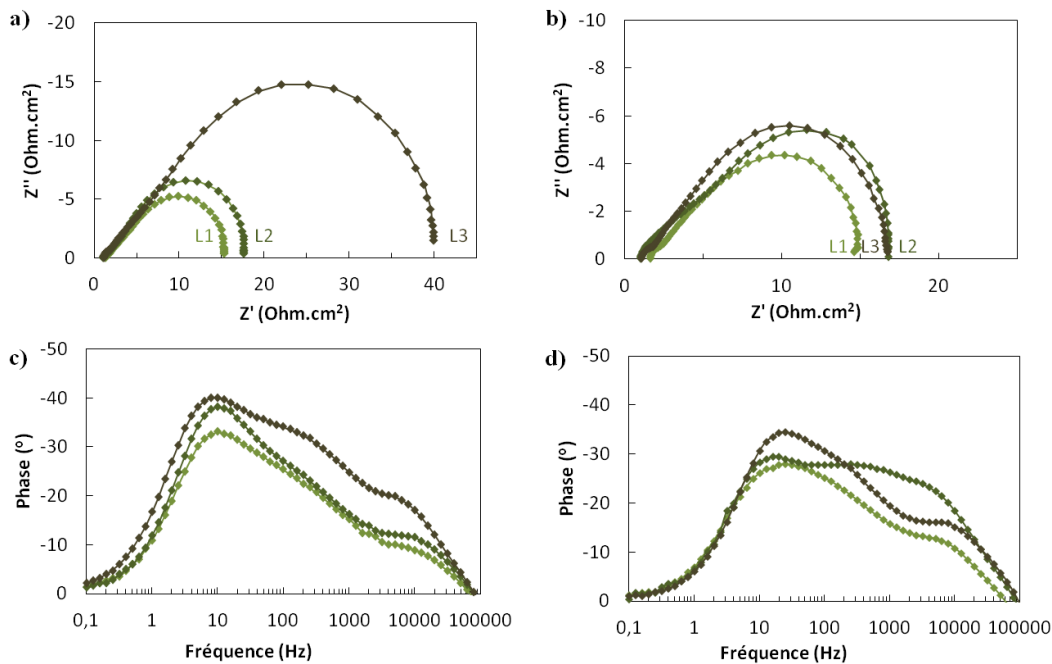


Figure II-20 : Spectres d'impédance sous éclaircissement 1 soleil AM 1,5G des DSC à base de brookite dopée
 Diagrammes de Nyquist (a,b) et de Bode (c,d) des DSC à base de brookite dopée au lanthane sans (a,c) et avec traitement $TiCl_4$ (b,d)

Toujours sur les spectres d'impédance, on observe que pour tous les échantillons, la résistance globale (c'est-à-dire, l'intersection avec l'axe des abscisses à basse fréquence) est notablement diminuée grâce à une plus grande quantité de colorant dans les couches. Ce phénomène est particulièrement remarquable pour les brookites dopées au lanthane. La résistance et la capacité calculées à partir des spectres sont données en Figure II-21. R_{ct} et C_{μ} sont respectivement plus faible et plus élevée pour les films de brookite pure que pour les brookites dopées car ceux-ci sont mieux couverts de colorant. Le traitement par le $TiCl_4$ réduit fortement R_{ct} car il permet à la fois une meilleure adhérence des films au verre FTO et une augmentation de la quantité de colorant. C_{μ} est peu influencé par ce traitement.

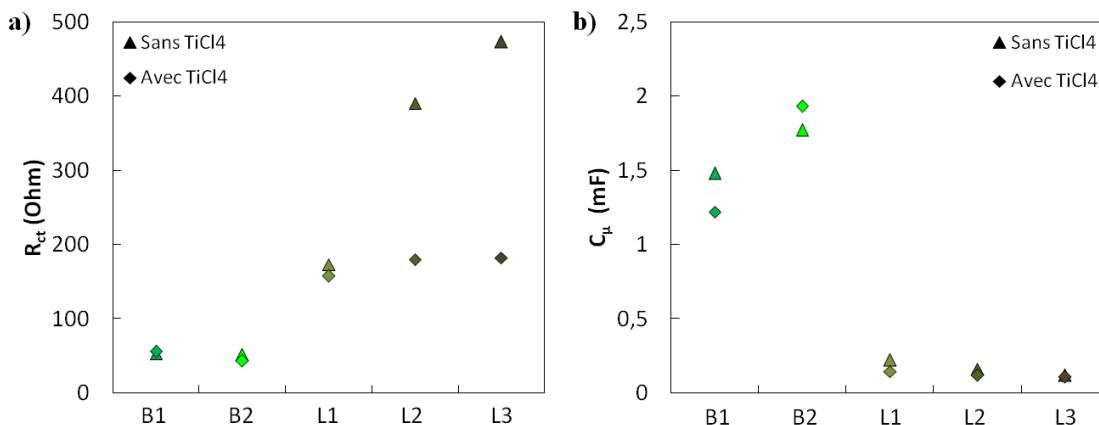


Figure II-21 : Effet du traitement $TiCl_4$ sur la résistance et la capacité du TiO_2

Conclusion 2

Des nanoparticules de TiO₂ de phases différentes ont été synthétisées. Chaque lot de particules ne contient qu'une phase (anatase, rutile ou brookite, sauf L1) et plusieurs morphologies et tailles de particules ont été étudiées. Ces particules ont été caractérisées avant d'être appliquées aux DSC. Les performances des cellules ont été améliorées par traitement des films au TiCl₄ permettant une meilleure adsorption du colorant et une meilleure conductivité de l'oxyde. Les tensions de circuit ouvert V_{OC} sont classées dans l'ordre suivant rutile < anatase < brookite. Les simulations DFT ont confirmé cette tendance en obtenant un même classement des niveaux de la bande de conduction des trois phases. Parmi les anatases, les meilleures performances sont obtenues pour l'anatase synthétisée par voie hydrothermale. Les performances augmentent avec la taille des particules. L'impédancemétrie a permis une meilleure compréhension des phénomènes de transport des électrons dans les films de TiO₂. Les temps de vie, le temps de transfert, le coefficient de diffusion des électrons et la conductivité des couches ont été déterminés. Le dopage au lanthane des particules diminue drastiquement l'adsorption de colorant, d'où de très mauvaises performances de cellules. Ce comportement va à l'encontre des résultats précédemment publiés sur le dopage de l'anatase par le lanthane. Le traitement TiCl₄ augmente dans tous les cas la quantité de colorant adsorbé et ainsi les performances des cellules. Globalement on retrouve un classement des conductivités du type rutile < brookite < anatase. Cette étude illustre notamment l'intéressant potentiel de la phase brookite, jusqu'à présent peu étudiée pour l'application aux DSC [128,138]. Cette étude est la première publiée relatant l'utilisation de brookite pure pour les cellules solaires à colorant. Cependant, la conductivité et la concentration en colorant des films de brookite doivent être améliorées. D'autres types de particules ont par la suite été testés pour compléter cette étude (cf Annexe VI).

Transition 2

Ce chapitre a montré l'impact déterminant de la morphologie et de la phase du semi-conducteur choisi. Il est nécessaire pour l'étude du ZnO de s'orienter vers une morphologie capable d'assurer :

- une adsorption du colorant en grande quantité
- une conductivité élevée
- un taux de recombinaison suffisamment faible.

C'est notamment l'objet du chapitre suivant.

III. Optimisation de la photo-anode de ZnO électrodéposé

On a vu précédemment que le ZnO présentait des avantages par rapport au TiO₂ et pourrait être un candidat pour remplacer ce semi-conducteur. De nombreux résultats prometteurs viennent confirmer ce potentiel [6,38,61,110,166]. Le ZnO permet des transferts de charges très rapides du fait de sa mobilité électronique bien supérieure au TiO₂ [77]. Cette propriété peut a priori augmenter le rendement de collecte (η_{coll}) et permettre l'emploi de nouveaux couples rédox pour l'électrolyte assurant par exemple une meilleure V_{OC} [160,167].

Parmi les différentes morphologies du ZnO décrites au paragraphe I.3.2, le ZnO électrodéposé en présence d'éosine donne de bonnes performances tout en étant synthétisé à basse température. Le processus de dépôt/cristallisation a lieu en solution et le ZnO ainsi déposé est cristallin [168,169]. C'est donc à ce matériau que nous allons nous intéresser principalement. Les DSC à base de ZnO électrodéposé ont été préparées et optimisées en jouant sur les conditions de dépôt. Les performances des cellules ainsi que les propriétés de transport des électrons dans les cellules ont été ensuite comparées avec celles de deux autres systèmes ZnO.

De nombreux colorants organiques ont été synthétisés pour des applications DSC pour TiO₂ comme pour ZnO. Pour ce dernier, les indolines D149 et D205 ont donné de très bonnes performances [6,90,160,166]. De plus, leur préparation simple est peu onéreuse [94,170]. Le colorant D149 a donc été choisi pour cette étude. Les résultats seront comparés avec le N719, colorant précédemment utilisé pour TiO₂.

III.1 Préparation de la photo-anode de ZnO électrodéposé

III.1.1 Électrodépôt du film de ZnO pur

Principe de l'électrodépôt

Le dépôt de ZnO a été réalisé dans un bain saturé en oxygène contenant un précurseur de zinc (ZnCl₂) à 70°C sous un potentiel de -1V/ECS. Le montage et les conditions expérimentales sont donnés en Figure III-1.

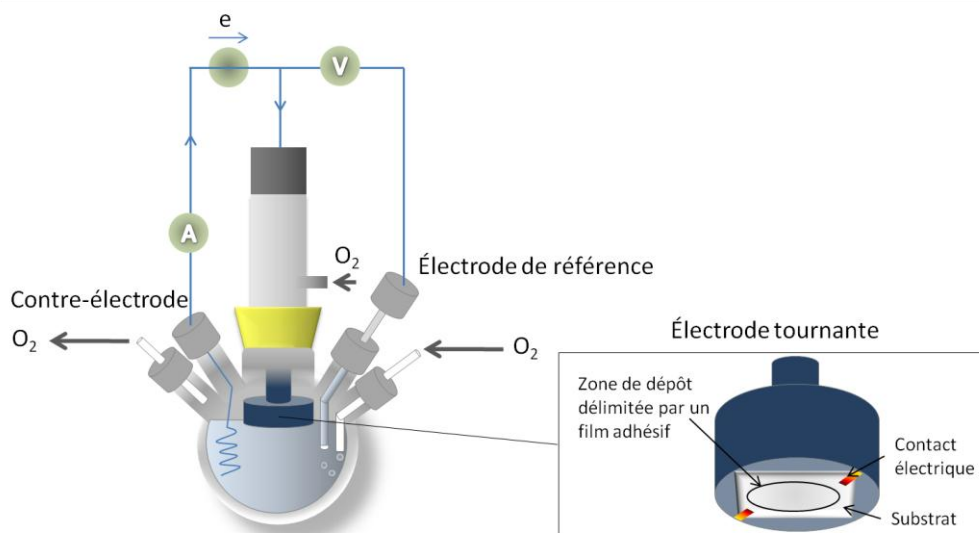
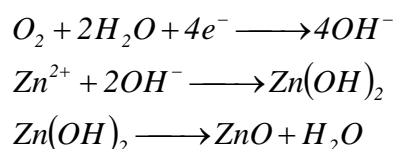


Figure III-1 : Montage 3 électrodes pour électrodépôt de ZnO

Avant le dépôt, un substrat en verre FTO (TEC-10, Pilkington) a été nettoyé au savon puis rincé à l'eau et passé 5 minutes aux ultrasons dans l'acétone puis dans l'éthanol. Il a ensuite été traité 5 minutes aux ultrasons dans l'acide nitrique (45%) puis rincé à l'eau et séché. Le dépôt de ZnO a été réalisé dans un bain saturé en oxygène contenant le précurseur de zinc $ZnCl_2$ (5 mM) et un électrolyte (KCl, 0,1M) à 70°C. Le substrat a été placé sur une électrode tournante (vitesse 300 rpm) et un potentiel de -1V/ECS a été imposé par rapport à une électrode de référence saturée au calomel. Un fil de zinc a été utilisé comme contre-électrode.

Lors du dépôt, l'oxygène est réduit à proximité du substrat pour former des ions OH^- . Ceux-ci réagissent ensuite avec les ions Zn^{2+} pour former de l'hydroxyde de zinc. Ce composé se déshydrate enfin pour donner du ZnO. La déshydratation est terminée grâce à un traitement thermique à 150°C pendant une heure.



Le profil de l'intensité au cours du temps varie en fonction du dépôt considéré. Sur la Figure III-2 la courbe $I(t)$ du dépôt dense de ZnO est représentée. Au début du dépôt les premiers nucléi de ZnO se forment à la surface du verre FTO. Pendant cette étape, la surface de contact électrode/électrolyte augmente : le passage du courant est donc facilité à cette interface et le courant cathodique mesuré augmente. Lorsque les nucléi entrent en contact et fusionnent, la surface de contact électrode/électrolyte diminue et le courant également. Ensuite le courant se stabilise.

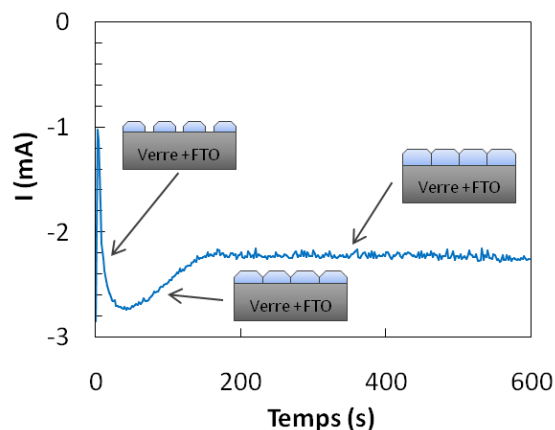


Figure III-2 : Intensité au cours du temps lors de l'électrodépôt de ZnO dense

Propriétés des films

Le film obtenu après 10 min de dépôt est semi-transparent comme le montre la Figure III-3.

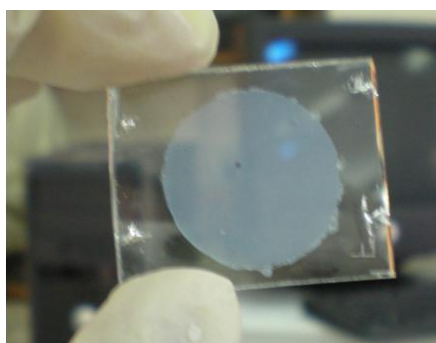


Figure III-3 : Film de ZnO électrodéposé

La transmission totale des films est donnée à la Figure III-4. Comme pour les films de TiO_2 du chapitre II, le « gap » optique du ZnO a été calculé en considérant une transition directe et vaut 3,41 eV (méthode en Annexe III).

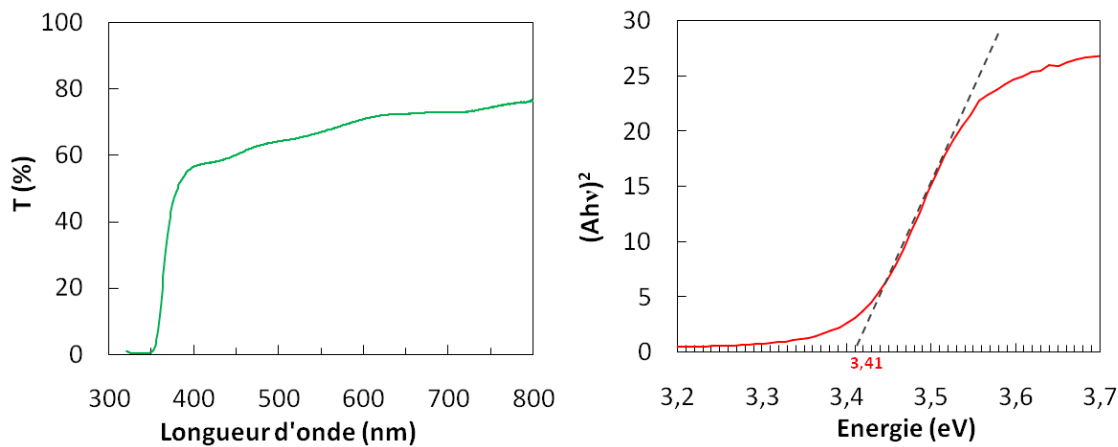


Figure III-4 : Transmission optique du film de ZnO et détermination du gap optique

Le diagramme de diffraction des rayons X est donné en Figure III-5. Les pics sont fins et intenses et correspondent à la structure cristalline wurtzite. La comparaison de ce diagramme à celui de la poudre de ZnO montre que la famille de plan {001} semble légèrement dominante.

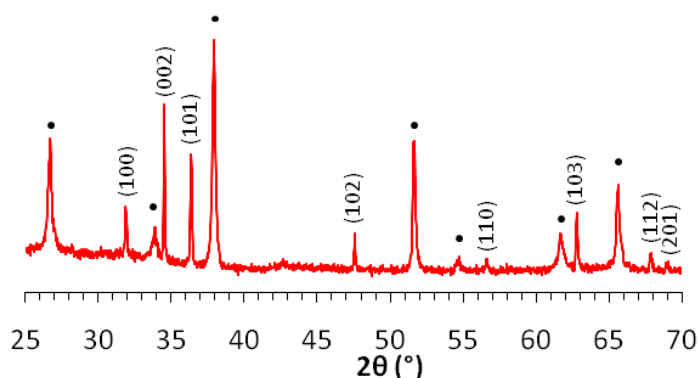


Figure III-5 : Diagramme de DRX du ZnO électrodéposé sur un substrat FTO

Les pics de diffraction du SnO₂ sont notés par des points noirs. Les pics de diffraction du ZnO sont annotés par les plans correspondants

La croissance du film de ZnO s'effectue sous forme de plots monocristallins (de 500 nm de diamètre sur 1 µm de longueur) comme montré sur la Figure III-6. Ces plots sont relativement proches et sont interconnectés à leur base. La morphologie du film déposé avec ces conditions de dépôt dépend fortement du substrat SnO₂ dopé F (FTO) utilisé et de son traitement initial. Le sommet des plots est quasi rectangulaire. La surface des plots est très lisse semblant indiquer des plots parfaitement denses. L'orientation semble aléatoire. La croissance n'est pas parfaitement perpendiculaire au substrat comme attendu.

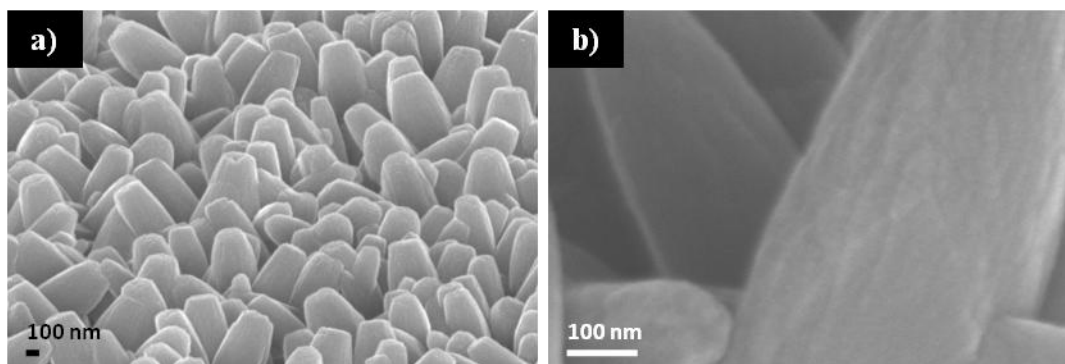


Figure III-6 : Image MEB d'une couche de ZnO après 10 min d'électrodépôt

En tilt (à gauche) et en tranche (à droite)

Plusieurs temps de dépôt ont été testés et l'épaisseur a été mesurée (Figure III-7). Pour une même surface d'électrode, la vitesse de dépôt est quasiment constante, sauf pour des temps de dépôt très courts où la mesure de l'épaisseur est trop difficile.

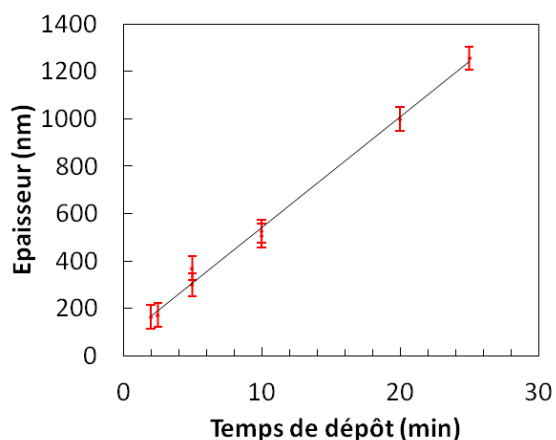


Figure III-7 : Épaisseur de la couche de ZnO en fonction du temps
Surface de l'électrode : 3 cm²

III.1.2 Dépôt hybride de ZnO - éosine Y pour l'obtention de ZnO poreux

Les conditions de dépôt sont quasi-similaires à celles du dépôt précédent avec un bain de dépôt composé de l'électrolyte KCl (0,1 M), un précurseur de zinc ZnCl₂ (5 mM) et un agent structurant organique l'éosine Y (50 μM) à 70°C dont la formule est donnée en Figure III-8. La vitesse de rotation de l'électrode était de 300 tours par minute (rpm).

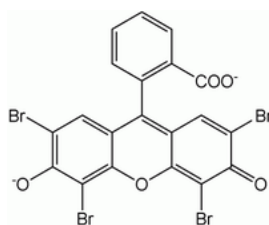


Figure III-8 : Structure moléculaire de l'éosine Y

Le potentiel de -1V/ECS permet de réduire l'éosine Y selon un mécanisme à 2 électrons. La forme réduite de l'éosine Y⁻² est capable de former des complexes stables avec Zn²⁺ [171]. Il y a donc croissance d'un film hybride ZnO/éosine Y.

Propriétés des films

A la fin du dépôt le film est transparent car l'éosine est encore réduite. Après quelques minutes à l'air et à la lumière, le film prend une couleur rouge. L'éosine a ensuite été retirée par immersion du film dans une solution de KOH à pH = 10,5 pendant 24h (Figure III-9).

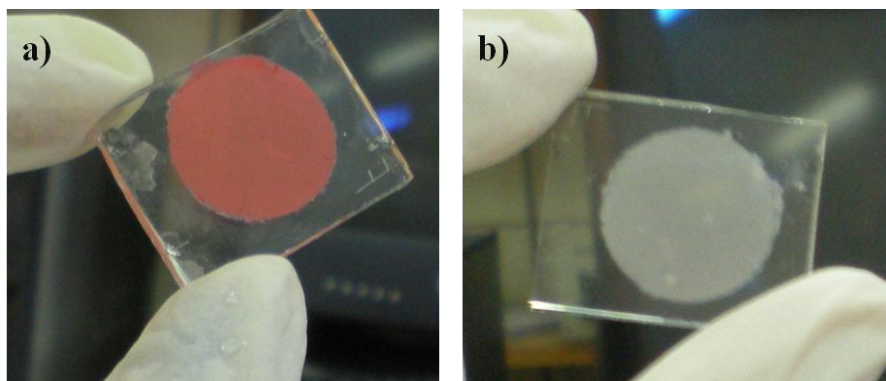


Figure III-9 : Film hybride de ZnO/éosine a) avant et b) après élimination de l'éosine Y

La transmission totale des films est donnée à la Figure III-10. Le « gap » optique a également été calculé pour les films poreux et vaut 3,40 eV (cette valeur a été mesurée à 3,50 eV pour le film hybride ZnO/EY [14]).

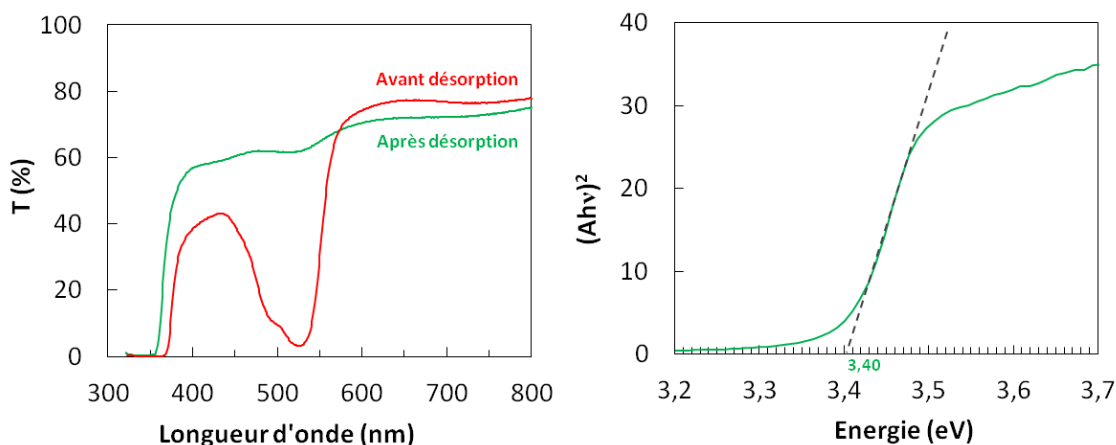


Figure III-10 : Transmission optique d'un film hybride de ZnO/éosine et détermination du gap optique
En rouge : film hybride de ZnO déposé tel quel. En vert : film de ZnO hybride après élimination de l'éosine Y

Le diagramme de DRX d'un film de ZnO poreux électrodéposé sur FTO est donné en Figure III-11. Le pic de diffraction à $34,36^\circ$ correspondant au plan (002) est nettement dominant. La famille de plan {001} est donc majoritaire. La croissance du ZnO a donc eu lieu perpendiculairement au substrat, le long de l'axe c.

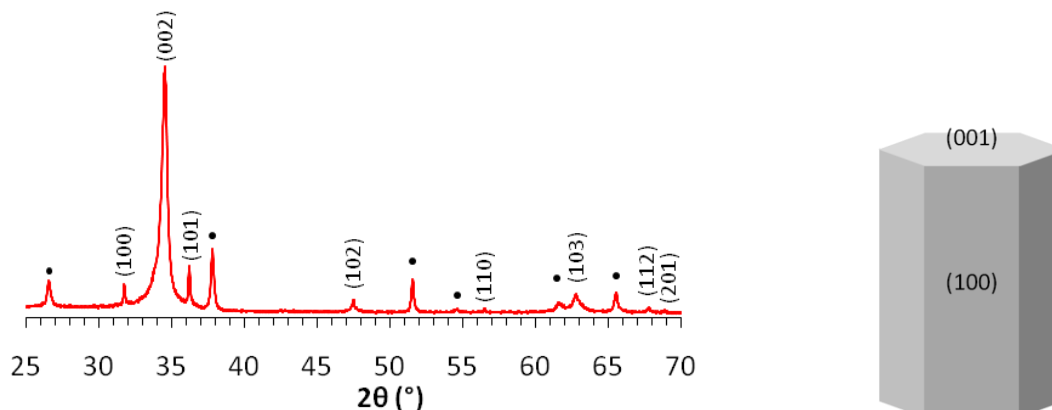


Figure III-11 : Diagramme de DRX du ZnO poreux électrodéposé

Les pics de diffraction du substrat SnO₂ sont notés par des points noirs. Les pics de diffraction du ZnO sont annotés par les plans correspondants. A droite : plans du ZnO

En MEB, l'hybride ZnO/éosine est sous forme de gros monocristaux de type chou-fleur. Avant désorption de l'éosine, le film hybride ZnO /éosine Y est relativement lisse (Figure III-12b), l'éosine étant piégée dans de ZnO (Figure III-12). Le film apparaît dense.

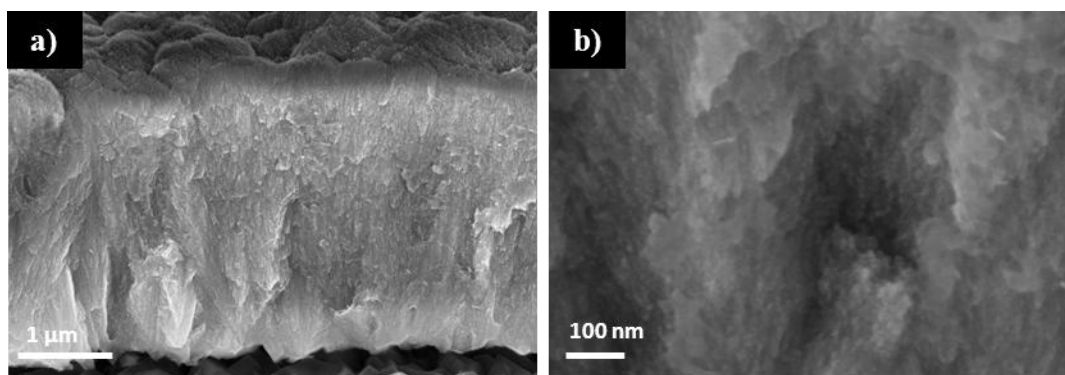


Figure III-12 : Images MEB en tranche du dépôt hybride ZnO/éosine Y électrodéposé directement sur FTO

Après désorption de l'éosine, une porosité apparaît (Figure III-13). Pendant le dépôt, les agrégats d'éosine agissent comme des agents structurants qui vont donner lieu à la porosité. Les pores sont orientés perpendiculairement au substrat et ont un diamètre d'environ 10 nm. Le film de ZnO est composé de monocristaux, en forme de chou-fleur et poreux. Ces structures font quelques centaines de nanomètres de large et leur hauteur correspond à l'épaisseur du film.

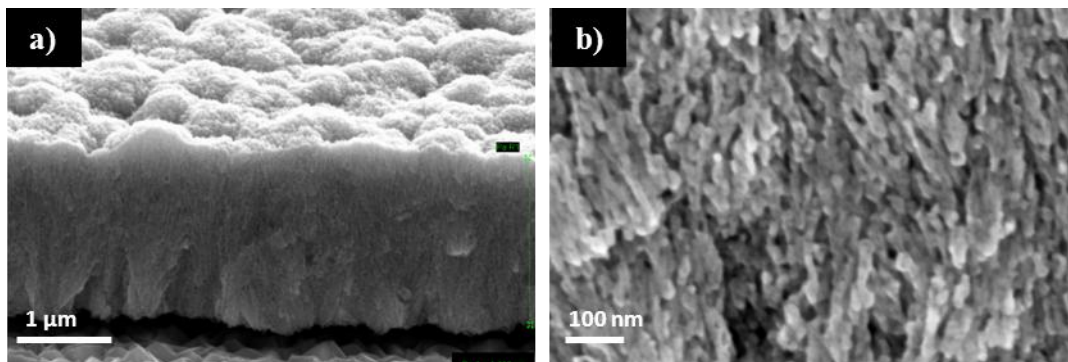


Figure III-13 : Images MEB en tranche du ZnO électrodéposé directement sur FTO après désorption de l'éosine Y

Après traitement à 150°C pendant 1h et réadsorption des films par l'éosine (1h à 60°C dans l'éthanol), on distingue une porosité plus fine avec une taille de pores d'environ 7 à 8 nm (Figure III-14). La structure du ZnO a donc été modifiée par cette étape de réadsorption malgré le traitement thermique à 150°C effectué avant la sensibilisation. Cette réorganisation est sans doute due à des phénomènes de dissolution/précipitation dans la solution de sensibilisation. Le colorant est peut-être l'espèce réactive lors de cette étape.

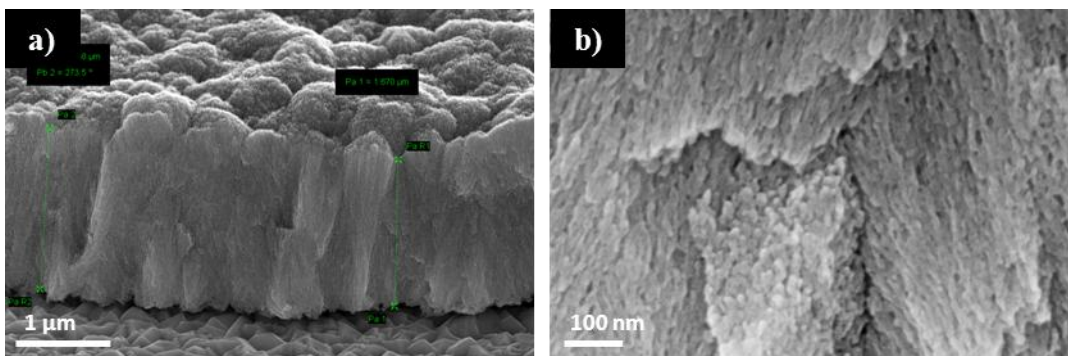


Figure III-14 : Images MEB en tranche du ZnO électrodéposé sur FTO et réadsorbé par l'éosine

Des mesures de surface spécifique par BET (méthode Brunauer, Emmett et Teller) sont venues compléter cette observation (Tableau III-1). Après le dépôt le film hybride ZnO/éosine Y n'est pas poreux. Après désorption de l'éosine les pores sont libérés et une surface spécifique de 28 $\text{cm}^2 \cdot \text{cm}^{-3}$ est mesurée. Une boucle d'hystérésis peu marquée est visible sur les isothermes d'adsorption de Kr (voir la Figure 2a de la réf. [172]) : les pores ont donc un diamètre supérieur à 10 nm. Après réadsorption de l'éosine, la boucle d'hystérésis devient beaucoup plus importante indiquant une taille de pore de moins de 8 nm. De plus la surface spécifique mesurée est beaucoup plus élevée.

Film de ZnO	Epaisseur (μm)	R_{BET} ($\text{cm}^2.\text{cm}^{-2}$)	S_{BET} ($\text{cm}^2.\text{cm}^{-3}$)	Taille des pores
Non désorbé	2	~ 1-2	~ 0	-
Désorbé	2	56	28	~ 10
Réadsorbé	2	125	62	< 8

Tableau III-1 : Propriétés des films de ZnO aux différents stades de préparation [172]

III.2 Optimisation du dépôt des couches de ZnO pour l'application DSC

En vue d'améliorer les performances des cellules solaires à colorant à base de ZnO électrodéposé, la structure du film (épaisseur, porosité, couche barrière) a été optimisée. Les conditions de dépôt du ZnO et leur effet sur la structure du ZnO ont été étudiés par Pauporté et al.[169,173] Néanmoins, l'influence de ces paramètres sur les performances des cellules solaires à colorant n'a pas été directement étudiée. Le système ici utilisé est un empilement couche dense de ZnO/couche poreuse de ZnO comme cela a été proposé par Yoshida et al. [174]. L'influence des épaisseurs de la couche dense et de la couche poreuse de ZnO ainsi que de la porosité a été étudiée. Les couches ont été caractérisées optiquement, avec ou sans colorant, la quantité de colorant adsorbé a été mesurée et les films ont été utilisés pour la préparation de cellules solaires à colorant.

III.2.1 Optimisation de la porosité

Lors de l'électrodépôt de ZnO, la quantité d'éosine ajoutée dans le bain électrochimique va dicter la porosité des films. Les couches hybrides ont été déposées sur des couches de ZnO pur optimisées (10 min de dépôt) (voir section III-1.1). Plusieurs concentrations en éosine ont donc été testées (de 10 à 70 μM) et les dépôts ont été effectués à charge constante ($Q = -2,4 \text{ C/cm}^{-2}$). Pour de trop fortes concentrations en éosine Y les films sont fragiles et inexploitable. Les films ont été caractérisés et utilisés pour la préparation de DSC.

Allure des films

Les films de ZnO déposés pour trois concentrations différentes d'éosine (20, 50 et 70 μM) ont été observés en MEB. Pour $[\text{EY}] = 20 \mu\text{M}$, les plots ont une dimension deux fois supérieure à celle d'une couche dense (Figure III-15). Les plots sont bien interconnectés. La surface du ZnO semble relativement lisse mais on distingue une légère structuration de la surface.

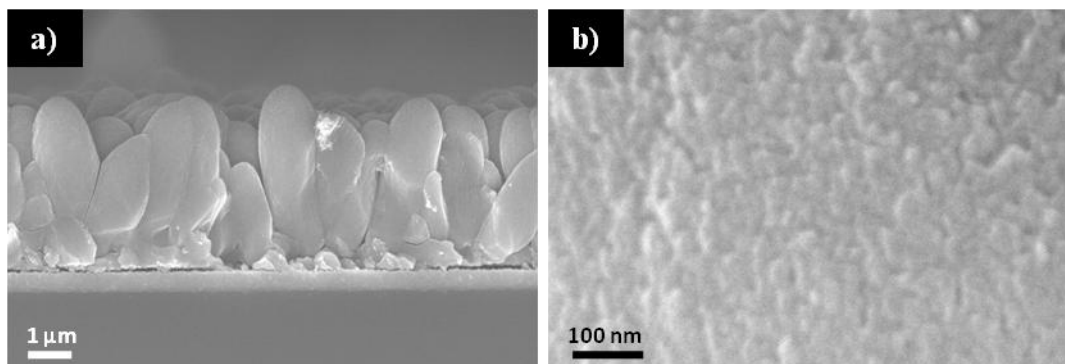


Figure III-15 : Image MEB en tranche du film de ZnO électrodéposé avec [EY] = 20 μM

Pour [EY] = 50 μM les images sont données en Figure I-13. Pour [EY] = 70 μM , on ne distingue plus de séparation entre les monocristaux (Figure I-16). Les films ne semblent plus constitués de monocristaux de plusieurs microns mais d'empilement de plus petites couches structurées, orientées de bas en haut d'environ 100 nm de longueur. On peut observer des empilements d'une dizaine de telles structures.

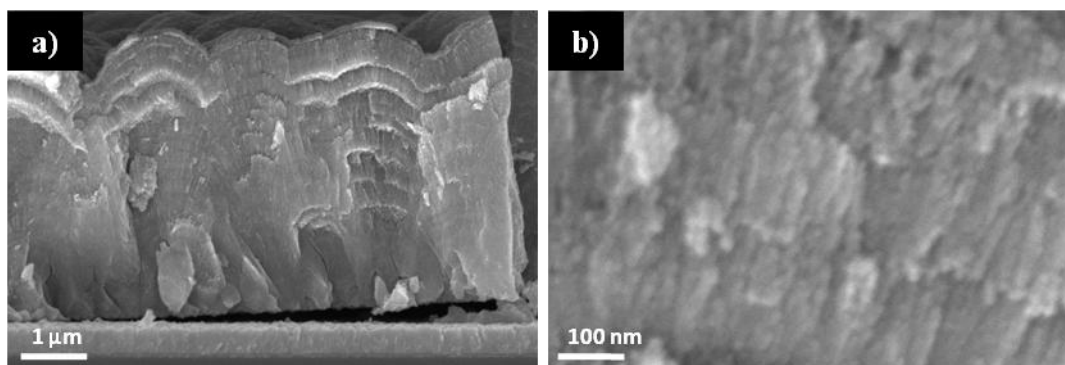


Figure III-16 : Image MEB en tranche du film de ZnO électrodéposé pour [EY] = 70 μM

Propriétés optiques des films

Une fois désorbés, les films de ZnO ont été caractérisés optiquement (Figure III-17). Les films déposés en présence de 20, 50 et 70 μM d'éosine ont pour épaisseur respective 3,8, 5,3 et 4,2 μm . Les 3 dépôts poreux présentent un fort pic d'absorption autour de 525 nm caractéristique de l'éosine encore présente dans le film malgré l'étape de désorption. La couche réalisée à 20 μM , ayant une porosité plus fermée contient plus d'éosine que les autres films poreux. L'éosine est particulièrement difficile à extraire des pores.

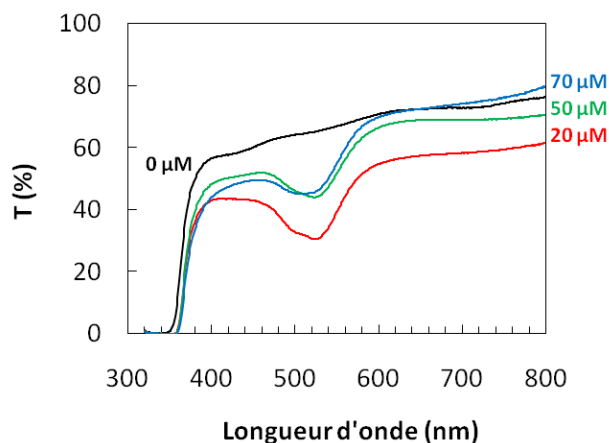


Figure III-17 : Transmission optique des films de ZnO désorbés de différentes porosités
Les films de ZnO ont été électrodéposés pour différentes concentrations d'éosine (de 0 à 70 μM)

Quantité de colorant adsorbé

Des films de ZnO poreux, préparés avec différentes concentrations d'éosine dans le bain de dépôt, ont été sensibilisés dans une solution de D149 à 5 mM dans un mélange 1/1 vol. terbutanol/acétonitrile. La Figure III-18 montre que de 0 à 30 μM d'éosine dans le bain de dépôt, les films semblent adsorber une quantité croissante de colorant. Au-delà de 40 μM, il est difficile de voir une différence à l'œil nu.

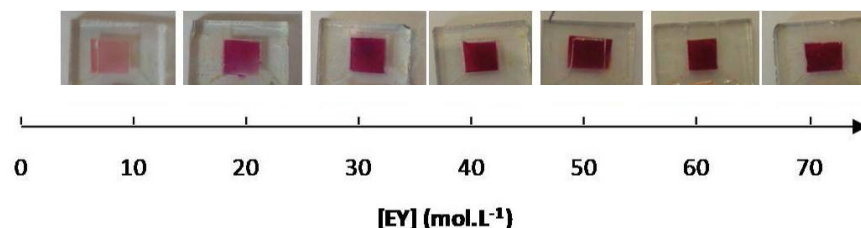


Figure III-18 : Films sensibilisés de ZnO/D149 déposés pour différentes [EY]

Le dosage de colorant a été réalisé sur une série de films de 0,25 cm², de 3 à 7 μm d'épaisseur. Ces dépôts ont été effectués à charge constante ($Q = -2,4 \text{ C/cm}^2$). Pour chaque couche, le colorant a été retiré par désorption dans 4 mL DMF. La concentration de D149 a été mesurée par spectrophotométrie (Tableau III-2). Au préalable, le coefficient d'extinction molaire a été mesuré dans le DMF par la méthode décrite en Annexe VI. Comme déjà observé, les couches déposées en présence de faibles concentrations d'éosine sont peu chargées en colorant du fait de leur faible porosité. Pour $[EY] = 10 \mu\text{M}$, l'extraction de l'agent structurant est d'ailleurs quasi-impossible : le film reste rosé après désorption. Au-delà de 40 μM d'éosine pendant le dépôt, les couches sont plus chargées en colorant. Le maximum est atteint pour 50 μM. Cette valeur concorde avec les mesures de surface spécifique réalisées par Pauporté et al. [169]. Au-delà de 60 μM, la surface

spécifique des films diminue de nouveau et par conséquent, la concentration en colorant adsorbé également.

Concentration en EY pendant le dépôt ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)	Épaisseur des films (μm)	Densité de colorant (nmol.cm^{-2})	Concentration en D149 dans les films de ZnO (mol.L^{-1})	Surface spécifique ($10^5 \text{ cm}^2.\text{cm}^{-3}$) littérature [169]
10	3,2	2	0,013	-
20	4,1	9	0,041	0,2
30	5,8	17	0,056	2,2
40	5,2	25	0,089	3,8
50	6,2	36	0,106	6,4
60	7,2	29	0,076	7,6
70	7,6	31	0,076	5,8

Tableau III-2 : Surface spécifique et concentration, densité en D149 des films de ZnO déposés pour différentes concentrations [EY] pendant le dépôt

Performances des DSC

Les dépôts de ZnO sensibilisés D149 ont été utilisés comme photo-électrodes dans la préparation de cellules solaires à colorant de type sandwich, sans séparateur. Les caractéristiques des films et les performances des cellules sont données dans le Tableau III-3.

[EY] pendant le dépôt ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)	Épaisseur totale (μm)	V_{OC} (V)	J_{SC} (mA.cm^{-2})	FF (%)	η (%)	τ_n (ms)
10	3,2	0,44	1,1	25	0,12	135
20	4,1	0,5	6,0	51	1,53	20
30	5,8	0,57	7,4	73	3,04	15
40	5,2	0,53	7,9	69	2,86	5
50	6,2	0,57	9,6	57	3,09	18
60	7,2	0,54	8,7	68	3,22	20
70	7,6	0,57	7,5	75	3,06	13

Tableau III-3 : Performances des cellules de ZnO déposés pour différentes [EY]

Les dépôts ont été réalisés à charge électrique par unité de surface constante durant le dépôt électrochimique : $-2,4 \text{ C.cm}^{-2}$. Il y a donc la même quantité de ZnO déposé a priori, mais l'augmentation de la quantité d'éosine induit une variation de la morphologie. L'épaisseur des films croît avec la quantité d'éosine introduite pendant dans le dépôt (Tableau III-3). De 10 à 50 μM d'éosine pendant le dépôt, le rendement et la J_{SC} augmente. En effet, plus de colorant D149 a été adsorbé à la surface du ZnO. Après 60 μM , la surface spécifique diminue [169], les films sont moins chargés en colorant et absorbent moins de photons, d'où une baisse de J_{SC} .

Les rendements mesurés suivent cette même tendance. Malgré des variations de facteur de forme imputables au montage de la cellule, les rendements trouvent un maximum vers 50-60 μM

d'éosine Y pendant le dépôt, c'est-à-dire au maximum de colorant absorbé et de surface spécifique.

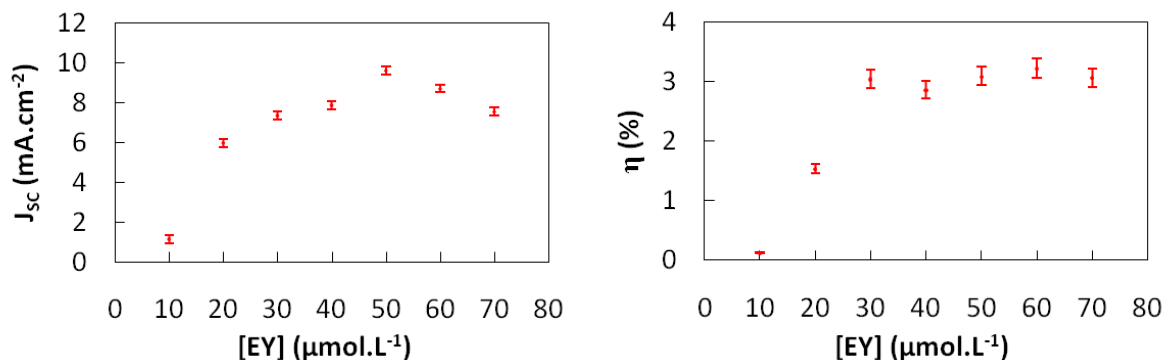


Figure III-19 : Performances des DSC au ZnO nanoporeux électrodéposé pour différentes [EY]
Densité de courant de court-circuit et rendement des DSC en fonction de la concentration en éosine pendant le dépôt

III.2.2 Optimisation de l'épaisseur de la sous-couche dense de ZnO

Afin d'éviter les recombinaisons dues au contact direct entre la couche SnO_2 dopée fluor (FTO) de l'électrode transparente avec l'électrolyte, le film poreux de ZnO est classiquement déposé sur une couche de ZnO pur déposé environ 10 min. Cette couche dense a aussi pour effet d'améliorer l'adhérence du film poreux qui croît par épitaxie. Des empilements dense/poreux de ZnO ont donc été déposés puis utilisés dans la préparation de cellules solaires à colorant. L'épaisseur de la couche dense varie de 0 à $1\mu\text{m}$.

Propriétés du film dense

L'allure des empilements couche dense/couche poreuse a été imagée au MEB. Les couches poreuses déposées sans dépôt dense ou avec une faible épaisseur de dépôt dense (estimation : 150 nm) semblent mal adhérer au substrat. On ne distingue pas la couche dense dans ce dernier cas. Figure III-20, avec seulement une minute de dépôt dense, le ZnO hybride a directement entamé sa croissance sur le verre FTO. La couche inférieure correspond au SnO_2 dopé F. La couche supérieure est la couche poreuse.

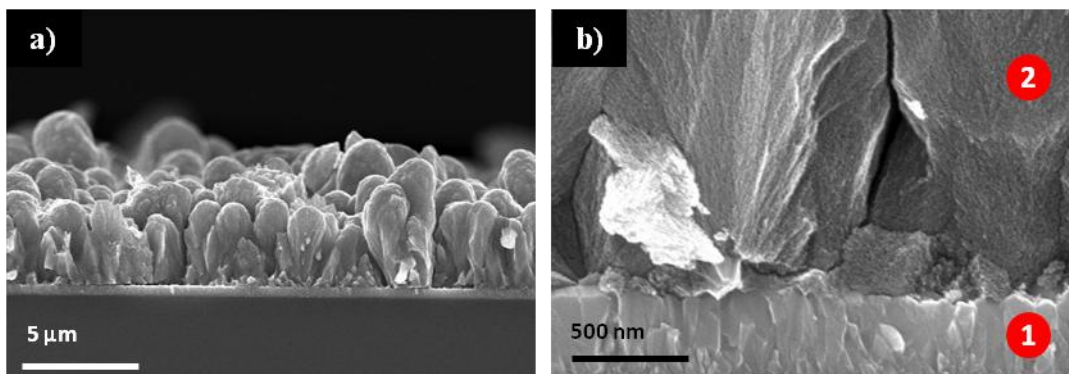


Figure III-20 : Image MEB du ZnO poreux sur verre FTO avec 1 min de dépôt dense
1) SnO₂ dopé F 2) ZnO poreux

Pour des temps de dépôt dense supérieurs à 5 minutes, on observe une différence de structure entre la couche dense et la couche poreuse. Figure III-21, on observe deux structures bien distinctes : un bloc dense de 400 nm sur laquelle la couche poreuse prend son origine. La couche dense ne recouvre pas totalement la surface du substrat mais est composée de blocs ne présentant pas de porosité fine sur lesquels s'effectue la croissance de l'hybride éosine/ZnO. L'épaisseur de ces blocs est bien corrélée avec l'étalonnage en fonction du temps de dépôt.

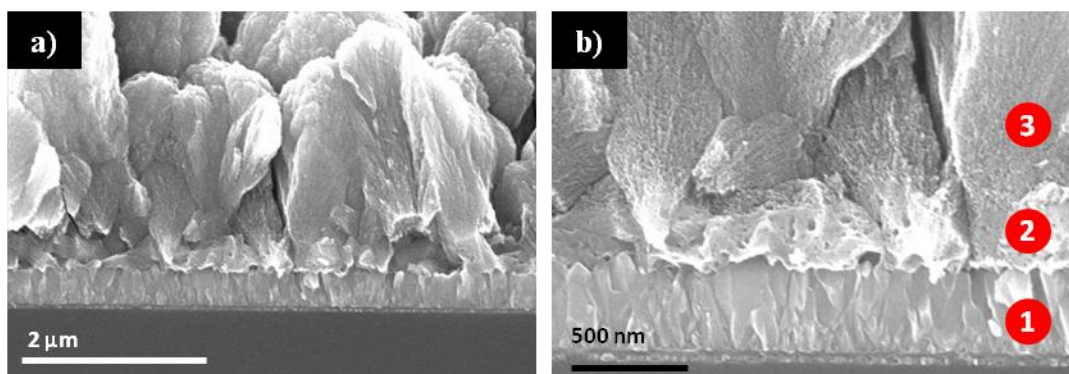


Figure III-21 : Image MEB d'un empilement couche dense de ZnO/couche poreuse
1) SnO₂ dopé F, 2) ZnO dense (temps de dépôt : 10 min), 3) ZnO poreux (temps de dépôt : 20 min)

Performances des DSC

Des cellules solaires de type sandwich, sans séparateur, ont été réalisées à partir de tels empilements. L'épaisseur de la couche dense a été estimée à partir de la charge du dépôt (Tableau III-3). L'intensité de court circuit augmente avec l'introduction de la couche dense, ce qui traduit une plus faible résistance de la couche et donc une meilleure adhérence du film poreux. De même, le facteur de forme est amélioré grâce à la couche dense. La V_{OC} reste inchangée.

Durée du dépôt dense (min)	Épaisseur estimée du dépôt dense (nm)	V_{OC} (V)	J_{SC} (mA.cm ²)	FF (%)	Rendement (%)	τ_n (ms)
0	0	0,62	6,8	69	2,87	11
1	150	0,60	8,9	71	3,77	9
5	310	0,60	11,5	64	4,24	15
7	470	0,60	10,2	73	4,45	33
10	610	0,59	11,0	72	4,64	27
15	810	0,60	10,4	71	4,44	9

Tableau III-4 : Performances avec l'épaisseur de sous-couche dense
 Les cellules sont non scellées, S = 0,25 cm²

Le rendement augmente fortement grâce à la couche dense et semble atteindre un maximum pour une épaisseur entre 500 et 700 nm (Figure III-22). Pour de plus grandes épaisseurs, le courant de court-circuit diminue.

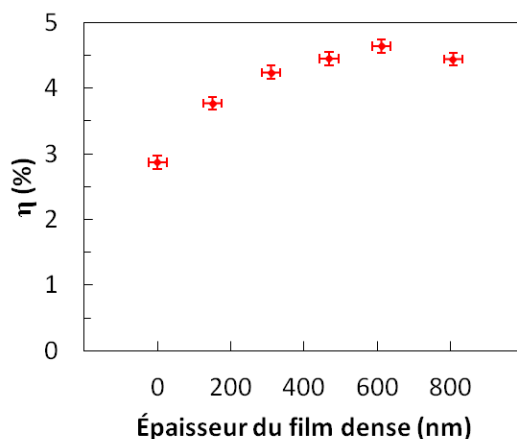


Figure III-22 : Rendement des DSC au ZnO avec l'épaisseur de couche dense

Le temps de vie des électrons dans les films a été mesuré par spectroscopie d'impédance (Figure III-23). Le circuit équivalent présenté à la Figure I-13 a été utilisé. Nous définissons le temps de vie τ_n comme égal à $2\pi R_{ct}C_{\mu}$. De 0 à 500 nm d'épaisseur de couche dense, le temps de vie croît. Le film dense bloque probablement les recombinaisons des électrons entre le FTO et l'électrolyte et cet effet est d'autant plus important que le film dense est épais. Au-delà de 500 nm, le temps de vie diminue avec l'épaisseur du film dense. Le film dense est trop épais et même s'il bloque les recombinaisons à l'interface FTO/électrolyte, les électrons injectés ont à traverser une distance trop importante depuis leur injection jusqu'au contact arrière. En chemin ils ont donc plus de chance de se recombiner.

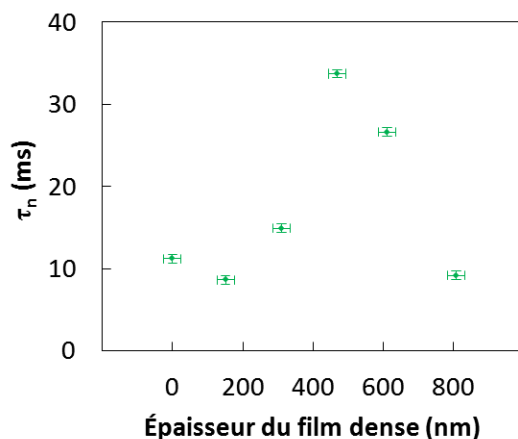


Figure III-23 : Temps de vie des électrons dans les DSC au ZnO avec l'épaisseur de couche dense
L'erreur sur la mesure du temps de vie a été calculée à partir des marges d'erreur données lors de la corrélation

Nous avons réalisé ce même type d'étude avec des photo-électrodes à base de TiO_2 préparées comme au Chapitre I, et déposé sur des empilement verre/FTO/ TiO_2 (pulvérisation) (voir Annexe V). Différentes épaisseurs de couches de TiO_2 , entre 50 et 250 nm ont été déposées par pulvérisation cathodique et une couche poreuse nanoparticulaire de TiO_2 a ensuite été déposée sur celles-ci selon la méthode décrite en section II.2.1. Il a par ailleurs été montré que 20 nm de dépôt de TiO_2 était l'épaisseur optimale pour le rendement de la cellule [175]. Cette épaisseur est beaucoup plus élevée pour le ZnO car cet oxyde est plus conducteur que TiO_2 et la couche dense est parfaitement cristallisée. Les électrons qui y transitent sont moins susceptibles de ralentir le transfert électronique que dans la fine couche de TiO_2 obtenu pulvérisation cathodique.

III.2.3 Optimisation de l'épaisseur totale du film de ZnO

Dans cette partie, les couches poreuses de ZnO ont été déposées sur des couches optimisées de ZnO pur et dense de 600 nm d'épaisseur.

Croissance du film poreux

L'allure des couches a été observée pour différentes épaisseurs de dépôt poreux. Figure III-24, on observe des structures semblables à des piliers de 1 μm par 3 μm . Pour de courts temps de dépôt, la croissance est homogène. Les piliers hybrides ZnO/éosine croissent à la même vitesse. Au-delà de 20 min de dépôt hybride, la vitesse de croissance varie selon les piliers : une partie des plots poreux se stabilise à 3,5 μm et ne croît plus tandis que l'autre continue de grandir. L'ensemble des piliers est donc inhomogène.

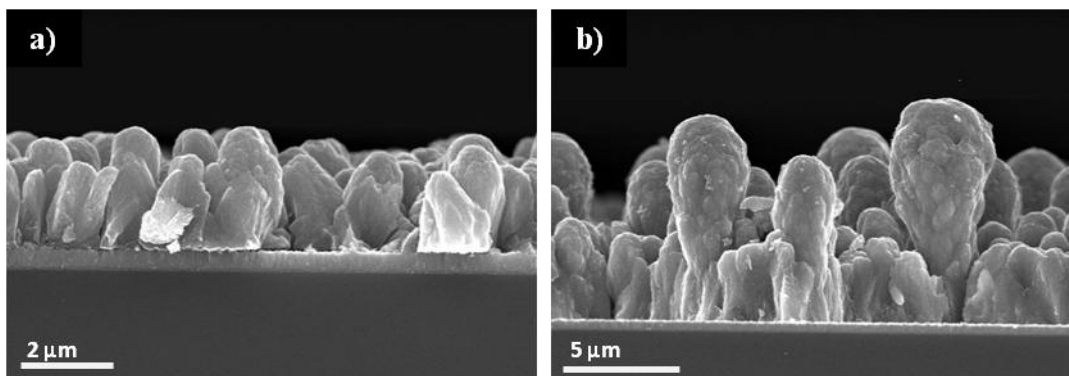


Figure III-24 : Images MEB en tranche des films de ZnO poreux pour différents temps de dépôt a) 20 min et b) 40 min. Le dépôt dense préalable a une durée de 10 min.

D'autres analyses en MEB ont montré que ce phénomène semble récurrent. On peut imaginer un mécanisme de type décrit sur la Figure III-25 : le film dense se dépose sur le substrat, la couche poreuse croît par épitaxie sur les précurseurs denses déjà déposés jusqu'à une taille critique de 3,5 µm, une fois tous les piliers à la hauteur de 3,5 µm, seule une partie des piliers termine sa croissance. La hauteur maximale observée en MEB d'un tel pilier est de 20 µm.

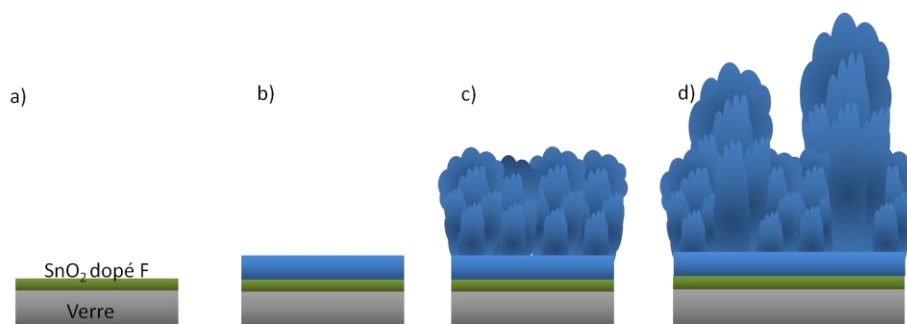


Figure III-25 : Mécanisme de croissance du ZnO électrodéposé en présence d'éosine Y a) dépôt dense, b) croissance de l'hybride ZnO/éosine jusqu'à saturation ($e = 3,5 \mu\text{m}$) c) croissance inhomogène d'une partie des piliers

Propriétés du film poreux

Les propriétés optiques des films ont été étudiées sur des films de 3 cm². A la Figure III-26, sont données les transmissions totales de trois films de ZnO électrodéposé :

- Un dépôt dense (noir), 10 min de dépôt dense (600 nm)
- Un empilement dense/poreux désorbé d'épaisseur 4,2 µm (rouge), 10 min de dépôt dense, 20 min de dépôt hybride.
- Un empilement dense/poreux désorbé d'épaisseur 7,9 µm (bleu), 10 min de dépôt dense, 40 min de dépôt hybride.

Le dépôt dense et le dépôt de 20 min ont des profils d'absorption et de transmission assez similaires. On observe également un pic à 525 nm traduisant la présence d'éosine résiduelle dans

le film malgré la désorption. Le dépôt de 40 min est plus diffusant et plus absorbant que les autres dépôts d'où une plus faible transmission. On observe également un pic plus marqué dû à l'éosine non désorbée. Pour de grandes épaisseurs, il semble plus difficile d'extraire l'éosine, d'où une coloration rose persistante des films épais. Les films sont peu réfléchissants. La mesure de la réflexion diffuse (non montré ici) a permis de montrer que la réflexion est essentiellement directe.

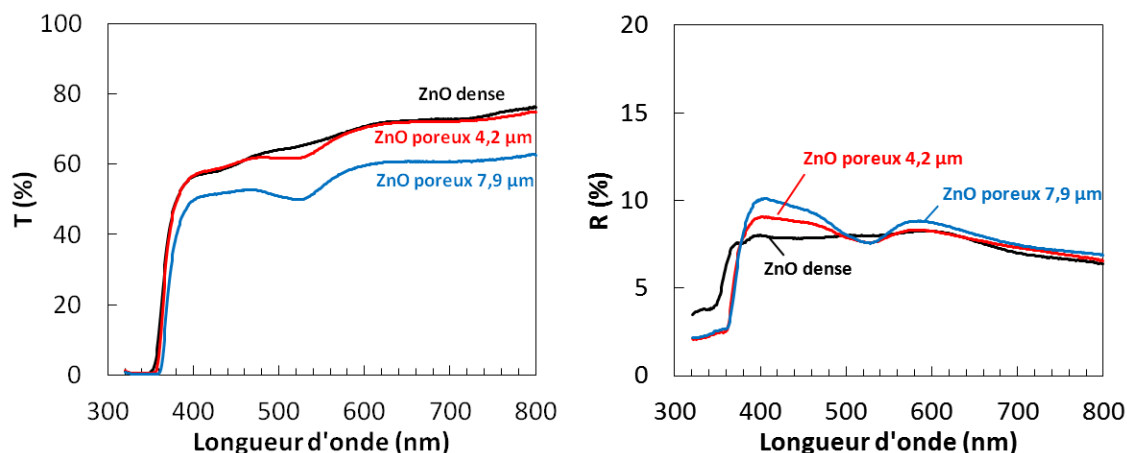


Figure III-26 : Transmission et réflexion optiques totales des films de ZnO électrodéposé désorbés
Transmission/réflexion du ZnO dense (noir) et des couches ZnO dense/ZnO poreux pour 20 et 40 min de dépôt (rouge et bleu) après désorption de l'éosine Y

Les films ont ensuite été sensibilisés par le D149. La transmission d'un film de 4 µm s'épaisseur sensibilisé au D149 est donnée à la Figure III-27. Le coefficient d'extinction molaire du colorant D149 étant très élevé, la transmission est quasi nulle autour de maximum d'absorption du D149 malgré la relativement faible épaisseur du film. Le rendement maximum d'absorption (η_{lh}) est ici très élevé.

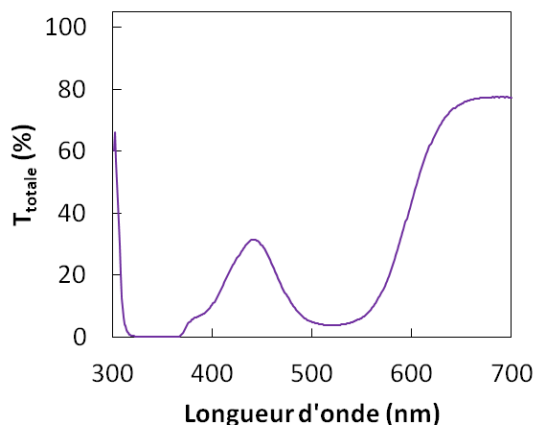


Figure III-27 : Transmission totale d'un film de ZnO électrodéposé (4 µm) sensibilisé par le D149

La concentration en colorant contenu dans les films a été mesurée pour des épaisseurs variables de dépôt poreux. Sept dépôts de ZnO d'épaisseurs variables ont été sensibilisés par le D149. Le colorant D149 a ensuite été désorbé dans 4 mL de DMF. La quantité de colorant a été dosée par spectrophotométrie. La densité de colorant est donnée en fonction de l'épaisseur des films (Figure III-28). Les films les plus épais sont donc plus chargés en colorant. L'évolution de la quantité de colorant en fonction de l'épaisseur des films semble linéaire dans cette gamme d'épaisseur.

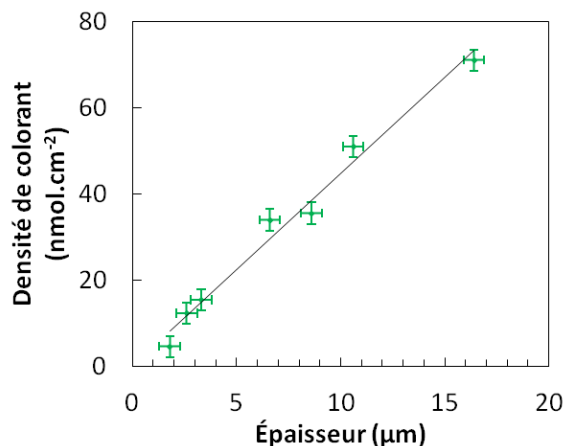


Figure III-28 : Densité de colorant en fonction de l'épaisseur totale de film

La quantité de colorant adsorbé a été mesurée par unité de surface (Tableau III-5), c'est-à-dire pour une même surface de travail dans le cas des cellules solaires. Comme observé précédemment, la concentration en colorant adsorbé augmente logiquement avec l'épaisseur du dépôt.

Épaisseur totale du film de ZnO (μm)	Temps de dépôt (min)	Densité de colorant dans les films (nmol.cm ⁻²)
1,8	5	5
2,6	10	12
3,3	15	15
6,6	20	34
10,6	30	51
16,4	40	71

Tableau III-5 : Densité de colorant pour différentes épaisseurs de film poreux

Performances des DSC

Des cellules solaires ont été préparées à partir de ces empilements couche dense/couche poreuse avec une épaisseur fixe de dépôt dense (~ 600 nm) et une épaisseur de dépôt nanoporeux variable (0 à 17 μm). Les rendements semblent augmenter avec l'épaisseur des films jusqu'à se stabiliser entre 7 et 10 μm. La densité de courant augmente avec l'épaisseur, car les couches contiennent

plus de colorant, mais se stabilise également avant de redescendre doucement. D'après la Figure III-27, la transmission de lumière par la couche sensibilisée de 4 μm d'épaisseur est déjà très faible dans la région 450-650 nm où absorbe principalement le colorant. Dans les films plus épais, la lumière n'arrive probablement pas jusqu'à la zone 10-16 μm . Les molécules de colorant dans cette région ne participent donc pas ou peu à la collecte de lumière. Ainsi peu d'électrons seront injectés depuis cette partie de la couche. D'où la stagnation de J_{SC} qu'on observe pour les cellules malgré une plus grande quantité de colorant adsorbée.

Epaisseur totale du film (μm)	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA.cm^{-2})	FF (%)	Rendement (%)	τ_n (ms)
2,6	0,58	8,2	70	3,33	11
4,5	0,55	9,2	71	3,63	11
4,9	0,59	9,5	68	3,82	11
7,1	0,57	10,7	73	4,39	21
8,4	0,56	10,4	74	4,31	22
10,1	0,58	9,3	72	3,87	8
11,2	0,55	9,3	75	3,86	8
16,4	0,58	9,6	62	3,38	-
17,0	0,53	9,0	68	3,27	-

Tableau III-6 : Performances avec l'épaisseur totale de film de ZnO

Les cellules sont non scellées, $S=0,25 \text{ cm}^2$

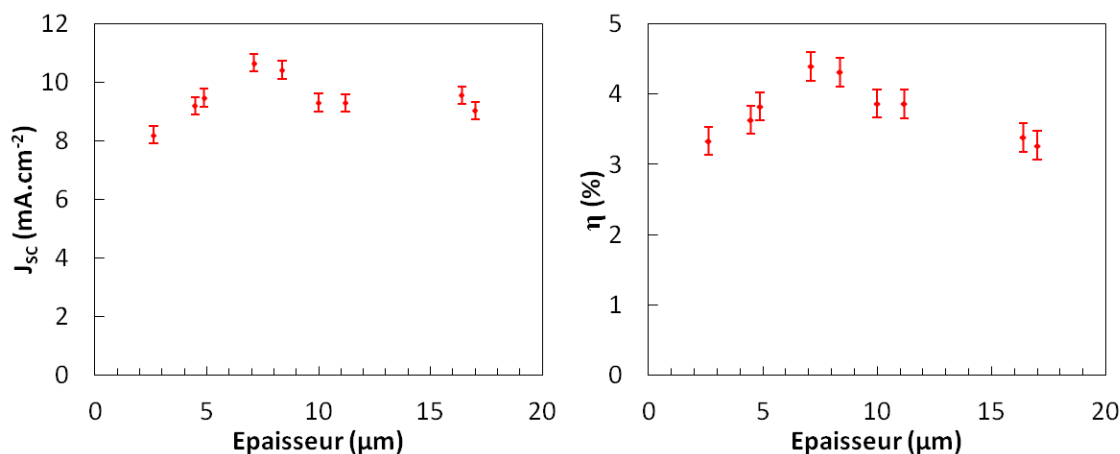


Figure III-29 : Densité de courant et rendement des DSC en fonction de l'épaisseur de film de ZnO

Le temps de vie des électrons a été mesuré par spectroscopie d'impédance (Tableau III-6). On remarque que le temps de vie augmente puis diminue avec un maximum à l'épaisseur optimale du rendement. Pour de grandes épaisseurs de film, le temps de vie diminue, il y a donc plus de recombinaisons a priori.

Dans une autre étude, l'IPCE des cellules avec différentes épaisseurs de ZnO a été mesurée (Figure III-30). Le rendement monochromatique augmente avec l'épaisseur jusqu'à son maximum 80% pour 10,6 μm . En augmentant l'épaisseur, on permet l'adsorption d'une plus grande quantité de colorant et donc plus de photons sont absorbés (notamment dans le bleu et le rouge). Le rendement de « light harvesting » η_{lh} augmente et l'IPCE (λ) également. Cependant comme discuté précédemment, la lumière n'atteint probablement pas la région 10-17 μm et par conséquent, ses molécules de colorant ne participent pas à la collecte de lumière. Enfin, comme nous avons utilisé une configuration de type sandwich pour ces cellules, sans séparateur, l'espace entre les deux électrodes est augmenté par rapport à une DSC où $e = 10 \mu\text{m}$ ce qui expliquerait cette perte de performance.

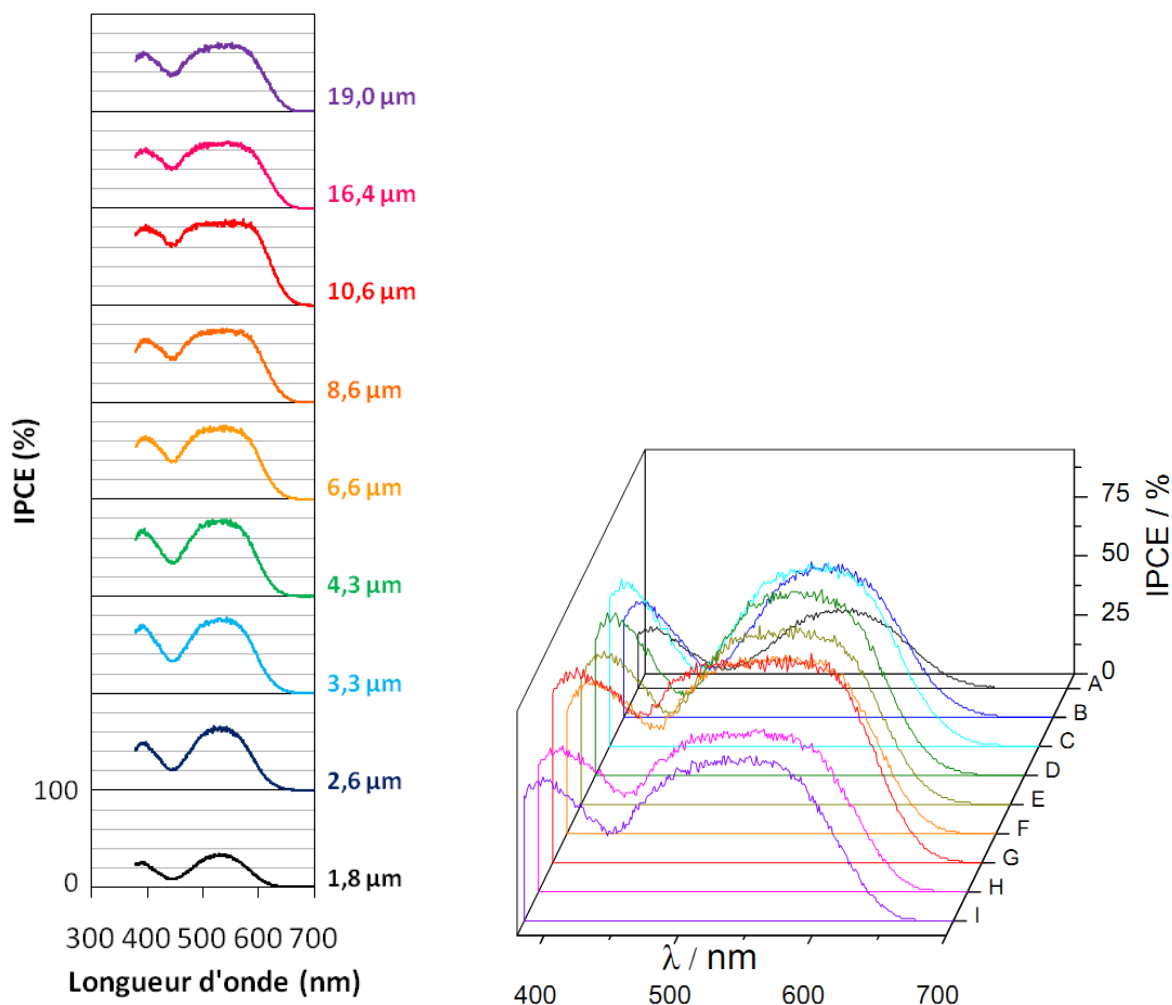


Figure III-30 : Spectres IPCE des cellules pour différentes épaisseurs de dépôt poreux corrigés de la transmission du verre-FTO

A : 1,8 μm ; B : 2,6 μm ; C : 3,3 μm ; D : 4,3 ; E : 6,6 μm ; F : 8,6 μm ; G : 10,6 μm ; H : 16,4 μm et I : 19,0 μm

La densité de courant de court-circuit a été calculée à partir de l'IPCE et de la formule (I.9) (Tableau III-7). L'évolution est similaire à celle des J_{SC} mesurées par la caractéristique J-V des cellules (Tableau III-6).

Épaisseur totale du film de ZnO (μm)	J_{SC} (mA.cm^{-2}) mesurée par intégration de l'IPCE
1,8	2,3
2,6	4,8
3,3	6,4
6,6	6,7
8,6	7,2
10,6	9,1
16,4	6,9
19,0	6,5

Tableau III-7 : Densité de courant de court-circuit mesurée par intégration de l'IPCE entre 380 et 700 nm pour différentes épaisseurs de film de ZnO

La collecte de photons dans le rouge semble augmenter avec l'épaisseur du film comme le montrent les spectres d'IPCE normalisés de la Figure III-31.

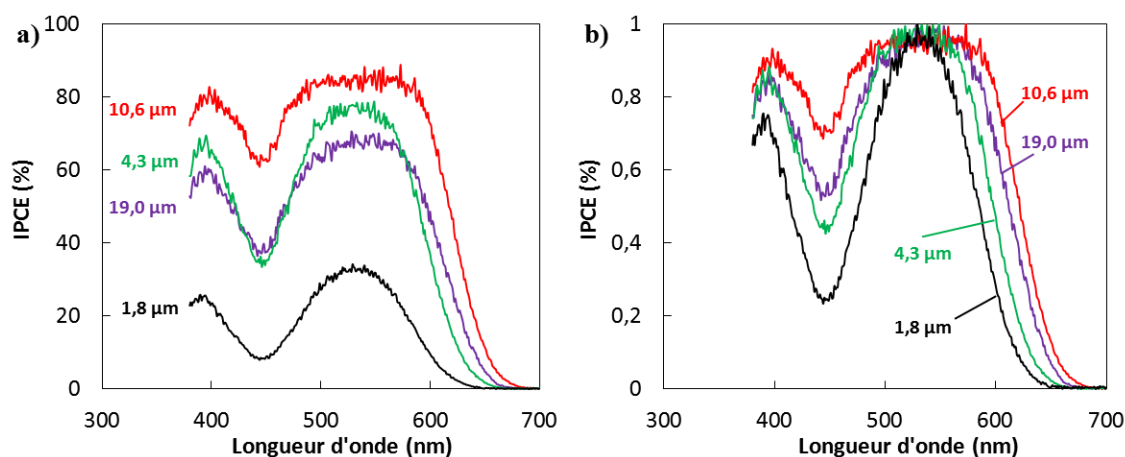


Figure III-31 : Spectres IPCE des DSC pour différentes épaisseurs de dépôt poreux
a) spectres IPCE corrigés de la transmission du verre-FTO b) spectres IPCE normalisés

Conclusion III.2 : Les cellules à base de ZnO-D149 ont été optimisées à partir de l'étude des conditions de dépôt. Les meilleures cellules ont été obtenues pour une sous-couche de ZnO dense de 600 nm, une épaisseur totale de 6-8 μm et une porosité de $6,4 \text{ cm}^2.\text{cm}^{-3}$. Le rendement moyen de ces cellules optimisées a été stabilisé à 4 %.

III.3 Dynamique du transport des électrons dans ZnO : influence de la morphologie

III.3.1 Morphologies de ZnO étudiées

Trois morphologies de ZnO ont été étudiées et les performances des DSC ont été comparées. Les films ont été préparés par deux voies différentes : sol-gel et électrodéposé. Dans toute cette section, les films seront notés :

- NP-ZnO : pour un film sol-gel de particules ZnO.
- ED1-ZnO : pour un film de ZnO électrodéposé selon une méthode Yoshida et al. [176]
- ED2-ZnO : pour un film de ZnO électrodéposé et optimisé comme au paragraphe III.1.2

Dans cette partie, les cellules ont été scellées avec du Surllyn de 60 μm d'épaisseur selon la méthode décrite par Ito et al. [130] et détaillée en Annexe II.

Nanoparticules de ZnO

De l'encre de ZnO a été préparée à partir de particules de ZnO commerciales (diamètre 20 nm) selon la même méthode que pour TiO_2 (Paragraphe II.2.1). L'encre a ensuite été déposée par « doctor blade » et les films laissés à sécher pendant 5 minutes à 120°C. L'opération a été répétée trois fois pour obtenir une épaisseur de 14 μm , puis les films ont été recuits à 410°C pendant 30 minutes. L'optimisation de ces films pour les applications DSC (épaisseur du film, température de recuit etc.) a déjà été réalisée au laboratoire par V.M. Guérin [172].

L'allure des films de ZnO en MEB est donnée sur la Figure III-31. Les films sont poreux, avec une porosité ouverte et de larges pores. Pour un échantillon de 12 μm d'épaisseur, la surface spécifique et la rugosité mesurées par BET sont de 23 $\text{cm}^2.\text{cm}^{-3}$ et 300 $\text{cm}^2.\text{cm}^{-2}$. Les pores ont un diamètre d'environ 60 nm.

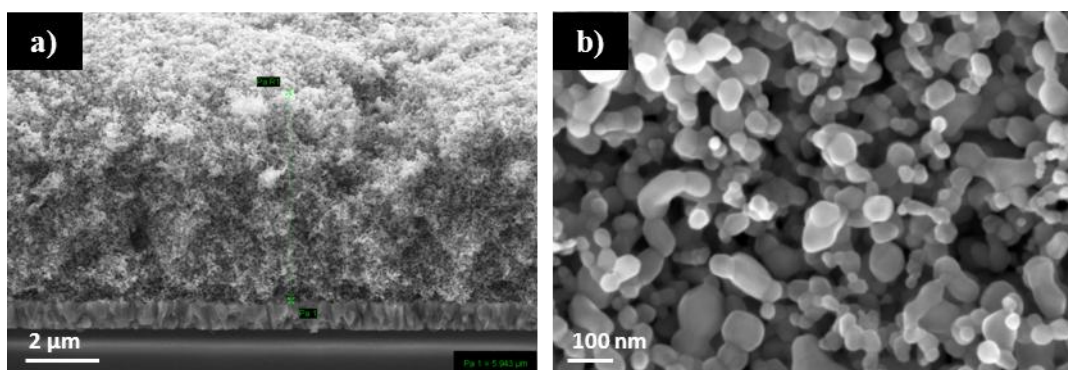


Figure III-32 : Images MEB en tranche d'un film de nanoparticules NP-ZnO

Les films ont été analysés par DRX et la taille des particules a pu être calculée (Figure III-33). Après recuit, le diamètre des particules a été évalué à 41,2 nm.

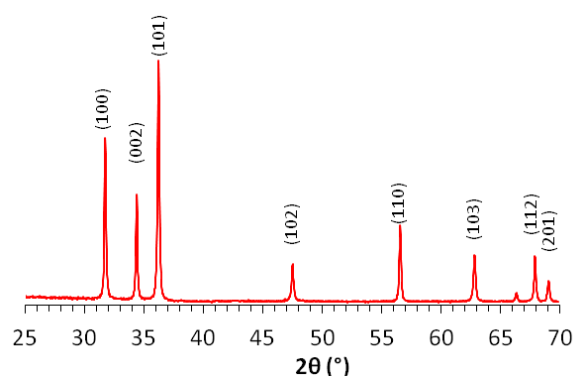


Figure III-33 : Diagramme de DRX d'un film NP-ZnO sur un substrat FTO
Les pics de diffraction du ZnO sont indexés par les plans du ZnO de type wurtzite

Films électrodéposés ED1-ZnO

Le ZnO nommé ED1-ZnO a été déposé conformément à la méthode de Yoshida et al [176]. Le dépôt a été réalisé sur des couches de ZnO dense en présence d'éosine concentrée [EY] = 200 μ M, à 70°C, à un potentiel $E = -0,8V/ECS$, $[ZnCl_2] = 5$ mM, $\omega=300$ rpm. Les films sont plus fragiles que les hybrides ZnO/EY étudiés au paragraphe III.2 du fait de la grande concentration en éosine lors du dépôt. Au-delà de 3 μ m d'épaisseur, nous avons observé que les films se délittent.

Les images en MEB des films sont données Figure III-34. Contrairement aux films étudiés en section III.2, la surface des films est plane. Les pores sont fins et bien interconnectés. La croissance s'est effectuée perpendiculairement au substrat. La porosité semble ouverte en surface du film ce qui peut faciliter la pénétration de l'électrolyte dans le film. Les pores font environ 10 nm de diamètre.

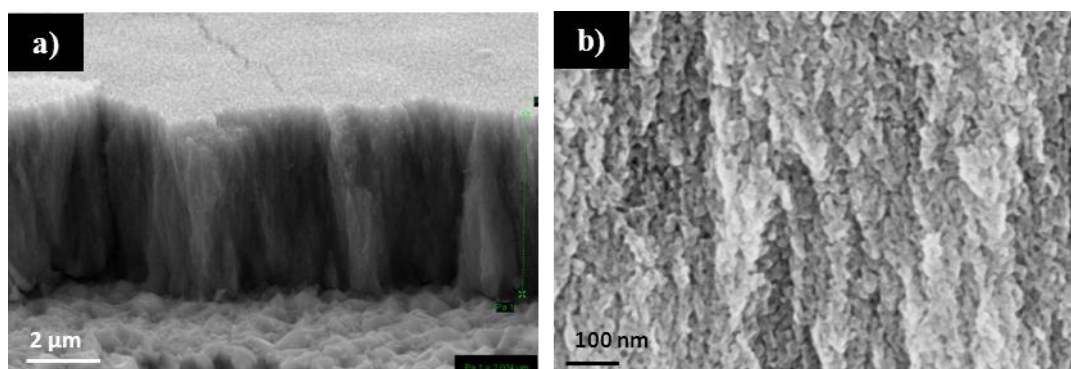


Figure III-34 : Image MEB en tranche d'un film ED1-ZnO électrodéposé à -0,8V avec [EY] = 200 μ M

Les films ont été analysés par DRX. Ils sont bien cristallisés, la famille de plan {002} est dominante.

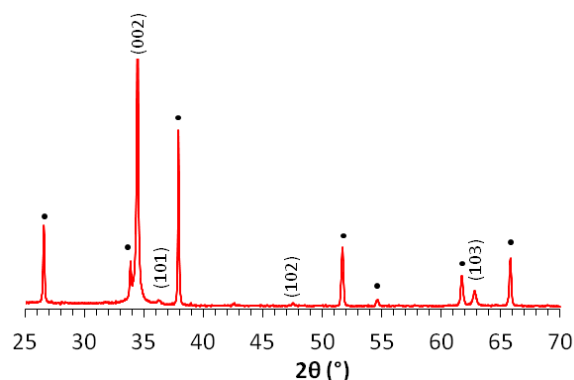


Figure III-35 : Diagramme de DRX d'un film ED1-ZnO électrodéposé sur un substrat FTO

Les pics de diffraction du SnO₂ sont notés par des points noirs. Les pics de diffraction du ZnO sont indexés par les plans du ZnO de type wurtzite

Les propriétés ont été mesurées après dépôt et élimination de l'éosine (Tableau III-8). Les films ensuite réadsorbés avec l'éosine Y présentent des pores de 7 à 8 nm de diamètres. On n'observe pas en MEB de modification de la morphologie après cette étape.

Film de ZnO	Epaisseur (µm)	S _{spécifique} (cm ² .cm ⁻²)	Taille des pores
Désorbé	2,2	172	-

Tableau III-8 : Propriétés des films de ZnO aux différents stades de préparation

III.3.2 Performances des DSC pour différentes morphologies de ZnO

Les trois types de films ont été sensibilisés avec le D149 ou avec le N719. Les conditions de sensibilisation sont différentes et sont données dans le Tableau III-9. Dans le cas du N719, 1 équivalent en hydroxyde de tétrabutylammonium a été ajouté pour obtenir la forme monoprotinée et limiter les phénomènes de dissolution qui ont été observés dans la littérature avec ce colorant [110].

Colorant	Solvant	Additif	Durée	Température
N719	Acétonitrile/terbutanol 1/1	Hydroxyde de tétrabutylammonium (0,05 mM)	2h	Ambiante
D149	Acétonitrile/terbutanol 1/1	Acide cholique (1 mM)	15 min (ED) 2h (NP)	Ambiante

Tableau III-9 : Conditions de sensibilisation selon le colorant employé

Les densités de colorant dans les films ont été mesurées et sont données dans le Tableau III-11. Dans le cas du D149, les films contiennent environ la même quantité de colorant. ED1-ZnO et ED2-ZnO ont sans doute des surfaces spécifiques assez proches. On l'a vu, la surface spécifique des films de particules est plus faible, par conséquent il faut une plus grande épaisseur de film pour atteindre de telles densités de colorant. Dans le cas du N719, les densités de colorant sont plus élevées que pour le D149, en effet le N719 est moins volumineux que le D149 et recouvre donc une plus faible surface de ZnO une fois adsorbé. Les cellules ont ensuite été montées et scellées (Annexe II). L'électrolyte de la cellule a été adapté au colorant employé comme le montre le Tableau III-10.

Colorant	I ₂ (M)	LiI (M)	DMPH (M)	Thiocyanate de guanidinium (M)	TBP (M)	Acétonitrile (% vol)	Valéronitrile (% vol)
N719	0,05	0,10	0,60	0,50	0,10	85	15
D149	0,05	-	0,50	-	-	100	0

Tableau III-10 : Composition des électrolytes pour DSC selon le colorant employé

Les DSC scellées ont été préparées et leurs performances photovoltaïques ont été étudiées par mesures J-V et en spectroscopie d'impédance. Les caractéristiques des cellules sont présentées dans le Tableau III-11 et la Figure III-36. Globalement, on retrouve que le colorant D149 donnent de meilleures performances que le N719 sans doute grâce à un coefficient d'extinction molaire du D149 plus élevé. Cela permet une meilleure absorption de la lumière. Les films de nanoparticules donnent des performances plus faibles que l'ED2-ZnO. Les cellules ED1-ZnO donnent de plus mauvaises performances pour de plus faibles épaisseurs des films.

Film	Colorant	Épaisseur (µm)	Densité de colorant (nmol.cm ⁻²)	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA.cm ⁻²)	FF (%)	η (%)
NP-ZnO	D149	17	31	0,55	9,4	67	3,48
ED1-ZnO	D149	6,6	32	0,55	9,6	73	3,85
ED2-ZnO	D149	7,1	36	0,57	10,7	73	4,40
NP-ZnO	N719	16	40	0,57	7,9	68	3,15
ED1-ZnO	N719	4,5	48	0,54	5,3	73	2,04
ED2-ZnO	N719	6,8	38	0,58	8,0	69	3,24

Tableau III-11 : Propriétés des films et performances des cellules pour différentes morphologies de ZnO

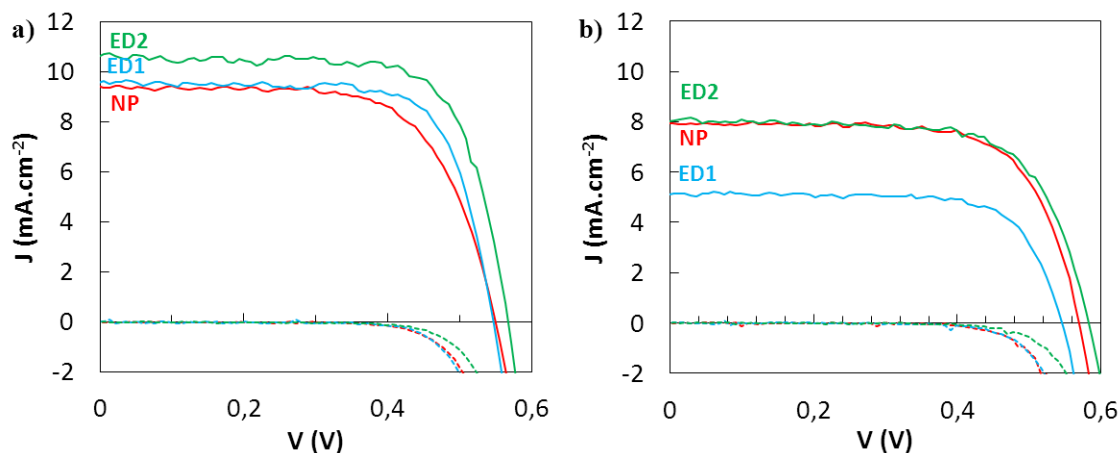


Figure III-36 : Caractéristiques J-V sous 1 soleil AM 1,5G des cellules ZnO/D149 (a) et ZnO/N719 (b)

III.3.3 Propriété de conduction dans ZnO

La spectroscopie d'impédance à potentiel variable nous a permis d'étudier la dynamique de transfert de charge des différents types de ZnO. Sur la Figure III-37, les spectres d'impédance dans le noir et sous éclairage, à différents potentiels, sont donnés pour le système ED2-ZnO/D149. Les spectres ont ensuite été corrélés à l'aide d'un circuit électrique équivalent simple (Figure I-13) ou possédant une chaîne de transmission diffusion/recombinaison (Figure I-17) quand la diffusion des électrons était visible. Pour rappel, la diffusion des électrons est dite visible si on observe une partie linéaire au départ de la seconde boucle du spectre d'impédance. Les modèles correspondants ont été décrits en section I.2.4. Ces corrélations ont permis de déterminer l'évolution des paramètres C_{μ} , R_{ct} , R_{tr} , τ_n et τ_d avec le potentiel.

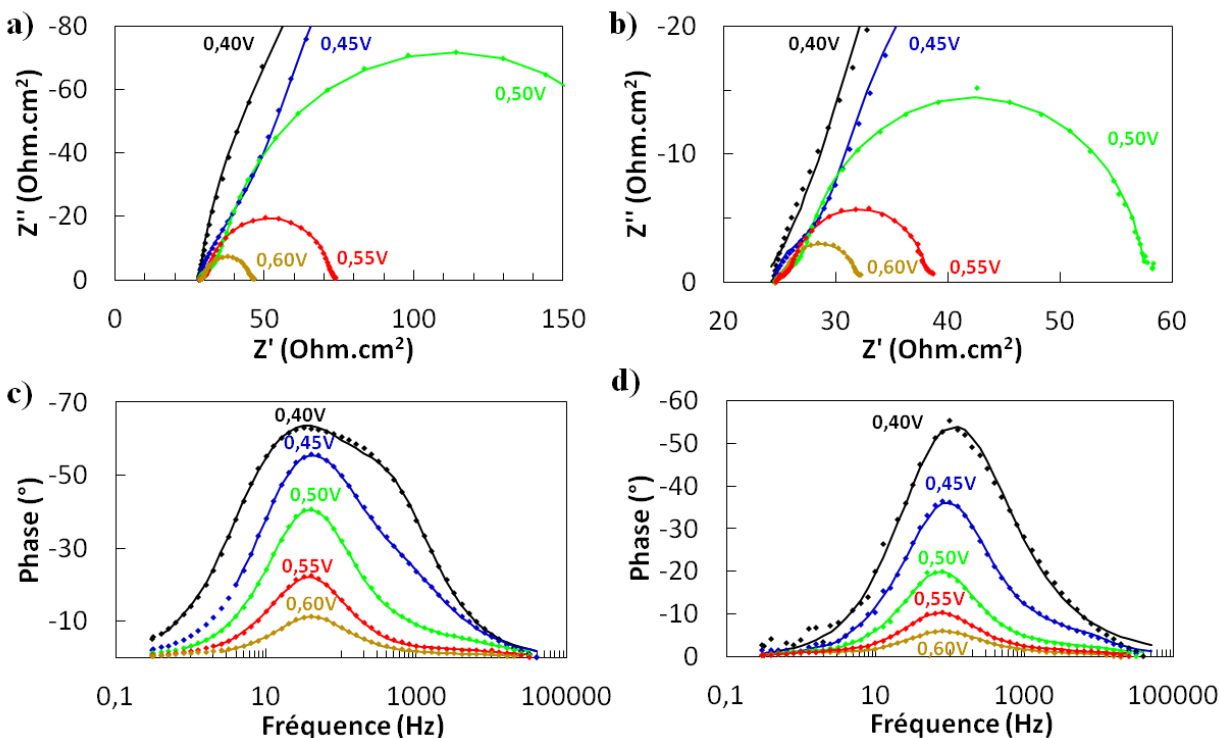


Figure III-37 : Spectres d'impédance à potentiel variable des cellules ED2-ZnO/D149

a) et c) à l'obscurité, b) et d) sous éclairement 1 soleil AM 1,5G. Mesures expérimentales (points) et corrélation avec un circuit équivalent (trait)

La capacité chimique C_{μ}

Lors du fonctionnement d'une DSC, lorsqu'un potentiel est appliqué à la cellule et que l'effet de la charge d'espace dans le semi-conducteur est négligeable, le niveau de Fermi E_F varie et balaye ainsi la densité d'état (notée DOS pour density of states) située sous le bord de la bande de conduction. La capacité chimique C_{μ} est alors modifiée.

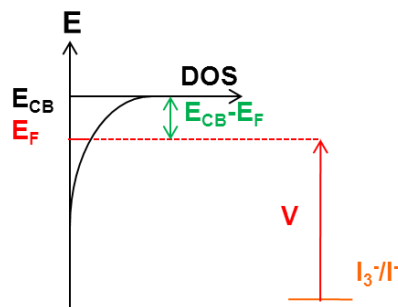


Figure III-38 : Illustration de la capacité chimique

La différence de potentiel imposée à la cellule est la différence d'énergie entre le niveau de Fermi et le niveau d'énergie du couple rédox de l'électrolyte. La densité d'état a une allure exponentielle sous la bande de conduction. Lorsqu'on augmente le potentiel, on peuple les états d'énergie de plus en plus élevée et la DOS augmente.

Classiquement, la capacité a une variation exponentielle en fonction de la tension appliquée et suit la formule :

$$C_{\mu} = C_{\mu,0} \exp\left(\alpha \frac{qV}{k_B T}\right) \quad (\text{III-1})$$

où $k_B T$ est l'énergie thermique, V est la différence de potentiel $E_{F,ZnO} - E_{F,redox}$ et α est un paramètre correspondant à la profondeur de la distribution des pièges sous la bande de conduction [177]. Plus α est élevé, moins les états sont profonds. A partir du coefficient α et de la température T , la profondeur des pièges peut être donnée sous forme d'une température T_0 exprimée par la formule [178]:

$$\alpha = \frac{T}{T_0} \quad (\text{III-2})$$

Pour déterminer ces coefficients α et T_0 , nous avons tracé C_{μ} en fonction du potentiel pour les trois types de cellules (NP, ED1 et ED2), dans l'obscurité et sous éclairage comme le montre la Figure III-39. La chute ohmique a préalablement été calculée à partir du courant d'obscurité (pris de signe positif) et des valeurs des résistances R_s et R_{CE} mesurées par spectroscopie d'impédance (voir section I.2.4) pour déterminer le potentiel véritablement imposé à la photo-électrode de ZnO :

$$V_{réel} = V_{mesuré} - (R_s + R_{CE})I_{obscurité} \quad (\text{III-3})$$

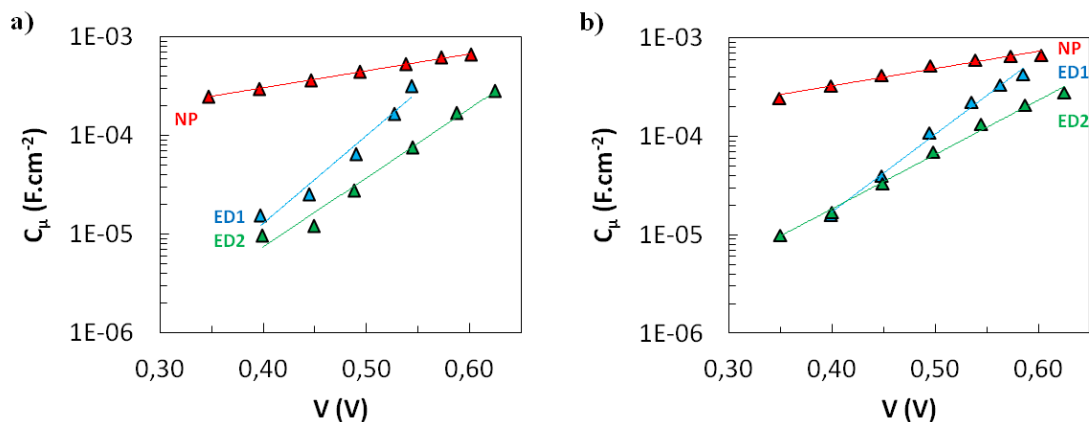


Figure III-39 : Capacité chimique C_{μ} des DSC au ZnO/D149 pour différentes morphologies NP-ZnO (rouge), ED1-ZnO (bleu) et ED2-ZnO (vert). a) dans l'obscurité, b) sous éclairage 1 soleil AM 1,5G. Le potentiel véritablement imposé au ZnO dans la cellule a été corrigé de la chute ohmique. La corrélation des points par une fonction exponentielle est en trait plein.

Après corrélation des points expérimentaux par une fonction exponentielle, les paramètres α et T_0 ont été calculés à 298K et sont donnés dans le Tableau III-12. Dans la majorité des cas le

coefficient de corrélation par la fonction exponentielle est satisfaisant ($> 0,99$) et particulièrement pour ED2-ZnO. Pour ED1-ZnO et ED2-ZnO, les valeurs de α et T_0 diffèrent sous éclairage et dans l'obscurité mais la tendance générale est conservée : on remarque que la distribution des pièges dans les particules est bien plus profonde que celle dans les films électrodéposés. Cette différence peut s'expliquer par la nature des films : les films électrodéposés n'ont pas été recuits et sont très bien cristallisés. Les valeurs calculées dans la littérature pour des particules de TiO_2 donnent $800\text{ K} < T_0 < 1200\text{ K}$ [179,180], des valeurs proches de celles obtenues avec les couches électrodéposées.

Morphologie	Eclairage	α	T_0 (K)	Coefficient de corrélation
NP-ZnO		0,10	2928	0,997
NP-ZnO	X	0,10	2873	0,966
ED1-ZnO		0,36	816	0,908
ED1-ZnO	X	0,49	611	0,997
ED2-ZnO		0,47	640	0,996
ED2-ZnO	X	0,33	914	0,994

Tableau III-12 : Profondeur des pièges dans ZnO déterminée par impédance des DSC ZnO/D149 pour différentes morphologies dans l'obscurité ou sous éclairage

Ces mêmes mesures ont été réalisées pour des DSC ZnO/N719 (Figure III-40). Mais la corrélation a été plus compliquée car les cellules étaient moins stables dans le temps lors de la mesure à potentiel variable (2h).

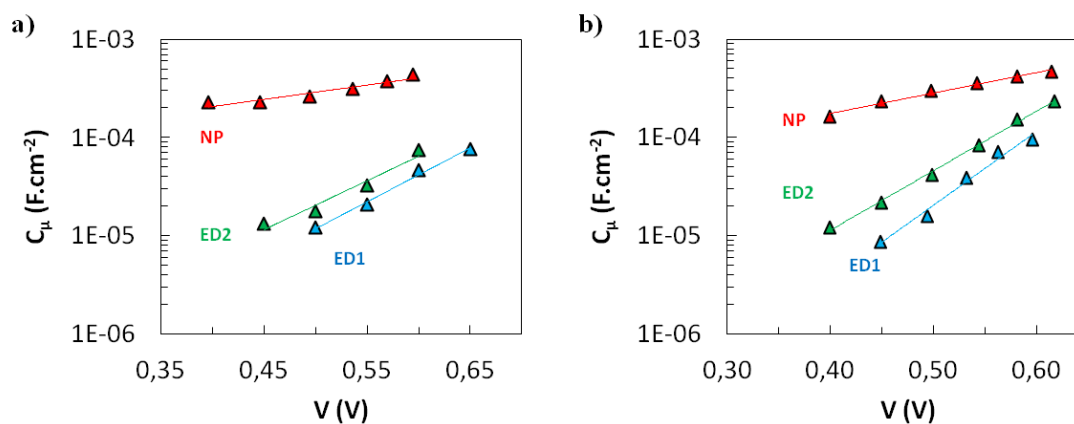


Figure III-40 : Capacité chimique C_μ des DSC ZnO/N719 pour différentes morphologies

a) à l'obscurité, b) sous éclairage 1 soleil AM 1,5G. NP-ZnO (rouge), ED1-ZnO (bleu) et ED2-ZnO (vert). Le potentiel véritablement imposé au ZnO dans la cellule a été corrigé de la chute ohmique. La corrélation des points par une fonction exponentielle est en trait plein.

Les valeurs de α , T_0 et du coefficient de corrélation sont reportées dans le Tableau III-13. On retrouve les mêmes tendances que précédemment avec des coefficients de corrélation là encore

élevés. La profondeur des pièges des films NP-ZnO est bien supérieure à celle des films électrodéposés. Les ordres de grandeur de T_0 sont en accord avec ceux mesurés avec le D149.

Morphologie	Eclairement	α	T_0 (K)	Coefficient de corrélation
NP-ZnO		0,10	2973	0,983
NP-ZnO	X	0,12	2421	0,982
ED1-ZnO		0,32	920	0,991
ED1-ZnO	X	0,44	670	0,980
ED2-ZnO		0,37	801	0,996
ED2-ZnO	X	0,36	832	0,997

Tableau III-13 : Profondeur des pièges dans ZnO déterminée par impédance des DSC ZnO/N719 pour différentes morphologies dans l'obscurité ou sous éclairement

La densité d'état DOS

La densité d'état sous éclairement et dans l'obscurité a été calculée à partir de la capacité chimique C_μ par la formule :

$$DOS = \frac{C_\mu}{eSL(1-p)} \quad (III-4)$$

où e est la charge de l'électron, S la surface, L l'épaisseur et p la porosité du film. La porosité p a au préalable été estimé à 60 % pour les films ED et 70 % pour les films NP. Comme explicité à la Figure I-19, la densité d'état nous renseigne sur la profondeur de la distribution exponentielle des pièges dans le semi-conducteur. Le potentiel a été tracé en fonction de la DOS (Figure III-41).

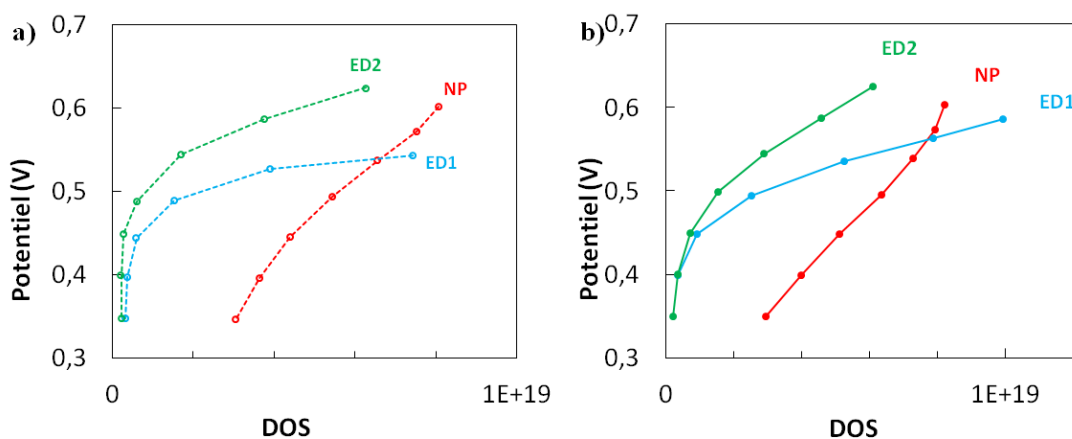


Figure III-41 : Potentiel en fonction de la densité d'état dans les DSC au ZnO/D149 pour différentes morphologies

a) dans l'obscurité, b) sous éclairement 1 soleil AM 1,5G

Pour un même potentiel, la densité d'état dans les particules est plus élevée. La distribution des pièges dans les particules est plus profonde que dans les films électrodéposés comme schématisé Figure III-42. Ces résultats corroborent les conclusions tirées du calcul de α et T_0 .

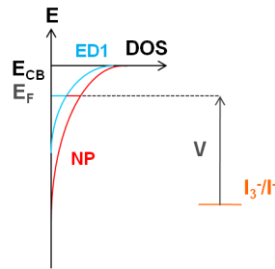


Figure III-42 : Corrélation entre la DOS, le potentiel et la profondeur des pièges

Pour la comparaison, les niveaux de la bande de conduction des deux systèmes ont été choisis égaux. Dans la réalité ces niveaux diffèrent. Cette représentation permet de mettre en évidence la différence de profondeur des pièges.

La DOS en fonction du potentiel a été tracée pour les cellules au ZnO/N719. Comme précédemment, on retrouve que la profondeur des pièges dans les films nanoparticulaires est plus grande que dans les films électrodéposés.

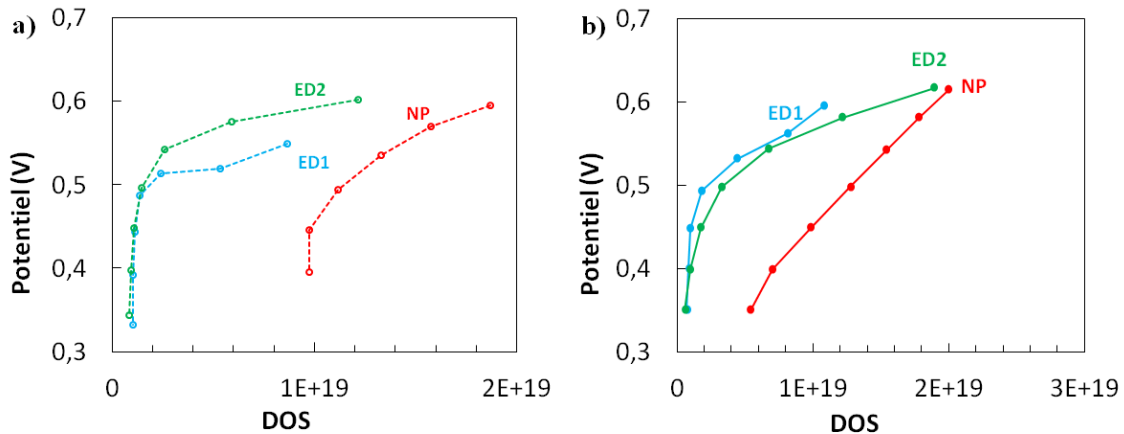


Figure III-43 : Potentiel en fonction de la densité d'état dans les DSC au ZnO/N719 pour différentes morphologies

a) dans l'obscurité, b) sous éclairage 1 soleil AM 1,5G

La résistance de transfert de charge R_{ct}

La résistance de recombinaison a également un comportement exponentiel :

$$R_{ct} = R_{ct,0} \exp\left(-\beta \frac{qV}{k_B T}\right) \quad (\text{III-5})$$

où β est l'ordre de la réaction de recombinaison dans le cas de cinétiques de recombinaisons sous-linéaires [178]. β est en général compris entre 0,5 et 0,7 [178]. Ce coefficient différent de 1 implique que le flux de recombinaison dans les DSC n'est pas simplement proportionnel à la densité d'électrons. La résistance de transfert de charge traduit une résistance à la recombinaison. Plus sa valeur est élevée, plus la recombinaison est faible. Sa valeur diminue donc avec la DOS.

R_{ct} a été tracée en fonction du potentiel après correction de la chute ohmique dans l'obscurité et sous éclairement (Figure III-44). Les courbes ont été corrélées par une fonction exponentielle pour déterminer le paramètre β .

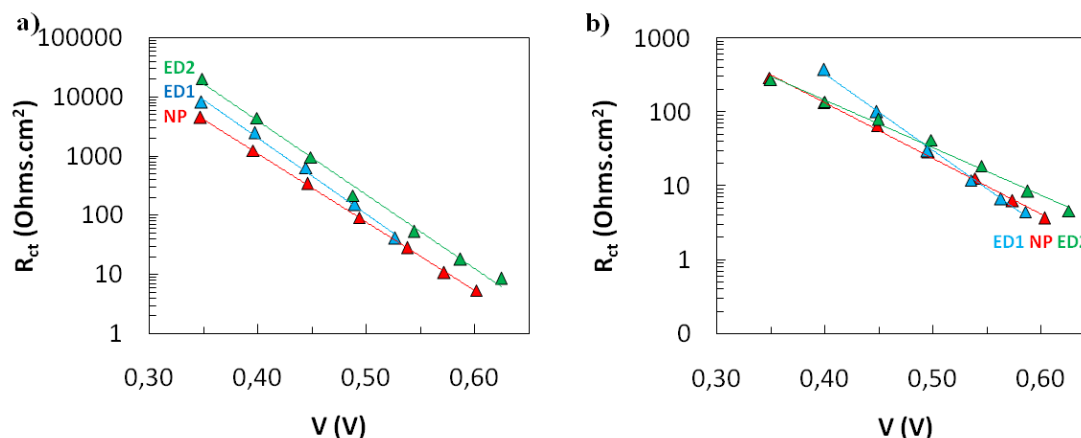


Figure III-44 : Résistance de transfert de charge R_{ct} des DSC au ZnO/D149 pour différentes morphologies
 a) dans l'obscurité, b) sous éclairement 1 soleil AM 1,5G. NP-ZnO (rouge), ED1-ZnO (bleu) et ED2-ZnO (vert). Le potentiel véritablement imposé au ZnO dans la cellule a été corrigé de la chute ohmique. La corrélation des points par une fonction exponentielle est en trait plein.

Le paramètre β et les coefficients de corrélation sont reportés dans le Tableau III-14. Là encore la corrélation des courbes est très bonne. On observe de grandes différences entre les valeurs sous éclairement et dans l'obscurité qui traduisent la modification de l'interface oxyde/colorant/électrolyte sous éclairement.

Morphologie	Eclairement	β	Coefficient de corrélation
NP-ZnO		0,68	0,999
NP-ZnO	X	0,44	0,996
ED1-ZnO		0,76	0,995
ED1-ZnO	X	0,63	0,997
ED2-ZnO		0,61	0,998
ED2-ZnO	X	0,45	0,999

Tableau III-14 : Ordre de réaction de recombinaison déterminé par impédance des DSC ZnO/D149 pour différentes morphologies dans l'obscurité ou sous éclairement

Les mêmes mesures ont été effectuées pour les cellules ZnO/N719 (Figure III-45).

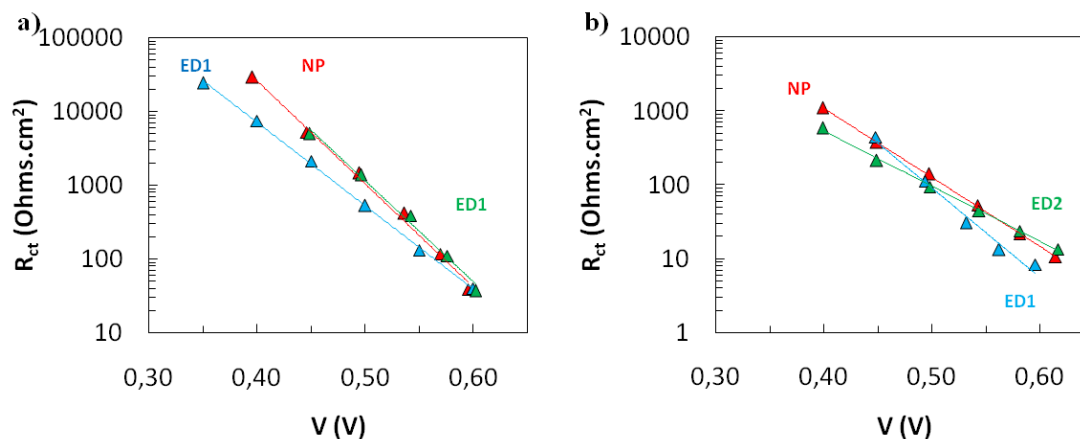


Figure III-45 : Résistance de transfert de charge R_{ct} des DSC au ZnO/N719 pour différentes morphologies
 a) dans l'obscurité, b) sous éclairage 1 soleil AM 1,5G. NP-ZnO (rouge), ED1-ZnO (bleu) et ED2-ZnO (vert). Le potentiel véritablement imposé au ZnO dans la cellule a été corrigé de la chute ohmique. La corrélation des points par une fonction exponentielle est en trait plein.

Le paramètre β et les coefficients de corrélation sont reportés dans le Tableau III-15. Les coefficients de corrélation sont très élevés mais les valeurs diffèrent avec celles du D149. La cinétique de recombinaison des électrons est donc différente entre ces deux types de cellules (D149 et N719). Cette différence peut provenir de la composition de l'électrolyte qui varie selon le colorant employé et de l'interface.

Morphologie	Eclairage	β	Coefficient de corrélation
NP-ZnO		0,79	0,996
NP-ZnO	X	0,55	0,999
ED1-ZnO		0,67	0,999
ED1-ZnO	X	0,71	0,983
ED2-ZnO		0,81	0,991
ED2-ZnO	X	0,44	0,998

Tableau III-15 : Ordre de réaction de recombinaison déterminé par impédance des DSC ZnO/N719 pour différentes morphologies dans l'obscurité ou sous éclairage

Le temps de vie τ_n et le temps de transfert τ_d

Dans les DSC à base de ZnO/D149, le temps de vie des électrons τ_n dans le ZnO a été calculé à partir de C_μ et de la résistance de recombinaison R_{ct} par la formule :

$$\tau_n = R_{ct} C_\mu \quad \text{(III-6)}$$

Le paramètre 2π a été omis dans ce cas pour correspondre aux conventions utilisées à l'EPFL. Les temps de vie mesurés dans l'obscurité ont été tracés en fonction de la densité d'état (Figure III-46). Le temps de vie des électrons dans les films NP-ZnO est globalement plus élevé que pour les films ED-ZnO. Les films NP-ZnO possèdent des pores plus grands que les films ED-ZnO (60 nm contre 8 nm). Il est sans doute plus aisé dans ce cas pour le colorant D149 de former une

monocouche en surface du ZnO, alors que la gêne stérique dans les pores des films ED-ZnO gêne le bon recouvrement de la surface. Il y a potentiellement moins de sites non-occupés dans les films NP-ZnO et donc moins de recombinaisons possibles.

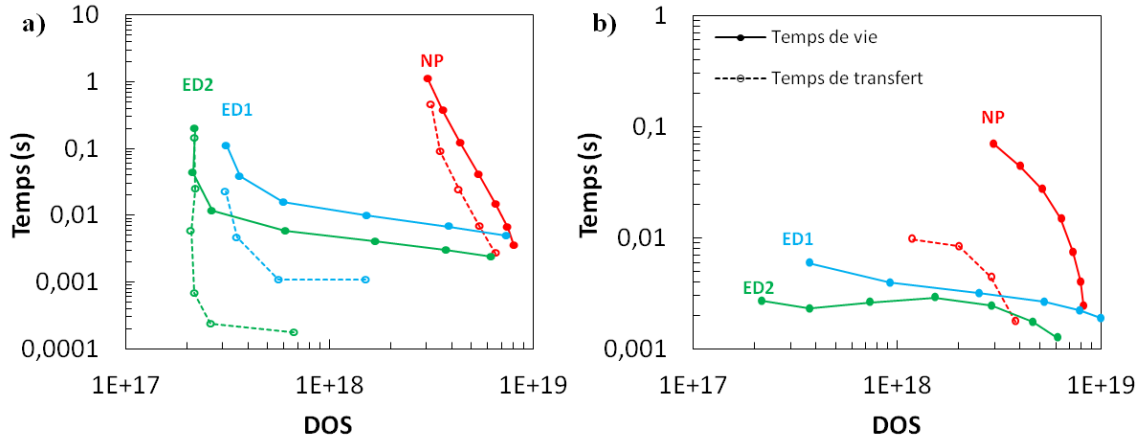


Figure III-46 : Temps de vie et temps de transfert des électrons dans le ZnO des DSC à base de ZnO/D149 pour différentes morphologies
a) dans l'obscurité et b) sous éclairage

Le temps de transfert τ_d a également été déterminé lorsque le transport est visible, i.e. lorsque la partie linéaire au départ de la deuxième boucle est visible. Il est calculé en fonction de la résistance de transport R_{tr} par la formule :

$$\tau_d = R_{tr} C_{\mu} \quad (\text{III-7})$$

Pour les trois morphologies, le temps de transfert est plus petit que le temps de vie de plus d'un ordre de grandeur. Cette condition est nécessaire pour le bon fonctionnement de la cellule. La collecte des électrons est donc optimisée. Comme pour les temps de vie, le temps de transfert est plus élevé dans le cas des films NP-ZnO. En effet le mode de conduction dans les particules est différent de celui dans les monocristaux électrodéposés. Les électrons subissent des événements de trapping/detrapping : lors de leur transport les électrons sont piégés puis relâchés régulièrement par les pièges dans les particules de ZnO et aux joints de grain. Ces phénomènes ralentissent le transport des électrons et le temps de transfert est donc plus grand.

A partir du temps de vie et du temps de transfert mesurés à l'obscurité, le rendement de collecte des électrons a été calculé par la formule :

$$\eta_{coll} = \frac{1}{1 + \frac{\tau_d}{\tau_{rec}}} \quad (\text{III-8})$$

Dans tous les cas le rendement de collecte est supérieur à 80% ce qui implique que plus de 80% des électrons injectés atteignent le contact arrière de la cellule (Figure III-47). De même seulement moins de 20% se recombinent. Pour NP-ZnO et ED2-ZnO, ce rendement est stable à 94 et 98 % respectivement.

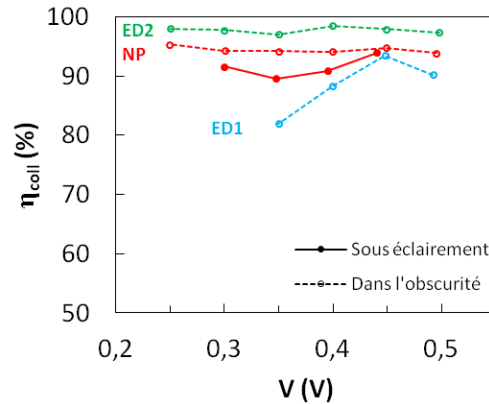


Figure III-47 : Rendements de collecte déterminés à l'obscurité des DSC à base de ZnO/D149 pour différentes morphologies

Enfin les longueurs de diffusion des électrons L_n ont pu être calculées à partir des temps de vie et de transfert et de l'épaisseur des films par la formule :

$$L_n = L \sqrt{\frac{\tau_{rec}}{\tau_d}} \quad (III-9)$$

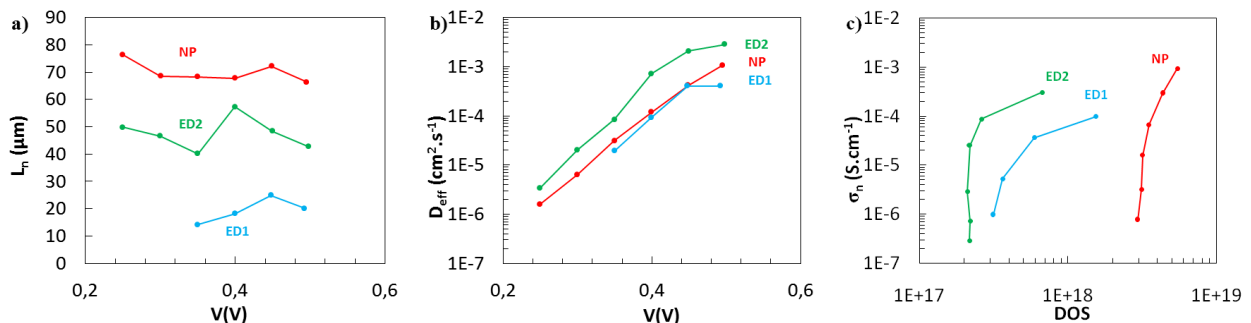


Figure III-48 : Propriétés de conduction des films déterminées à l'obscurité des DSC à base de ZnO/D149 pour différentes morphologies. a) Longueur de diffusion, b) coefficient de diffusion des électrons et c) conductivité des films

Elles ont été estimées en moyenne à 70, 19 et 48 μm pour les systèmes NP-ZnO, ED1-ZnO et ED2-ZnO respectivement (Figure III-48). Compte tenu des épaisseurs, L , respectives des films (Tableau III-11), dans tous les cas on trouve que $L_n \gg L$. C'est une autre manière de traduire que le transport est optimisé car les électrons peuvent diffuser sur des distances bien supérieures à l'épaisseur des films de ZnO.

Ces mesures de temps de vie, temps de transfert ont été effectuées pour les cellules à base de ZnO sensibilisé par le N719 (Figure III-49). Globalement on retrouve que les temps de vie sont plusieurs ordres de grandeur supérieurs aux temps de transfert. Les constantes de temps dans les cellules NP-ZnO sont plus élevées du fait d'une conduction d'électrons de nature différente.

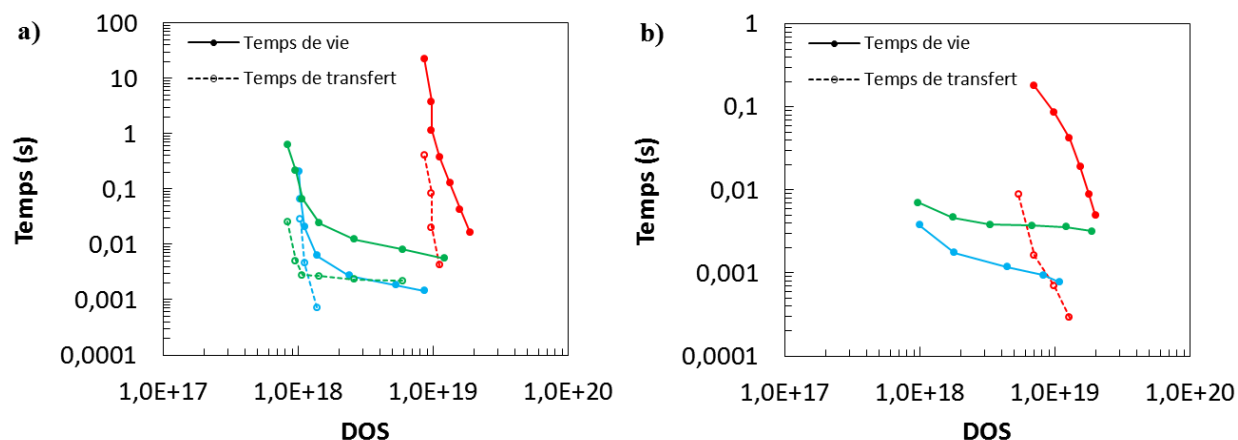


Figure III-49 : Temps de vie et temps de transfert des électrons dans ZnO dans des DSC à base de ZnO/N719 pour différentes morphologies

a) dans l'obscurité et b) sous éclairage. NP-ZnO (rouge), ED1-ZnO (bleu) et ED2-ZnO (vert).

Le rendement de collecte a été déterminé (Figure III-50). Là encore il est très élevé mais sensiblement plus faible qu'avec le D149 dans les cas des cellules ED1-ZnO et ED2-ZnO.

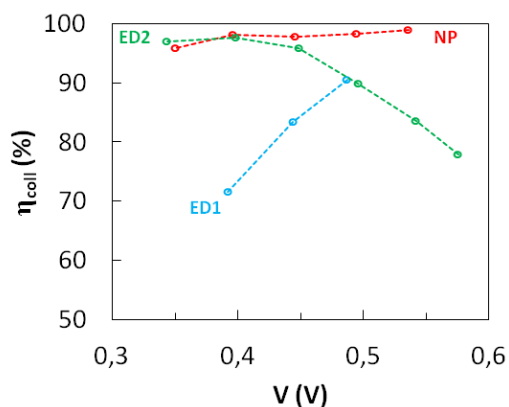


Figure III-50 : Rendement de collecte des DSC à base de ZnO/N719 pour différentes morphologies

Les longueurs de diffusion moyennes dans les systèmes NP-ZnO, ED1-ZnO et ED2-ZnO ont été estimées à 115, 10 et 28 μm respectivement (Figure III-51). Là encore ces valeurs sont bien supérieures aux épaisseurs respectives des films.

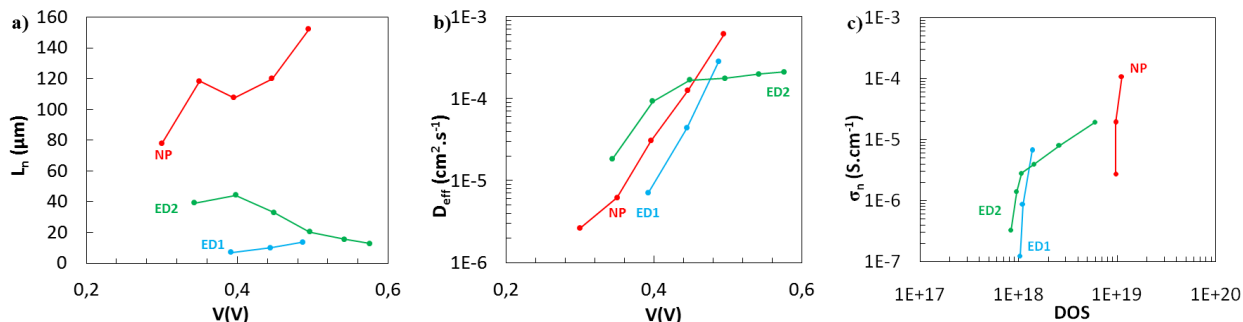


Figure III-51 : Propriétés de conduction des films déterminées à l'obscurité des DSC à base de ZnO/N719 pour différentes morphologies. a) Longueur de diffusion, b) coefficient de diffusion des électrons et c) conductivité des films

Conclusion III.2 : Trois morphologies de ZnO ont été comparées. Le système de ZnO électrodéposé ED2-ZnO décrit au paragraphe III.1 et optimisé au III.2 a donné les meilleures performances du fait d'une grande quantité de colorant adsorbé, d'un transfert rapide des électrons. Les modes de conduction des électrons ont été comparés dans les systèmes électrodéposés et nanoparticulaires : il apparaît que les films électrodéposés permettent une diffusion plus efficace que les particules mais les temps de vie y sont plus courts. Dans tous les systèmes, le transport des électrons est déjà très efficace du fait des forts rendements de collecte mesurés.

Conclusion 3

L'électrodépôt du ZnO en présence d'éosine a été étudié. Les conditions de dépôt ont été ajustées pour optimiser les performances des DSC avec ce système. L'épaisseur optimale de sous-couche dense de ZnO été estimée à 600 nm. La concentration en éosine donnant une surface spécifique suffisante et une bonne tenue des films a été estimée à 50 μ M. L'épaisseur totale de film de ZnO (dense + poreux) donnant les meilleures performances est d'environ 6 μ m. En moyenne le rendement des ces systèmes a été stabilisé au dessus de 4 % avec un record proche de 5% (littérature : 5,6 % [6]).

Ce système ainsi optimisé a été comparé à deux autres systèmes de ZnO : l'un à base de nanoparticules de ZnO (NP-ZnO), l'autre à base de ZnO électrodéposé dans des conditions différentes (ED1-ZnO). Les performances du système ED2-ZnO reste supérieur du fait d'une forte J_{SC} et d'une V_{OC} élevée. La spectroscopie d'impédance a permis de mieux comparer ces systèmes. Les temps de vie des électrons dans les films électrodéposés sont plus faibles que pour les particules, attestant des vitesses de recombinaison plus élevées. Néanmoins les temps de transfert dans ces films électrodéposés sont nettement inférieurs à ceux dans les particules. Dans les systèmes NP-ZnO et ED2-ZnO, le transport des électrons est optimisé : le rendement de collecte est supérieur à 90% et la longueur de diffusion est en moyenne bien supérieure à l'épaisseur du film.

Transition 3

Nous disposons à présent d'un système performant et optimisé à base de ZnO dont la morphologie semble la plus adaptée aux DSC. Néanmoins, les performances des cellules à base de TiO_2 montrent une plus grande J_{SC} et une plus grande V_{OC} . Il faut donc trouver de nouvelles stratégies pour absorber plus de photons pour augmenter la densité de courant tout en limitant au maximum les recombinaisons en tout genre pour augmenter la V_{OC} .

IV. Sensibilisation du ZnO et durabilité des DSC

Une première possibilité pour maximiser le nombre de photons récoltés est d'étudier les colorants. Les conditions requises pour ces colorants ont été résumées dans la partie I.3.3. Il est néanmoins nécessaire d'insister sur le fait que le colorant doit s'adsorber en quantité suffisante à la surface du ZnO. Il faut donc une porosité suffisamment ouverte et des pores assez grands pour permettre la sensibilisation. De plus il ne faut pas que le colorant s'aggrave dans les pores. Les résultats présentés ici ont donné lieu à la publication d'un article [172].

Dans un premier temps plusieurs colorants de types différents ont été testés. Classiquement, l'éosine Y peut être utilisée pour sensibiliser les films de ZnO mais donne des performances limitées [81]. Le N719 et le D149 ont déjà été étudiés au chapitre III car ils donnent des performances élevées [110,174]. De bonnes performances en termes de stabilité et de rendement ont déjà été relatées pour les indolines sur TiO₂ [32,170]. D'autres colorants de la famille des indolines ont été testés sur ZnO mais le D149 est connu pour donner les meilleures performances avec un record à 5,56 % sur le ZnO poreux déposé en présence d'éosine [6,76,91,174,181]. Le D205, proche du D149 donne aussi des performances intéressantes avec 9,40 % sur des particules de TiO₂ et 5,34 % sur les particules de ZnO [22,62,95,166].

Pour limiter les recombinaisons, il est classiquement préconisé d'utiliser un co-adsorbant (comme l'acide cholique) pendant l'étape de sensibilisation pour combler les espaces non recouverts par le D149 à la surface du ZnO [104,182,183]. Ce co-adsorbant est également censé limiter l'agrégation des molécules de D149. Différents co-adsorbants ont donc été testés et comparés à l'acide cholique pour leur rôle de bloqueur de recombinaisons.

Il est également possible d'employer un autre colorant comme co-adsorbant pour bénéficier d'une meilleure récolte de lumière et d'une limitation des recombinaisons. Cette technique a donné de bons résultats sur TiO₂ [86,97,184–186]. Plusieurs mélanges de colorants ont donc été testés sur ZnO.

Enfin la durabilité des cellules est méconnue sur les systèmes à base de ZnO [187]. Récemment il a été montré que la sensibilisation par des dérivés d'indolines avec plusieurs groupements d'ancrage permet une sensibilisation plus stable du ZnO [188]. L'influence des co-adsorbants, des mélanges de colorant et d'additifs dans l'électrolyte a donc été étudiée.

IV.1 Influence de la nature du colorant

IV.1.1 Propriétés des colorants

Plusieurs colorants disponibles au laboratoire ont servi à la sensibilisation du ZnO pour des applications DSC. Les différents colorants sont présentés Tableau IV-1. L'éosine est un colorant peu onéreux et organique, les colorants notés D sont des molécules totalement organiques de la famille des indolines et le N719 est un complexe de ruthénium fréquemment utilisé pour le TiO₂.

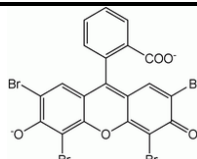
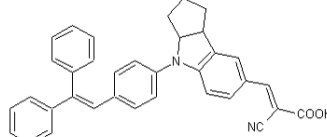
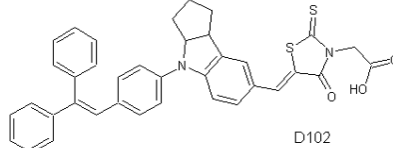
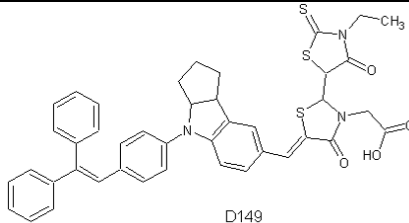
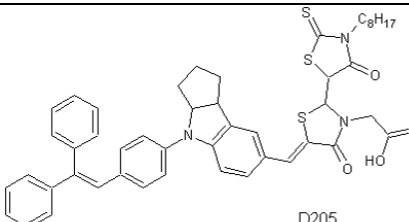
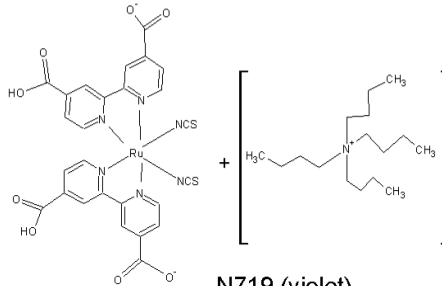
Nom	Formule	Taille (Å)	Coefficient d'extinction molaire
Éosine Y		13,7	$\epsilon = 112\ 000\ \text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ à 525 nm dans EthOH
D131			$\epsilon = 52\ 503\ \text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ à 416 nm dans DMF
D102			$\epsilon = 61\ 000\ \text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ à 494 nm dans DMF
D149		21,7	$\epsilon = 72\ 353\ \text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ à 530 nm dans DMF
D205			$\epsilon = 72\ 145\ \text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ à 530 nm dans DMF
N719		14,0	$\epsilon = 13\ 734\ \text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ à 500 nm dans KOH

Tableau IV-1 : Formules et propriétés des colorants pour DSC utilisés pour cette étude

Le coefficient d'extinction molaire est présenté pour chaque colorant dans le solvant utilisé lors de l'étape de désorption. La détermination de ce coefficient est détaillée en Annexe VI. Les spectres d'absorption de ces colorants en solution sont représentés Figure IV-1. L'éosine Y présente un pic très intense mais très fin. Les profils d'absorption des indolines sont très similaires : la longueur d'onde du maximum d'absorption est décalée vers le rouge du D131 au D205. Ce shift est dû à l'augmentation de la force de l'accepteur [90]. Les spectres du D205 et du D149 se recouvrent parfaitement car le D205 ne diffère du D149 que par sa chaîne octyle. Enfin, le N719 présente deux pics à 500 nm et 380 nm mais son coefficient d'extinction molaire est plus faible que les autres molécules.

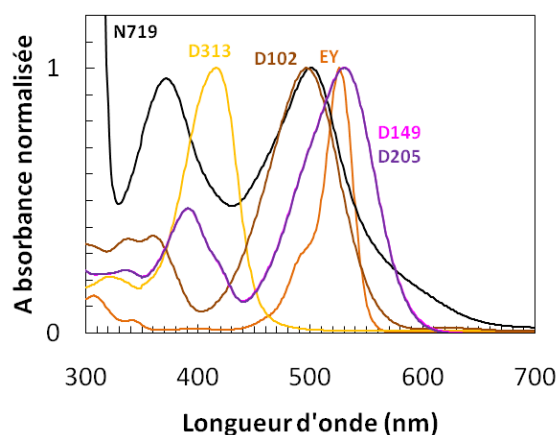


Figure IV-1 : Absorption des colorants pour DSC en solution
Le N719 est dans KOH (ph = 10,5), l'éosine dans l'éthanol et les indolines D dans le DMF

IV.1.2 Performances des DSC

Des films de ZnO électrodéposés de type ED2-ZnO décrit à la section III.1.2 ont été sensibilisés en présence des différents colorants directement après le traitement thermique à 150°C. Les conditions diffèrent selon le colorant choisi et sont données en Annexe II. Les spectres d'absorption des films sensibilisés par les colorants sont donnés Figure IV-2. Le très grand coefficient d'extinction molaire des indolines permet une absorption totale des films autour de son maximum d'absorption.

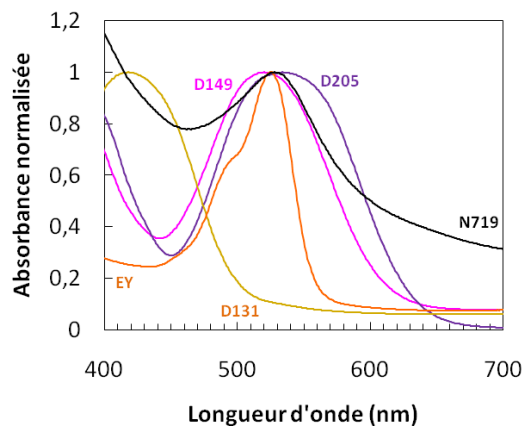


Figure IV-2 : Absorbance normalisée des films sensibilisés par différents colorants

Les films de ZnO électrodéposés (ED2) ont été sensibilisés avec l'éosine Y (orange), le D131 (jaune), le D149 (rose), le D205 (violet) ou le N719 (noir). La transmission totale a été mesurée avec une sphère intégrante.

Les concentrations en colorant dans les films ont été calculées par désorption des colorants : le N719 et l'éosine ont été désorbés dans KOH (pH=10,5), les indolines dans le DMF. Les films contiennent sensiblement les mêmes quantités de colorant. Les plus petites molécules comme le D131 semblent mieux s'adsorber.

Colorants	Concentration en colorant (mol.L ⁻¹)
EY	0,103
D131	0,120
D149	0,106
D205	0,099
N719	0,110

Tableau IV-2 : Concentration en colorant dans les films

Les performances des cellules réalisées avec ces différents colorants sont données Figure IV-3 et Tableau IV-3. Les meilleures performances de cellules sont obtenues pour les indolines D149 et D205. Pour les cellules ZnO/éosine Y, le pic d'absorption de l'éosine est très fin et seuls les photons d'une étroite gamme de longueur d'onde sont récoltés, d'où une faible densité de courant. La V_{OC} et le FF restent satisfaisants, témoignant sans doute d'un bon recouvrement de la surface par le colorant. La faible taille des molécules d'éosine Y permet sans doute de former une monocouche uniforme de colorant à la surface du ZnO, limitant ainsi les recombinaisons lors du fonctionnement des cellules.

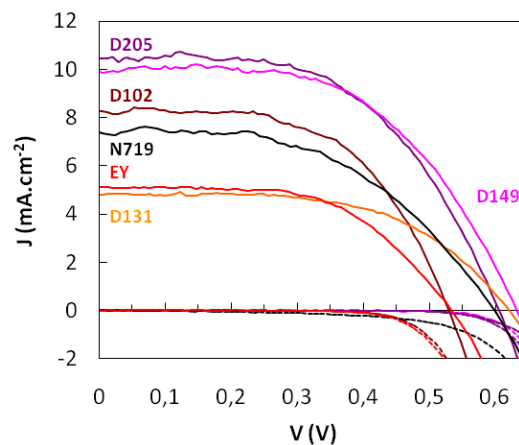


Figure IV-3 : Caractéristiques J-V sous 1 soleil AM 1,5G des DSC à base de ZnO sensibilisé par différents colorants [172]

Les rendements des cellules à base de ZnO/indolines sont classés dans l'ordre suivant : $\eta(\text{D131}) < \eta(\text{D102}) < \eta(\text{D149}) \sim \eta(\text{D205})$ comme pour TiO_2 [90]. Les colorants D131, D105 et D149 ont un maximum d'absorbance respectif à 416, 494 et 530 nm. Ce shift vers le rouge de l'absorbance du colorant permet un meilleur recouvrement entre l'absorption du colorant avec le spectre solaire, d'où $\eta(\text{D131}) < \eta(\text{D102}) < \eta(\text{D149})$. Le shift vers le rouge est dû à la plus grande force de l'accepteur (deux rhodanines pour le D149 et le D205) et un niveau plus bas de la LUMO du colorant. Il a été montré que malgré tout, la LUMO reste à un niveau supérieur à la bande de conduction du semi-conducteur, condition nécessaire à une bonne injection des électrons dans le colorant [90]. Le D205 est un dérivé amphiphile du D149, où la chaîne éthyle du N de la rhodanine terminale a été remplacée par une chaîne octyle. La longue chaîne alkyle du D205 pourrait permettre de limiter les recombinaisons des électrons injectés avec le tri-iodure de l'électrolyte, mais dans ce cas, on n'observe pas d'effet.

Enfin le coefficient d'extinction molaire du N719 étant plus faible que pour les indolines, les performances obtenues pour les cellules ZnO-N719 sont moins bonnes. D'autre part, les complexes de ruthénium ont tendance à former des complexes de Zn(II) si la sensibilisation est longue [88,189]. Le temps de sensibilisation a certes été optimisé à 2h, mais compte tenu de l'acidité du N719, la formation d'agrégats reste possible.

Colorant	V_{OC} (V)	J_{SC} (mA.cm ⁻²)	FF (%)	η (%)	τ_n (ms)	J_{SC} (mA.cm ⁻²) calculée par intégration de l'IPCE
Éosine Y	0,53	5,1	58	1,57	13	2,8
D131	0,62	4,8	59	1,74	20	-
D131 optimisé	0,53	4,7	70	1,77	32	3,7
D102	0,53	8,2	58	2,53	90	-
D149	0,64	9,9	55	3,47	16	-
D149 optimisé	0,57	10,7	73	4,40	22	8,7
D205	0,60	10,4	55	3,45	28	-
D205 optimisé	0,57	9,9	71	3,98	5	8,5
N719	0,60	7,4	51	2,25	38	-
N719 optimisé	0,58	8,0	69	3,24	22	6,0

Tableau IV-3 : Performances des DSC au ZnO pour différents colorants

Les cellules « optimisées » ont été scellées, les conditions de sensibilisation ont été optimisées. L'IPCE a été intégrée entre 380 et 700 nm avec la formule (I.9)

Les cellules ont été par la suite optimisées pour obtenir des rendements plus élevés :

- Les cellules ont été scellées (Annexe II)
- Pour le D149 et le D131, les films ont été sensibilisés en présence d'acide cholique
- L'électrolyte a été changé (Annexe II). Composition avant optimisation : I₂ (0,05 M), iodure de tetrabutylammonium (0,5) dans l'acétonitrile. Composition après optimisation : I₂ (0,05 M), iodure de tetrabutylammonium (0,5) dans l'acétonitrile.
- Un masque a été placé sur les cellules pour délimiter proprement la surface éclairée.

Les nouvelles performances sont données dans le Tableau IV-3. On retrouve des performances plus élevées pour le D149 et le D205. Sceller les cellules a permis d'augmenter principalement le facteur de forme des cellules.

Pour mieux comprendre le fonctionnement des cellules, des mesures de spectroscopie d'impédance ont été réalisées à la V_{OC} sous illumination de 1 soleil. Parmi les indolines testées, le D131 donne le plus grand temps de vie. Ce colorant est la plus petite des quatre indolines et peut donc plus facilement pénétrer les pores du ZnO électrodéposé et donner lieu à un meilleur recouvrement de la surface du ZnO.

L'optimisation des cellules D131 et D149 permet aux colorants de type indoline d'augmenter les temps de vie notamment grâce à l'ajout d'acide cholique pendant la sensibilisation qui bloque les recombinaisons (plus de détails dans la section IV.2). Pour le D205, les performances meilleures après optimisation mais le temps de vie est faible. Les pores du ZnO étant très fins (10 nm) par

rapport à la taille du D205, les molécules de colorant se gênent lors de la sensibilisation et il y a des zones du ZnO non recouvertes par le colorant propices aux recombinaisons.

Les IPCE des cellules au ZnO sensibilisé par différents colorant sont données à la Figure IV-4. Pour l'éosine Y, la photo-conversion est maximale vers 525 nm, au niveau du pic d'absorption de l'éosine. Malgré le fort coefficient d'extinction molaire de l'éosine, la photo-conversion n'excède pas 60% sans doute à cause d'une mauvaise injection du colorant ou un fort taux de recombinaisons. Pour les indolines, on constate que la conversion de photons suit également le profil de l'absorption du colorant. Les électrons sont générés à partir des photons absorbés : le rendement de conversion est maximum dans la gamme 400-500 nm pour le D131 et 500-600 nm pour le D149 et le D205. Plusieurs calculs sur les indolines ont montré que le taux d'injection électronique de ces colorants dans le ZnO était proche de 100% [190]. Dans la zone 500-600 nm du D149, là où l'absorption est également d'environ 100%, on peut en déduire un rendement de collecte d'environ 80% (Equation I.2.X). Ces valeurs concordent avec celles estimées par spectroscopie d'impédance de la section III.3. Pour le colorant N719, le rendement de photo-conversion est nettement inférieur à celui des indolines du fait du faible coefficient d'absorption du N719.

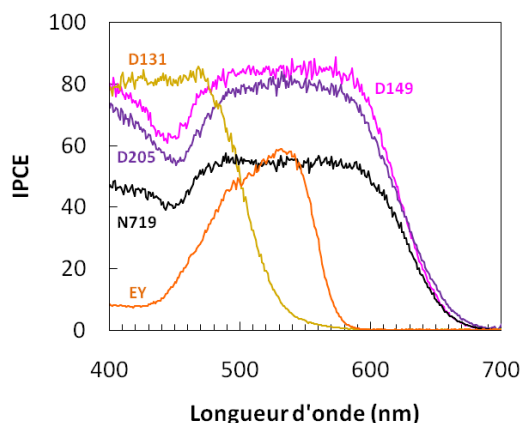


Figure IV-4 : IPCE des cellules à base de ZnO sensibilisé par différents colorants
L'IPCE est corrigée par l'absorption du FTO

Conclusion IV.1 : Parmi les différents colorants testés au laboratoire, les indolines D149 et D205 ont donné les meilleurs rendements conformément à la littérature. Ces colorants ont notamment un très fort coefficient d'extinction molaire qui permet une meilleure absorption de la lumière, centrée sur le spectre solaire, par rapport aux autres colorants (N719, EY, D131 et D102).

IV.2 Influence d'un co-adsorbant

Lors de la sensibilisation du ZnO, il est classiquement recommandé d'ajouter en excès de l'acide cholique. Les effets de cet acide sur les performances ont été démontrés mais restent cependant difficiles à expliquer. Pour rappel, l'acide cholique aurait deux effets :

- éviter l'agrégation du colorant D149 dans le film de ZnO
- bloquer les recombinaisons en s'adsorbant à la surface du ZnO dans les cellules solaires

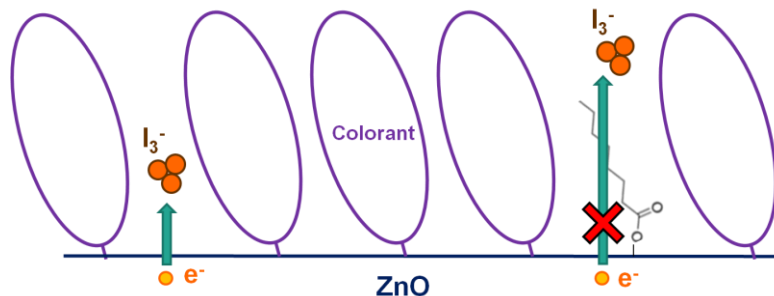


Figure IV-5 : Blocage des recombinaisons par co-adsorption d'acide

Les électrons sont capables de se recombinaisonner avec les ions tri-iodure de l'électrolyte si la surface du ZnO n'est pas parfaitement recouverte par le colorant. En co-adsorbant une molécule moins volumineuse entre celles de colorant, on peut bloquer ou limiter ces recombinaisons. Pour adsorber une molécule sur le ZnO, une fonction acide carboxylique est nécessaire à l'ancrage.

Pour mieux comprendre le rôle que joue l'acide cholique, plusieurs acides plus simples ont été testés. Ils font partie de la famille des acides gras et diffèrent par la longueur de leur chaîne carbonée. Leur adsorption sur le ZnO afin de créer une couche hydrophobe a déjà été étudiée [191]. Le but est d'identifier, conjointement avec des simulations de chimie théorique, à partir de quelle longueur de chaîne carbonée l'acide est capable de stopper les recombinaisons. L'effet de la gêne stérique pour les longs acides est également étudié.

IV.2.1 Films de ZnO co-sensibilisés par le D149 et des acides

Quatre acides de la famille des acides gras ont été utilisés en plus de l'acide cholique. Leur structure est donnée Tableau IV-4 : Les acides gras (butyriques, octanoïque, laurique et stéarique) comportent une longue chaîne carbonée de 4, 8, 12 et 24 carbones respectivement, terminée par une fonction acide carboxylique qui permet l'ancrage à la surface du ZnO. L'acide cholique est beaucoup plus volumineux. Les longueurs des acides données ici ont été évaluées par DFT.

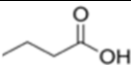
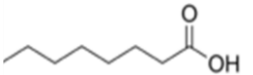
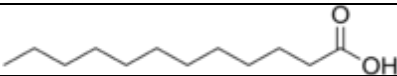
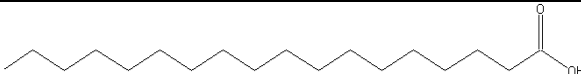
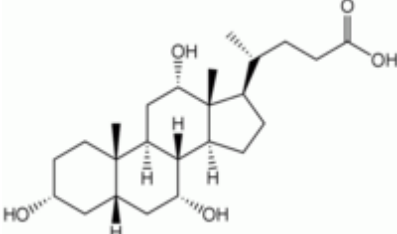
Nom	Formule brute	Formule développée	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Longueur maximale (Å)
Acide butyrique	C ₄ H ₈ O ₂		88,11	5,9
Acide octanoïque	C ₈ H ₁₆ O ₂		144,21	10,9
Acide laurique	C ₁₂ H ₂₄ O ₂		200,32	16,1
Acide stéarique	C ₁₈ H ₃₆ O ₂		284,48	23,7
Acide cholique	C ₂₄ H ₄₀ O ₅		408,57	15,6

Tableau IV-4 : Acides gras et acide cholique étudiés pour la co-sensibilisation
 Pour rappel la longueur du D149 vaut 21,7 Å

Des films de ZnO électrodéposés de type ED2-ZnO ont été sensibilisés 15 min en présence de colorant et d'acide. Six solutions de sensibilisation ont été préparées :

- une solution témoin de D149 (0,5 mM) dans un mélange acétonitrile:terbutanol 1:1
- cinq solutions contenant chacune un acide (1 mM) et D149 (0,5 mM) dans un mélange acétonitrile:terbutanol 1:1

Après la sensibilisation, les films ne semblent pas contenir la même quantité de colorant (Figure IV-6).



Figure IV-6 : Films de ZnO sensibilisés directement dans un mélange D149/acide

Les films de ZnO électrodéposé (ED2) ont été sensibilisés 15 min en présence du D149 (0,5 mM) et d'un acide (1 mM) dans un mélange acétonitrile/terbutanol

La quantité de colorant dans les films a été déterminée par dosage après désorption du colorant dans le DMF : les films sensibilisés, d'une surface de $0,8 \text{ cm}^2$, ont été immergés 24 h dans 4 mL de DMF. L'absorbance des solutions de DMF a été mesurée et la concentration de D149 a été dosée. L'épaisseur du film a été mesurée avec précision par profilométrie. Les concentrations en colorant ainsi calculées sont données dans le Tableau IV-4. Pendant la sensibilisation, les acides s'adsorbent en surface du ZnO et sont donc en compétition avec le colorant. La quantité de colorant est donc plus faible lors de la sensibilisation en présence d'acide. La présence d'acide dans la solution de sensibilisation réduit dans tous les cas la quantité de colorant dans les films, sauf dans le cas de l'acide butyrique (le plus petit). La sensibilisation en présence d'acide stéarique ou cholique réduit même de moitié la quantité de colorant adsorbé. L'acide cholique et l'acide laurique ont des concentrations en colorant sensiblement proches.

Colorant	Acide	Concentration en colorant (mol.L^{-1})
D149	-	0,205
	Butyrique	0,254
	Octanoïque	0,149
	Laurique	0,119
	Stéarique	0,085
	Cholique	0,106

Tableau IV-5 : Quantité de colorant dans les films sensibilisés en présence d'acide

Les films de ZnO électrodéposé (ED2) ont été sensibilisés 15 min en présence du D149 (0,5 mM) et d'un acide (1 mM) dans un mélange acétonitrile/terbutanol

La quantité de colorant contenue dans les films a été reportée en fonction de la taille maximale de la chaîne alkyle pour les acides gras. C'est-à-dire la taille théorique si la molécule est parfaitement linéaire. Pour l'acide cholique, il s'agit de la distance entre le groupement d'ancrage et la fonction hydroxyle terminale. La concentration en colorant dans les films diminue avec la longueur de l'acide. Plus les acides sont volumineux, plus ils limitent l'approche du colorant à la surface.

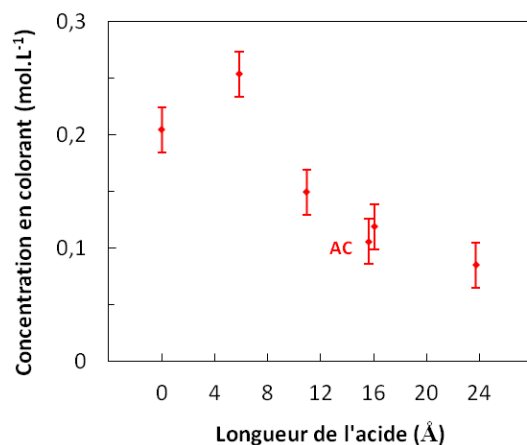


Figure IV-7 : Quantité de colorant dans les films de ZnO en fonction de la longueur maximale des acides gras
AC : acide cholique

Ces films sensibilisés ont ensuite été utilisés pour la réalisation de cellules solaires. Si toutes les molécules de colorant dosées étaient bien adsorbées à la surface du ZnO, alors on pourrait s'attendre à un classement des densités de courant de court-circuit des cellules dans le même ordre que les concentrations en colorant.

Les modélisations DFT ont permis de schématiser le greffage des acides gras, de l'acide cholique ou du D149 en surface du ZnO (Figure IV-8). Les molécules sont greffées au ZnO par leur fonction acide carboxylique. Dans la réalité le greffage n'est pas forcément perpendiculaire au ZnO et les chaînes alkyles ne sont pas linéaires. Néanmoins cette représentation permet de rendre compte visuellement de l'encombrement stérique relatif de ces molécules et de la distance maximale entre le film ZnO et la surface du film sensibilisé exposée à l'électrolyte dans les DSC.

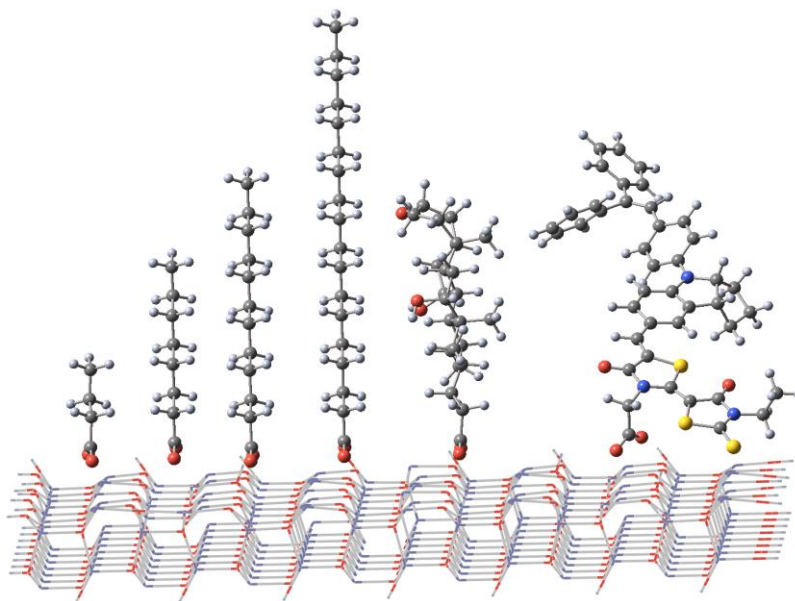


Figure IV-8 : Schéma du greffage des acides et du D149 en surface du ZnO

De gauche à droite : acide butyrique, octanoïque, laurique stéarique, cholique et D149. Atomes de carbone (gris), d'hydrogène (blanc), d'oxygène (rouge), de soufre (jaune) et d'azote (bleu).

IV.2.2 DSC à base de ZnO co-sensibilisé par le D149 et des acides

Films sensibilisés directement en présence d'acides gras

Les films sensibilisés en présence d'acide gras dans une solution de D149 (acétonitrile/terbutanol) ont servi à la fabrication des DSC. Les performances des cellules sont données Figure IV-9 et Tableau IV-6. Deux acides se distinguent par leurs meilleures performances : l'acide butyrique et l'acide octanoïque. Dans les deux cas, la J_{SC} est bien plus élevée que la référence sans acide. Inversement l'acide stéarique présente les plus faibles performances avec une J_{SC} moitié moins élevée que les meilleures cellules.

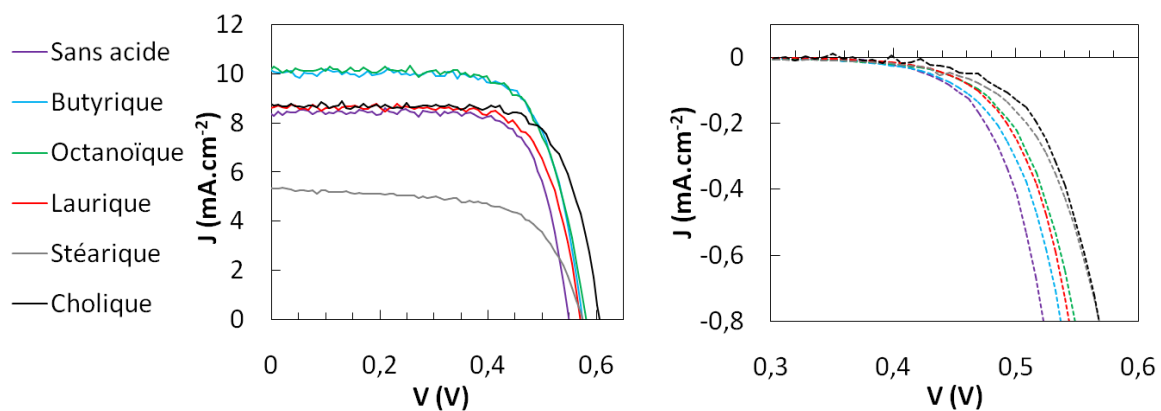


Figure IV-9 : Caractéristiques J-V des cellules à base de ZnO sensibilisé en présence d'acide
Sous éclairement 1 soleil AM 1,5G (à gauche). Courbes à l'obscurité (à droite)

Pour comparer les phénomènes de recombinaison des électrons, le courant d'obscurité à également été mesuré (Figure IV-9). Le courant d'obscurité s'écrit en régime stationnaire :

$$j_{dark} = qL(U_n - G_{dark}) \quad (IV-1)$$

où q est la charge, L est l'épaisseur de film, U_n est le taux de recombinaison par unité de volume et G_{dark} le taux de génération d'électrons dans le noir (radiation du corps noir) [7]. Si le taux de génération est équivalent dans les différentes cellules, à un même potentiel le taux de recombinaison diminue donc avec la taille de l'acide. Les acides les plus volumineux freinent les recombinaisons sans doute en limitant l'approche de I_3^- vers la surface de ZnO. Cette limitation des recombinaisons se traduit aussi par une meilleure V_{OC} des cellules pour les films sensibilisés en présence d'acides.

Acide	Densité de colorant (nmol.cm ⁻²)	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA.cm ⁻²)	FF (%)	η (%)	τ _n (ms)	DOS (10 ¹⁸ cm ⁻³)	J _{sc} (mA.cm ⁻²) calculée par intégration de l'IPCE
Aucun	78	0,55	8,4	75	3,46	4	3,7	8,3
Butyrique	82	0,58	10,1	73	4,22	13	14,0	-
Octanoïque	48	0,58	10,2	71	4,18	9	8,9	9,7
Laurique	41	0,57	8,6	74	3,61	10	9,1	-
Stéarique	28	0,58	5,3	64	1,97	7	3,7	-
Cholique	34	0,61	8,8	73	3,89	9	8,6	8,7

Tableau IV-6 : Performances des DSC à base de ZnO sensibilisé en présence d'acide

Les films de ZnO électrodéposé (ED2) ont été sensibilisés 15 min en présence du D149 (0,5 mM) et d'un acide (1 mM) dans un mélange acétonitrile/terbutanol. L'IPCE a été intégrée entre 380 et 700 nm (formule I.9).

Les intensités de court-circuit peuvent être reliées aux densités de colorant comme explicité Figure IV-10. Malgré une forte quantité de colorant, le film de ZnO sensibilisé sans acide ne présente pas l'intensité la plus élevée. Inversement en présence d'acide cholique, J_{sc} reste élevée. Les molécules de colorant sont présentes en plus grand nombre dans le film sensibilisé sans acide mais sont en partie sous forme d'agrégats et ne participent pas toutes à la génération d'électrons. L'acide cholique et l'acide laurique ont des concentrations en colorant similaires ce qui peut expliquer leur J_{sc} proches.

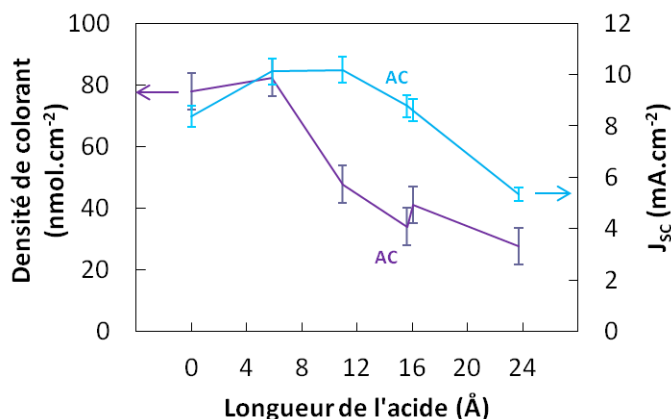


Figure IV-10 : Densité de colorant dans les films de ZnO et intensité de court-circuit des cellules en fonction de la longueur de l'acide co-adsorbant

Les films de ZnO électrodéposé (ED2) ont été sensibilisés 15 min en présence du D149 (0,5 mM) et d'un acide (1 mM) dans un mélange acétonitrile/terbutanol

L'IPCE des cellules a été mesurée pour différentes sensibilisations par l'acide cholique ou l'acide octanoïque (Figure IV-11). Comme constaté par les mesures de caractéristiques J-V, les photo-conversions sont classées dans l'ordre IPCE_{sans acide} < IPCE_{acide cholique} < IPCE_{acide octanoïque}. Les IPCE ont été intégrées entre 380 et 700 nm pour recalculer J_{sc} avec la formule (I.9) (Tableau IV-6).

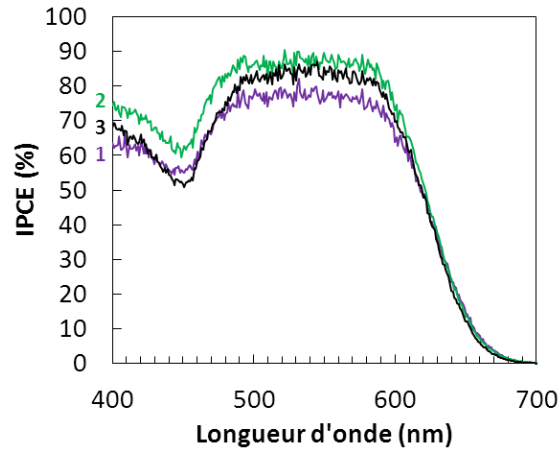


Figure IV-11 : IPCE des DSC à base de ZnO/D149 : effet d'un co-adsorbant

Les films de ZnO électrodéposé (ED2) ont été sensibilisés 15 min en présence du D149 (0,5 mM) : 1) sans acide, 2) avec l'acide octanoïque (1 mM) et 3) avec l'acide cholique (1mM). L'IPCE est corrigé de l'absorption du FTO

Les cellules ont été analysées par spectroscopie d'impédance (Figure IV-12). Globalement on retrouve un meilleur temps de vie lorsque les acides sont employés. Sans acide pendant la sensibilisation, les molécules de colorant étant très volumineuses, tous les sites d'adsorption en surface du ZnO ne sont pas occupés car les molécules se gênent stériquement pendant l'adsorption. Ces sites sont propices aux recombinaisons d'où les faibles temps de vie et V_{OC} observés. On constate que plus l'acide co-adsorbant utilisé pour la sensibilisation est petit, plus le temps de vie augmente. Cela semble contradictoire avec ce qu'on a observé pour les courants d'obscurité. Cependant, les deux paramètres sont mesurés dans des conditions différentes : le courant d'obscurité est mesuré à l'obscurité, tandis que les temps de vie sont mesurés sous illumination. On peut donc imaginer un changement de conformation sous éclairage des molécules de D149 greffées en surface du ZnO qui serait bien accommodée par les petites molécules acides gras et moins par les grosses d'où un temps de vie qui décroît légèrement malgré une DOS plus faible. Cela montre l'avantage d'utiliser des petites molécules de type acides gras comme co-adsorbant.

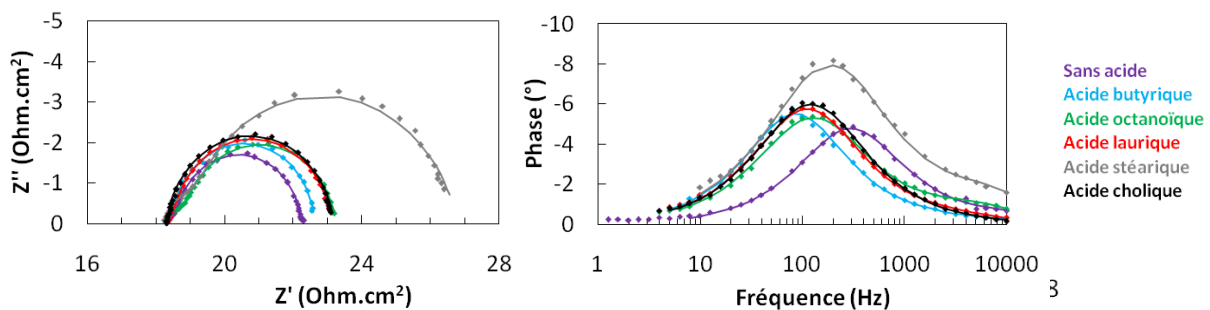


Figure IV-12 : Spectre d'impédance à la V_{OC} sous 1 soleil AM 1,5G : effet d'un co-adsorbant

Les films de ZnO électrodéposé (ED2) ont été sensibilisés 15 min en présence du D149 (0,5 mM) et d'un acide (1 mM) dans un mélange acétonitrile/terbutanol. Points expérimentaux (points), corrélation avec le circuit électrique équivalent de la Figure I-13 (ligne).

La densité d'état ou DOS a été calculée à partir des analyses d'impédance (Tableau IV-6). On constate que la DOS augmente avec la quantité de colorant dans les films (Figure IV-13). L'augmentation du nombre de molécules de colorant dans le film induit une augmentation de nombre de porteurs de charge dans le ZnO dans la cellule en fonctionnement d'où une DOS mesurée plus élevée. Le temps de vie a été déterminé également (Tableau IV-6).

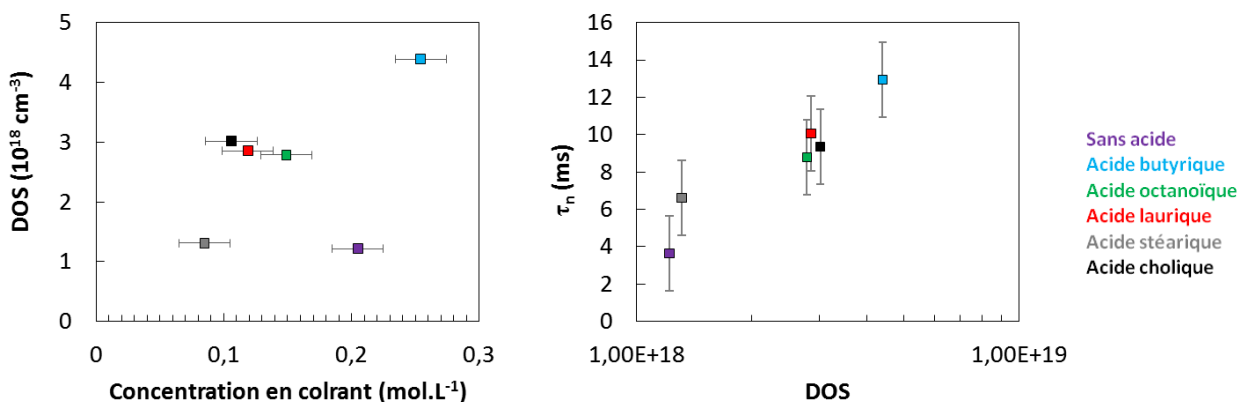


Figure IV-13 : Temps de vie des électrons en fonction de la DOS : effet d'un co-adsorbant

Les films de ZnO électrodéposé (ED2) ont été sensibilisés 15 min en présence du D149 (0,5 mM) et d'un acide (1 mM) dans un mélange acétonitrile/terbutanol.

Films sensibilisés non directement en présence d'acide gras

Pour les mesures de performances des cellules, il est important de travailler à densité de colorant équivalente dans les films pour incriminer les variations de rendement et particulièrement de courant à d'autres facteurs que la différence de concentrations en colorant. Pour cela, les films sont sensibilisés 15 min dans la solution témoin de D149 sans acide puis 15 min dans une solution de D149 contenant un acide. Les quantités de colorant dans les films ont été mesurées dans ce cas et sont données Tableau IV-7. Les concentrations en colorant sont toujours plus élevées pour les films sensibilisés sans acide ou en présence d'acides peu volumineux. Cependant l'écart s'est nettement réduit par rapport au cas précédent.

Sensibilisation n°1		Sensibilisation n°2		Concentration en colorant (mol.L ⁻¹)
Colorant	Acide	Colorant	Acide	
D149	-	D149	-	0,260
D149	-	D149	Butyrique	0,260
D149	-	D149	Octanoïque	0,245
D149	-	D149	Laurique	0,175
D149	-	D149	Stéarique	0,255
D149	-	D149	Cholique	0,220

Tableau IV-7 : Quantité de colorant dans les films sensibilisés indirectement en présence d'acide

Les films de ZnO électrodéposé (ED2) ont été sensibilisés 15 min en présence du D149 (0,5 mM) puis 15 min en présence de D149 (0,5 mM) et d'un acide (1 mM) dans un mélange acétonitrile/terbutanol

Les films ont ensuite servi à la fabrication des DSC. Les performances sont données Figure IV-14 et Tableau IV-8. Les performances sont beaucoup plus homogènes, proches de la référence sans acide (3,71%). Après 15 min de sensibilisation sans acide, les films sont sensibilisés en grande quantité mais des agrégats de colorant sont présents dans les pores, d'où de moins bonnes performances que dans le cas précédent. Les J_{SC} sont équivalentes pour toutes les cellules du fait des densités de colorant équivalentes dans les films. Les performances diffèrent principalement par leur V_{OC} . Là encore l'acide butyrique donne de peu les meilleurs rendements grâce à une meilleure V_{OC} et une meilleure J_{SC} . La reproductibilité de ces résultats a été testée sur 6 cellules de chaque type.

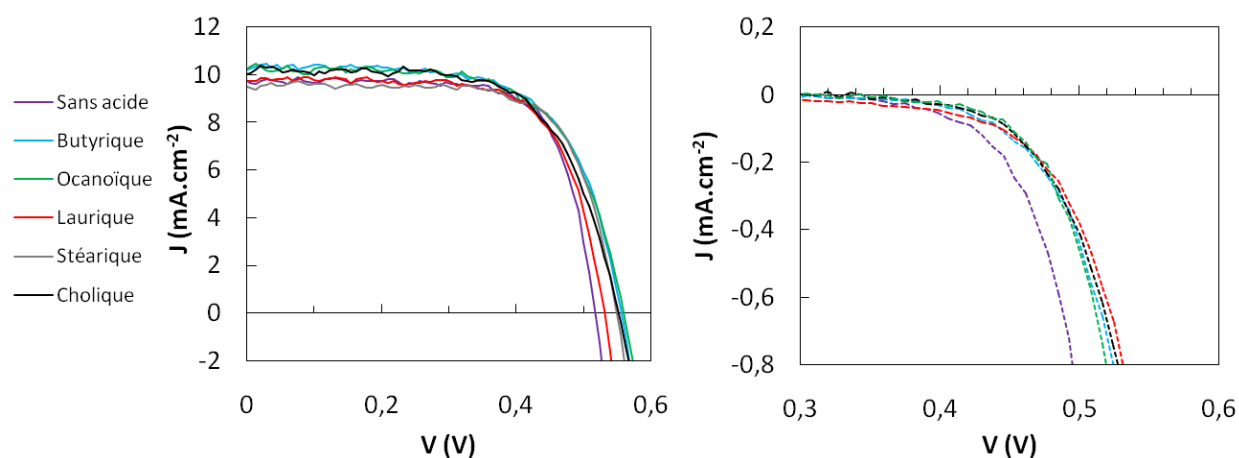


Figure IV-14 : Caractéristiques J-V des cellules à base de ZnO sensibilisé indirectement en présence d'acide Sous éclaircissement sous 1 soleil AM 1,5G (à gauche). Courbes à l'obscurité (à droite). Les films de ZnO électrodéposé (ED2) ont été sensibilisés 15 min en présence du D149 (0,5 mM) puis 15 min en présence de D149 (0,5 mM) et d'un acide (1 mM) dans un mélange acétonitrile/terbutanol

Acide	Densité de colorant (nmol.cm ⁻²)	V _{OC} (V)	J _{SC} (mA.cm ⁻²)	FF (%)	η (%)	τ _n (ms)	DOS (10 ¹⁸ cm ⁻³)
Aucun	75	0,52	9,7	73	3,71	4	5,4
Butyrique	75	0,56	10,2	67	3,78	28	21,3
Octanoïque	74	0,56	10,2	65	3,74	30	25,4
Laurique	47	0,53	9,7	71	3,68	12	6,5
Stéarique	59	0,55	9,5	72	3,74	8	3,6
Cholique	57	0,55	10,0	67	3,71	31	29,7

Tableau IV-8 : Performances des DSC à base de ZnO sensibilisé indirectement en présence d'acide Les films de ZnO électrodéposé (ED2) ont été sensibilisés 15 min en présence du D149 (0,5 mM) puis 15 min en présence de D149 (0,5 mM) et d'un acide (1 mM) dans un mélange acétonitrile/terbutanol

Le temps de vie des électrons dans le semi-conducteur a été calculé par spectroscopie d'impédance pour chaque cellule (Figure IV-15). Sans ajout d'acide, on retrouve un faible temps de vie, signe de la présence de sites vacants en grande quantité en surface du ZnO. Là encore l'acide butyrique donne les meilleurs temps de vie. Après 15 min de sensibilisation sans acide, la surface est couverte d'un maximum de molécules de colorant, néanmoins beaucoup de sites entre

les molécules sont vacants. De plus les pores sont gorgés d'agrégats de D149. Il est normal que les plus petites molécules, comme l'acide butyrique, soient capables de pénétrer dans les pores et de s'intercaler entre les molécules de colorant sur ces sites vacants. Il y a donc moins de recombinaisons avec l'acide butyrique, d'où le meilleur temps de vie et la meilleure V_{OC} . Cet effet est aussi visible pour les autres acides gras et diminue avec la longueur de chaîne. Dans le cas de l'acide cholique, on s'attendrait a priori à un temps de vie faible (<10 ms). Cependant, on sait que l'acide cholique permet de limiter l'agrégation des molécules de colorant. Lors de la deuxième sensibilisation, la présence d'acide cholique permet sans doute l'élimination des agrégats dans les pores. Même si l'acide est trop volumineux pour se fixer sur les sites vacants, la libération des pores permet une meilleure mobilité des ions de l'électrolyte dans les pores. Les molécules de colorant sont plus vite régénérées par I^- et les réactions de recapture des électrons du ZnO vers le colorant excité sont nettement diminuées.

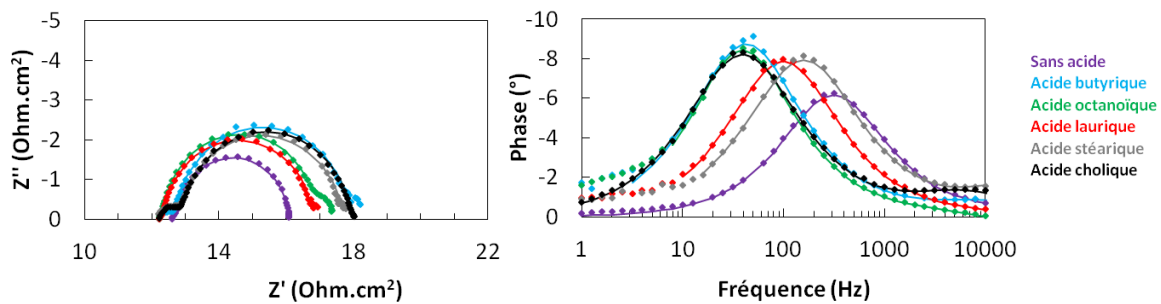


Figure IV-15 : Spectre d'impédance à la V_{OC} sous 1 soleil AM 1,5G : effet d'un co-adsorbant

Points expérimentaux (points), corrélation avec le circuit électrique équivalent de la Figure I-13 (ligne). Les films de ZnO électrodéposé (ED2) ont été sensibilisés 15 min en présence du D149 (0,5 mM) puis 15 min en présence de D149 (0,5 mM) et d'un acide (1 mM) dans un mélange acétonitrile/terbutanol

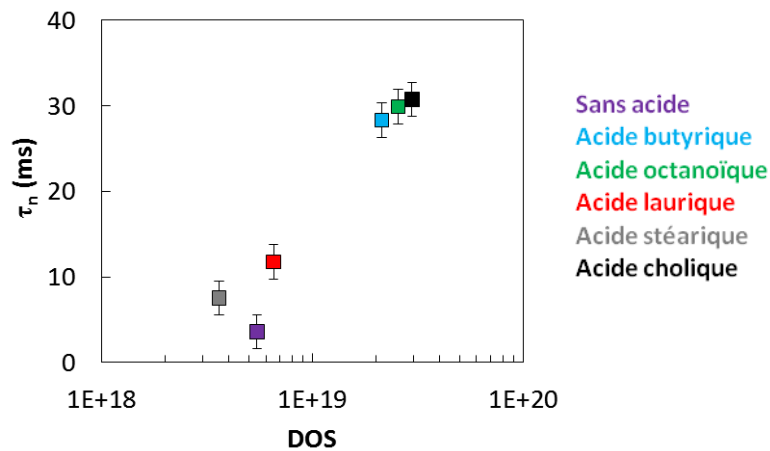


Figure IV-16 : Temps de vie des électrons en fonction de la DOS : effet d'un co-adsorbant

Les films de ZnO électrodéposé (ED2) ont été sensibilisés 15 min en présence du D149 (0,5 mM) puis 15 min en présence de D149 (0,5 mM) et d'un acide (1 mM) dans un mélange acétonitrile/terbutanol

Conclusion IV.2 : Plusieurs co-adsorbants de types acides gras ont été testés pour l'étape de sensibilisation. Leur effet sur les propriétés des films de ZnO et sur les performances des cellules a été comparé à celui de l'acide cholique. Les acides permettant une bonne sensibilisation du colorant et de bonnes performances de cellules sont ceux qui possèdent une chaîne alkyle courte : l'acide butyrique et octanoïque. Ces acides permettent d'obtenir de meilleures performances de cellules qu'avec l'acide cholique classiquement utilisé.

IV.3 Sensibilisation par des mélanges d'indolines

Jusqu'à présent, les meilleures cellules au ZnO ont été obtenues avec les colorants D149 et D205. Ce colorant fait partie de la famille des indolines. Mais il présente une zone vers 450 nm où il absorbe peu la lumière (Figure IV-2). Pour élargir la gamme de longueurs d'onde absorbées par la photo-anode des DSC, un autre colorant ayant un maximum d'absorption dans cette zone peut être co-adsorbé avec le D149 : le D131 ($\lambda_{\text{max}} = 416 \text{ nm}$) (Figure IV-1). Ces deux colorants ont de plus des coefficients d'extinction molaires très élevés.

IV.3.1 Propriétés des films sensibilisés par des mélanges d'indolines

Des films de ZnO poreux ont été préparés par électrodépôt. Ils ont ensuite été sensibilisés par des colorants seuls (D131, D149, D205) ou des mélanges équimolaires (D149/D131 et D205/D131) (Tableau IV-9).

	Colorant lors de la sensibilisation	Acide cholique (mM)
Solution 1	D131 (0,5 mM)	1
Solution 2	D149 (0,5 mM)	1
Solution 3	D205 (0,5 mM)	0
Solution 4	D149/D131 (0,25 et 0,25 mM)	0
Solution 5	D205/D131 (0,25 et 0,25 mM)	0

Tableau IV-9 : Composition des solutions de sensibilisation

L'acide cholique a été utilisé pour les colorants D131 et D205 pour éviter leur agrégation

Les films sensibilisés D131, D149 et par le mélange D149/D131 ont été photographiés (Figure IV-17). Ils sont fortement colorés, la couleur orange du film sensibilisé avec le mélange atteste de la probable co-adsorption des deux colorants.

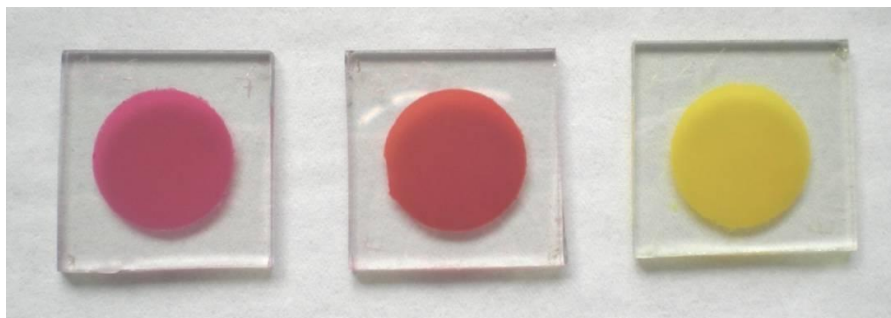


Figure IV-17: Films de ZnO électrodéposé sensibilisés par différents colorants
D149 (à gauche), D131 (à droite) ou mélange équimolaire D149-D131 (au milieu)

Sur les spectres d'absorbance des films 1 à 5 (Figure IV-18), on remarque que les films de ZnO sensibilisés avec le D149 ou le D205 absorbent peu dans la gamme 450 nm. Le film sensibilisé avec le D131 absorbe en deçà de 450 nm. Enfin, en présence d'un mélange de colorant, les films 4 et 5 absorbent complètement dans la zone 400-600 nm. Ils contiennent donc deux colorants.

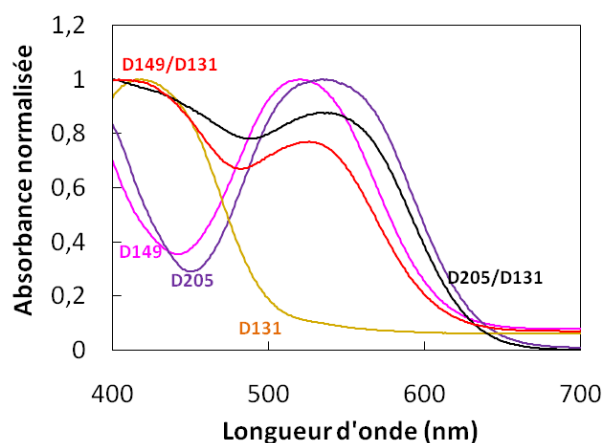


Figure IV-18 : Absorbance normalisée des films de ZnO sensibilisés par des mélanges
D149 (rose), D131 (jaune), D205 (violet) ou mélange équimolaire D149-D131 (rouge) D205/D131 (noir)

Après dosage des solutions de désorption des films, les concentrations en colorant dans les films ont été calculées pour chaque colorant (Tableau IV-10). Le film 4 sensibilisé par le mélange D149/D131 contient environ autant de D149 que de D131. La quantité de D131 légèrement plus élevée peut être due à la petite taille de la molécule. La molécule de D131 étant plus petite que celle du D149, elle est capable de s'adsorber entre deux grosses molécules de D149, là où le D149 ne pourrait pas. Ce film est très chargé en colorant mais comme dans le paragraphe précédent, il y a probablement de nombreux agrégats.

	Solution de sensibilisation		Concentration en colorant (mol.L ⁻¹)		
	Colorants	Acide cholique	D149	D205	D131
Film 1	D131	X	-	-	0,120
Film 2	D149	X	0,106	-	-
Film 3	D205		-	0,099	-
Film 4	D149/D131		0,120	-	0,140
Film 5	D205/D131		-	0,073	0,071

Tableau IV-10 : Concentration en colorant des films de ZnO sensibilisés par des mélanges d'indolines

Dans le cas du film 5, le D205 et le D131 sont adsorbés en quantités égales dans le film 5. Il a été montré que le D205 ne s'agrégeait pas comme le D149 du fait de sa longue chaîne octyle. Le film 5 sensibilisé par le mélange D205/D131 contient moins de colorant que le film 4 mais ne contient a priori pas d'agrégats. Le film 5 contient en tout plus de molécules de colorant (0,145 mol.L⁻¹) que le film 3 sensibilisés par le D205 seul. La molécule de D131 étant moins volumineuse que le D205, elle est sans doute capable de s'intercaler entre deux grosses molécules de D205.

IV.3.2 Performances des DSC avec des mélanges de colorants

Choix du colorant

Des DSC ont été préparées à partir des films précédents. Les performances des cellules sont données Figure IV-19 et Tableau IV-11. Dans le cas du mélange D149-D131 (cellule 4), la tension de circuit ouvert est nettement diminuée par rapport au D149 (cellule 2) probablement car l'effet bloquant de l'acide cholique n'est plus assuré. Les recombinaisons sont plus nombreuses ce qui se traduit également par un temps de vie des électrons dans le ZnO plus faible. A l'inverse, l'intensité de court-circuit est augmentée grâce une plus grande quantité de colorant dans les films et une optimisation de la collecte de photons dans une gamme de longueur d'onde plus élevée.

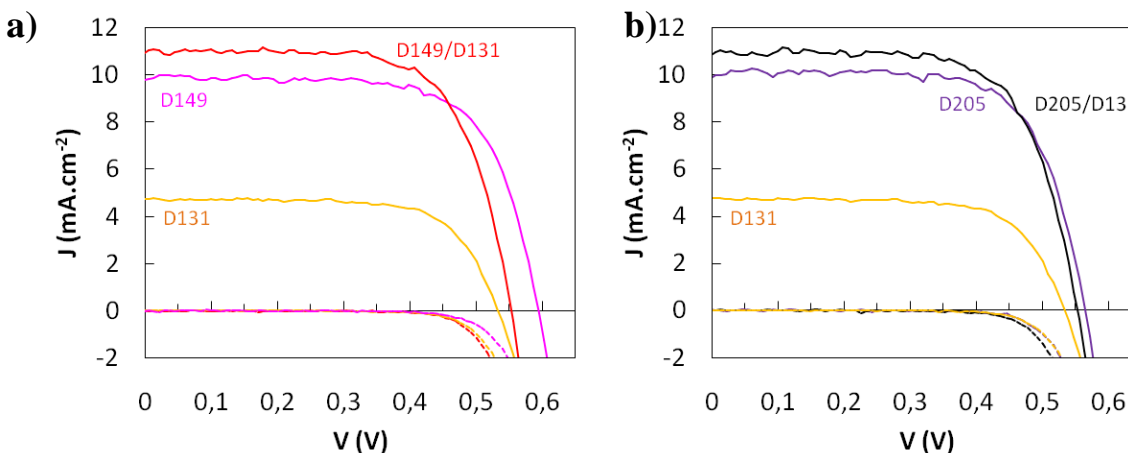


Figure IV-19 : Caractéristiques J-V sous 1 soleil AM 1,5 des DSC à base de mélanges de colorants
a) D149/D131 et b) D205/D131 – Les courbes à l'obscurité sont en pointillés

	Colorants	Acide cholique	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)	τ _n (ms)	DOS (10 ¹⁸ cm ⁻³)	J _{sc} (mA.cm ⁻²) calculée par intégration de l'IPCE
Cellule 1	D131	X	0,53	4,7	70	1,77	32	6,2	3,7
Cellule 2	D149	X	0,59	9,8	70	4,06	22	2,5	8,5
Cellule 3	D205	-	0,57	9,9	71	3,98	5	4,5	8,5
Cellule 4	D149-D131	-	0,55	10,9	69	4,19	10	4,9	8,8
Cellule 5	D205-D131	-	0,55	10,8	69	4,16	8	7,4	10,0

Tableau IV-11 : Performances des DSC au ZnO sensibilisé par des mélanges de colorants

L'IPCE a été intégrée entre 380 et 700 nm avec la formule (I-9)

L'IPCE des cellules a également été tracée pour évaluer dans quelle gamme de longueur d'onde les performances sont les meilleures (Figure IV-20). Entre le D131, le D149 et le mélange D149/D131, il apparaît que le mélange permet une conversion de photons en électrons équivalente au D131 dans la zone 400-500 nm et au D149 dans la zone 500-600 nm. La co-adsorption permet donc un gain de 1,1 mA.cm⁻². Dans le cas du D205 on constate aussi une bonne photo-conversion de 400 à 600 nm, le gain en intensité est de 0,9 mA.cm⁻² (Tableau IV-11).

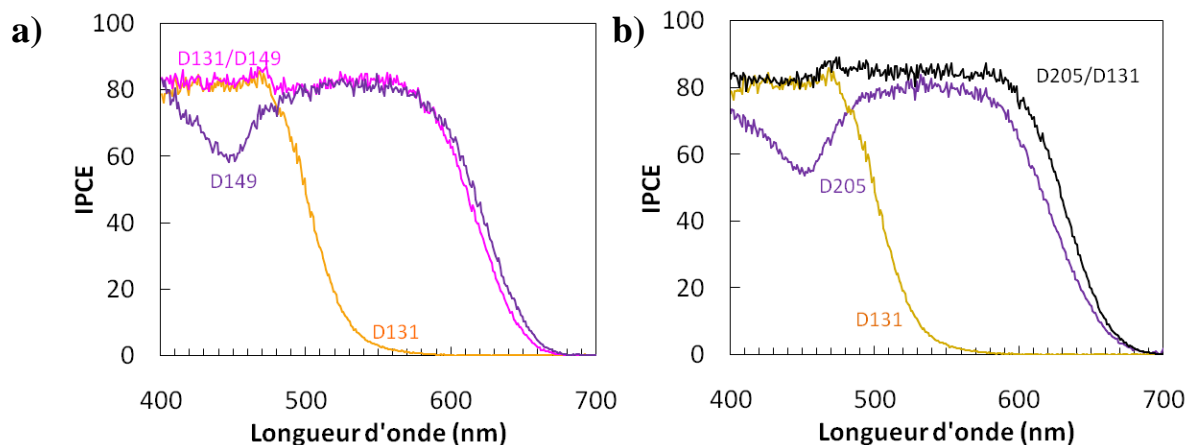


Figure IV-20 : IPCE des DSC au ZnO sensibilisé par des mélanges de colorants

a) système D149/D131 et b) système D205/D131 – L'IPCE a été corrigée par l'absorption du FTO

Choix du ratio de colorant

Le choix du ratio utilisé précédemment a été choisi équimolaire pour cette première étude. Or le D149 absorbe sur une plus large gamme de longueurs d'onde, centrée à 500 nm et avec un meilleur coefficient d'extinction molaire. Il a donc été testé d'ajouter plus de D149 pour voir si les performances pouvaient encore augmenter. Quatre solutions de sensibilisation ont donc été préparées à partir de :

- D131 (0,5 mM) et acide cholique (1 mM)
- D149 (0,5 mM) et acide cholique (1 mM)

- un mélange 1/1 : D131 (0,25 mM), D149 (0,25 mM) et acide cholique (1 mM)
- un mélange 1/3 : D131 (0,15 mM), D149 (0,375 mM) et acide cholique (1 mM)

Les cellules solaires ont ensuite été caractérisées. Les caractéristiques I-V et les performances sont données dans la Figure IV-21 et le Tableau IV-12. Les performances sont meilleures dans le cas d'un mélange équimolaire des deux colorants. L'intensité de court-circuit notamment est meilleure. On a vu précédemment grâce au calcul des concentrations en colorant que les films sensibilisés en présence d'un mélange D131/D149 contiennent en tout plus de colorant. Il y a donc plus d'électrons injectés et donc une meilleure intensité. Néanmoins dans le cas d'un mélange D131/D149 1/3, ce phénomène n'est pas observé, au contraire l'intensité est sensiblement plus faible qu'avec du D149 seul.

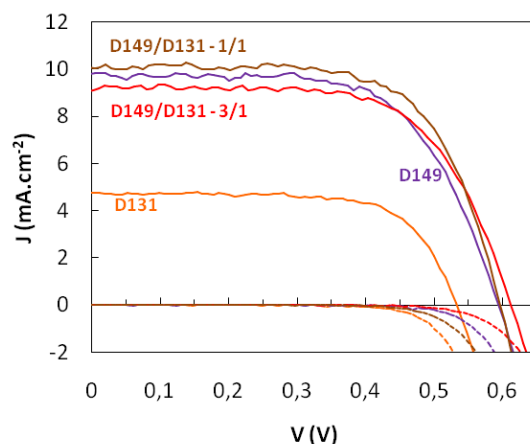


Figure IV-21 : Caractéristiques J-V sous 1 soleil AM 1,5G : ratio des mélanges de colorants
D149 (violet), mélange 1/3 de D131/D149 (rouge), mélange équimolaire D131/D149 et dans le D131 (jaune) – Les courbes à l'obscurité sont en pointillés

D149 (%mol)	D131 (%mol)	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)	J_{sc} (mA.cm ⁻²) calculée par intégration de l'IPCE
0	100	0,53	4,7	70	1,8	3,7
50	50	0,60	10,0	68	4,1	8,8
75	25	0,61	9,1	66	3,7	8,6
100	0	0,59	9,8	64	3,7	8,4

Tableau IV-12 : Performances des DSC avec mélanges de colorants de ratio variable
L'IPCE a été intégrée entre 380 et 700 nm

Pour mieux comprendre ces différences, l'IPCE des cellules a été mesurée (Figure IV-22). En présence de D131, on observe un maximum d'IPCE dans la zone 400-500 nm correspondant à la gamme d'absorption du D131. De même, dans le cas du colorant D149 seul, on observe deux maxima comme sur le spectre du D149 en solution : vers 500-600 nm et vers 380 nm. Avec la solution de sensibilisation D131/D149 1/1, on augmente encore plus l'IPCE dans la zone 450 nm

et on observe une nette augmentation de la J_{SC} . Avec la solution de sensibilisation D131/D149 1/3, on augmente l'IPCE dans la zone 450 nm. On observe une petite augmentation de J_{SC} par rapport au D149 seul. En ajoutant du D131 au D149, on comble la zone de l'IPCE à 450 nm où moins de lumière était récoltée par le D149. Le maximum d'absorption entre 500 et 600 nm reste inchangé dans tous les cas.

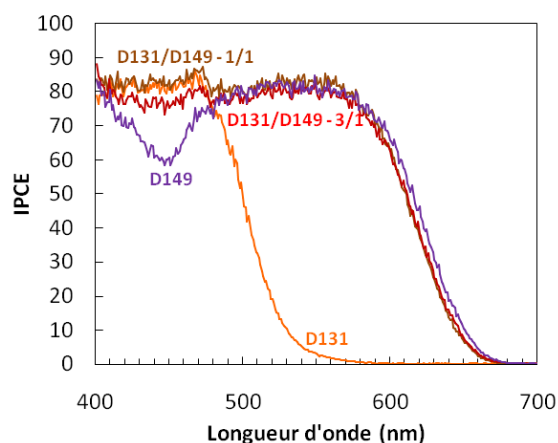


Figure IV-22 : IPCE des cellules : ratio des mélanges de colorants

D149 (violet), un mélange 1/3 de D131/D149 (rouge), mélange équimolaire D131/D149 et D131 (jaune) – L'IPCE a été corrigée par l'absorption du FTO

IV.3.3 Influence d'un co-adsorbant

Co-adsorption : mélange de colorants et acides

Dans le paragraphe IV.2 on a vu que l'ajout d'acide cholique dans la sensibilisation permettait la limitation de l'agrégation du D149. Or dans le cas du mélange D149/D131, les concentrations en colorant très élevées suggèrent également une agrégation. L'effet de l'acide cholique lors de la sensibilisation par des mélanges a donc été étudié. Compte tenu des deux études précédentes, les meilleures performances ont été obtenues pour les cellules à base de ZnO sensibilisé par le D149 et l'acide octanoïque car ce co-adsorbant permet de limiter les recombinaisons tout en autorisant une adsorption du colorant en grande quantité. D'autre part le mélange D149-D131 possède de bonnes performances. Il a donc été choisi d'étudier le mélange D131/D149 et acide octanoïque. Trois mélanges de colorants ont été préparés avec ou sans acide (Tableau IV-13).

	Colorants	Acide
Solution 1	D149/D131	-
Solution 2	D149/D131	Cholique
Solution 3	D149/D131	Octanoïque

Tableau IV-13 : Solutions de mélange de colorants avec ou sans acide co-adsorbant

Les films de ZnO ont ensuite été sensibilisés avec ces solutions. Les concentrations en colorant ont été calculées et sont données dans le Tableau IV-14. Comme dans le cas du D149 seul, la concentration est bien supérieure en absence d'acide cholique. Là encore, la compétition entre D149 et acide cholique et les agrégats du D149 dans les pores sont à l'origine de cette différence. Dans les deux cas, on retrouve une plus grande quantité de D131 dans les films, sans doute due à la petite taille de ce colorant.

	Solution de sensibilisation		Concentration en colorant (mol.L ⁻¹)		
	Colorants	Acide	D149	D205	D131
Film 1	D149/D131	-	0,120	-	0,140
Film 2	D149/D131	Cholique	0,059	-	0,067
Film 3	D149/D131	Octanoïque	0,105	-	0,062

Tableau IV-14 : Concentration en colorant dans les films sensibilisés par un mélange et un co-adsorbant

Des cellules D149/D131 ont été préparées à partir des films 1, 2 et 3. Les caractéristiques J-V sont données à la Figure IV-23 et les performances sont données au Tableau IV-15. On retrouve l'effet précédemment observé : avec l'acide cholique, la V_{OC} et le temps de vie sont fortement augmentés, ce qui atteste d'une limitation des recombinaisons. Malgré la différence de concentration en colorant dans les films, l'intensité de court-circuit J_{SC} est similaire avec l'acide cholique attestant là encore le l'agrégation du D149 et du D131 sans acide cholique.

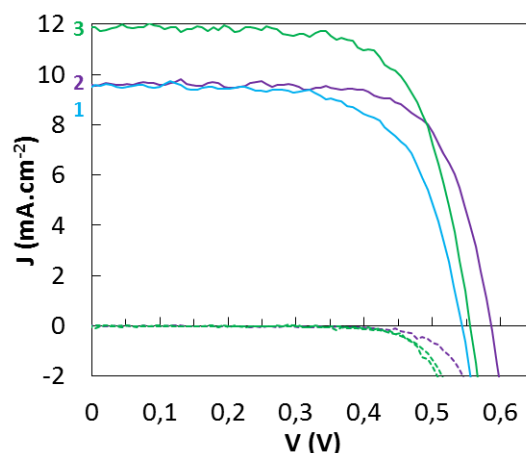


Figure IV-23 : Caractéristiques J-V sous 1 soleil AM 1,5 des DSC au ZnO sensibilisé par un mélange D149/D131 : 1) sans co-adsorbant, 2) avec acide cholique, 3) avec acide octanoïque
Les courbes à l'obscurité sont en pointillés

Colorant	Acide	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)	τ _n (ms)	DOS (10 ¹⁸ cm ⁻³)	J _{sc} (mA.cm ⁻²) calculée par intégration de l'IPCE
D149-D131	-	0,54	9,5	67	3,44	10	4,9	7,7
D149-D131	Cholique	0,59	9,6	71	4,00	34	16,8	7,1
D149-D131	Octanoïque	0,57	11,9	69	4,53	29	55,4	8,7

Tableau IV-15 : Performances des DSC au ZnO sensibilisé par un mélange et un acide co-adsorbant
L'IPCE a été intégrée entre 380 et 700 nm

L'IPCE des cellules a été mesurée (Figure IV-24). La sensibilisation en présence d'acide octanoïque permettant une adsorption de colorant en plus grande quantité par rapport à l'acide cholique et limitant la formation d'agrégats, on retrouve que plus d'électrons sont produits pour ces cellules.

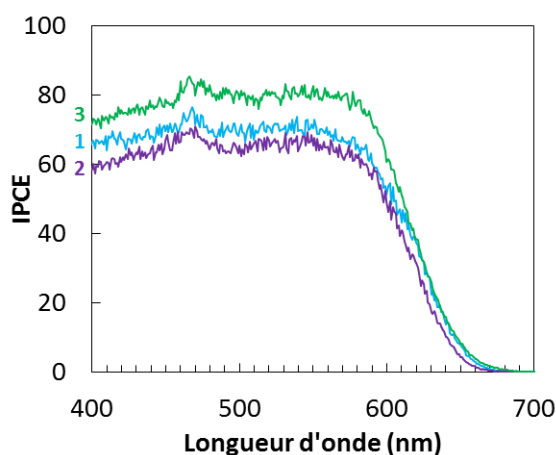


Figure IV-24 : IPCE des DSC à base de mélange de colorants et de co-adsorbant

1) sans acide, 2) avec acide cholique, 3) avec acide octanoïque. L'IPCE a été corrigée par l'absorption du FTO

Optimisation de la co-adsorption par l'acide cholique

L'acide cholique permet de bloquer les recombinaisons mais sa présence pendant l'étape de sensibilisation limite la quantité de colorant adsorbé. Il a donc été décidé d'ajouter l'acide cholique après sensibilisation. Pour cela quatre films ont été sensibilisés 15 min par un mélange D131/D149 1/1 dans différentes conditions :

- en présence d'acide cholique
- sans acide cholique
- sans acide cholique puis replongés 15 min dans un mélange avec acide cholique
- sans acide cholique puis replongés 15 min dans une solution d'acide cholique dans l'acétonitrile

La quantité de colorant dans les films a été mesurée dans les trois cas après rinçage des films à l'acétonitrile et désorption dans le DMF (Tableau IV-15).

	Sensibilisation n°1		Sensibilisation n°2		Concentration en colorant (mol.L ⁻¹)	
	Colorants	Acide cholique	Colorants	Acide cholique	D149	D131
Film 1	D149/D131		-	-	0,120	0,140
Film 2	D149/D131	X	-	-	0,059	0,067
Film 4	D149/D131		D149/D131	X	0,130	0,150
Film 5	D149/D131		Aucun	X	0,100	0,120

Tableau IV-16 : Concentration en colorant dans les films selon les conditions de sensibilisation

L'acide cholique est ajouté soit directement lors de la sensibilisation soit après 15 min de sensibilisation uniquement en présence de D149.

Les cellules ont ensuite été préparées à partir de ces quatre types de films et caractérisées Figure IV-25 et Tableau IV-17. Comme précédemment, sans acide cholique lors de l'étape de sensibilisation, la tension de circuit ouvert est plus faible que dans le cas d'une sensibilisation avec acide cholique (Film 2). Si on plonge 15 min le film sensibilisé dans le mélange avec l'acide cholique, la tension de court-circuit remonte (Film 4) et on retrouve de bonnes performances. On observe également une meilleure J_{SC} . Cependant si on immerge le film dans une solution ne contenant que de l'acide cholique (Film 5), la tension de circuit ouvert remonte mais l'intensité diminue fortement. Le colorant se désorbe probablement de la surface lors de cette deuxième étape d'où une baisse de l'intensité.

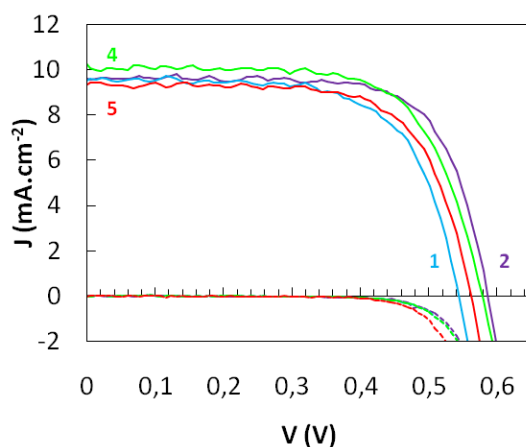


Figure IV-25 : Caractéristiques J-V sous 1 soleil AM 1,5 : effet de l'acide cholique

Films sensibilisés 1) avec l'acide cholique, 2) sans acide cholique, 3) 15 min sans acide puis 15 min avec 4) 15 min sans acide puis 15 min dans un mélange acétonitrile acide cholique. – Les courbes à l'obscurité sont en pointillés

	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)	τ_n (ms)	DOS (10 ¹⁸ cm ⁻³)	J_{sc} (mA.cm ⁻²) calculée par intégration de l'IPCE
Film 1	0,54	9,5	67	3,44	10	4,9	7,7
Film 2	0,59	9,6	71	4,00	34	1,7	7,1
Film 4	0,58	10,2	67	3,98	27	1,4	8,3
Film 5	0,56	9,3	68	3,58	21	1,0	6,5

Tableau IV-17 : Performances des DSC : effet de l'acide cholique

Films sensibilisés 1) sans acide, 2) avec acide cholique, 4) 15 min sans acide puis 15min avec 5) 15 min sans acide puis 15 min dans un mélange acétonitrile acide cholique. L'IPCE a été intégrée entre 380 et 700 nm

L'étude par spectroscopie d'impédance des cellules a permis d'estimer le temps de vie des électrons dans le semi-conducteur avant recombinaison (Tableau IV-17 et Figure IV-26). Lorsque l'on sensibilise les films en présence d'acide cholique (film 2), ce temps de vie est nettement supérieur comparé au film sensibilisé sans acide cholique (film 1). Certes, on adsorbe moins de colorant, mais l'acide cholique en s'adsorbant à la surface du film bloque les recombinaisons et le temps de vie est donc allongé. Lorsqu'on replonge le film dans le mélange avec acide cholique (film 4), le temps de vie est ré-augmenté par rapport à une sensibilisation sans acide (film 2). Enfin, lorsqu'on plonge le film dans la solution d'acide sans colorant (film 5), on augmente aussi le temps de vie par rapport au film sans acide (film 1). Cependant cette hausse n'est pas aussi significative que pour le film 4. Il est possible que l'on désorbe du colorant à cette étape, laissant la possibilité à plus de recombinaisons.

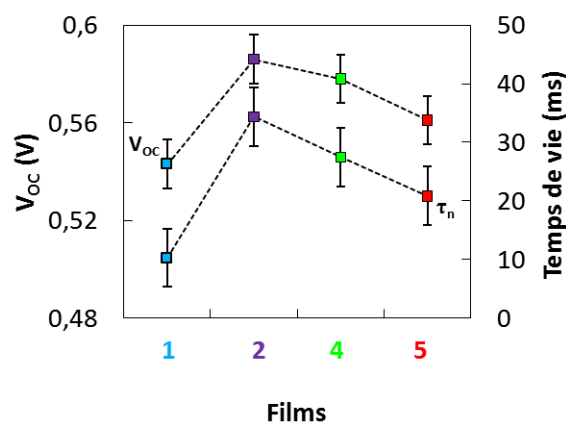


Figure IV-26 : V_{oc} et τ_n : effet de l'acide cholique

Tension de circuit ouvert (violet) et temps de vie des électrons (bleu) dans les cellules réalisées à partir des films 1 à 4. Films sensibilisés 1) avec l'acide cholique, 2) sans acide cholique, 4) 15 min sans acide puis 15min avec 5) 15 min sans acide puis 15 min dans un mélange acétonitrile/acide cholique.

Le rendement quantique des cellules a été mesuré (Figure IV-27). Lorsque le film est sensibilisé en présence d'acide cholique (courbe violette), on adsorbe moins de colorant et donc on injecte moins d'électrons que sans acide cholique (courbe bleue). Cependant, lorsqu'on plonge le film sensibilisé dans un mélange de colorant contenant l'acide cholique (courbe verte) on augmente encore la quantité de colorant et donc l'intensité. Enfin si on plonge le film sensibilisé dans l'acide cholique sans colorant on abaisse fortement la quantité de colorant et donc l'intensité.

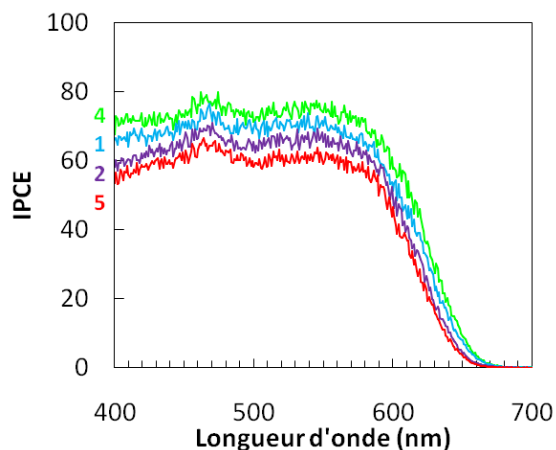


Figure IV-27 : IPCE selon les conditions de sensibilisation

Films sensibilisés 1) sans acide, 2) avec acide cholique, 4) 15 min sans acide puis 15 min avec 5) 15 min sans acide puis 15 min dans un mélange acétonitrile/acide cholique – L'IPCE a été corrigée par l'absorption du FTO.

Conclusion IV.3 : La sensibilisation par des mélanges de colorants a permis d'augmenter encore un peu plus les performances. En sensibilisant par le D131 et le D149 on peut adsorber plus de colorant qu'avec le D149 seul. On absorbe donc plus de lumière, et les performances des cellules sont ainsi augmentées. En ajoutant un co-adsorbant (acide cholique ou octanoïque) lors de cette sensibilisation on permet toujours une bonne adsorption des colorants tout en bénéficiant du rôle de bloqueur de recombinaisons du co-adsorbant. Les performances avec le mélange D149/D131/acide octanoïque sont remarquables : les performances des cellules atteignent 4,5 % contre environ 4 % pour des cellules à base de ZnO/D149/acide cholique classiquement utilisées dans la thèse et donnant actuellement les meilleurs rendements recensés dans la littérature [6].

IV.4 Durabilité des cellules solaires

La durabilité des cellules a été étudiée. Les cellules à base de ZnO électrodéposé (type ED2) ont été scellées et laissées dans des conditions ambiantes. Les performances ont été mesurées régulièrement. Quatre séries de mesures ont été menées :

- L'influence d'un co-adsorbant sur la durabilité des cellules
- La durabilité des cellules sensibilisées par un mélange de colorant
- L'influence de la composition de l'électrolyte sur la stabilité de l'adsorption du colorant et sur la durabilité des DSC
- La durabilité des cellules sous éclairement

IV.4.1 Influence d'un acide co-adsorbant lors de la sensibilisation

La durabilité des cellules a été étudiée pour différentes sensibilisations des films de ZnO. Les durabilités des cellules ZnO/D149, ZnO/D149/acide octanoïque et ZnO/D149/acide cholique ont été comparées. Les performances des cellules ZnO/D149 sans co-adsorbant sont données en Figure IV-28. La dégradation des cellules est visible dès les premiers jours et la cellule perd 25 % de son rendement en 160 jours. Le rendement décroît régulièrement.

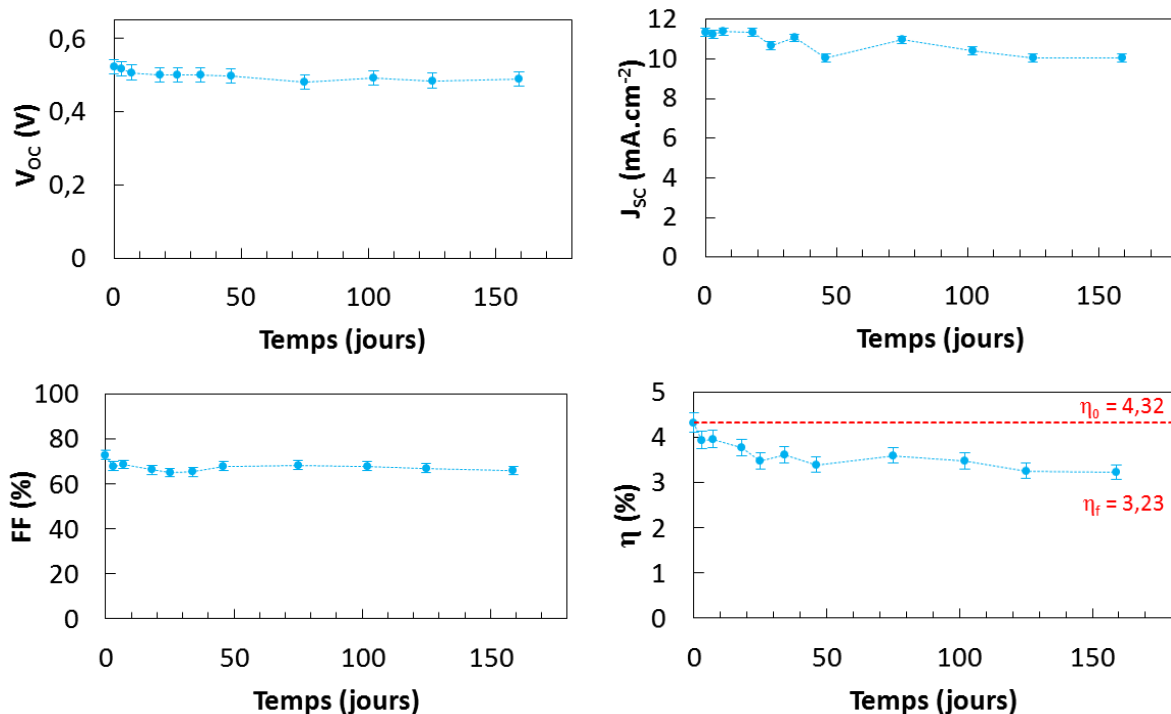


Figure IV-28 : Performances au cours du temps des cellules ZnO/D149 sans co-adsorbant

Les spectres d'impédance ont également été tracés régulièrement et sont donnés Figure IV-29.

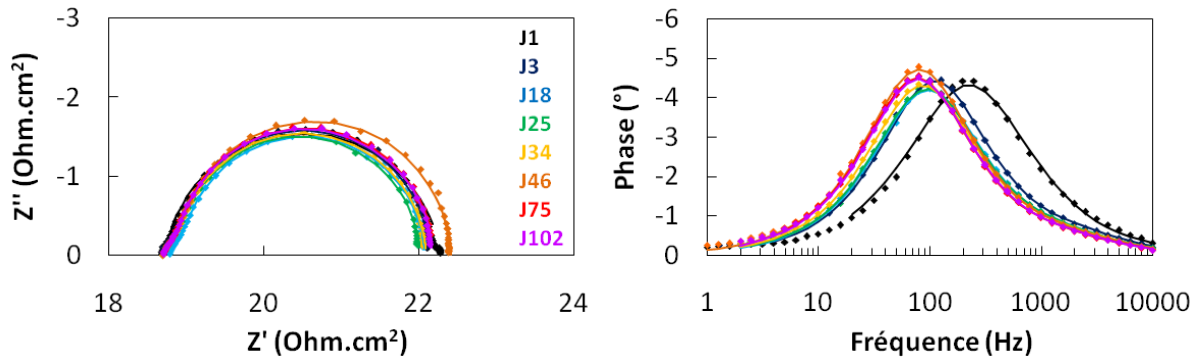


Figure IV-29 : Spectres d'impédance à la V_{OC} sous 1 soleil AM 1,5G dans le temps d'une cellule ZnO/D149 sans co-adsorbant : Points expérimentaux (points), corrélation avec le circuit électrique équivalent de la Figure I-13 (ligne)

Après corrélation des spectres d'impédance avec le circuit électrique équivalent de la Figure I-13, les valeurs de R_{ct} , C_{μ} et τ_n ont été tracées en fonction du temps (Figure IV-30). Le temps de vie augmente de 200 % en 160 jours : il augmente rapidement environ 10 jours puis lentement. La résistance de recombinaison reste stable au cours du temps. L'augmentation du temps de vie est due à l'augmentation de la capacité C_{μ} . Lors du vieillissement des cellules, il peut y avoir des inclusions d'hydrogènes dans le ZnO. Elles sont dues à la présence d'espèces oxydantes dans l'électrolyte. Ces hydrogènes apportent des états occupés supplémentaires sous la bande de conduction du ZnO [192,193]. Ce dopage n du ZnO se traduit par une augmentation de la DOS et donc de C_{μ} .

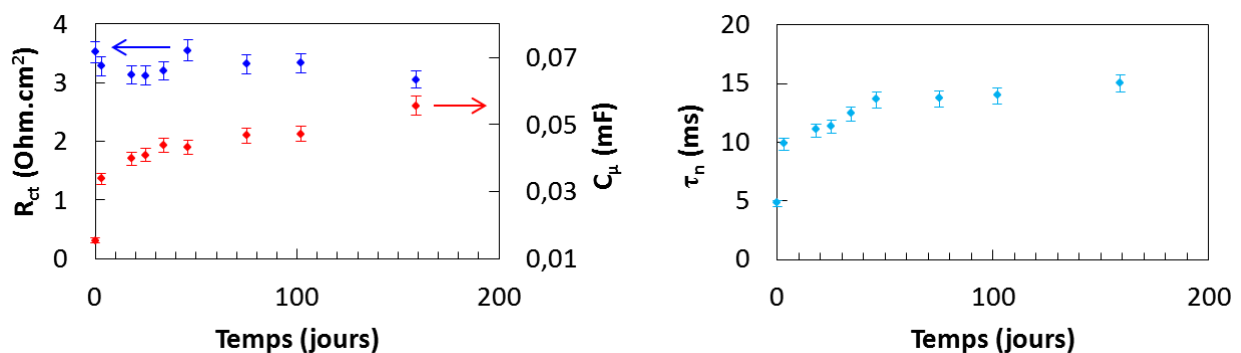


Figure IV-30 : Evolution des paramètres R_{ct} , C_{μ} et τ_n d'une cellule ZnO/D149 sans co-adsorbant
A gauche : R_{ct} (bleu) et C_{μ} (rouge). A droite : τ_n

Les performances des cellules ZnO/D149/acide cholique sont données en Figure IV-31. La dégradation des cellules est visible après une trentaine de jours. Les cellules perdent 9 % de rendement en 170 jours. Cette dégradation est plus lente que sans acide.

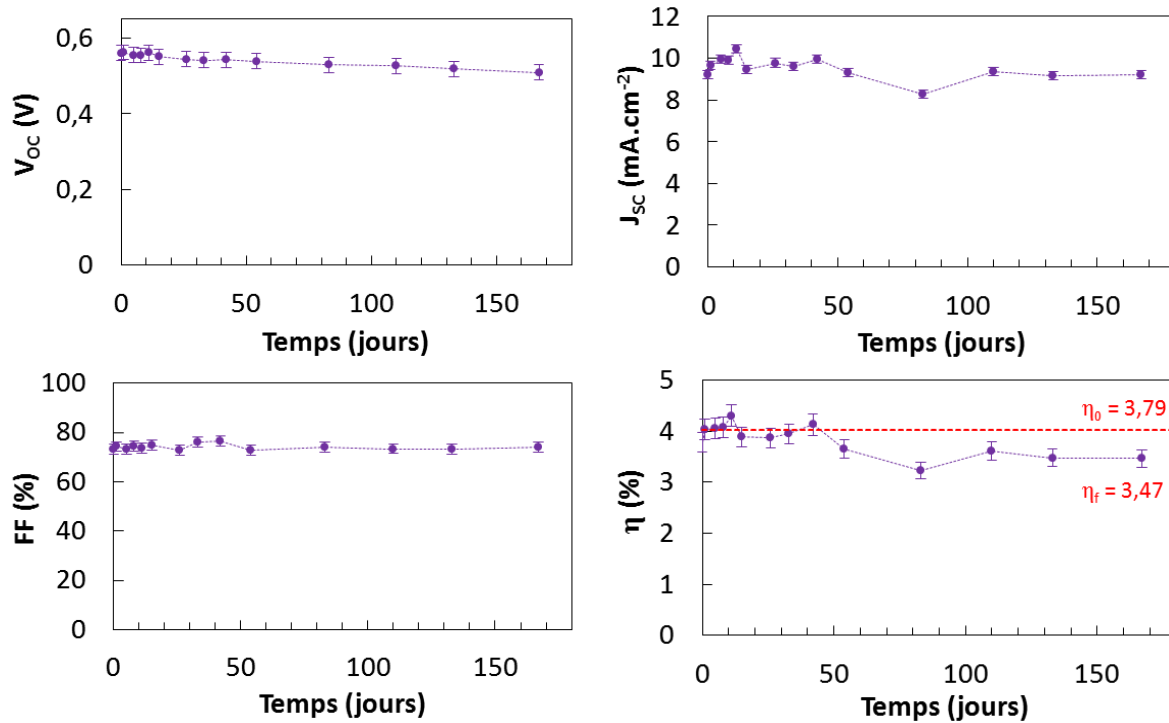


Figure IV-31 : Performances au cours du temps des cellules ZnO/D149/acide cholique

Les spectres d'impédance ont également été tracés régulièrement et sont donnés Figure IV-32.

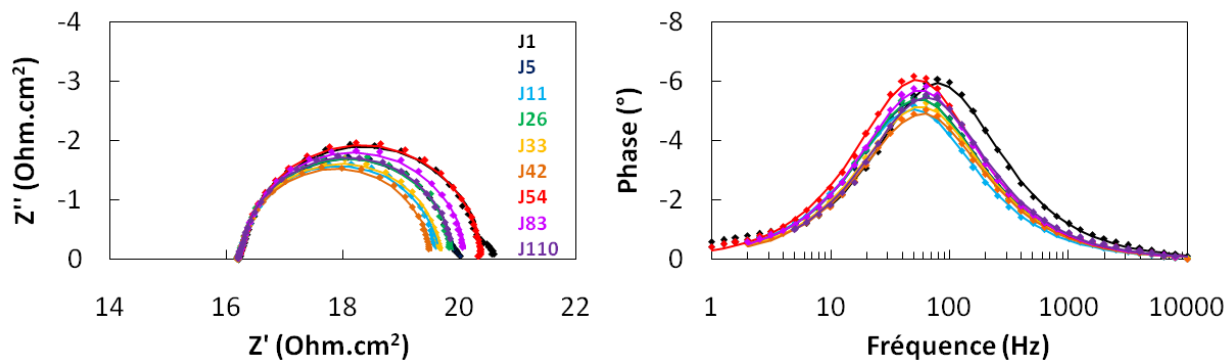


Figure IV-32 : Spectres d'impédance à la V_{OC} sous 1 soleil AM 1,5G dans le temps d'une cellule ZnO/D149/acide cholique : Points expérimentaux (points), corrélation avec le circuit électrique équivalent de la Figure I-13 (ligne)

Après corrélation des spectres d'impédance avec le circuit électrique équivalent de la Figure I-13, les valeurs de R_{ct}, C_μ et τ_n ont été tracées en fonction du temps (Figure IV-33). Là encore, R_{ct} est relativement stable. τ_n suit la tendance de C_μ : forte augmentation dans les 10 premiers jours et diminution lente. L'ajout d'acide permet de limiter l'adsorption de protons en bloquant la dégradation par des espèces oxydantes dans l'électrolyte à la surface du ZnO. Il y a donc une protection de la surface du ZnO grâce à l'acide cholique.

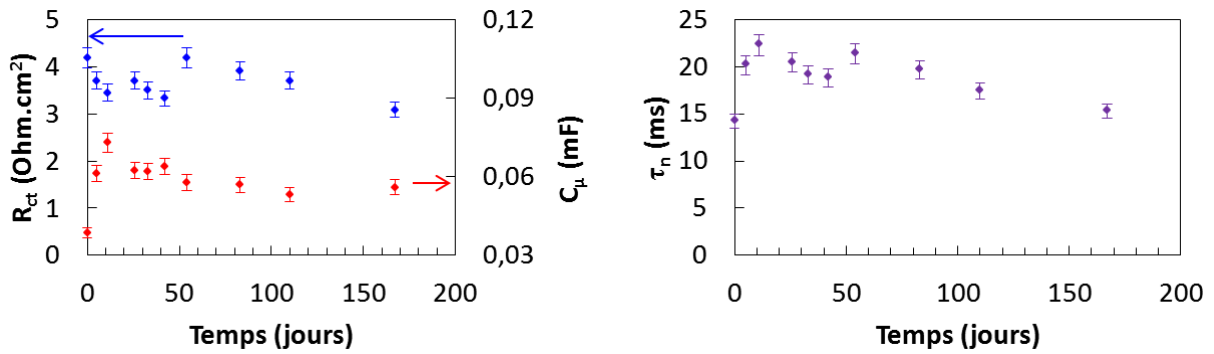


Figure IV-33 : Evolution des paramètres R_{ct} , C_{μ} et τ_n d'une cellule ZnO/D149/acide cholique
 A gauche : R_{ct} (bleu) et C_{μ} (rouge). A droite : τ_n

Les performances des cellules ZnO/D149/acide octanoïque sont données en Figure IV-34. La dégradation des cellules est peu visible et les cellules ne perdent que 4,6 % de rendement en 160 jours. Cette dégradation est encore plus lente que sans acide ou qu'avec l'acide cholique. Cet effet bénéfique sur la stabilité peut encore s'expliquer par la petite taille de l'acide octanoïque. L'acide octanoïque, molécule amphiphile, est moins volumineux que l'acide cholique et arrive à s'intercaler entre les grosses molécules de D149. De plus sa chaîne octyle est hydrophobe. Il bloque donc plus facilement l'accès d'espèces oxydantes de l'électrolyte à la surface du ZnO.

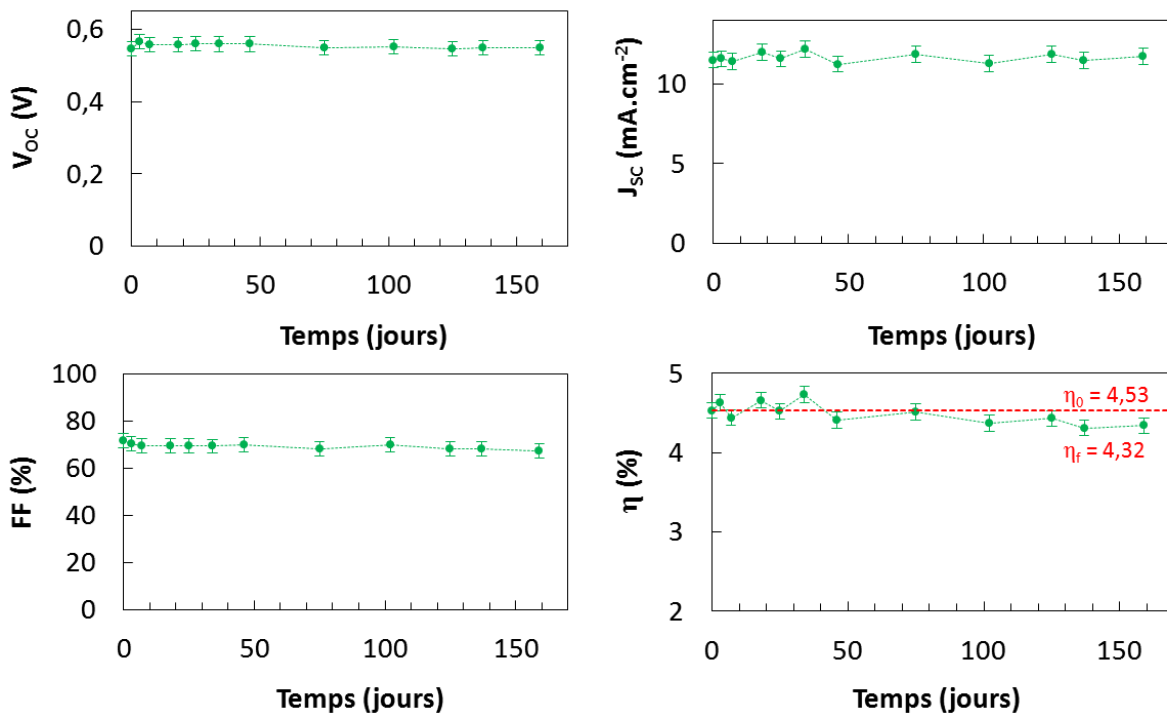


Figure IV-34 : Performances au cours du temps des cellules ZnO/D149/acide octanoïque

Les spectres d'impédance ont également été tracés régulièrement et sont donnés Figure IV-35.

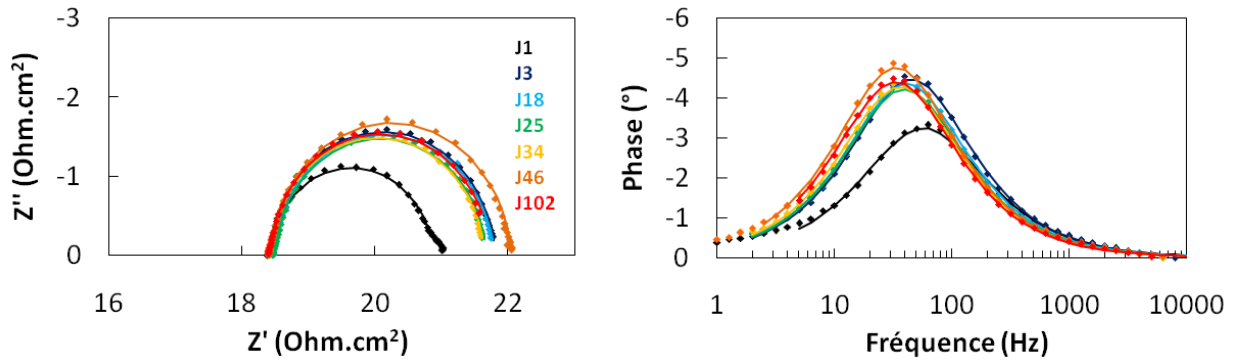


Figure IV-35 : Spectres d'impédance à la V_{OC} sous éclairement 1 soleil AM 1,5G dans le temps d'une cellule ZnO/D149/acide octanoïque

Points expérimentaux (points), corrélation avec le circuit électrique équivalent de la Figure I-13 (ligne)

Après corrélation des spectres d'impédance avec le circuit électrique équivalent de la Figure I-13, les valeurs de R_{ct} , C_{μ} et τ_n ont été tracées en fonction du temps (Figure IV-36). Là encore, R_{ct} est relativement stable après un jour. τ_n suit la tendance de C_{μ} : augmentation lente dans les 60 premiers jours et stabilisation. Comme dans le cas d'une sensibilisation sans acide (Figure IV-30) on observe une augmentation du temps de vie qui pourrait s'expliquer par le dopage du ZnO par l'hydrogène. Néanmoins dans ce cas, l'augmentation est plus lente (45 jours contre 10 jours). L'acide octanoïque a donc un rôle de barrière qui freine l'inclusion d'hydrogènes dans ZnO.

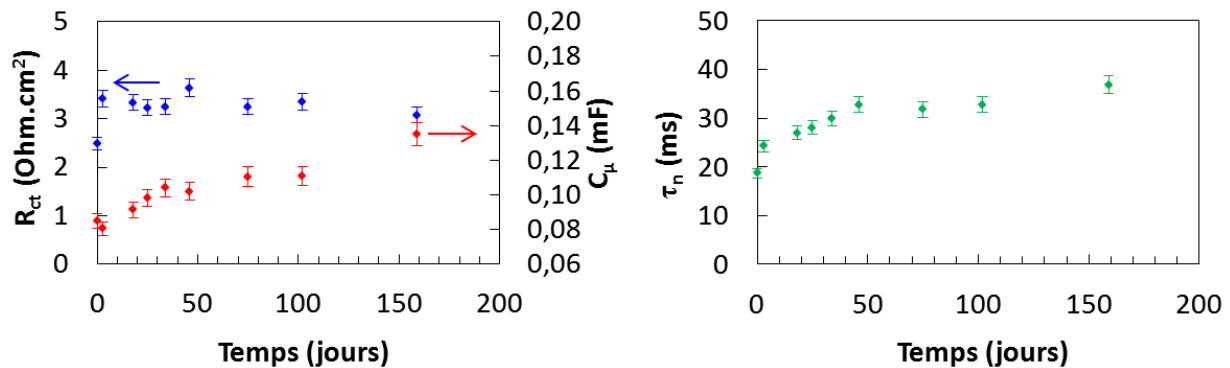


Figure IV-36 : Evolution des paramètres R_{ct} , C_{μ} et τ_n d'une cellule ZnO/D149/acide octanoïque

A gauche : R_{ct} (bleu) et C_{μ} (rouge). A droite : τ_n

L'acide octanoïque permet donc de freiner le vieillissement de la cellule en limitant la diffusion des hydrogènes dans le ZnO. Son action est plus importante que l'acide cholique car la cellule se dégrade moins.

IV.4.2 Vieillessement des cellules à base de mélanges de colorant

Le vieillissement des cellules ZnO/D149/D131/acide octanoïque a été étudié. Les performances ont été tracées au cours du temps (Figure IV-37). Le rendement est stable sur une centaine de jours et semble plus stable que pour les cellules ZnO/D149/acide octanoïque.

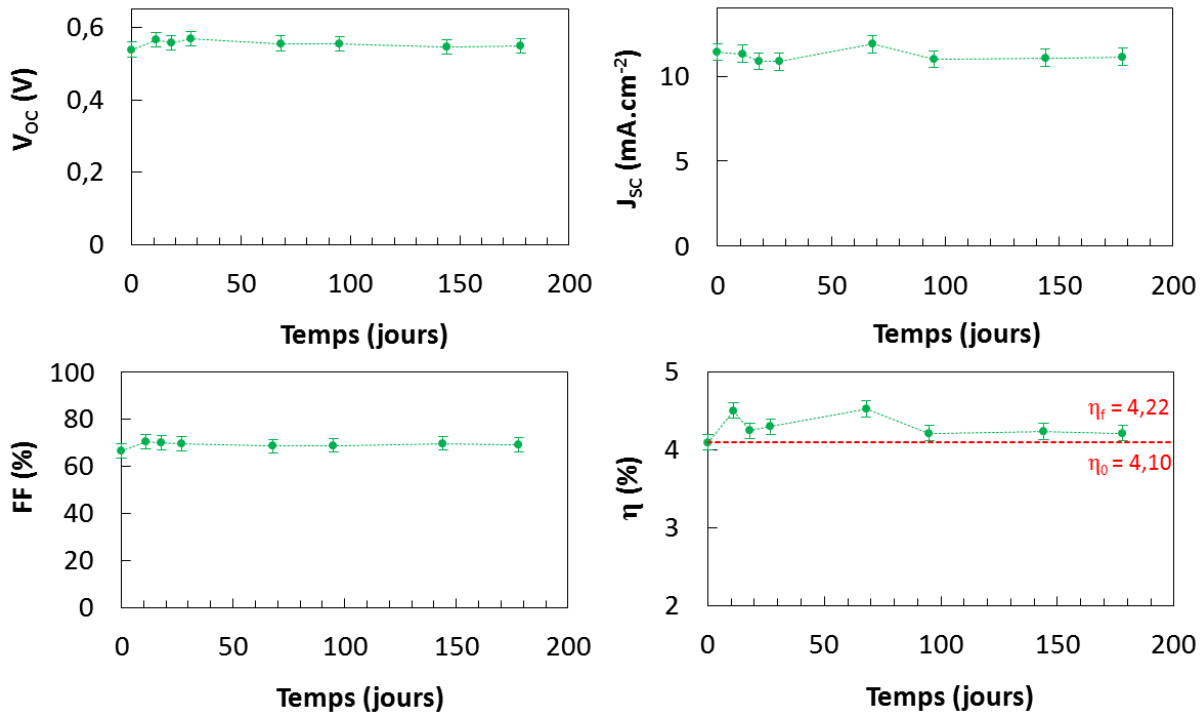


Figure IV-37 : Performances au cours du temps des cellules ZnO/D149/D131/acide octanoïque

Les spectres d'impédance ont également été tracés régulièrement et sont donnés Figure IV-38.

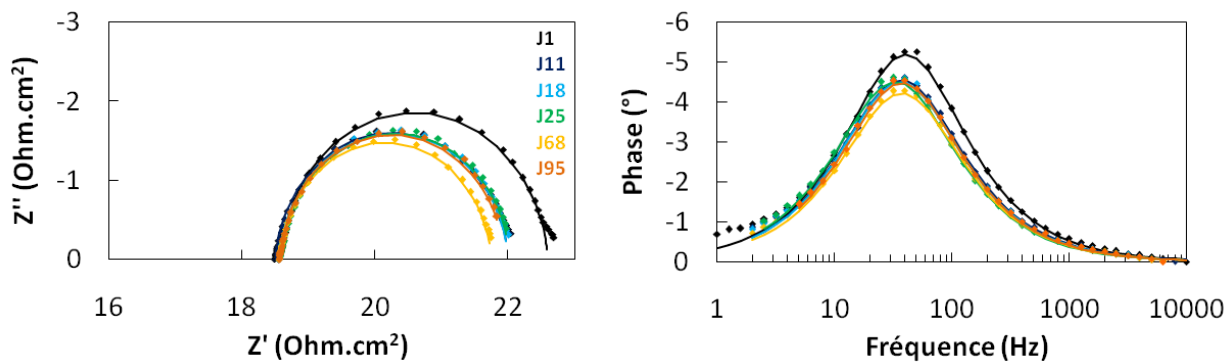


Figure IV-38 : Spectres d'impédance à la V_{OC} sous 1 soleil AM 1,5G dans le temps des cellules ZnO/D149/D131/acide octanoïque

Points expérimentaux (points), corrélation avec le circuit électrique équivalent de la Figure I-13 (ligne)

Après corrélation des spectres d'impédance avec le circuit électrique équivalent de la Figure I-13, les valeurs de R_{ct} , C_{μ} et τ_n ont été tracées en fonction du temps (Figure IV-39). R_{ct} diminue

lentement, C_{μ} augmente puis se stabilise et τ_n reste stable. On ne semble pas observer de dégradation due à l'inclusion d'hydrogène ce qui pourrait expliquer que le rendement reste stable.

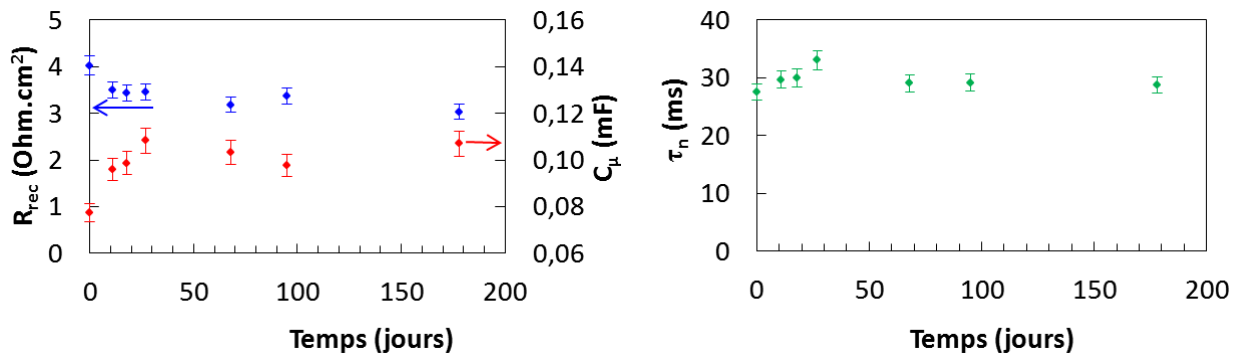


Figure IV-39 : Paramètres R_{ct} , C_{μ} et τ_n dans le temps d'une cellule ZnO/D149/D131/acide octanoïque
A gauche : R_{ct} (bleu) et C_{μ} (rouge). A droite : τ_n

IV.4.3 Influence de la composition de l'électrolyte

Dans la littérature, certains composés sont employés pour l'électrolyte des cellules ZnO/D149 : éthylène carbonate [174] ou la TBP [194]. L'éthylène carbonate est employé pour limiter l'évaporation du solvant et la TBP pour bloquer les recombinaisons à la surface du ZnO en se greffant sur les sites vacants. Ces additifs, au même titre que les co-adsorbants employés lors de la sensibilisation, peuvent donc influencer sur l'adsorption du colorant en surface du ZnO et donc sur la durabilité des cellules. Trois électrolytes de composition différente ont été employés pour cette étude :

- Electrolyte **REF** : I_2 (0,05 M) et DMPII (0,5 M) dans l'acétonitrile
- Electrolyte **EC** : I_2 (0,05 M) et DMPII (0,5 M) dans un mélange acétonitrile/éthylène carbonate 1/4
- Electrolyte **TBP** : I_2 (0,05 M), DMPII (0,5 M) et TBP (1 M) dans l'acétonitrile

Dès l'introduction dans nos cellules des électrolytes EC et TBP, les molécules de D149 se désorbent du ZnO : on voit l'électrolyte prendre une teinte rose. La désorption du colorant D149 en présence de ces composés a déjà été mise en évidence précédemment [160]. Dès la première mesure I-V, les performances sont déjà en deçà des cellules de référence ZnO/D149 acide cholique (Figure IV-40). En présence de TBP dans l'électrolyte, le rendement chute rapidement et le rôle bénéfique de la TBP sur la V_{OC} [194] n'est visible que quelques jours, puis la V_{OC} se stabilise. La densité de courant baisse continuellement, sans doute à cause d'une désorption continue du colorant, d'où une baisse observée du rendement avec le temps. La cellule perd 76% de rendement en 125 jours. Le rôle de l'éthylène carbonate est plus complexe. On observe également une désorption du D149 à l'introduction de l'électrolyte mais la densité de courant augmente au cours du temps les premiers jours. Les cellules avec éthylène carbonate ont l'air

plus stables mais le rendement reste inférieur aux meilleurs rendements obtenus avec un électrolyte classique. La désorption du colorant n'est effective que dans les minutes qui suivent l'introduction de l'électrolyte.

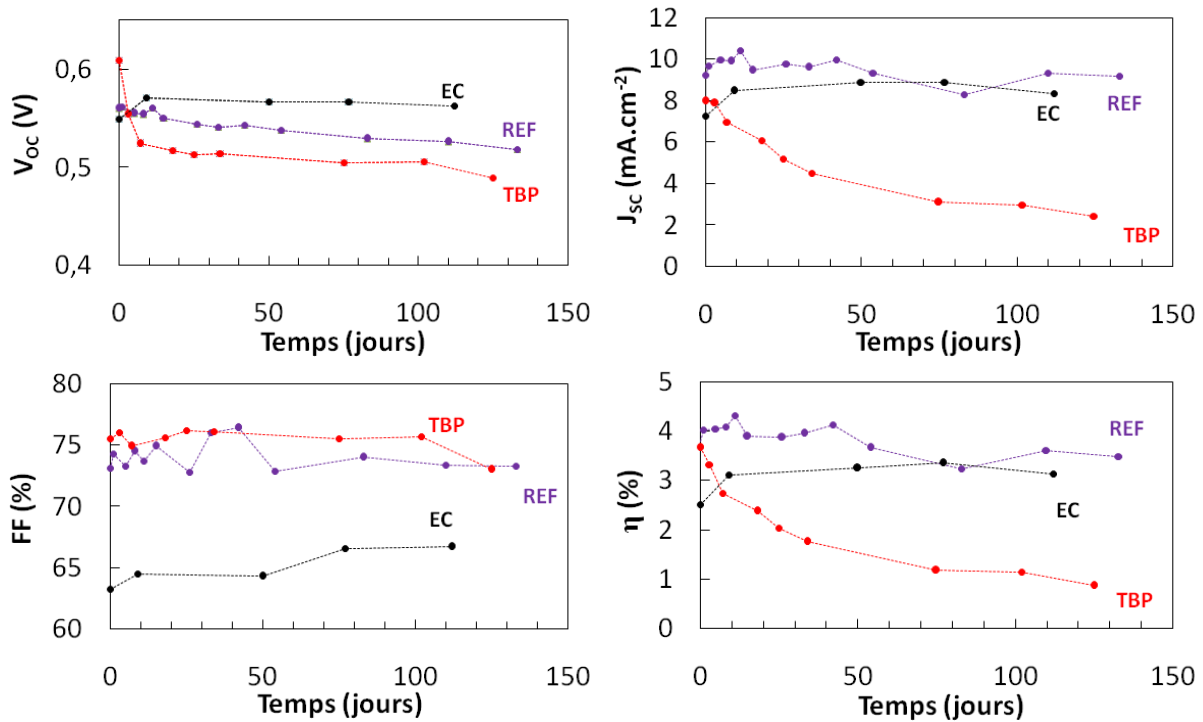


Figure IV-40 : Performances au cours du temps des cellules : effet d'additifs dans l'électrolyte
Cellule référence ZnO/D149 acide cholique (violet), avec ajout de TBP (rouge) ou d'éthylène carbonate (noir) dans l'électrolyte

Les spectres d'impédance ont également été tracés régulièrement pour la cellule contenant de la TBP et sont donnés en Figure IV-41. Sans analyse des spectres on remarque que la R_{ct} augmente au cours du temps.

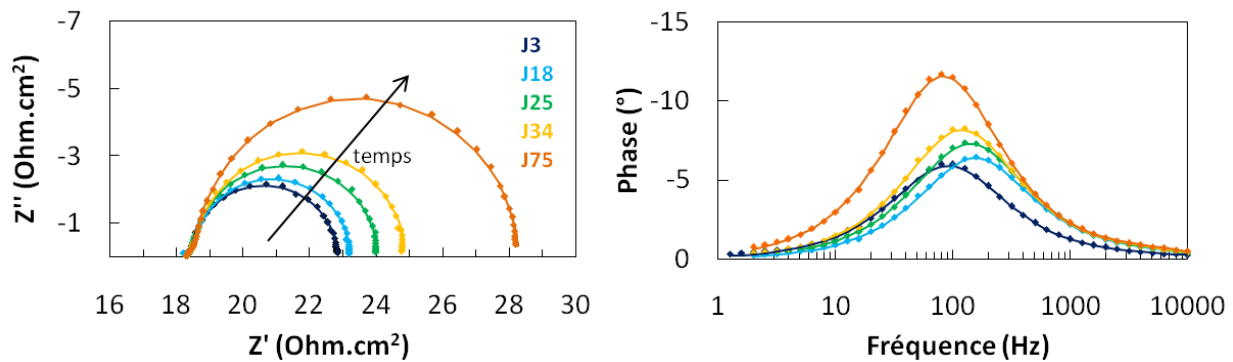


Figure IV-41 : Spectres d'impédance à la V_{OC} sous 1 soleil AM 1,5G dans le temps d'une cellule ZnO/D149 avec de la TBP dans l'électrolyte

Points expérimentaux (points), corrélation avec le circuit électrique équivalent de la Figure I-13 (ligne)

Après corrélation des spectres d'impédance avec le circuit électrique équivalent de la Figure I-13, les valeurs de R_{ct} , C_{μ} et τ_n ont été tracées en fonction du temps (Figure IV-42). R_{ct} augmente régulièrement avec le temps. C_{μ} diminue rapidement (10 jours) et se stabilise. τ_n diminue fortement (10 jours) puis augmente lentement. Ces très faibles temps de vie indiquent que les recombinaisons sont très fréquentes dès les premiers jours. En effet, si le D149 se désorbe de la surface, alors il y a plus de sites vacants en surface du ZnO propices aux recombinaisons.

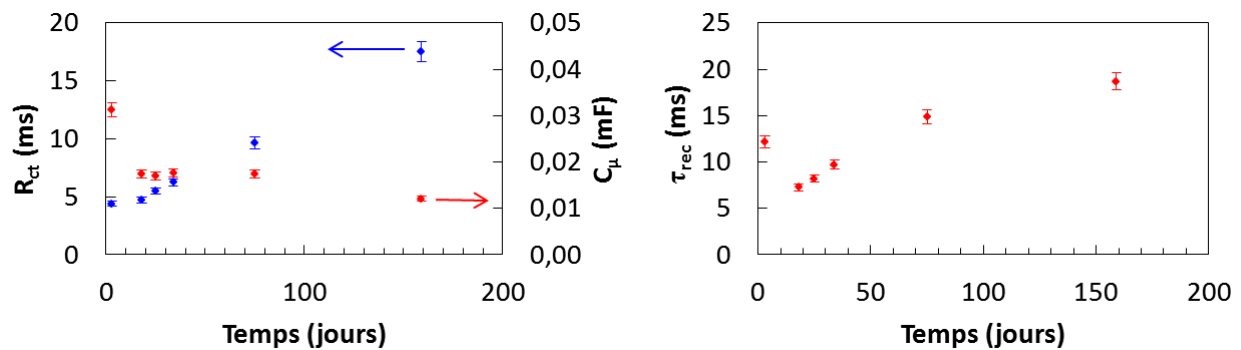


Figure IV-42 : Evolution des paramètres R_{ct} , C_{μ} et τ_n dans le temps d'une cellule ZnO/D149 avec la TBP
A gauche : R_{ct} (bleu) et C_{μ} (rouge). A droite : τ_n

Les spectres d'impédance ont également été tracés régulièrement pour la cellule contenant de l'éthylène carbonate (EC) et sont donnés en Figure IV-43. Sans analyse des spectres on remarque que la R_{ct} augmente au cours du temps. On voit apparaître sur le diagramme de Nyquist la boucle basse fréquence correspondant à la diffusion des ions dans l'électrolyte. Elle n'a pas été prise en compte pour l'analyse d'impédance.

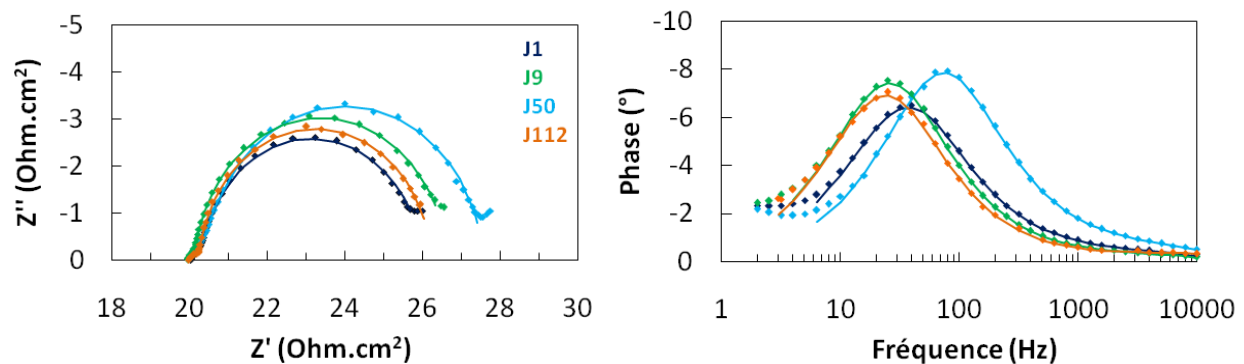


Figure IV-43 : Spectres d'impédance à la V_{OC} sous éclairement 1 soleil AM 1,5G dans le temps d'une cellule ZnO/D149 avec de l'éthylène carbonate dans l'électrolyte
Points expérimentaux (points), corrélation avec le circuit électrique équivalent de la Figure I-13 (ligne)

Après corrélation des spectres d'impédance avec le circuit électrique équivalent de la Figure I-13, les valeurs de R_{ct} , C_{μ} et τ_n ont été tracées en fonction du temps (Figure IV-44). R_{ct} semble diminuer lentement. C_{μ} augmente rapidement les premier jours puis lentement. τ_n suit la tendance

de C_{μ} . Malgré la désorption du colorant lors du montage de la cellule, on ne voit pas le temps de vie diminuer drastiquement comme dans le cas de la TBP. La désorption n'est donc que partielle. L'augmentation du temps de vie peut s'expliquer encore une fois par l'inclusion d'atomes d'hydrogènes dans le ZnO qui induisent un dopage n et une augmentation de la DOS (donc de C_{μ}). Cette hypothèse est d'autant plus probable que le l'éthylène carbonate est un solide très hygroscopique. L'électrolyte contient probablement de l'eau dès le départ.

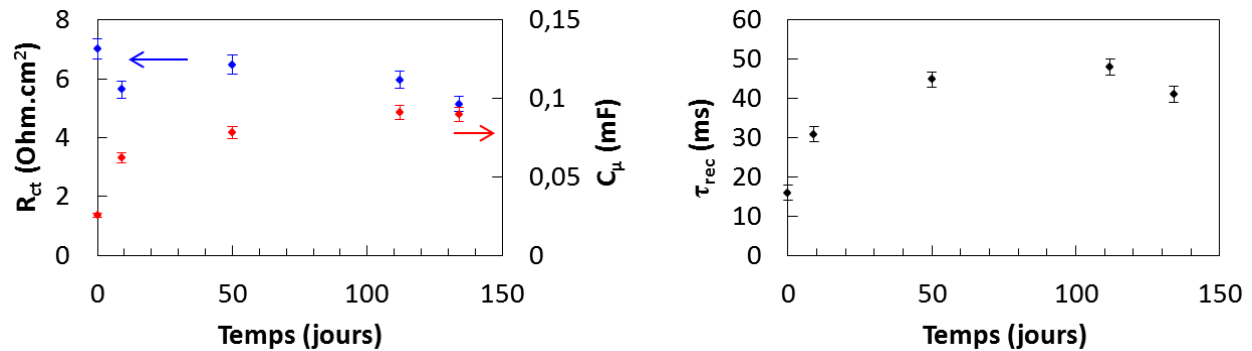


Figure IV-44 : Evolution des paramètres R_{ct} , C_{μ} et τ_n d'une cellule ZnO/D149 avec l'éthylène carbonate
 A gauche : R_{ct} (bleu) et C_{μ} (rouge). A droite : τ_n

IV.4.4 Durabilité sous éclairement

Une cellule ZnO/D149/acide cholique a été placée 8h sous éclairement, les performances ont été mesurées régulièrement. Avant chaque mesure de caractéristiques J-V, la cellule a été placée 10 min dans le noir pour revenir à température ambiante. Le rendement chute de 10 % après 8h sous éclairement principalement à cause de la baisse de J_{SC} .

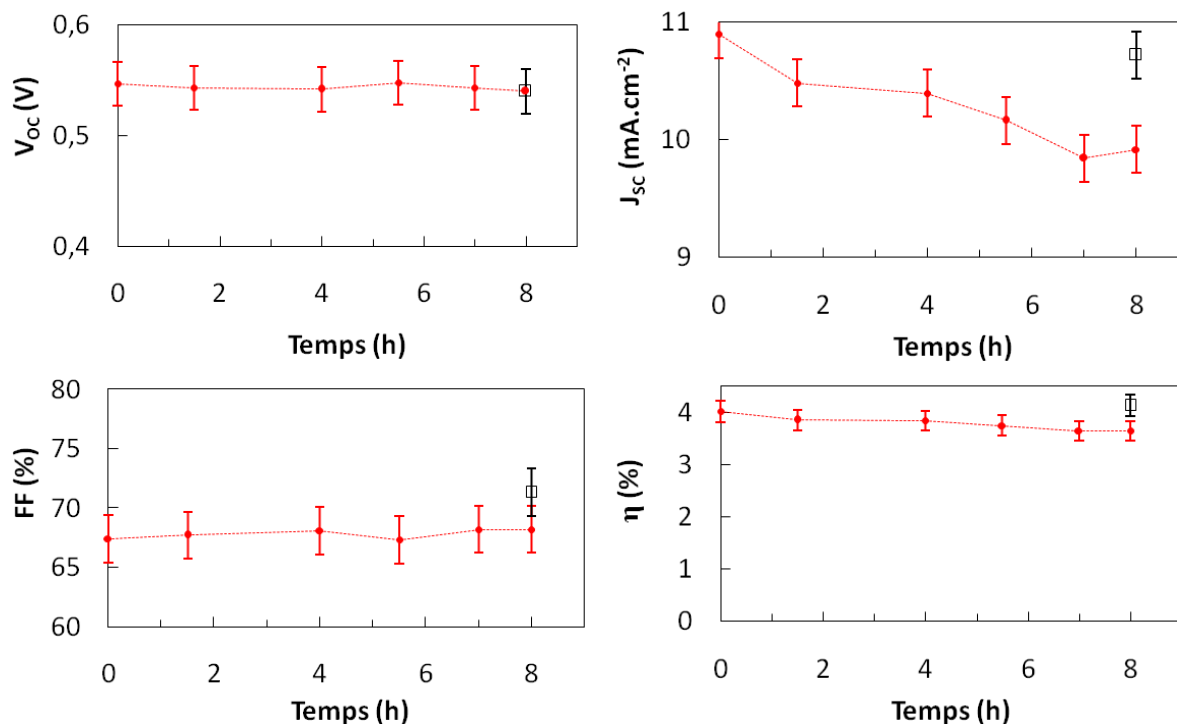


Figure IV-45 : Performances au cours du temps des cellules ZnO/D149/acide cholique sous éclairciment

Les cellules sont laissées sous éclairciment et le rendement est régulièrement mesuré après 10 min dans l'obscurité pour ramener la cellule à température ambiante. Le marqueur noir correspond aux performances de la même cellule laissée la nuit suivante dans l'obscurité.

Après une nuit dans le noir, la cellule donne de nouveau un rendement satisfaisant de 4,13% (contre 4,02 % au départ) grâce à un retour à une J_{sc} de 10,7 mA.cm⁻² (Figure IV-45, marqueur noir).

Conclusion IV.4 : Les DSC à base de ZnO/D149 sans co-adsorbant voient leurs performances diminuer sans doute à cause de l'inclusion d'hydrogène dans le ZnO. La durabilité des cellules à base de ZnO peut être améliorée en bloquant l'accès d'espèces oxydantes de l'électrolyte à la surface du ZnO. Grâce à la co-adsorption de l'acide octanoïque nous avons obtenu des cellules stables sur 160 jours dans des conditions ambiantes de conservations. Les cellules à base de mélanges de colorants et acide octanoïque sont également très stables. La composition de l'électrolyte est cruciale pour permettre une bonne durabilité des cellules. L'éthylène carbonate ou la TBP sont des espèces qui désorbent le colorant et induisent donc une forte baisse des performances dans le temps. Leur usage récurrent dans de nombreux articles prônant des performances records laisse à penser que ces bons rendements ne sont valables que le temps d'une seule caractérisation.

Conclusion 4

L'étape de sensibilisation est une étape déterminante dans la préparation des DSC. Il faut maximiser la quantité de colorant, tout en évitant son agrégation et chercher à limiter les recombinaisons en comblant les espaces non occupés en surface du ZnO. Dans cette étude :

- Plusieurs colorants de nature différente ont été testés. Ceux donnant les meilleures performances sont le D149 et le D205.
- L'ajout d'un co-adsorbant acide pendant la sensibilisation permet d'augmenter les performances en limitant l'agrégation des molécules de colorant et en bloquant les recombinaisons à la surface du ZnO. Une série d'acides gras a été étudiée. L'ajout d'acide butyrique ou octanoïque permet d'obtenir les meilleures performances.
- La sensibilisation par un mélange équimolaire de D131 et D149 permet une meilleure récolte de lumière. Couplée avec l'emploi d'un co-adsorbant comme l'acide cholique ou octanoïque, elle permet d'obtenir des rendements jusqu'à 4,73 % avec une reproductibilité de 4,5 %.
- Le meilleur système a été le D149/D131/acide octanoïque.
- Enfin, l'emploi de co-adsorbant permet d'augmenter la durée de vie des cellules. Grâce à l'acide octanoïque, des cellules ont été stabilisées sur plus de 160 jours.

Transition 4

Nous avons étudié une première voie d'optimisation de la récolte de lumière en nous intéressant au colorant. Néanmoins, une partie de la lumière traverse la cellule sans être absorbée par le colorant. Comment récupérer ces photons ? C'est l'objet du chapitre suivant où nous nous intéresserons au confinement de la lumière dans la photo-anode de ZnO en jouant sur la structure du semi-conducteur.

V. Confinement de la lumière dans la photo-électrode

Pour améliorer les performances des DSC, plusieurs simulations théoriques ont montré que rétrodiffuser la lumière vers la couche active de la cellule pourrait permettre d'accroître la quantité de lumière absorbée [195,196]. Cette technique a été vérifiée sur TiO_2 : Ito et al. ont, par exemple, ajouté une couche contenant de grosses particules (diamètre 400 nm) de TiO_2 déposées sur le film de particules de TiO_2 (diamètre 20 nm) [130]. L'effet de la diffusion de Mie sur la collecte des photons dans la photo-électrode est illustré sur la Figure V-1. Ito et al. [3] ont observé une augmentation du rendement de 9,1 à 10,1% grâce à une augmentation de J_{SC} de 15,6 à 18,2 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.

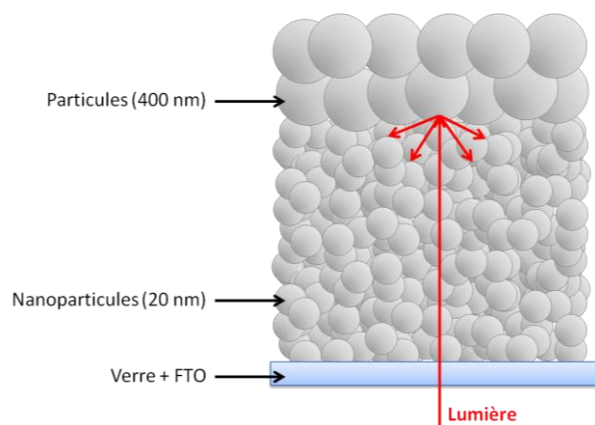


Figure V-1 : Principe de la rétrodiffusion de la lumière par des éléments diffusants

Le film poreux de particules de 20 nm permet l'adsorption du colorant en grande quantité comme dans une DSC classique. Le film poreux de grosses particules permet la rétrodiffusion de la lumière vers la partie active de la photo-anode de la cellule.

D'autres éléments diffusants ont été testés à base de rutile, de ZrO_2 [197] ou de SiO_2 [198]. La diffusion par des lacunes sphériques dans la couche a également été étudiée [97,199]. Des structures de type miroir de Bragg [200,201] ou plasmoniques [202] ont également donné des résultats intéressants. Enfin Kim et al. ont proposé la synthèse d'hémisphères de ZnO (250 nm) sur le FTO pour rétrodiffuser la lumière dans les DSC au TiO_2 avec illumination du côté de la contre-électrode [203]. Dans le cas de ZnO , des structures hiérarchiques constituées d'agrégats sphériques de petites particules de ZnO ont donné de très bonnes performances (5,4%) [61,204]. Pour rétrodiffuser la lumière vers notre système au ZnO électrodéposé étudié jusqu'à présent, il faut donc créer un empilement composé de :

- Une couche poreuse de ZnO sensibilisé par le colorant qui sert à absorber les photons et conduire les électrons.

- Une couche diffusante qui renvoie la lumière non absorbée en premier lieu vers la couche poreuse.

Dans un premier temps, le dépôt sol-gel de couches diffusantes de particules a été étudié sur les systèmes ZnO et TiO₂. Ensuite, deux techniques de dépôt de couches diffusantes par électrochimie ont été investiguées :

- Zheng et al. ont proposé d'utiliser des plaquettes de ZnO pour rétrodiffuser la lumière [205]. Une voie pour synthétiser des films diffusants par électrochimie a été recherchée. Peulon et al. ont par exemple proposé la synthèse de plaquettes de ZnO [72]. La méthode de dépôt de plaquettes de Qui et al. a également été investiguée [206].
- Chen et al. ont proposé d'inclure des particules lors du dépôt électrochimique de ZnO [207,208]. Les particules sont alors piégées dans le film en croissance et de nouvelles variétés de films aux propriétés variées ont été préparées.

V.1 Dépôt sol-gel d'une couche de particules diffusantes

V.1.1 Système TiO₂ de référence

Ce système de rétrodiffusion de la lumière a d'abord été testé sur la cellule de référence à base de TiO₂. Deux types de films de TiO₂ ont été déposés par « doctor blading » et recuits (Annexe I). Le premier film a été déposé à partir d'une encre de petites particules (AREF – 20 nm). Le deuxième film a été déposé à partir d'une encre fournie par l'EPFL. Cette encre est une suspension colloïdale composée de 2,9 % de petites particules (10 nm), 28,6 % de grosses particules (400 nm) et 7,2 % d'éthyl-cellulose (30-50) dans le terpinéol [130]. La réflexion totale des films est donnée à la Figure V-2. Les films de petites et de grosses particules présentent une réflexion moyenne de 23 % et de 78% de 400 à 800 nm respectivement. L'emploi de grosses particules permet donc de nettement diffuser la lumière.

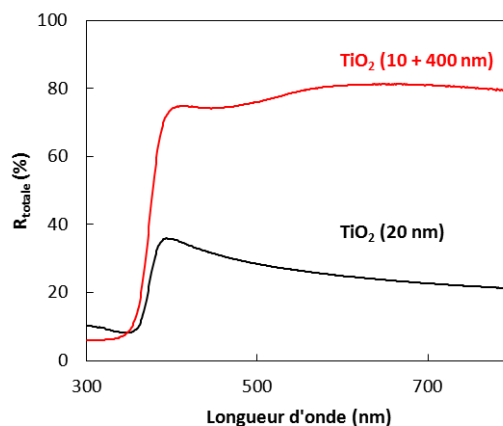


Figure V-2 : Réflexion totale de films de TiO₂

En noir : le premier film a été déposé à partir d'une encre de petites particules (AREF – 20 nm). En rouge : le deuxième film de a été déposé à partir d'une encre constituée d'un mélange de petites particules (10 nm) et de grosses particules (400 nm) de TiO₂. Les films ont une épaisseur d'environ 6 μm.

L'encre diffusante a servi à la préparation de dépôts diffusants pour les applications DSC. Deux types d'empilements de TiO₂ sur FTO ont été comparés :

- Verre/FTO/Film de nanoparticules de TiO₂ (20 nm). Trois couches successives d'encre ont été déposées par « doctor blading » pour donner une épaisseur totale de 18 μm.
- Verre/FTO/Film de nanoparticules de TiO₂ (20 nm)/Film de particules de TiO₂ (mélange 10 et 400 nm). L'épaisseur du film de nanoparticules est d'environ 15 μm (bicouche) et celle du film de grosses particules environ 5 μm.

Les films ont ensuite été recuits et sensibilisés avec le N719 toujours selon la méthode décrite en Annexe I et en Annexe II. Des cellules ont été montées à partir de ces films avec un électrolyte classique pour TiO₂ (Annexe II).

Les caractéristiques et les performances des cellules sont données à la Figure V-3 et dans le Tableau V-1. On remarque que les cellules avec les couches diffusantes ont une intensité de court-circuit de 19 % supérieure à la référence, ce qui traduit la génération de plus d'électrons dans la cellule. La couche diffusante a permis de rétrodiffuser la lumière vers la couche active de TiO₂. De plus elle a probablement également participé à la collecte de photons car elle est également sensibilisée par le colorant.

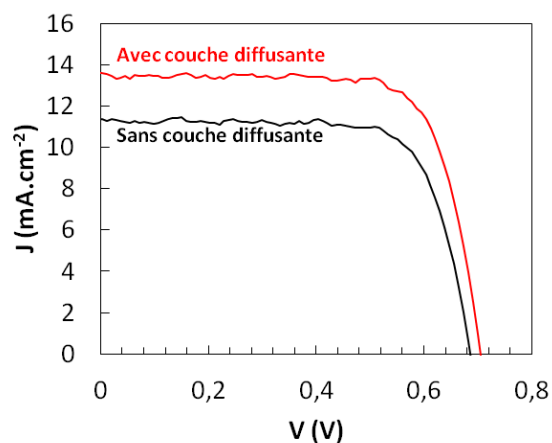


Figure V-3 : Caractéristiques J-V sous 1 soleil AM 1,5G des DSC à base de nanoparticules de TiO₂
 En noir : sans couche diffusante, en rouge : avec couche diffusante de particules de 400 nm. S = 0,126 cm²

	Epaisseur totale du film (μm)	V _{OC} (V)	J _{SC} (mA.cm ⁻²)	FF (%)	η (%)
Sans couche diffusante	18	0,69	11,4	74	5,73
Avec couche diffusante	20	0,70	13,6	74	7,08

Tableau V-1 : Performances des DSC à base de particules de TiO₂ avec ou sans couche diffusante

Les conclusions de Ito et al. sont donc confirmées ici pour notre système de référence au TiO₂. La couche diffusante de grosses particules est bénéfique pour la collecte de photons.

V.1.2 Système NP-ZnO

Sur la base de ces travaux, la même étude a été menée sur les DSC à base de ZnO. Dans un premier temps, l'utilité de cette couche de grosses particules a été testée dans des cellules à base de nanoparticules NP-ZnO (20 nm) comme présentées au paragraphe III.3.1. Une encre de grosses particules de ZnO (de taille moyenne 400 nm) a été préparée d'après la méthode décrite en Annexe I à partir d'une poudre commerciale de particules de ZnO (400 nm) (voir Figure V-35). Des films de particules de ZnO ont été déposés par « doctor blading ». Un premier film (6 μm) a été déposé à partir d'encre de nanoparticules de ZnO de 20 nm (paragraphe III.3.1). Un deuxième film (5 μm) a été déposé à partir d'encre de grosses particules de ZnO). La réflexion totale des films a été mesurée (Figure V-4). Les films de petites et de grosses particules ont une diffusion moyenne de 36 % et 70 % de 400 à 800 nm respectivement. L'emploi de grosses particules de ZnO implique donc bien une meilleure réflexion mais la différence entre les films de grosses et petites particules est moins marquée que dans le cas du TiO₂.

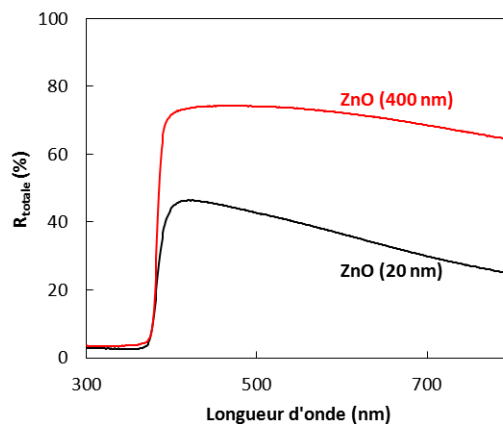


Figure V-4 : Réflexion totale de films de ZnO

En noir : le premier film a été déposé à partir d'une encre de petites particules (20 nm). En rouge : le deuxième film de a été déposé à partir d'une encre de grosses particules (400 nm) de ZnO.

Deux types d'empilement ont été ensuite comparés pour la préparation de DSC :

- Verre/FTO/Film de particules de ZnO (20 nm). Le film a été déposé en deux fois par « doctor blading » (Annexe I et paragraphe III.3.1.) (16 μm).
- Verre/FTO/Film de particules de ZnO (20 nm)/Film de grosses particules (400 nm). Deux couches de ZnO (20 nm) ont été déposées suivies d'une couche de ZnO 400 nm (20 μm).

Puis ils ont été recuits à 410°C pendant 30 min. Une fois sensibilisés 2 h par le D149 sans co-adsorbant, ils ont servi à la préparation de DSC.

Les performances sont données à la Figure V-5 et dans le Tableau V-2. La J_{SC} est de 8 % plus élevée avec la couche diffusante. C'est moins que pour le TiO_2 . Le D149 ayant un coefficient d'absorption molaire cinq fois plus élevé que le N719 (Tableau IV-1), une grande partie des photons a probablement déjà été absorbée par la couche active de ZnO/D149. Mais on note aussi une amélioration de la V_{OC} et du FF qui permettent une augmentation de 15 % du rendement.

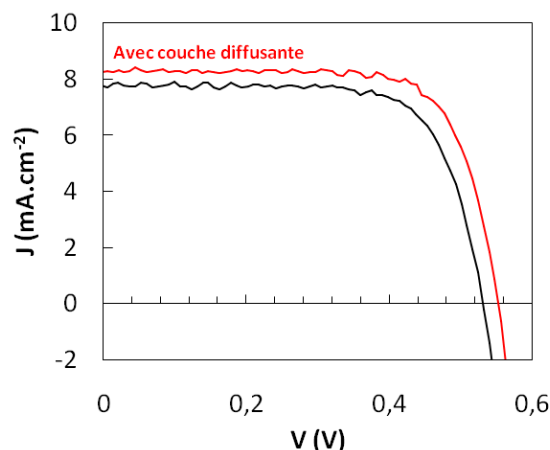


Figure V-5 : Caractéristiques J-V sous 1 soleil AM 1,5G des DSC à base de nanoparticules de ZnO

En noir : sans couche diffusante, en rouge : avec couche diffusante de particules de 400 nm. $S = 0,126 \text{ cm}^2$

	Épaisseur totale du film de ZnO (μm)	V_{OC} (V)	J_{SC} ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)	FF (%)	η (%)	τ_n (ms)
Sans couche diffusante	14,4	0,53	7,7	73	2,99	32
Avec couche diffusante	15,0	0,55	8,3	75	3,42	33

Tableau V-2 : Performances des DSC à base de particules de ZnO avec ou sans couche diffusante

L'analyse par spectroscopie d'impédance des deux systèmes a été menée (Figure V-6). Les temps de vie mesurés sont similaires. Malgré une résistance série plus élevée avec la couche diffusante imputable au montage de la cellule, l'ajout de la couche diffusante n'a donc pas perturbé le fonctionnement de la cellule : il n'y a pas plus de recombinaisons avec la couche diffusante.

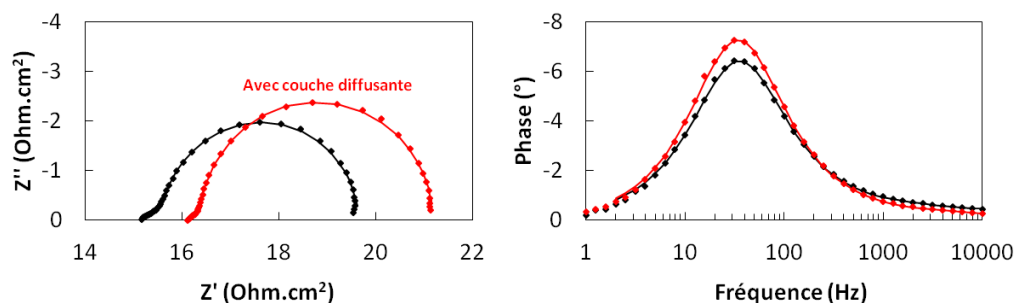


Figure V-6 : Spectres d'impédance sous 1 soleil AM 1,5G à la V_{OC} des DSC à base de particules de ZnO
En noir : sans couche diffusante, en rouge : avec couche diffusante de particules de 400 nm

Malgré une amélioration moins nette que pour le TiO_2 , la couche diffusante de ZnO a permis d'augmenter le rendement de 14 %.

V.1.3 Système ED2-ZnO

Nous avons voulu tester ce dépôt de couche diffusante sur les films de ZnO électrodéposé ED2-ZnO étudiés jusqu'à présent car ils donnent les meilleures performances (Paragraphe III.3.1). Après dépôt par « doctor blading » de la couche diffusante de ZnO, il est nécessaire de recuire le film à 410°C pour retirer les molécules organiques (éthyl-cellulose) et fritter les particules. Cette étape indispensable confère au film une porosité, une bonne tenue mécanique et une meilleure conduction. L'effet d'un tel traitement thermique des films électrodéposés a donc été testé au préalable.

Plusieurs films électrodéposés ED2-ZnO de même épaisseur ($3\ \mu\text{m}$) ont été recuits 10 min entre 150°C et 410°C . Les films ont ensuite été sensibilisés 15 min par le D149 sans co-adsorbant (travaux antérieurs à l'étude du chapitre IV). Des cellules ont été préparées à partir de ces films avec une contre-électrode en miroir de platine (déposé par pulvérisation cathodique) et un

électrolyte composé de I₂ (0,05 M), TBAI ou iodure de tetrabutylammonium (0,5 M) dans l'acétonitrile. Les performances sont données à la Figure V-7 et dans le Tableau V-3.

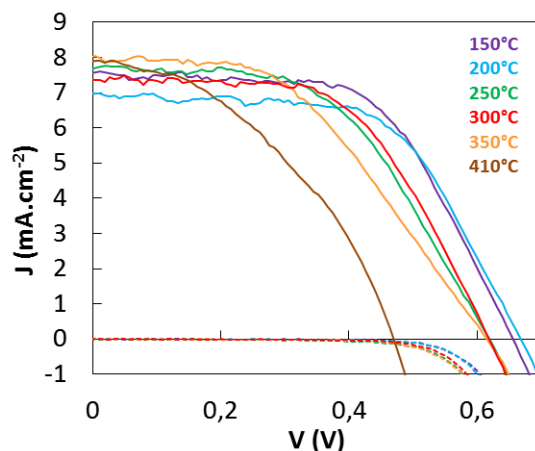


Figure V-7 : Caractéristiques J-V sous 1 soleil AM 1,5G des DSC à base de ED2-ZnO : influence de la température de recuit des films avant sensibilisation. S = 0,25 cm²

Les films ont été recuits entre 150°C et 410°C pendant 10 min avant sensibilisation par le D149. En pointillés : courant dans l'obscurité.

Les performances des cellules chutent avec la température du traitement thermique appliqué au film, particulièrement après celui à 410°C. La principale cause de cette baisse est la diminution de la tension de circuit-ouvert et du FF. Il y a sans doute augmentation du nombre de recombinaisons lors du fonctionnement de la cellule. Le traitement thermique des films de ZnO électrodéposé à trop forte température peut entraîner la formation de défauts dans les cristaux. Ces défauts peuvent piéger les électrons et ainsi limiter les performances des cellules. La J_{SC} semble stable, le traitement n'agit probablement pas sur la quantité de colorant dans les films.

Température de recuit (°C)	V _{OC} (V)	J _{SC} (mA.cm ⁻²)	FF (%)	η (%)
150	0,66	7,6	59	2,93
200	0,67	7,0	60	2,79
250	0,62	7,7	53	2,51
300	0,62	8,0	45	2,25
350	0,62	7,4	58	2,61
410	0,47	7,9	41	1,54

Tableau V-3 : Performances des DSC à base de ED2-ZnO : influence de la température de recuit

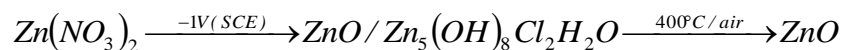
Conclusion V.1 : Malgré des résultats très prometteurs sur les films de particules, le dépôt par « doctor blading » d'un film de particules diffusantes ne semble pas applicable pour notre système au ZnO électrodéposé ED2-ZnO. Le traitement thermique, même pour des temps courts, est nuisible aux performances des DSC ED2-ZnO car il diminue fortement la V_{OC}. Il faut trouver

une méthode de dépôt de films diffusants ne nécessitant pas de traitement thermique comme l'électrodépôt.

V.2 Dépôt de plaquettes de ZnO

V.2.1 Synthèse et propriétés des films de plaquettes de ZnO

Une première voie d'électrodépôt de ZnO diffusant a été étudiée : les plaquettes de ZnO. Les plaquettes ont été déposées d'après la méthode décrite par Qiu et al [206]. Le dépôt a été réalisé dans un bain saturé en oxygène contenant un électrolyte support de KCl (0,1M), le précurseur de zinc $Zn(NO_3)_2$ (0,05M), à 70°C et à un potentiel -1V/ECS. Une électrode saturée au calomel et une électrode de zinc ont servi de référence et de contre-électrode respectivement. En fin de dépôt, le film de plaquettes a été recuit pendant 10 min à 400°C à l'air pour obtenir du ZnO pur selon la réaction :



Les plaquettes ont ensuite été imagées en MEB (Figure V-8). Elles semblent hexagonales et perpendiculaires au substrat. Leur largeur varie de 1 à 5 µm et leur épaisseur de 150 à 500 nm. La Figure V-8b montre que les plaquettes sont poreuses.

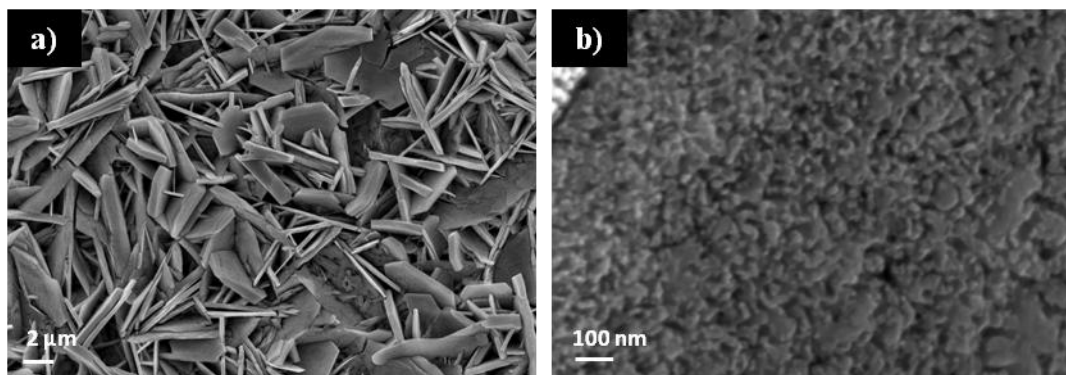


Figure V-8 : Images MEB des plaquettes de ZnO électrodéposées pendant 4h et recuites à 400°C

Dans le cas de nos systèmes électrodéposés ED2-ZnO, on a vu qu'un traitement thermique à 410°C, même court, pouvait nuire aux performances des DSC. D'autres traitements plus doux ont été testés. La réaction lors du dépôt de plaquettes ne donnant pas un film de ZnO pur, deux traitements thermiques ont été testés :

- un recuit à 400°C pendant 10 min comme décrit par Qiu et al. [206].
- un recuit à 150°C pendant 1h comme c'est le cas pour les dépôts hybride ZnO/EY.

Les diagrammes de DRX des films pour ces différents traitements sont donnés Figure V-9. Directement après dépôt et sans traitement thermique, on observe des traces de perchlorate (fiche DRX n°00-039-0627) en plus du ZnO. Après les deux types de traitement, on n’observe plus de trace de chlorate. Il suffit donc de recuire à 150°C les films pendant 1 h pour convertir tout le film en ZnO pur. Le pic (002) est très intense, il s’agit donc probablement de l’axe majoritaire. Les plaquettes ne sont donc pas monocristallines car sinon l’axe c serait parallèle au substrat.

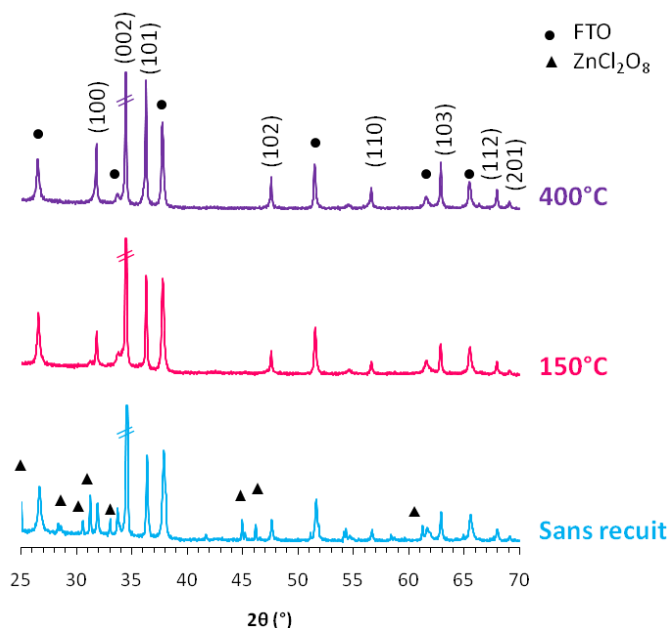


Figure V-9 : Diagrammes DRX des plaquettes de ZnO avant (bleu) et après recuit à 150°C pendant 1h (rose) et 400°C pendant 10 min (violet)

Les plans majoritaires du ZnO sont donnés entre parenthèses. Le pic (002) a été tronqué car il est nettement plus intense que les autres. Les pics du SnO₂ dopé F sont notés par des cercles

Les paramètres de mailles a et c ont également été calculés dans ces trois cas à partir des pics (100) et (002) (Tableau V-4). Les paramètres a et c augmentent avec le recuit. La maille se dilate donc légèrement. L’intensité des pics augmente avec le recuit et la largeur à mi-hauteur diminue, signe d’une meilleure cristallinité.

Traitement	2θ (°)	Plan	Intensité	Largeur à mi-hauteur (°)	a (Å)	c (Å)
Sans recuit	31,920	(100)	940	0,1576	2,914	-
	34,572	(002)	8195	0,1576	-	5,185
150°C/1h	31,841	(100)	1060	0,1313	2,920	-
	34,493	(002)	10501	0,1050	-	5,196
400°C/10min	31,815	(100)	1492	0,1313	2,922	-
	34,467	(002)	6212	0,0788	-	5,200

Tableau V-4 : Paramètres de maille des plaquettes de ZnO

La structure des films a été étudiée pour différents temps de dépôt. Plusieurs temps de dépôt ont été testés : 2, 4 et 7 h et les films correspondant sont imagés en MEB (Figure V-10). Après 2 h de dépôt, les films semblent inhomogènes. Sur les images MEB on voit déjà la formation de plaquettes de taille variable. A la surface des plaquettes, on distingue des aiguilles. Après 4h de dépôt, les plaquettes sont plus grandes et moins nombreuses. De même après 7 h de dépôt.

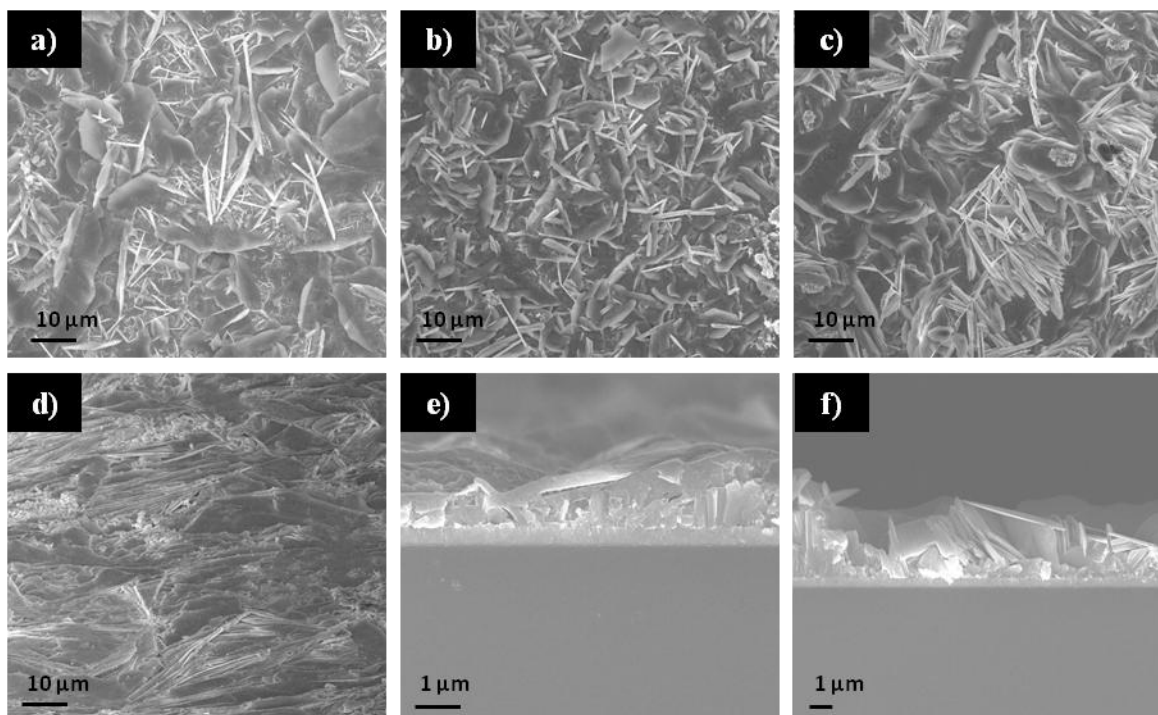


Figure V-10 : Images MEB des plaquettes de ZnO sur verre FTO pour différents temps de dépôt
a et d) 2h (vue de surface et surface inclinée), b et e) 4h, c et f) 7h

Les propriétés optiques de ces films sont données à la Figure V-11. La réflexion des films de plaquettes est environ deux fois supérieure à celle des films purs mais reste très faible.

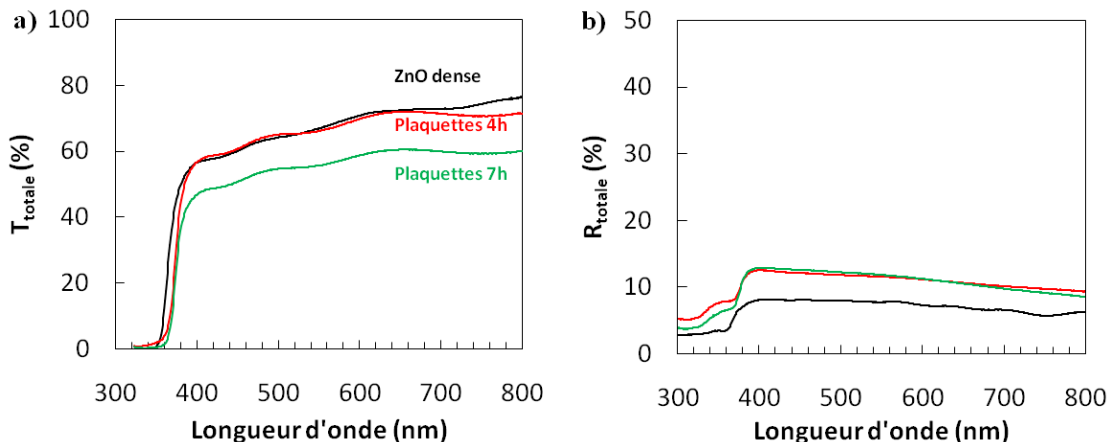


Figure V-11 : Transmission et réflexion totale du ZnO dense (noir) et des plaquettes de ZnO pour des temps de dépôt de 4h (bleu) et 7h (vert)

Application aux DSC

Des films de plaquettes ont été déposés pendant 7 h, recuits à 150 °C et sensibilisés 15 min par le D149 en présence d'acide cholique dans un mélange terbutanol/acétonitrile. La quantité de colorant D149 contenu dans les films a été mesurée dans le Tableau V-5. Les films de plaquettes contiennent peu de colorant mais n'en sont pas dépourvus sans doute grâce à la structuration fine des plaquettes observées en MEB (Figure V-8).

Structure	Temps de dépôt	Concentration en colorant (mol.L ⁻¹)
Plaquettes	7h	0,016
Dépôt de référence poreux	20 min	0,106

Tableau V-5 : Concentration en colorant dans les films de plaquettes de ZnO

Des cellules solaires ont été préparées à partir des films de plaquettes déposés pendant 2, 4 et 7h sensibilisés par le D149. La cellule élaborée à partir du film de 2h n'est pas présentée ici car ses performances étaient trop faibles pour être interprétables (rendement < 0,01%). Comme attendu, les performances des films de plaquettes sont très faibles notamment à cause d'une très faible J_{sc} . Les plaquettes de 7h donnent la meilleure densité de courant grâce à une plus grande quantité de colorant qu'elles contiennent. La V_{OC} est également meilleure sans doute car le FTO est mieux recouvert par ZnO ce qui limite l'interface FTO/électrolyte propice aux recombinaisons. Les facteurs de forme sont très faibles du fait des résistances série très élevées et des résistances shunt très faibles.

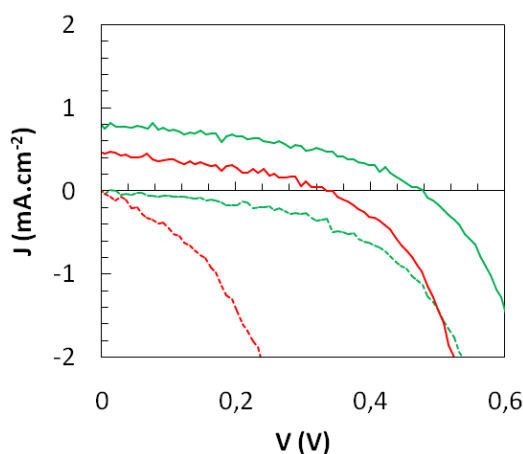


Figure V-12 : Caractéristiques J-V sous 1 soleil AM 1,5G des DSC à base de plaquettes de ZnO
 En rouge : dépôt de 4h. En vert : dépôt de 7h – Courant d'obscurité (en pointillés)

Temps de dépôt	V _{OC} (V)	J _{SC} (mA.cm ⁻²)	FF (%)	η (%)
4h	0,335	0,467	40,2	0,06
7h	0,478	0,795	43,4	0,17

Tableau V-6 : Performances des DSC de plaquettes de ZnO

V.2.2 Agent structurant et structures hiérarchiques

V.2.2.1 Influence de l'agent structurant sur la forme des plaquettes

L'effet de l'introduction de l'éosine Y a été étudié lors du dépôt de plaquettes. Les conditions de dépôt sont les mêmes que pour les plaquettes (V.3.1) mais avec 50 μM d'éosine ajoutée dans le bain. Des plaquettes ont été déposées pendant 20 min en présence d'éosine Y. Le film obtenu est rosé. Le traitement de désorption (KOH à pH 10,5) a été ensuite appliqué mais a été peu efficace. Sur les images MEB, les plaquettes sont nettement plus petites que pour un dépôt de plaquettes classiques (Figure V-38). L'éosine imposant habituellement une croissance le long de l'axe c, les plaquettes, qui ont pour habitude de croître selon les directions a et b voient leur croissance rapidement stoppée. Les plaquettes obtenues ne sont pas aussi grandes que sans éosine. On remarque de plus que l'ajout d'éosine ne confère aucune porosité aux plaquettes. L'épaisseur du dépôt est de 2 μm.

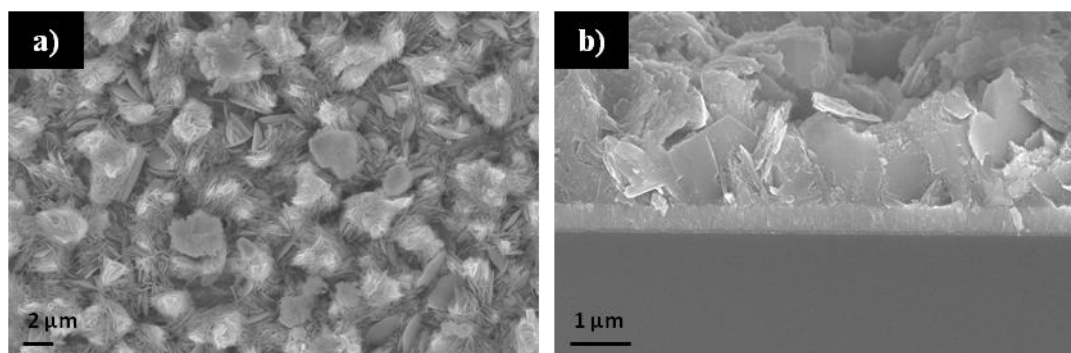


Figure V-13 : Images MEB d'un dépôt de plaquettes de ZnO en présence d'éosine Y
a) en surface et b) en tranche

Les films ont été analysés par DRX (Figure V-14). On ne distingue pas les pics du ZnO du fait de la faible épaisseur du film. Le film est trop fin pour être détectés aux DRX néanmoins on observe des pics parasites non attribuables.

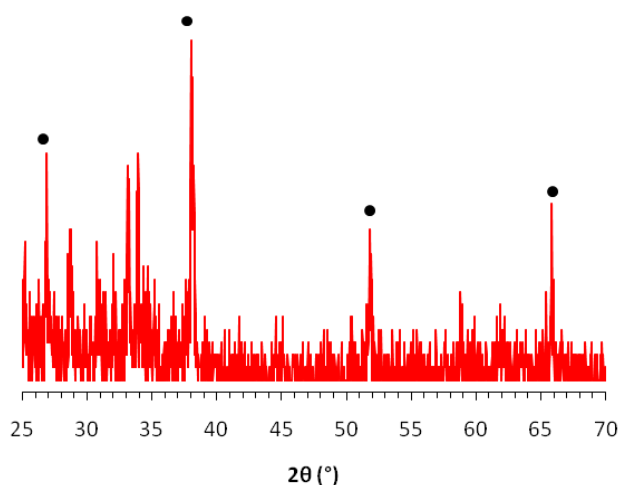


Figure V-14 : Diagrammes DRX des plaquettes de ZnO déposées en présence d'éosine Y
Les pics de diffraction du SnO₂ ont été notés avec des pastilles noires

Un autre agent structurant a été testé : la coumarine 343. Le dépôt a été réalisé dans les mêmes conditions qu'avec l'éosine : $E = -1$ V (vs ESC), $[coumarine] = 50$ μ M, $T = 70^\circ$ C. Les films obtenus sont sensiblement jaunes (couleur de la coumarine). En MEB, les plaquettes ainsi déposées ne semblent pas ou peu altérées par la présence de la coumarine (Figure V-15).

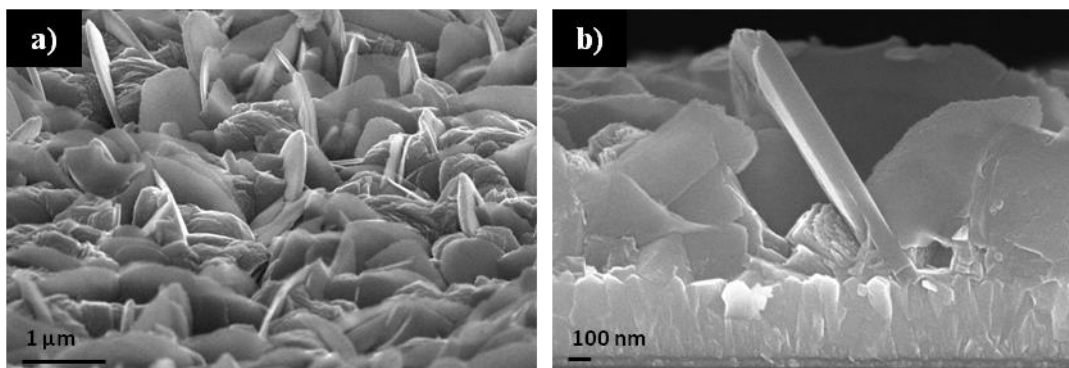


Figure V-15 : Images MEB d'un dépôt de plaquettes de ZnO en présence de coumarine 343
a) en tilt et b) en tranche

Les films ont été analysés par DRX (Figure V-16). On observe bien les pics de diffraction du ZnO mais le diagramme est très bruité du fait de la faible épaisseur du film (1 μ m).

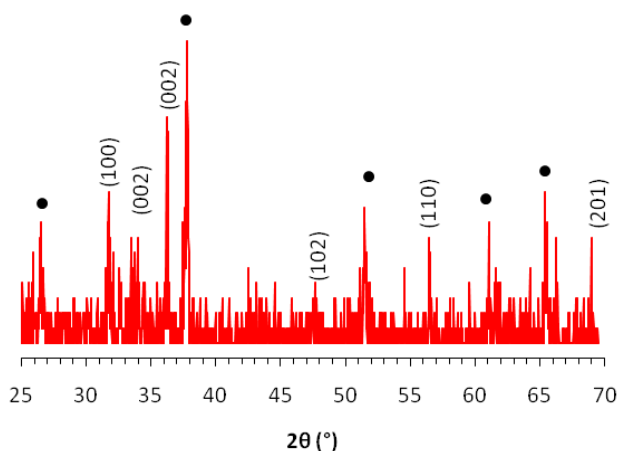


Figure V-16 : Diagrammes DRX des plaquettes de ZnO déposées en présence de coumarine
Les pics de diffraction du SnO₂ ont été notés avec des pastilles noires

V.2.2.2 Structures hiérarchiques

Afin de coupler les propriétés diffusantes des plaquettes au système poreux classique performant ED2-ZnO, des empilements de natures différentes ont été préparés.

Plaquettes sur poreux

Le premier empilement consiste en un dépôt hybride de ZnO suivi d'un dépôt de plaquettes. Après 4h de dépôt de plaquettes sur le film poreux, on observe bien au MEB la formation de plaquettes sur le film de microcristallin poreux. Cependant, l'épaisseur du film de plaquettes est très importante (plusieurs micromètres d'après les images en MEB).

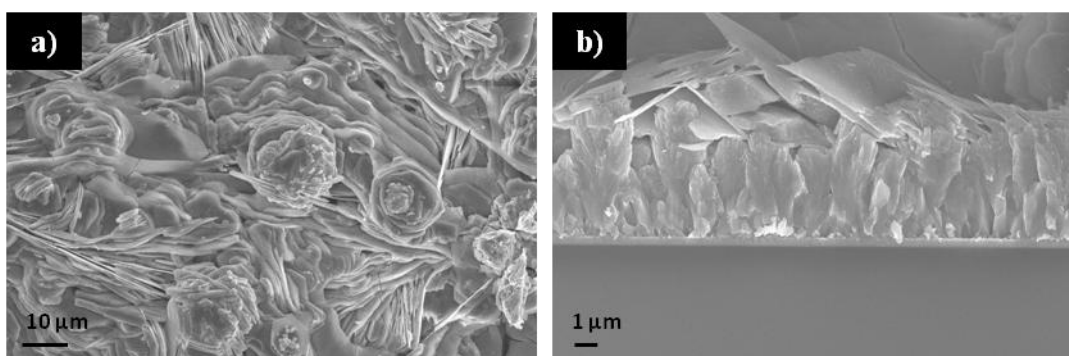


Figure V-17 : Images MEB d'un empilement ED2-ZnO/plaquettes (4h)
a) en surface et b) en tranche

Un dépôt de plaquettes de 15 min sur dépôt poreux a alors été réalisé pour que l'épaisseur de la couche de plaquettes soit moins importante que précédemment (Figure V-18). On n'observe que peu de plaquettes sur la couche, sans doute trop peu pour permettre un effet diffusant de la lumière.

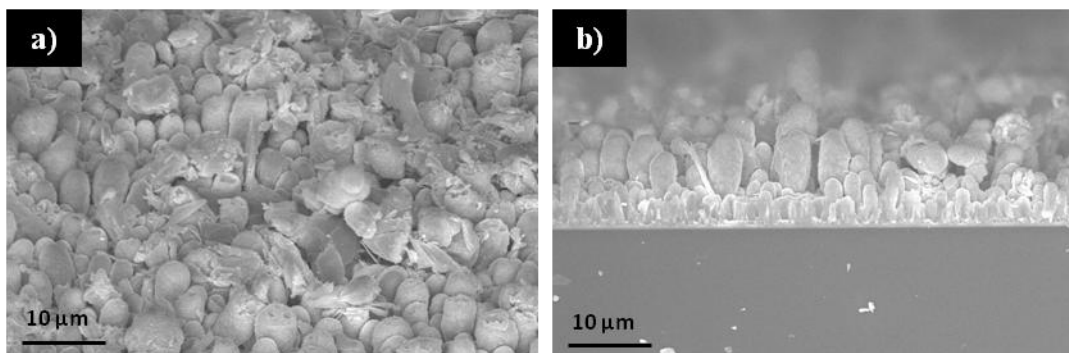


Figure V-18 : Images MEB d'un empilement ED2-ZnO/plaquettes (15min)
a) en tilt et b) en tranche

Poreux sur plaquettes

Un dépôt de ZnO en présence d'éosine a été déposé sur un film de plaquettes déposées pendant 4h. Le film a une épaisseur totale de 10 μm. Les images MEB montrent bien la formation d'un film de monocristaux mais ils sont moins réguliers que pour un dépôt classique poreux sur une couche de ZnO dense. Sans doute car la croissance s'effectue sur les plaquettes qui ne sont pas parfaitement perpendiculaires au substrat. Il est également difficile de distinguer les plaquettes, elles sont donc probablement entièrement recouvertes d'un dépôt poreux.

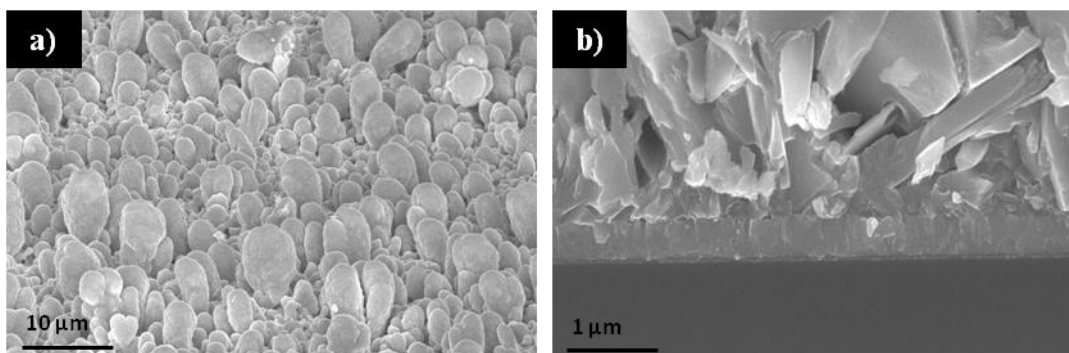


Figure V-19 : Images MEB d'un dépôt poreux sur des plaquettes
a) en vue inclinée et b) en tranche

V.2.2.3 Application aux DSC

Les performances des cellules des structures précédemment décrites ont été comparées avec celles d'un dépôt classique de ZnO poreux. Les films de plaquettes déposées en présence d'éosine Y contenant plus de colorant que pour les plaquettes classiques permet une meilleure densité de courant. Néanmoins, la J_{SC} reste faible par rapport au système ED2-ZnO.

La DSC à base de ED2-ZnO déposé sur des plaquettes possède un meilleur facteur de forme mais le rendement reste faible du fait d'une faible J_{SC} et V_{OC} . La couche de plaquette joue sans doute le rôle de barrière et freine les électrons dans le transport jusqu'au FTO.

Pour les empilements ED2-ZnO/plaquettes les performances sont très faibles. Le dépôt de plaquettes sur le film hybride empêche l'élimination totale de l'éosine Y. Il y a par conséquent moins de colorant adsorbé dans les films d'où la mauvaise J_{SC} . On remarque de plus que la V_{OC} des cellules décroît avec l'épaisseur du film de plaquettes. La couche de plaquettes est une barrière et limite l'accès de l'électrolyte avec les molécules de colorants adsorbées dans la partie poreuse. La régénération du colorant est sans doute compromise. Enfin on mesure des temps de vie élevés, ce qui est satisfaisant a priori, mais les temps de transfert sont très élevés aussi. Les électrons sont même plus facilement recombinés que transférés ce qui explique les mauvaises performances de ces cellules.

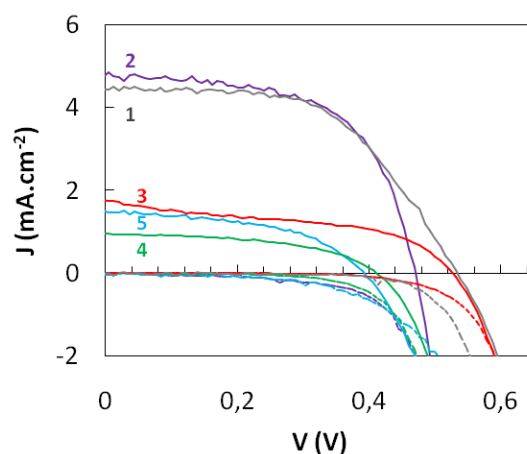


Figure V-20 : Caractéristiques J-V sous 1 soleil AM 1,5G des DSC à base de plaquettes de ZnO/D149

1) Plaquettes déposée en présence d'éosine Y, 2) empilement plaquettes/ED2-ZnO, 3-5) empilements ED2-ZnO/plaquettes déposées pendant 3) 20 min, 4) 1h et 5) 4h, $S = 0,126 \text{ cm}^2$

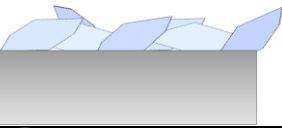
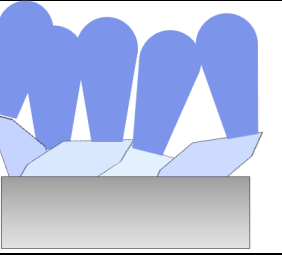
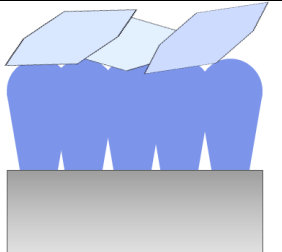
Film 1	Film 2	Schéma de la structure	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA.cm ⁻²)	FF (%)	η (%)	τ _n (ms)	τ _d (ms)
Plaquettes déposées en présence d'éosine Y (20 min)	-		0,54	4,4	55	1,31	-	-
Plaquettes (4h)	ED2-ZnO (20 nm)		0,47	4,8	60	1,35	12	-
ED2-ZnO (20 min)	Plaquettes (20 min)		0,53	1,8	46	0,43	-	-
ED2-ZnO (20 min)	Plaquettes (1 h)		0,41	1,0	50	0,20	172	481
ED2-ZnO (20 min)	Plaquettes (4 h)		0,39	1,5	49	0,29	38	136

Tableau V-7 : Performances des DSC d'empilements avec plaquettes

Conclusion V.2 : L'électrodépôt de plaquettes de ZnO permet d'obtenir des films sensiblement plus diffusants que les films de ZnO étudiés jusqu'à présent. Néanmoins, le dépôt de tel film sur le système ED2-ZnO compromet les étapes d'élimination de l'éosine et de sensibilisation par le colorant en fermant la porosité. Les performances des cellules sont donc nettement inférieures à celles espérées car le colorant D149 ne peut s'adsorber en grande quantité.

V.3 Électrodépôt de films de ZnO en présence de particules

Les films diffusants utilisés pour les DSC à base de TiO₂ sont composés de grosses particules de TiO₂. De grosses particules de ZnO, peuvent similairement être utilisées comme éléments diffusants. Le principe du dépôt en présence de particules consiste à déposer du ZnO à partir d'un précurseur Zn²⁺ et de venir piéger de grosses particules dans le film en croissance (électrolyse d'occlusion) [207,208]. Pour cela, on procède à un dépôt électrochimique de ZnO (paragraphe III.1.1) et on ajoute dans le bain des particules de ZnO. Avec la rotation de l'électrode, un flux ascendant des particules vers le substrat est créé. Les particules peuvent donc être piégées dans le ZnO en croissance.

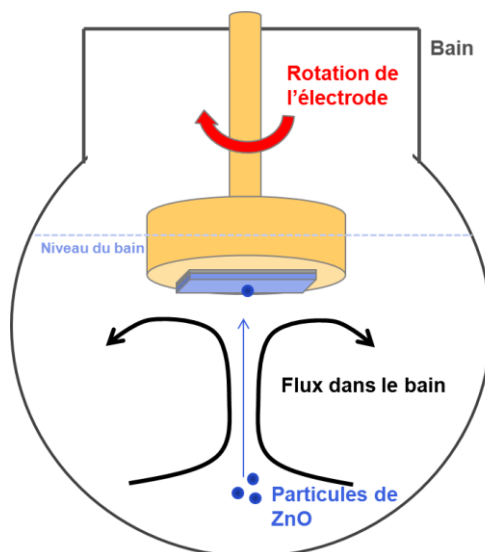


Figure V-21 : Electrodeposition de ZnO en présence de particules dans le bain

Le bain électrochimique contient un précurseur de zinc pour le dépôt du film de ZnO. Des particules de ZnO sont ajoutées dans le bain. Entraînées par la rotation de l'électrode tournante vers le film en croissance, les particules se retrouvent piégées dans le film de ZnO.

V.3.1 Influence de la nature des particules ajoutées sur la morphologie des films

Propriétés des films

Des films de ZnO ont été synthétisés suivant la méthode de Chen et al. [207,208]. Un premier dépôt de ZnO pur de 10 min a d'abord été réalisé comme couche d'accroche dans les conditions décrites au paragraphe III.1.1. Le dépôt en présence de particules a ensuite été réalisé durant 1 heure, sous -1V (vs SCE), à 70°C, dans un bain électrochimique contenant d'un précurseur de zinc $[ZnCl_2] = 5 \text{ mM}$, un électrolyte $[KCl] = 0,1M$, et des particules commerciales de ZnO (8g/L) d'un diamètre de 400 nm. La rotation de l'électrode a été abaissée à 30 t/min et le flux de particules a été assuré par un agitateur magnétique au fond du ballon (500t/min).

Le film (2,2 cm de diamètre) ainsi obtenu est blanc et opaque (Figure V-22). Le centre du dépôt est très légèrement transparent. L'épaisseur moyenne du film est de 17 μm contre 600 nm pour un dépôt pur (10 min).

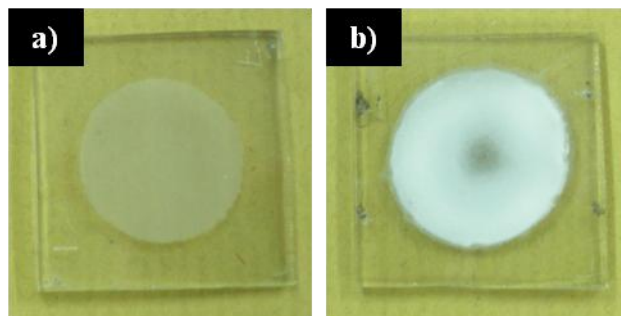


Figure V-22 : a) Film de ZnO pur b) Film de ZnO déposé en présence de particules de ZnO (400 nm)

Le dépôt a été imagé en MEB (Figure V-23). L'aspect du film est très différent des films de ZnO pur imagés à la Figure III-6. Sur les images on voit clairement la première couche d'accroche de ZnO pur sous le film déposé en présence de particules. Le film est peu adhérent, très épais et présente une grosse porosité. Il semble constitué d'une agrégation des particules de 100 à 500 nm. Ce film est ensuite nommé « ED-ZnO+P400 ».

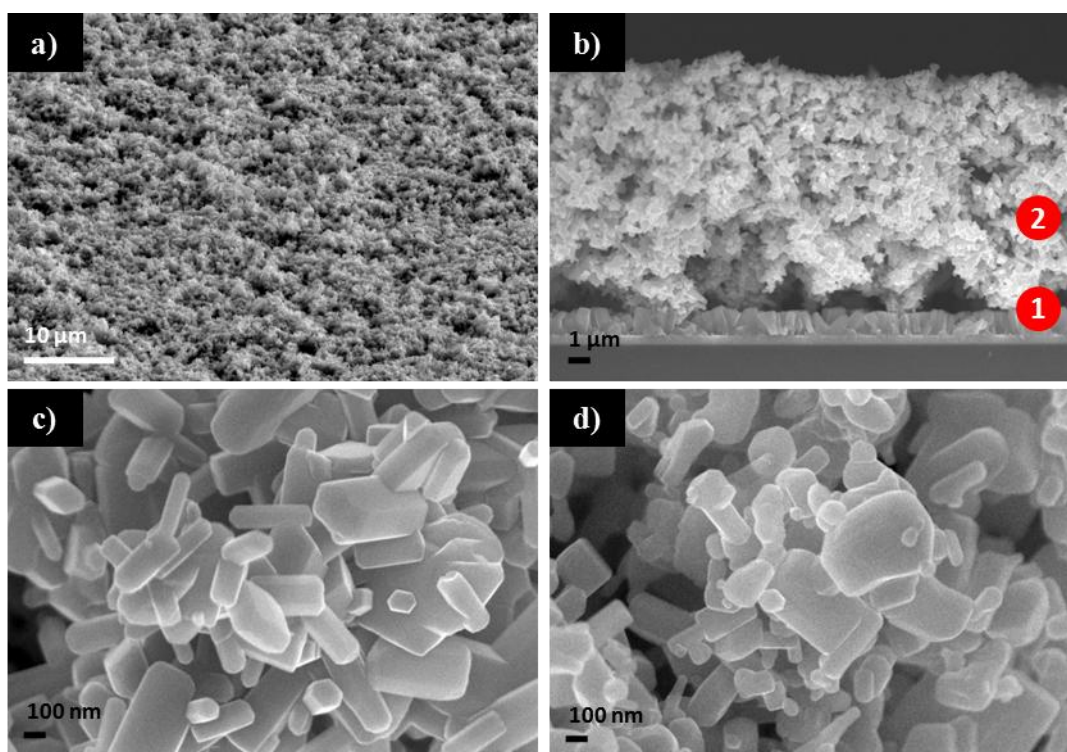


Figure V-23 : Images MEB en tranche d'un film de ZnO déposé en présence de particules de ZnO (400 nm)
a) Vue inclinée de la surface b) Vue en tranche. 1 : sous-couche de ZnO pur et 2 : couche de ZnO déposée en présence de particules ; c) Vue en tranche ; d) Poudre de particules de ZnO (400 nm). Le film semble constitué de particules agrégées

La taille des particules du film de ZnO déposé dans de telles conditions semble donc très similaire à la poudre de particules commerciales de ZnO qui a été ajoutée au bain. Les images en MEB de la poudre brute ont été comparées à celles du film. Les agrégats du film de ZnO

électrodéposés en présence de particules ont les mêmes dimensions que les particules commerciales. Le film électrodéposé semble cependant plus conducteur et les particules bien interconnectées.

Les films ont été analysés par DRX (Figure V-24). On n’observe bien les pics de diffraction du ZnO. Les films sont très bien cristallisés comme la poudre de particules.

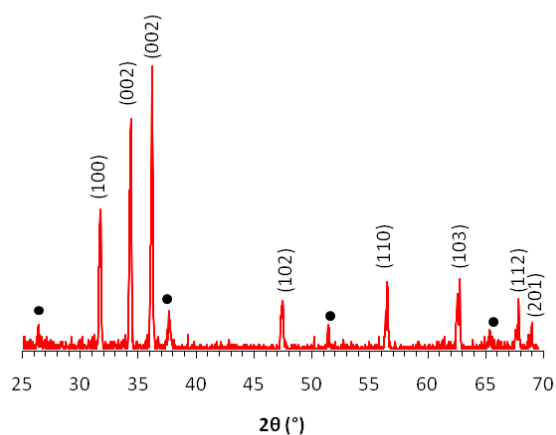


Figure V-24 : Diagrammes DRX d’un film de ZnO déposé en présence de particules de ZnO (400 nm)
Les pics de diffraction du SnO₂ ont été notés avec des pastilles noires

Pour obtenir des films sensiblement plus adhérents, l’ajout des particules dans le bain a été réalisé de manière progressive. Pendant une heure, toutes les 10 min la concentration de particules dans le bain a été augmentée de 2g/L (Tableau V-8).

Temps	Durée du dépôt	[Particules] _{bain} (g.L ⁻¹)
0	10	0
10	10	2
20	10	4
30	10	6
40	10	8

Tableau V-8 : Dépôt de ZnO avec ajout progressif de particules

Les images en MEB du film obtenu sont données à la Figure V-25. On observe bien la couche de ZnO pur sous le dépôt mais les particules semblent s’être moins fixées sur le ZnO pur que précédemment. Le film ne semble pas homogène. L’épaisseur moyenne n’est que de 4,9 µm. Cette technique n’a pas permis l’obtention de films plus adhérents. Néanmoins, les particules semblent mieux interconnectées dans ce cas.

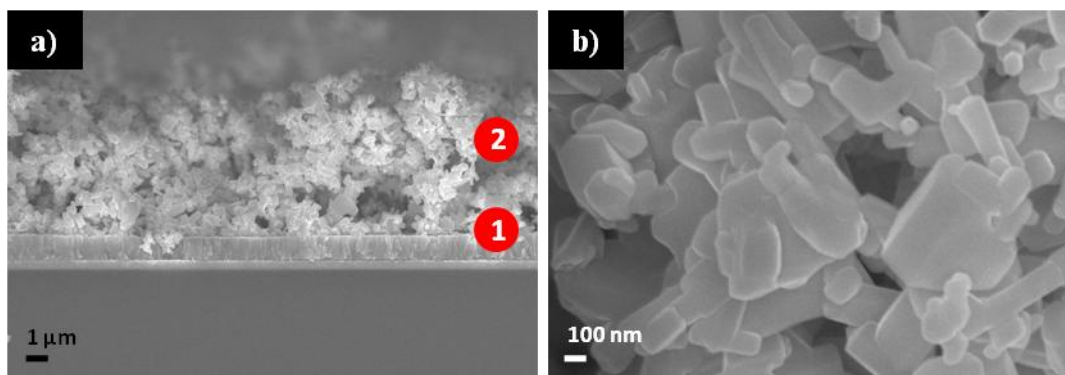


Figure V-25 : Images MEB d'un dépôt de ZnO avec ajout progressif de particules de ZnO (400 nm)
1) couche pure de ZnO, 2) ZnO électrodéposé en présence de particules de ZnO (400 nm) ajoutées progressivement

Des films de ZnO électrodéposé ont été préparés dans les mêmes conditions en changeant la nature des particules ajoutées dans le bain de dépôt. Dans un premier temps des particules de ZnO plus petites (20 nm) ont été ajoutée dans le bain électrochimique. Le film obtenu a été imagé en MEB (Figure V-26). La morphologie du film est très différente de celle obtenue précédemment avec les grosses particules. Les films forment des boules structurées (diamètre 5 µm) composées de tubes hexagonaux de 200 nm de large et 500 nm de long. Les petites particules de ZnO une fois piégées en surface du film en croissance peuvent servir de point de départ à la croissance de ZnO générant ainsi ces structures originales. Ce film est ensuite nommé « ED-ZnO+P20 ».

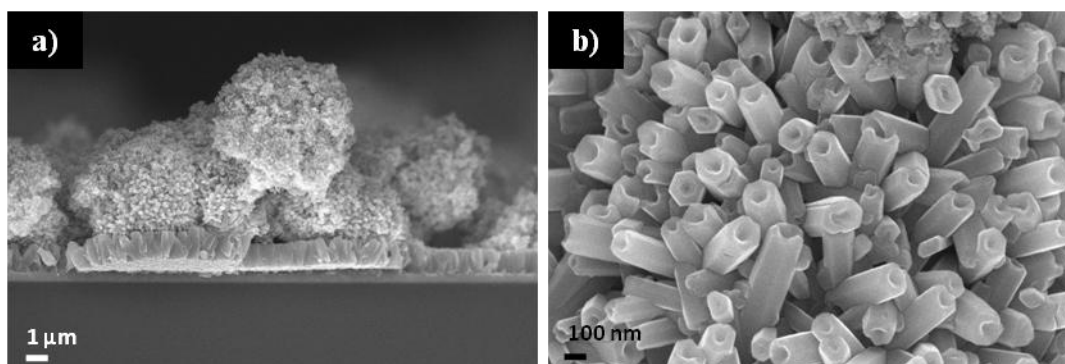


Figure V-26 : Images MEB en tranche d'un film de ZnO déposé en présence de particules de ZnO (20 nm)

Le film de ZnO déposé dans de telles conditions est très différent de la poudre de particules de ZnO de 20 nm de diamètre (Figure V-27a). Le film présente néanmoins par endroit des zones d'accumulation des particules (Figure V-27b).

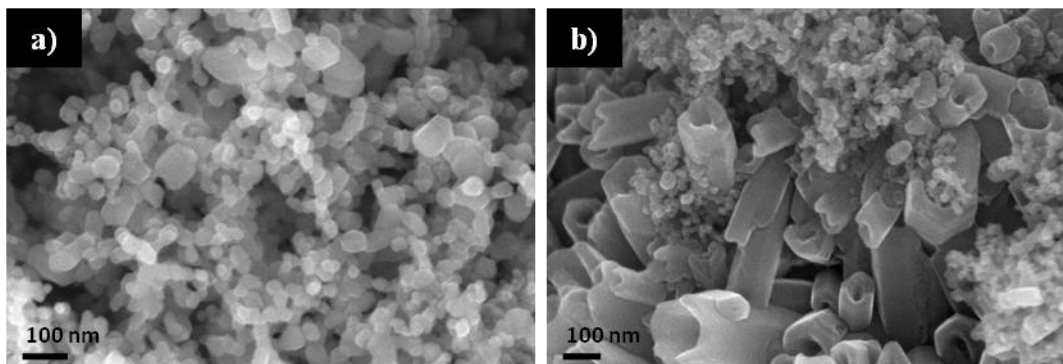


Figure V-27 : Images MEB a) d'une poudre de particules de ZnO de 20 nm de diamètre et b) d'un film de ZnO électrodéposé en présence de ces particules de ZnO de 20 nm

Enfin, un film de ZnO a été électrodéposé en présence de particules de TiO_2 (25 nm). Là encore, le film a l'aspect de boules structurées (10 μm) composées en bouquets de plots pleins à section hexagonale. Les films sont peu adhérents et peu homogènes dans ce cas. Le TiO_2 étant moins conducteur que le ZnO, il est peut-être plus difficile de faire croître du ZnO à partir des particules de TiO_2 . L'épaisseur moyenne du film est de 5,4 μm . Ce film est ensuite nommé « ED-ZnO+P25 TiO_2 ».

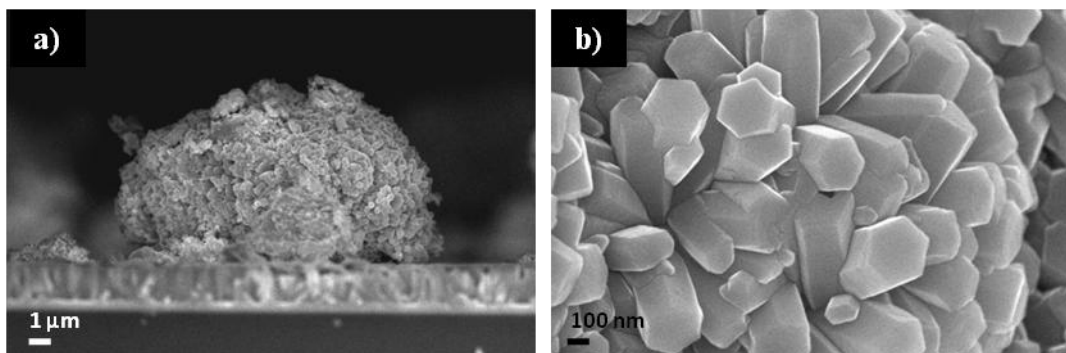


Figure V-28 : Images MEB en tranche d'un film de ZnO déposé en présence de particules de TiO_2 (25 nm)

Les films présentés ci-dessus ont été caractérisés optiquement. Le but étant d'obtenir des films diffusants, la réflexion optique totale des films a été mesurée à l'aide d'une sphère intégrante (Figure V-29). Le film de ZnO déposé en présence des grosses particules « ED-ZnO+P400 » présente une réflexion totale très élevée jusqu'à 60%. Elle est en moyenne plus de 7 fois supérieure à celle du ZnO pur. Les films « ED-ZnO+P20 » et « ED-ZnO+P25 TiO_2 » ne présentent une réflexion que 2 fois supérieure au ZnO pur du fait qu'ils ne possèdent pas d'éléments diffusants.

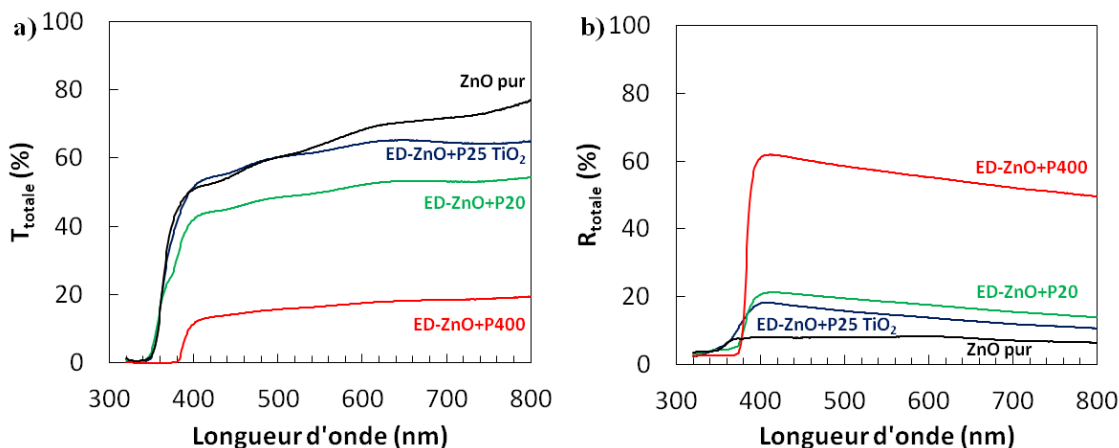


Figure V-29 : Propriétés optiques des films de ZnO électrodéposés sans particules (noir) et en présence de particules de TiO_2 25 nm (bleu), de ZnO 20 nm (vert), de ZnO 400 nm (rouge) dans le bain de dépôt

Les films ont ensuite été recuits à 150°C et sensibilisés par le D149 (Annexe II). On constate que sur la Figure V-30, les films sont peu colorés par rapport aux films précédemment étudiés (Figure III-18) mais ils adsorbent quand même du colorant.

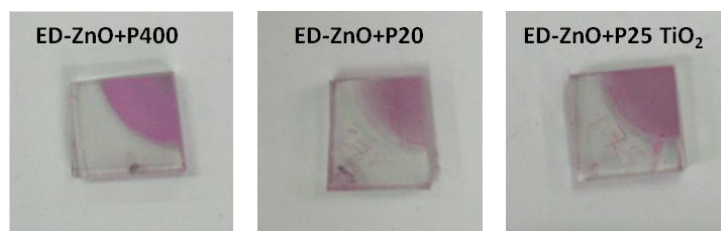


Figure V-30 : Films sensibilisés de ZnO électrodéposé en présence de particules

De gauche à droite : particules de ZnO (400 nm), particules de ZnO (20 nm) et particules de TiO_2 (25 nm)

La quantité de colorant contenue dans les films a ensuite été mesurée par désorption du colorant dans 4 mL de DMF. Les résultats sont donnés dans le Tableau V-9. Comme constaté visuellement, les films contiennent beaucoup moins de colorant que les films de ZnO poreux ED2-ZnO ($0,106 \text{ mol.L}^{-1}$) utilisés aux chapitres III et IV. Le film « ZnO P 400 nm » préparé avec les grosses particules contient logiquement le moins de colorant car la surface spécifique du film est faible dans ce cas.

Nom	Conditions de dépôt			Epaisseur du film (μm)	Concentration en colorant dans les films (mol.L^{-1})
	Nature des particules (8 g/L)	Taille des particules (nm)	Temps de dépôt		
ZnO pur	-	-	10 min	0,6	-
ED-ZnO+P25 TiO_2	TiO_2	25	1 h	5,4	0,013
ED-ZnO+P20	ZnO	20	1 h	4,7	0,014
ED-ZnO+P400	ZnO	400	1 h	17,6	0,006

Tableau V-9 : Concentration en colorant dans les films de ZnO électrodéposés en présence de particules

Performances des cellules

Avant d'être utilisés comme couches diffusantes les films de ZnO électrodéposés en présence de particules ont servi à la préparation de cellules solaires. Les performances sont données Figure V-31. Comme prévu par les mesures de concentration en colorant, les performances sont très faibles. Il y a beaucoup de recombinaisons du fait que les films sont peu chargés en colorant et la mauvaise tenue mécanique des films doit aussi limiter le transfert des électrons dans le ZnO.

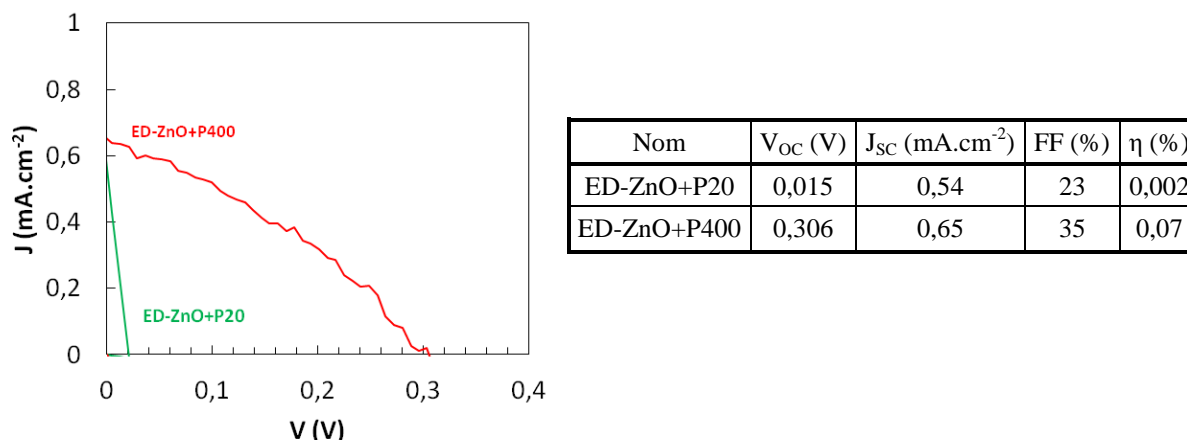


Figure V-31 : Caractéristiques J-V sous 1 soleil AM, 1,5G et performances des DSC à base de ZnO électrodéposé en présence de particules. S = 0,126 cm²

Application aux couches diffusantes

Pour être appliqués comme couches diffusantes sur le dépôt de ZnO poreux (ED2-ZnO), des films de ZnO ont été préparés selon les procédures suivantes :

- Electrodépôt de ZnO pur (paragraphe III.1.1)
- Electrodépôt hybride ZnO/éosine Y (paragraphe III.1.2)
- Electrodépôt de ZnO en présence de particules de ZnO (400 nm)
- Désorption de l'éosine Y contenue dans les films dans KOH (pH = 10,5)

En MEB, on observe que la couche de particule ne s'est déposée que partiellement sur le film hybride (Figure V-32).

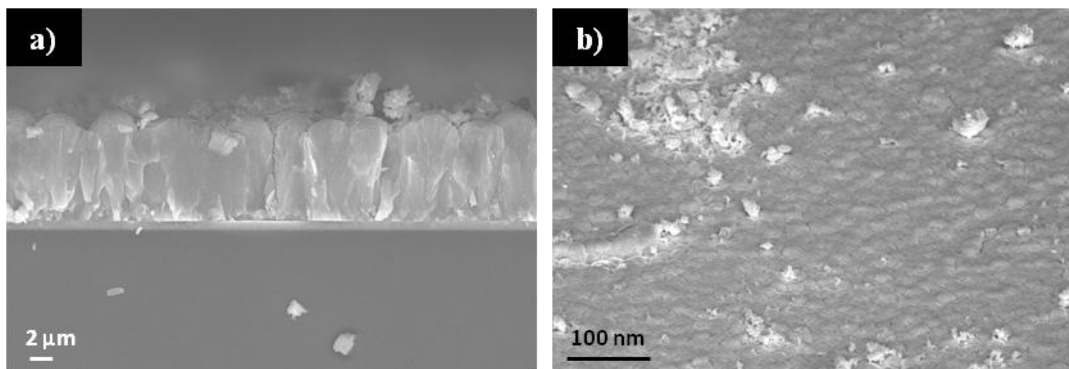


Figure V-32 : Images MEB d'un empilement Film de ZnO poreux/Film de ZnO électrodéposé avec de grosses particules
a) en tranche et b) en tilt

Malheureusement, malgré plus de 24h passées dans KOH à pH = 10,5, l'éosine Y du film hybride ne semble pas s'être désorbée. Il a ensuite été impossible de sensibiliser par le D149. Il a donc été choisi de désorber l'éosine Y du film poreux avant de déposer la couche diffusante. La procédure de dépôt a donc été modifiée :

- Electrodpôt de ZnO pur (1)
- Electrodpôt hybride ZnO/éosine Y (2)
- Désorption de l'éosine Y contenue dans les films dans KOH (pH = 10,5)
- Electrodpôt de ZnO en présence de particules de ZnO (400 nm) (3)
- Recuit à 150°C pendant 1 heure et sensibilisation par le D149

Après sensibilisation par le D149, les performances des DSC à base de tels films ont été mesurées. On remarque des performances extrêmement faibles. D'une part, la J_{SC} est plus faible que dans une cellule de référence ZnO ($10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$). Les pores du film poreux (dépôt 2) sont sans doute comblés lors du dépôt 3. La surface spécifique baisse car du ZnO se dépose dans les pores du film poreux. D'autre part la V_{OC} est très faible.

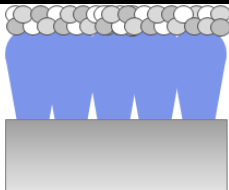
Dépôt 1	Dépôt 2	Dépôt 3	Schéma de la structure	V_{OC} (V)	J_{SC} ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)	FF (%)	η (%)
ZnO pur	Hybride ZnO-EY	ZnO P 400 nm		0,235	7,0	27	0,44

Figure V-33 : Performance des DSC à base d'empilement ZnO poreux/ZnO électrodéposé en présence de particules

Une autre stratégie a été recherchée pour inclure les particules et bénéficier de leur effet diffusant sans induire de résistance série ni abaisser la surface spécifique des films. Il a donc été décidé d'inclure les particules diffusantes pendant le dépôt hybride ZnO/éosine.

V.3.2 Influence de l'agent structurant sur le dépôt

Les particules ont été introduites directement pendant la phase de dépôt en présence d'éosine Y. Le dépôt hybride a été réalisé dans les conditions du paragraphe III.1.2 et des particules de ZnO ont été ajoutées dans le bain électrochimique (8g/L). Sur la Figure V-34, sont montrés deux dépôts de ZnO électrodéposés 20 min en présence d'éosine (50 μM) et de particules de ZnO de 400 nm et de 20 nm respectivement (8 g/L) après élimination de l'éosine. Les épaisseurs des films sont respectivement de 7,3 et 4,1 μm . Le film contenant les grosses particules est très diffusant au centre. Il contient donc probablement des particules de 400 nm.

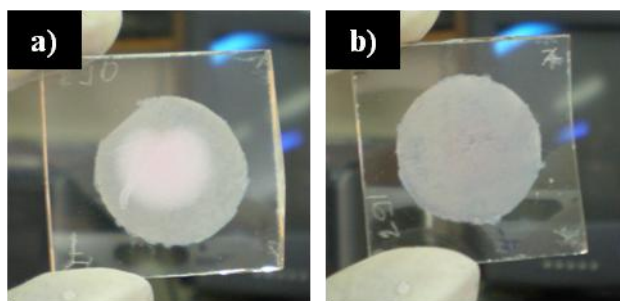


Figure V-34 : Films désorbés de ZnO déposés en présence d'éosine Y et de particules de ZnO de 400 nm (a) ou de 20 nm (b)

Ces films ont ensuite été imagés en MEB. Le film de ZnO déposé en présence d'éosine Y et de grosses particules, nommé « ED-ZnO-EY+P400 », est inhomogène et a donc été caractérisé au centre dans la partie diffusante du dépôt (Figure V-35). On observe des monocristaux réguliers comme sur les films ED2-ZnO. Mais de grosses structures sont visibles en surface : elles semblent composées de cristaux poreux de ZnO mélangés avec de grosses particules.

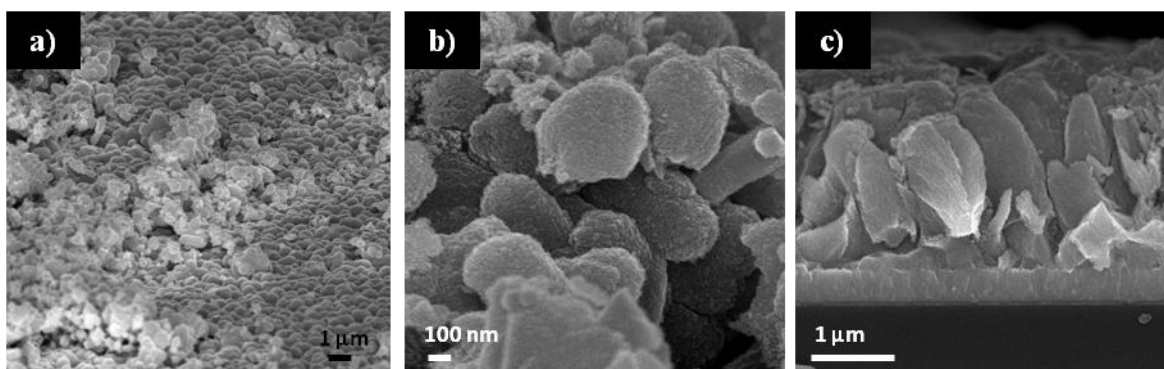


Figure V-35 : Images MEB d'un film ZnO-EY-P 400 nm
a-b) en tilt et c) en tranche

Le film de ZnO électrodéposé en présence d'éosine Y et de particules de ZnO (20 nm), nommé « ED-ZnO-EY+P20 », semble constitué de grains réguliers (Figure V-36). La taille grains (2 μm) est néanmoins plus faible que dans les films ED2-ZnO pour un temps de dépôt équivalent (4 μm). On observe également de grosses structures en surface composées d'amas de particules de ZnO.

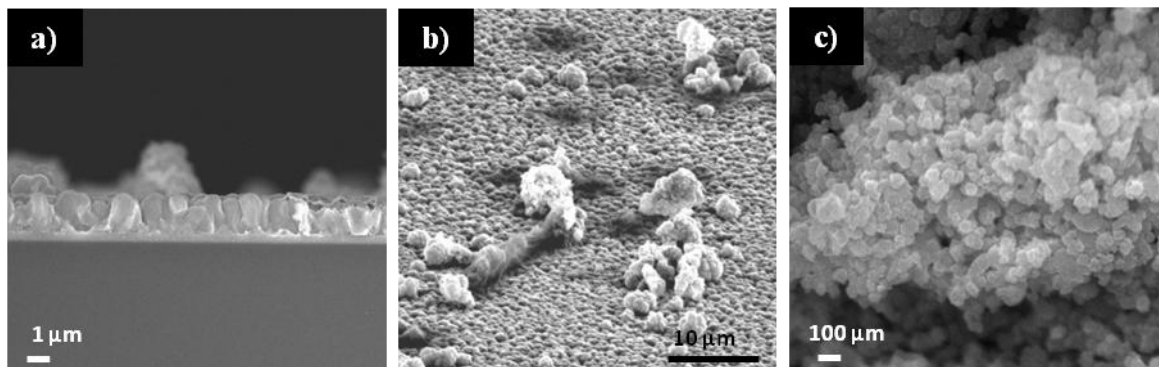


Figure V-36 : Images MEB d'un film ZnO-EY-NP 20nm
a) en tranche et b) en tilt et c) en tilt avec zoom sur un agrégat

Les films ont été caractérisés optiquement (Figure V-37). Ils contiennent encore de l'éosine non désorbée qui donne lieu à un pic d'absorption vers 530 nm. La partie centrale du film ZnO-EY-P 400 nm est cinq fois plus diffusante en réflexion que les films poreux classiques des ZnO (ED2-ZnO). Il y a donc bien eu inclusion d'éléments diffusants dans les films. Le film ED-ZnO-EY+P20 n'est pas plus diffusant que le film ED2-ZnO.

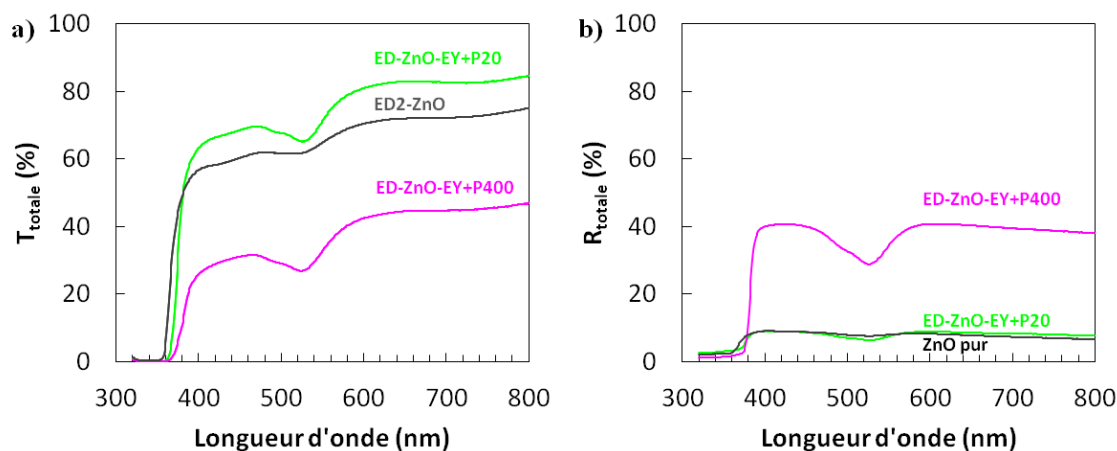


Figure V-37 : Propriétés optiques des films de ZnO électrodéposés en présence d'éosine Y (gris) avec ajout de particules de ZnO 20 nm (vert), de ZnO 400 nm (rose) dans le bain de dépôt, a) transmission et b) réflexion

Les films ont été recuits à 150°C et sensibilisés avec le D149 (Annexe II). Les concentrations en colorant dans les films ont été mesurées et sont données dans le Tableau V-10. Dans ce cas les concentrations en colorants sont plus satisfaisantes que précédemment.

Nom	Taille des particules ajoutées (nm)	Epaisseur totale du film (μm)	Concentration en colorant (mol.L^{-1})
ZnO Poreux	-	6,0	0,106
ED-ZnO-EY+N20	20	7,3	0,078
ED-ZnO-EY+P400	400	4,1	0,066

Tableau V-10 : Propriétés des films déposés en présence de différents types de particules

L'inclusion d'éléments diffusants directement pendant le dépôt hybride ZnO-EY est donc possible. Néanmoins, ces éléments doivent être localisés principalement en surface du film pour ne pas rétrodiffuser la lumière trop tôt. D'autres structures ont été testées en ajoutant progressivement (2 g/L toutes les 10 min) les particules de ZnO (400 nm) pendant le dépôt en présence d'éosine Y. Les images sont données à la Figure V-38. On n'observe pas de grosses particules, le dépôt est semblable à un film hybride classique ZnO/éosine Y après désorption, à la seule différence que le film semble endommagé. Les particules ne semblent pas s'accrocher à la surface du film. Néanmoins les films présentent un aspect diffusant.

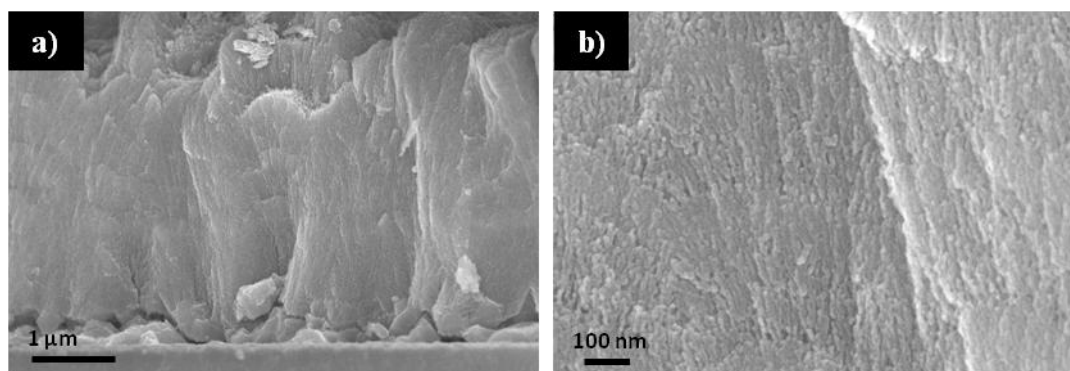


Figure V-38 : Images MEB en tranche d'un dépôt de ZnO électrodéposé en présence d'éosine avec ajout progressif de particules

Application aux DSC

Les films préparés en présence de particules et d'éosine Y ont servi à la préparation de cellules solaires. Les étapes de sensibilisation et de préparation sont celles classiquement utilisées pour ZnO (Annexe II). Les performances sont données à la Figure V-39 et dans le Tableau V-11. A titre de comparaison, les performances des cellules de référence de même densité de colorant dans le film sont également données.

Le film ZnO-EY-NP 20 nm est peu épais et contient donc peu de colorant d'où les mauvaises performances de la cellule correspondante (Figure V-39 en rouge). Malgré des densités de colorant élevées, les DSC à base de ZnO électrodéposé en présence de grosses particules

présentent des J_{SC} plus faibles que le système ED2-ZnO. Il n'y a donc probablement pas de rétrodiffusion efficace de la lumière. Cependant les V_{OC} sont très satisfaisantes et plus élevées que pour ED2-ZnO. Enfin le facteur de forme est plus faible que pour ED2-ZnO. Sur les courbes J-V on observe que cette baisse du facteur de forme est due à la faible pente de J(V) à la V_{OC} . Cela provient de la résistance série de la cellule en considérant le modèle simplifié d'une DSC (Figure I-7). On remarque qu'en effet, les cellules présentant les plus grandes R_s sont aussi celles avec le plus mauvais facteur de forme.



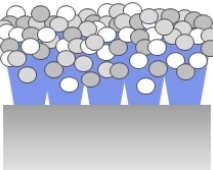
Nom	Tailles des particules (nm)	Conditions de dépôt [ZnCl ₂] = 5 mM [EY] = 50 μM	Schéma de la structure	Densité de colorant dans les films (nmol.cm ⁻²)	V _{OC} (V)	J _{sc} (mA.cm ⁻²)	FF (%)	η (%)	R _s (Ω.cm ²)
ED2-ZnO	-	237b 10 min		20	0,58	5,3	56	1,75	24,9
		343 15 min		32	0,55	9,8	68	3,68	9,2
		Durabilité 20 min		47	0,56	10,0	71	3,99	8,6
ED-ZnO-EY+P20	20	[P 20] = 8 g/L 20 min		18	0,54	4,9	55	1,47	27,6
ED-ZnO-EY+P 400	400	[P 400] = 8 g/L 20 min		35	0,56	6,59	55	2,05	24,8
	400	10 min puis ajout d'un coup [P 400] = 8 g/L 20 min		49	0,61	9,6	52	3,06	16,1
	400	10 min puis ajout progressif jusqu'à [P 400] = 8 g/L 20 min		53	0,61	9,4	58	3,33	16,5

Tableau V-11 : Performances des DSC à base de ZnO électrodéposé en présence d'éosine et de particules

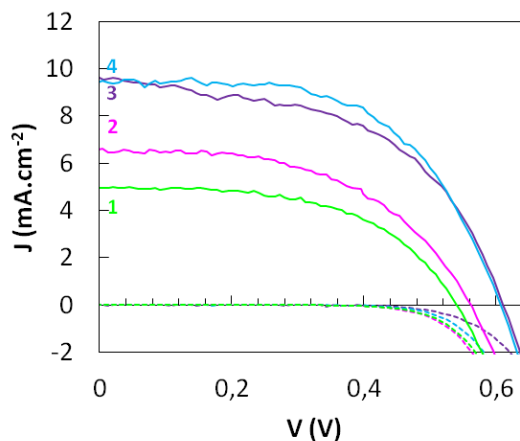


Figure V-39 : Caractéristiques J-V sous 1 soleil AM 1,5G des DSC à base de ED2-ZnO déposé en présence :
 1) et de particules de 20 nm, 2) et de particules de 400 nm, 3) et de particules de 400 nm ajoutée après 10 min, 4) et de particules de 400 nm ajoutée progressivement. $S = 0,126 \text{ cm}^2$

Malgré la présence d'éléments diffusants dans les films, les performances des DSC sont faibles. L'ajout de particules diffusantes ne permet pas une plus grande récolte de photons.

V.3.3 Structures hiérarchiques

Une autre approche a été recherchée : les dépôts de ZnO présentés au paragraphe V.1.1 (Figure V-23) peuvent être utilisés comme matrice support pour une porosité plus fine : en « remplissant » les espaces vides des films de grosses particules, on peut obtenir des films à la fois très diffusants et poreux. Pour cela deux techniques de synthèse de ZnO poreux ont été étudiées :

- L'électrodépôt de ZnO en présence d'éosine (voir paragraphe III.1.2)
- L'électrodépôt de ZnO à 25°C [209,210]

La préparation des films s'est donc déroulée en 3 temps :

- dépôt pur de ZnO
- dépôt de ZnO en présence de particules (400 nm)
- dépôt poreux pour remplir les trous (soit avec l'éosine, soit à 25°C)

Remplissage par un hybride ZnO/éosine Y

Un dépôt de ZnO hybride en présence d'éosine Y (10 min) a été réalisé à la suite d'un dépôt de grosses particules ZnO-P 400 nm préparé précédemment (imagé à la Figure V-23). La procédure est la suivante :

- électrodépôt de ZnO pur – 10 min (paragraphe III.1.1)
- électrodépôt ED-ZnO+P400 – 1h (paragraphe V.3.1)
- changement du bain de dépôt électrochimique et rinçage du film

- électrodépôt ZnO en présence d'éosine - 10 min (paragraphe III.1.2)
- élimination de l'éosine Y
- traitement thermique à 150°C - 1h

Le film a été imagé en MEB (Figure V-40). Sur les images on n'observe pas de structure poreuse malgré l'aspect coloré des films à la sortie du dépôt. Le dépôt d'hybride ZnO/éosine Y n'a peut-être pas fonctionné ou alors il faudrait adopter un temps plus long. Un deuxième dépôt de ce type a été préparé où le dépôt en présence d'éosine a duré 20 min.

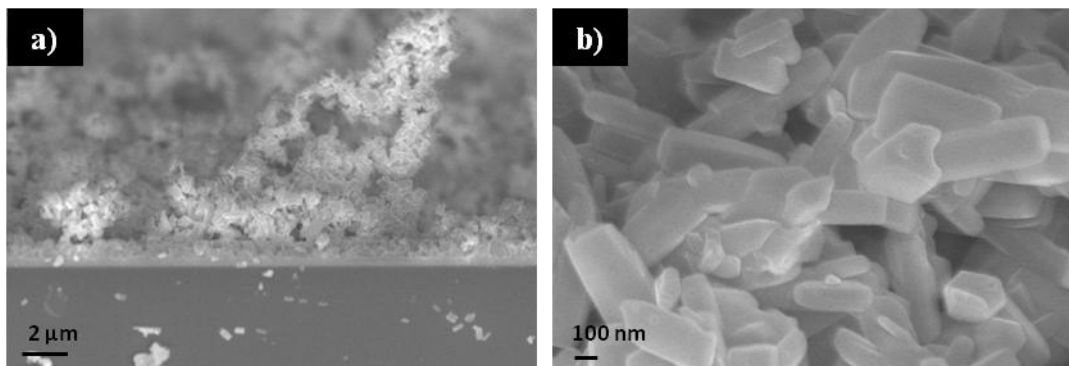


Figure V-40 : Images MEB en tranche d'un dépôt avec des particules suivi d'un dépôt hybride ZnO/EY

Remplissage par un dépôt ZnO microcristallin

Une deuxième technique pour remplir les films de particules a été testée. Suite au dépôt de ZnO en présence de grosses particules (V.1.1), un dépôt de ZnO microcristallin a été réalisé : ce dépôt de ZnO est réalisé à 25°C et permet la croissance de films poreux et cristallins mais cette croissance est très lente. La procédure est la suivante :

- électrodépôt de ZnO pur – 10 min (paragraphe III.1.1)
- électrodépôt ED-ZnO+P400 – 1h (paragraphe V.3.1)
- changement du bain de dépôt électrochimique et rinçage du film
- électrodépôt de ZnO microcristallin : $[ZnCl_2] = 5 \text{ mM}$, $T = 25^\circ\text{C}$ et $E = -1 \text{ V/ECS}$
- traitement thermique à 150°C - 1h

Les films obtenus sont imagés à la Figure V-41. On observe une morphologie différente du simple film de grosses particules. Le ZnO semble avoir poussé sur les grosses particules et l'espace entre les trous a considérablement diminué. Il semble bien que la structure soit poreuse.

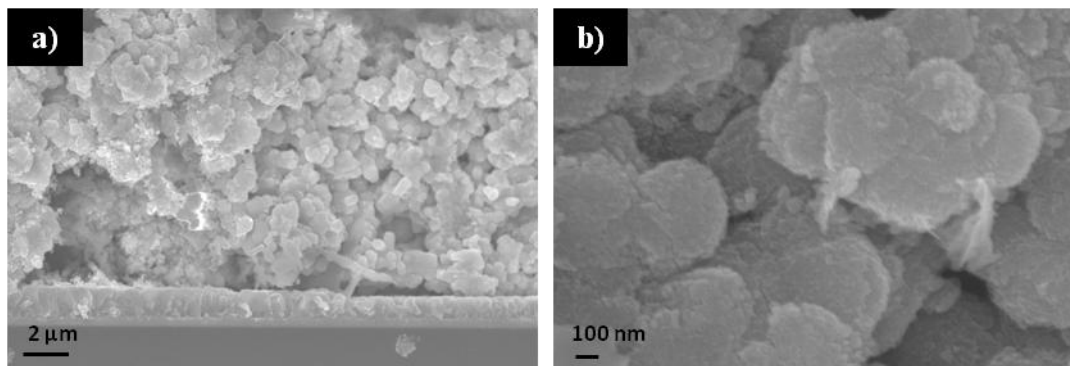


Figure V-41 : Images MEB en tranche d'un dépôt avec des particules suivi d'un dépôt à 25°C

Les films ont été analysés par DRX (Figure V-42). On observe bien les pics de diffraction du ZnO.

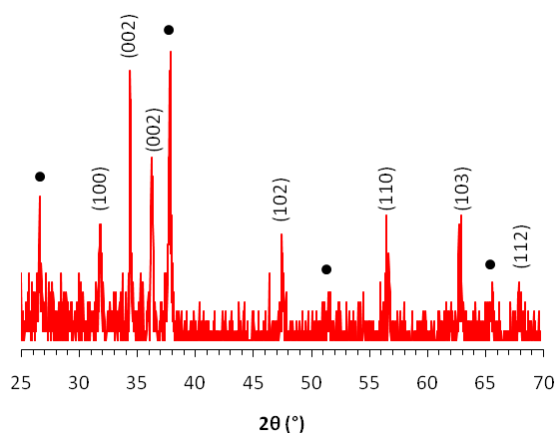


Figure V-42 : Diagrammes DRX d'un film de ZnO déposé en présence de particules de ZnO (400 nm)
Les pics de diffraction du SnO₂ ont été notés par des pastilles noires

Application aux DSC

Ces structures hiérarchiques ont été utilisées pour l'application aux DSC. Les performances des cellules ED2-ZnO classiques contenant la même densité de colorant sont données à titre de comparaison. Pour les films remplis par un hybride ZnO/éosine, la croissance des films s'est probablement effectuée au-dessus du film de grosses particules et non entre les particules. Cela permet d'expliquer pourquoi les films contiennent une grande quantité de colorant. Lors du fonctionnement de la cellule, la couche de grosses particules, réduit sans doute fortement la collecte de photons en rétrodiffusant la lumière hors de la photo-anode. D'où le mauvais J_{SC} . De plus, les électrons, une fois injectés, doivent traverser cette épaisse matrice de particules. Ce film induit une forte résistance série expliquant le mauvais facteur de forme.

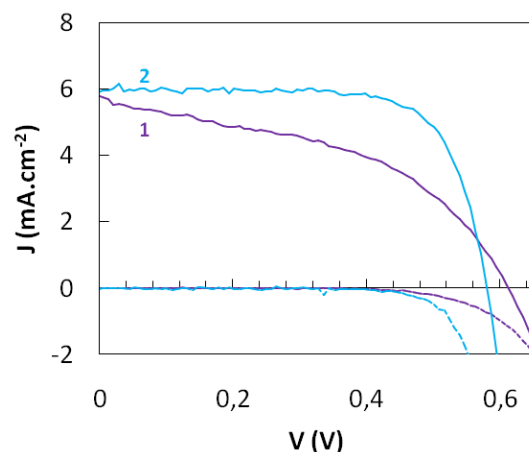


Figure V-43 : Caractéristiques J-V sous 1 soleil AM 1,5G des DSC à base de structures hiérarchiques
Film de particules ZnO-P 400 rempli par 1) un dépôt hybride et 2) un dépôt microcristallin

Pour les films remplis par du ZnO microcristallin, la croissance des films s'est effectuée entre les particules de ZnO. Dans ce cas on observe un très bon facteur de forme et une bonne V_{OC} . Les recombinaisons et la résistance série sont donc limitées. Néanmoins, les performances restent faibles malgré une quantité de colorant satisfaisante. Il est possible que la lumière ne pénètre qu'une faible épaisseur du film de ZnO du fait de la diffusion par les particules ou qu'il y ait agrégation de colorant.

Nom	Dépôt n°1	Dépôt n°2	Schéma de la structure	Densité de colorant (nmol.cm ⁻²)	V_{OC} (V)	J_{SC} (mA.cm ⁻²)	FF (%)	η (%)	R_s (Ω .cm ²)
ED2-ZnO	ED2-ZnO	-		32	0,55	9,8	68	3,68	9,2
				54	0,55	9,3	75	3,86	8,5
ED-ZnO+P400	ED-ZnO+P400	-		11	0,31	0,7	35	0,07	393,3
ZnO-P400 + ZnO-EY	ED-ZnO+P400	ED2-ZnO (20 min)		60	0,61	5,8	45	1,61	33,4
ZnO-P400 + ZnO-μcristallin	ED-ZnO+P400	[ZnCl ₂] = 5 mM 2 h 25°C		31	0,58	5,9	74	2,54	14,5

Tableau V-12 : Performances des DSC avec structures hiérarchiques
 $S = 0,126 \text{ cm}^2$

Conclusion V.3 : L'inclusion de particules pendant l'électrodépôt permet la croissance de films aux propriétés et aux morphologies variées. Des films diffusants ont pu être déposés. L'inclusion

de particules directement pendant la croissance de film hybride ZnO/éosine Y permet d'obtenir des films diffusants et poreux. Néanmoins, l'inclusion des particules semble nuire à la bonne conduction des films.

Conclusion V

Trois méthodes de dépôt de films diffusants ont été étudiées :

- le dépôt par « doctor blading » d'encre de grosses particules (400 nm) de TiO₂ ou ZnO
- l'électrodépôt de plaquettes de ZnO
- l'électrodépôt de ZnO en présence de particules diffusantes

Les films ainsi obtenus ont été utilisés comme sur-couche diffusante dans les DSC. Des couches de grosses particules de TiO₂ et de ZnO ont été déposées par « doctor blading » sur les systèmes AREF et NP-ZnO respectivement. Les rendements des DSC ont pu être augmentés de 20 et 15 % respectivement. Malgré ces résultats très prometteurs sur les films de particules, le dépôt par « doctor blading » d'un film de particules diffusantes ne semble pas applicable pour notre système au ZnO électrodéposé ED2-ZnO. Le traitement thermique, même pour des temps courts, est nuisible aux performances des DSC ED2-ZnO car il diminue fortement la V_{OC}. D'autres voies de dépôt de films diffusants ont donc été testées.

L'électrodépôt de plaquettes de ZnO permet d'obtenir des films sensiblement plus diffusants que les films de ED2-ZnO étudiés jusqu'à présent. Néanmoins, le dépôt de tel film sur le système ED2-ZnO compromet les étapes d'élimination de l'éosine et de sensibilisation par le colorant en fermant la porosité. Les performances des cellules sont donc nettement inférieures à celles espérées car le colorant D149 ne peut s'adsorber en grande quantité.

L'inclusion de particules pendant l'électrodépôt permet la croissance de films aux propriétés et aux morphologies variées. Des films très diffusants ont pu être déposés. Le dépôt de ces films diffusants sur notre système poreux ED2-ZnO ferme partiellement la porosité de ce dernier. D'autres structures ont donc été testées. L'inclusion de particules directement pendant la croissance du film ED2-ZnO permet d'obtenir un film diffusant. Néanmoins, ce film peut adsorber moins de colorant que les films ED2-ZnO classiques et présente des performances inférieures. Des structures hiérarchiques possédant une fine porosité couplée à une forte diffusion ont pu être préparées mais là encore, les performances restent inférieures à celle relatée sur ED2-ZnO.

Conclusion

Des couches nanostructurées d'oxyde ont été préparées et optimisées pour leur application aux cellules solaires à colorant. Actuellement, les meilleurs rendements de DSC ont été recensés sur des cellules à base de TiO_2 (11,4 % certifié, 12,3 % non certifié). Néanmoins, ces performances stagnent depuis quelques années. Une alternative au TiO_2 a donc été recherchée. Le ZnO , possède un gap proche du TiO_2 et une meilleure mobilité électronique. Il présente l'avantage d'être synthétisable à basse température et sous de nombreuses morphologies. Les DSC à base de ZnO ont montré des résultats prometteurs (5,6 %). Il a donc été choisi d'étudier ce composé et de comparer ses performances à une cellule référence au TiO_2 . Plusieurs étapes de la préparation de ces films ont été étudiées pour permettre l'obtention de cellules optimisées i.e. où la collecte de photons est maximisée et le transport des électrons est amélioré.

Dans un premier temps, une cellule de référence à base de TiO_2 sensibilisé par le N719 a été préparée. Après l'étude de différents paramètres (épaisseur du film, sensibilisation, composition de l'électrolyte, électrode conductrice, traitement TiCl_4) sur les performances des DSC, un rendement maximal de 8 % a pu être atteint (reproductibilité : 7,5 %) sans utiliser de couche diffusante. Dans la littérature, ce système a un rendement de 9 % (et 10 % avec une couche diffusante). Dans le **Chapitre II**, cette cellule de référence a ensuite été comparée avec des DSC à base de particules de TiO_2 de phase, de forme et de morphologie différentes. La taille des particules d'anatase a été variée entre 8 et 17 nm. Les performances augmentent avec la taille grâce à une plus grande quantité de colorant dans les films et une meilleure conductivité des films. Il est apparu que la phase brookite a donné des performances prometteuses (6 %) grâce à une V_{OC} élevée. Des simulations théoriques ont permis de comprendre l'influence de la phase sur la V_{OC} des DSC. La phase rutile a donné des performances décevantes du fait de la faible quantité de colorant dans les films. Les propriétés de conduction des films ont été étudiées par spectroscopie d'impédance : les phases anatase et brookite se sont révélées plus conductrices que la phase rutile. Enfin de la brookite dopée au lanthane a été étudiée. Malgré de meilleures V_{OC} observées, les DSC ont donné de très faibles rendements à cause d'une mauvaise adsorption du colorant.

Dans le **Chapitre III**, une cellule de référence à base de ZnO sensibilisé par le D149 a été optimisée en jouant sur les conditions de dépôt. La porosité idéale a été obtenue pour une concentration en agent structurant $[\text{EY}] = 50 \mu\text{M}$ au moment du dépôt. L'épaisseur de la sous-

couche de ZnO pur et l'épaisseur totale de film ont été optimisées à 600 nm et 6 μm respectivement. Un rendement maximal de 4,9 % a pu être atteint (reproductibilité 4 %). L'impact de la morphologie étant déterminant pour les performances, d'autres systèmes au ZnO ont été étudiés : les nanoparticules de ZnO et un film électrodéposé dans d'autres conditions. Les performances ont été comparées avec le D149 ou le N719. L'étude par spectroscopie d'impédance a été réalisée à potentiel variable. Les conceptions électroniques des films électrodéposés et nanoparticulaires sont très différentes. Dans le cas des films électrodéposés cristallins, le transfert des électrons est très rapide car aucun joint de grain et peu de pièges viennent freiner les électrons. En revanche, les films de nanoparticules, du fait de la grande taille de leurs pores permettent une sensibilisation par une monocouche de colorant sans défaut ce qui limite les recombinaisons et implique un meilleur temps de vie. Dans les deux cas le transport semble optimisé : le rendement de collecte (η_{coll}) est très élevé.

Dans le **Chapitre IV**, la sensibilisation du ZnO a été étudiée. Plusieurs colorants ont été comparés et les indolines D149 et D205 ont montré de meilleures performances grâce à un fort coefficient d'extinction molaire. Des mélanges de colorant ont été employés et ont permis une meilleure collecte de photons et donc une légère augmentation du rendement. L'ajout d'un co-adsorbant pendant la sensibilisation a ensuite permis de limiter les recombinaisons en comblant les sites vacants en surface du ZnO. Selon la longueur du co-adsorbant employé, cet effet écran a été plus ou moins bénéfique pour les performances des DSC. Pour de trop longues chaînes, le co-adsorbant réduit l'adsorption du colorant et perturbe la régénération de celui-ci par l'électrolyte. L'acide octanoïque a permis des performances (4,7 %) plus élevées que l'acide cholique qui est le co-adsorbant classiquement employé dans la littérature (4,4 %). Ce co-adsorbant a permis de limiter les recombinaisons dans les cellules et de limiter l'agrégation du colorant et d'augmenter la quantité de colorant adsorbé. L'utilisation de ce co-adsorbant est donc un progrès majeur. La durabilité des cellules a été étudiée en présence de différents co-adsorbants. L'acide octanoïque a permis de stabiliser les cellules. L'acide cholique n'a pas montré d'effet durable sur la protection du ZnO. Enfin, l'influence de la composition de l'électrolyte a été étudiée notamment sur la stabilité des cellules.

Enfin dans le **Chapitre V**, des voies de synthèse de couches diffusantes pour augmenter la collecte de photons ont été recherchées. Des films de particules diffusantes (TiO_2 ou ZnO) ont été synthétisés par voie sol-gel et déposés sur des films nanoparticulaires (TiO_2 ou ZnO). Ces structures en bicouche ont montré une augmentation des performances, plus marquée dans le cas

du TiO₂. Néanmoins, la nécessité d'un traitement thermique à haute température ne permet pas l'utilisation de couches sol-gel diffusantes sur le système ZnO électrodéposé étudié ici. Le dépôt de films diffusants par électrochimie a donc été recherché. Des plaquettes de ZnO ont été électrodéposées mais la diffusion de tels films reste faible. Enfin l'inclusion de particules diffusantes pendant l'électrodépôt permet de synthétiser des films très diffusants. Les performances des DSC étaient convenables mais restaient en deçà de celles escomptées.

Plus globalement, cette étude comparative entre les matériaux ZnO et TiO₂ nous a permis de comprendre les limites et les voies d'amélioration des DSC à base de ZnO. Le rendement est donné par le produit des trois paramètres FF, J_{SC} et V_{OC} et il faut chercher à maximiser ces valeurs.

Le facteur de forme FF de nos cellules s'est révélé très élevé pour les systèmes de ZnO électrodéposé et satisfaisant dans le cas des systèmes à base de particules de ZnO mais les rendements restent en deçà des rendements obtenus sur TiO₂.

Nous avons vu précédemment que les densités de courant J_{SC} de nos meilleures cellules étaient de 12 mA.cm⁻² pour le ZnO contre 16 mA.cm⁻² dans le cas du TiO₂. Pour comprendre d'où vient cette différence de densité de courant, il faut d'abord revenir au rendement quantique des cellules (IPCE) qui dépend du produit des rendements de récolte de lumière (η_{lh}), d'injection (η_{inj}) et de collecte d'électrons (η_{coll}). Or nous avons montré au chapitre III que les rendements de collecte η_{coll} pour les couches de ZnO nanoparticulaires et électrodéposées étaient déjà très élevés (> 90 %). Les prochaines pistes d'amélioration de l'IPCE et donc de J_{SC} doivent se porter le piégeage de la lumière (η_{lh}) et donc sur le colorant. On a vu que le N719 n'était pas adapté au ZnO (Chapitre III). Les colorants de la famille des indolines présentent deux avantages : un fort coefficient d'extinction molaire et une très bonne injection des électrons. Par exemple quand on a IPCE ~ 80 %, η_{lh} ~ 85 % dans la gamme d'absorption du D149 et η_{coll} ~ 98 % on a alors η_{inj} ~ 96 %. L'injection est donc très efficace. Néanmoins, la gamme spectrale d'absorption du D149 adsorbé sur ZnO reste moins large que pour le N719 adsorbé sur TiO₂ comme on le voit à la Figure C-1. Dans le bleu le problème a été résolu par l'emploi de mélanges de colorants, D149-D131. Dans le rouge en revanche, il n'a pas été possible d'augmenter la photo-conversion pour les systèmes à base de ZnO électrodéposé. L'emploi de films diffusants n'a fonctionné que dans le cas des DSC à base de particules de ZnO.

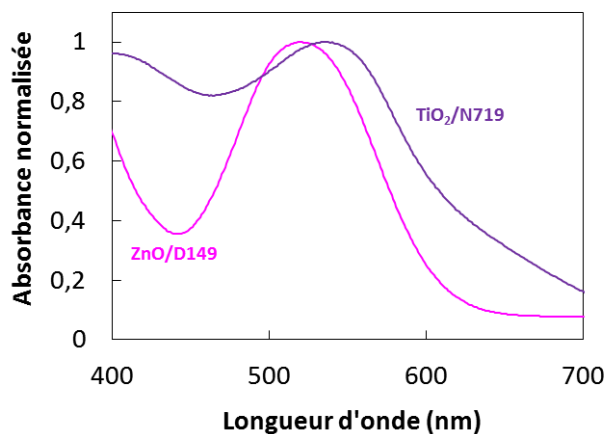


Figure C-1 : Absorbances normalisées des films de ZnO sensibilisé par le D149 et de TiO₂ sensibilisé par le N719

Il est donc nécessaire de chercher à synthétiser des colorants qui absorbent sur une plus large gamme spectrale. Les pistes de co-adsorption de colorants (deux ou trois) ou de couplages de colorants adsorbant dans des gammes de longueurs d'onde complémentaires peuvent également être explorées. Les absorbeurs de type quantum-dots peuvent également être envisagés. Enfin un travail sur la morphologie du ZnO pour piéger intégralement la lumière peut être une dernière voie d'amélioration. Avec une IPCE idéale de 80 % de 380 à 800 nm, la J_{SC} atteignable serait d'environ $18,6 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. En considérant une V_{OC} de 0,70 V et un facteur de forme de 75 %, un rendement de 9,8 % pourrait être obtenu.

D'autre part, il apparaît que la faible V_{OC} est également responsable des mauvaises performances du ZnO par rapport au TiO₂. On a vu précédemment que le transport des électrons semblait optimisé : les transferts d'électrons sont suffisamment rapides dans ZnO par rapport aux recombinaisons. Néanmoins, la V_{OC} de ces cellules est encore plus de 0,1 V en deçà de celles sur TiO₂. Cela provient d'un courant d'obscurité trop élevé dans le cas du ZnO mais également de la configuration de la cellule. Le masque employé pour délimiter la surface éclairée ($0,13 \text{ cm}^2$) est petit par rapport à la surface réelle de la cellule ($\sim 0,25 \text{ cm}^2$). Enfin, il a été observé que l'électrolyte retenu pour la préparation des DSC (à base de DMPII) donne des V_{OC} relativement faible si l'on compare à l'électrolyte à base de iodure de tetrabutylammonium (TBNI) [172] utilisé par Yoshida et al. [174]. Néanmoins cet électrolyte présente l'avantage de ne pas désorber le colorant. Les récents travaux sur les nouveaux électrolytes à base de complexes de cobalt, couplés avec des colorants de type porphyrine, sont très prometteurs et ont permis l'obtention de V_{OC} de l'ordre de 1 V pour les DSC à base de TiO₂. Ces nouveaux couples électrolytes/colorant pourraient être des alternatives intéressantes au classique couple tri-iodure/iodure notamment dans le cas du ZnO. Avec une V_{OC} de 1 V, une J_{SC} de $18,6 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ et un facteur de forme de 75

%, un rendement de 14 % serait théoriquement atteignable. Cependant, l'emploi des électrolytes de type complexes de cobalt nécessite l'optimisation de la morphologie des films : les pores du film semi-conducteur doivent être suffisamment grands pour permettre la diffusion des complexes. Les films de ZnO électrodéposé utilisés dans notre étude ne seraient donc probablement pas directement utilisables avec un tel électrolyte.

Actuellement, les meilleurs modules solaires recensés atteignent 9 % de rendement. Au-delà des recherches à mener pour maximiser ces performances, il est nécessaire de prendre en compte les contraintes techniques et environnementales liées à la fabrication et à la durabilité de ces systèmes. Par exemple, l'emploi d'électrolytes liquides, qui plus est à base de di-iodure corrosif, doit être proscrit car il est à l'heure actuelle difficile d'assurer l'encapsulation durable d'un liquide entre deux électrodes. L'usage de gels ou d'électrolytes solides et non polluants doit être développé. De plus en cherchant à maximiser la récolte de photons autour du visible, les DSC pourraient perdre un de leur attrait principal i.e. la transparence, ce qui réduirait un grand champ d'applications (vitres photovoltaïques, vitres multicolores). La recherche de colorants absorbant principalement dans l'infrarouge est donc nécessaire. Ces applications impliquent également des contraintes supplémentaires sur d'autres paramètres de la cellule : une électrode suffisamment conductrice mais transparente, un film semi-conducteur non diffusant, une contre-électrode (non platinée de préférence) peu absorbante etc. Avec une IPCE de 80 % de 750 à 1000 nm, la densité de courant espérée atteint 10 mA.cm^{-2} et un rendement de 5 % pourrait être obtenu. Néanmoins le rendement serait plus faible pour des modules. Une autre voie d'application est envisageable : les cellules flexibles. L'électrodépôt comme voie de synthèse de films présente le gros avantage d'être réalisé à basse température. Il est donc possible de déposer du ZnO sur des substrats flexibles en plastique. Enfin la production de DSC à grande échelle nécessite de s'adapter aux procédés d'industrialisation existants. Compte tenu du mauvais contexte actuel sur le marché du photovoltaïque, l'industrialisation de tels systèmes est donc encore prématurée.

Références

- [1] J. Liu, G. Cao, Z. Yang, D. Wang, D. Dubois, X. Zhou, G.L. Graff, L.R. Pederson, J.-G. Zhang, *ChemSusChem* 1 (2008) 676–697.
- [2] A. Goetzberger, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 62 (2000) 1–19.
- [3] A. Goetzberger, *Materials Science and Engineering: R: Reports* 40 (2003) 1–46.
- [4] M.A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, E.D. Dunlop, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* (2012) 12–20.
- [5] B. O’ Regan, M. Grätzel, *Nature* 353 (1991) 737.
- [6] T. Yoshida, J. Zhang, D. Komatsu, S. Sawatani, H. Minoura, T. Pauporté, D. Lincot, T. Oekermann, D. Schlettwein, H. Tada, D. Wöhrle, K. Funabiki, M. Matsui, H. Miura, H. Yanagi, *Advanced Functional Materials* 19 (2009) 17–43.
- [7] J. Bisquert, P. Santiago, in: *Dye-Sensitized Solar Cells*, EPFL press, Lausanne, 2010, pp. 457–554.
- [8] A. Hagfeldt, L.M. Peter, in: *Dye-Sensitized Solar Cells*, EPFL Press, Lausanne, 2010, pp. 323–402.
- [9] B. O’Regan, J.R. Durrant, P.M. Sommeling, N.J. Bakker, *Journal of Physical Chemistry C* 111 (2007) 14001–14010.
- [10] J.W. Bowers, H.M. Upadhyaya, T. Nakada, a. N. Tiwari, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 94 (2010) 691–696.
- [11] T. Minami, *Semiconductor Science and Technology* 20 (2005) S35–S44.
- [12] J. Hu, R.G. Gordon, *Journal of Applied Physics* 2 (1992) 880–890.
- [13] T. Minami, H. Sonohara, S. Takata, H. Sato, T. Kakumu, *Japanese Journal of Applied Physics* 33 (1993) L971–L974.
- [14] A. Suzuki, T. Matsushita, N. Wada, Y. Sakamoto, M. Okuda, *Japanese Journal of Applied Physics* 35 (1996) L56–L59.
- [15] C. Sima, C. Grigoriu, S. Antohe, *Thin Solid Films* 519 (2010) 595–597.
- [16] S. Ngamsinlapasathian, T. Sreethawong, S. Yoshikawa, *Thin Solid Films* 516 (2008) 7802–7806.
- [17] S. Ngamsinlapasathian, T. Sreethawong, Y.Y. Suzuki, S. Yoshikawa, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 90 (2006) 2129–2140.
- [18] B. Yoo, K. Kim, S.H. Lee, W.M. Kim, N.-G. Park, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 92 (2008) 873–877.
- [19] X. Wang, L. Zhi, K. Müllen, *Nano Letters* 8 (2008) 323–7.
- [20] M. Toivola, F. Ahlskog, P. Lund, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 90 (2006) 2881–2893.
- [21] M. Kang, N.-G. Park, K. Ryu, S. Chang, K. Kim, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 90 (2006) 574–581.
- [22] S. Ito, H. Miura, S. Uchida, M. Takata, K. Sumioka, P. Liska, P. Comte, P. Péchy, M. Grätzel, *Chemical Communications (Cambridge, England)* (2008) 5194–6.
- [23] X. Fang, T. Ma, M. Akiyama, G. Guan, S. Tsunematsu, E. Abe, *Thin Solid Films* 472 (2005) 242–245.
- [24] C. Longo, J. Freitas, M.-A. De Paoli, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 159 (2003) 33–39.
- [25] X. Li, H. Lin, J. Li, X. Li, B. Cui, L. Zhang, *Journal of Physical Chemistry C* 112 (2008) 13744–13753.
- [26] Y. Kijitori, M. Ikegami, T. Miyasaka, *Chemistry Letters* 36 (2007) 190–191.
- [27] Y. Saito, W. Kubo, T. Kitamura, Y. Wada, S. Yanagida, *Journal of Photochemistry and Photobiology A* 164 (2004) 153–157.

- [28] Y. Shibata, T. Kato, T. Kado, R. Shiratuchi, W. Takashima, K. Kaneto, S. Hayase, *Chemical Communications* (Cambridge, England) (2003) 2730–1.
- [29] T. Yamaguchi, N. Tobe, D. Matsumoto, H. Arakawa, *Chemical Communications* (Cambridge, England) (2007) 4767–9.
- [30] T.N. Murakami, Y. Kijitori, N. Kawashima, T. Miyasaka, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 164 (2004) 187–191.
- [31] D. Zhang, T. Yoshida, K. Furuta, H. Minoura, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 164 (2004) 159–166.
- [32] S. Ito, N.-L.C. Ha, G. Rothenberger, P. Liska, P. Comte, S.M. Zakeeruddin, P. Péchy, M.K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *Chemical Communications* (Cambridge, England) (2006) 4004–6.
- [33] M.K. Nazeeruddin, F. De Angelis, S. Fantacci, A. Selloni, G. Viscardi, P. Liska, S. Ito, B. Takeru, M. Grätzel, *Journal of the American Chemical Society* 127 (2005) 16835–47.
- [34] M. Grätzel, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 4 (2003) 145–153.
- [35] K. Zhu, E. a. Schiff, N.-G. Park, J. van de Lagemaat, a. J. Frank, *Applied Physics Letters* 80 (2002) 685.
- [36] S. Ito, P. Liska, P. Comte, R. Charvet, P. Péchy, U. Bach, L. Schmidt-Mende, S.M. Zakeeruddin, A. Kay, M.K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *Chemical Communications* (Cambridge, England) (2005) 4351–4353.
- [37] S. Ferrere, A. Zaban, B. a. Gregg, *Journal of Physical Chemistry B* 101 (1997) 4490–4493.
- [38] Q. Zhang, C.S. Dandeneau, X. Zhou, G. Cao, *Advanced Materials* 21 (2009) 4087–4108.
- [39] U. Ozgur, Y.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. a. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S.-J. Cho, H. Morkoc, *Journal of Applied Physics* 98 (2005) 041301.
- [40] H. Tang, K. Prasad, R. Sanjinès, P.E. Schmid, F. Lévy, R. Sanjinbs, F. Lévy, *Journal of Applied Physics* 75 (1994) 2042.
- [41] G. Oskam, Z. Hu, R. Penn, N. Pesika, P.C. Searson, *Physical Review E* 66 (2002) 2–5.
- [42] H.S. Bae, M.H. Yoon, J.H. Kim, S. Im, *Applied Physics Letters* 83 (2003) 5313.
- [43] K. Keis, *Optical Materials* 20 (2002) 35–42.
- [44] V. Noack, H. Weller, A. Eychmüller, *Journal of Physical Chemistry B* 106 (2002) 8514–8523.
- [45] J.-J. Wu, G.-R. Chen, C.-C. Lu, W.-T. Wu, J.-S. Chen, *Nanotechnology* 19 (2008) 105702.
- [46] M. Hosokawa, K. Nogi, M. Naito, T. Yokoyama, *Nanoparticle Technology Handbook*, Elsevier, Amsterdam, 2007.
- [47] E.A. Meulenkaamp, *Journal of Physical Chemistry B* 102 (1998) 5566–5572.
- [48] M. Vafaei, M. Ghamsari, *Materials Letters* 61 (2007) 3265–3268.
- [49] S. Kar, A. Dev, S. Chaudhuri, *Journal of Physical Chemistry B* 110 (2006) 17848.
- [50] P. Yang, H. Yan, S. Mao, R. Russo, J. Johnson, R. Saykally, *Advanced Functional Materials* 12 (2002) 323–331.
- [51] Q. Li, V. Kumar, Y. Li, H. Zhang, T.J. Marks, R.P.H. Chang, *Chemistry of Materials* 17 (2005) 1001–1006.
- [52] X. Wang, Y. Ding, C.J. Summers, Z.L. Wang, *Journal of Physical Chemistry B* 108 (2004) 8773–8777.
- [53] M. Fu, J. Zhou, Q. Xiao, B. Li, R. Zong, W. Chen, J. Zhang, *Advanced Materials* 18 (2006) 1001–1004.
- [54] Z.L. Wang, *Journal of Physics Condensed Matter* 16 (2004) R829.
- [55] U. Pal, J. Serrano, P. Santiago, G. Xiong, K. Ucer, R. Williams, *Optical Materials* 29 (2006) 65–69.
- [56] A. Elkhidir Suliman, Y. Tang, L. Xu, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 91 (2007) 1658–1662.

- [57] M. Akhtar, M. Khan, M. Jeon, O. Yang, *Electrochimica Acta* 53 (2008) 7869–7874.
- [58] C. Lin, H. Lin, J. Li, X. Li, *Journal of Alloys and Compounds* 462 (2008) 175–180.
- [59] Y.F. Hsu, Y.Y. Xi, C.T. Yip, A.B. Djurisic, W.K. Chan, *Journal of Applied Physics* 103 (2008) 083114.
- [60] W. Chen, H. Zhang, I.M. Hsing, S. Yang, *Electrochemistry Communications* 11 (2009) 1057–1060.
- [61] Q. Zhang, T.P. Chou, B. Russo, S. a Jenekhe, G. Cao, *Angewandte Chemie* 47 (2008) 2402–6.
- [62] H.-M. Cheng, W.-F. Hsieh, *Energy & Environmental Science* 3 (2010) 442.
- [63] T. Pauporté, in: Z.M. Wang (Ed.), *Toward Functional Materials Vol. 5*, Springer, 2009, pp. 78–123.
- [64] M. Wang, C. Ye, Y. Zhang, G. Hua, H. Wang, M. Kong, L. Zhang, *Journal of Crystal Growth* 291 (2006) 334–339.
- [65] H. Wang, C. Xie, *Journal of Crystal Growth* 291 (2006) 187–195.
- [66] M. Izaki, T. Omi, *Applied Physics Letters* 68 (1996) 2439.
- [67] T. Pauporté, D. Lincot, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 148 (2001) C310.
- [68] T. Pauporté, D. Lincot, *Electrochimica Acta* 45 (2000) 3345.
- [69] Y.Y. Xi, Y.F. Hsu, A.B. Djurisic, W.K. Chan, *Journal of The Electrochemical Society* 155 (2008) D595.
- [70] K. Nonomura, *Electrochimica Acta* 48 (2003) 3071–3078.
- [71] S. Peulon, D. Lincot, *Advanced Materials* 8 (1996) 166–170.
- [72] S. Peulon, D. Lincot, *Journal of The Electrochemical Society* 145 (1998) 864–874.
- [73] M. Izaki, *Journal of The Electrochemical Society* 143 (1996) L53.
- [74] T. Yoshida, M. Iwaya, H. Ando, T. Oekermann, K. Nonomura, D. Schlettwein, D. Wöhrle, H. Minoura, *Chemical Communications (Cambridge, England)* 38 (2004) 400–1.
- [75] J. Baxter, E.S. Aydil, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 90 (2006) 607–622.
- [76] E. Hosono, Y. Mitsui, H. Zhou, *Dalton Transactions* (2008) 5439–5441.
- [77] M. Law, L.E. Greene, J.C. Johnson, R. Saykally, P. Yang, *Nature Materials* 4 (2005) 455–9.
- [78] J.B. Baxter, a M. Walker, K.V. Ommering, E.S. Aydil, *Nanotechnology* 17 (2006) S304–S312.
- [79] C.-H. Ku, J.-J. Wu, *Nanotechnology* 18 (2007) 505706.
- [80] Z. Chen, Y. Tang, L. Zhang, L. Luo, *Electrochimica Acta* 51 (2006) 5870–5875.
- [81] H. Minoura, T. Yoshida, *Electrochemistry* 2 (2008) 109–117.
- [82] M. Saito, S. Fujihara, *Energy & Environmental Science* 1 (2008) 280.
- [83] H. Choi, I. Raabe, D. Kim, F. Teocoli, C. Kim, K. Song, J.-H. Yum, J. Ko, M.K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *Chemistry (Weinheim an Der Bergstrasse, Germany)* 16 (2010) 1193–201.
- [84] J. Shi, B. Peng, J. Pei, S. Peng, J. Chen, *Journal of Power Sources* 193 (2009) 878–884.
- [85] M.K. Nazeeruddin, P. Péchy, T. Renouard, S.M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, P. Comte, P. Liska, L. Cevey, E. Costa, V. Shklover, L. Spiccia, G.B. Deacon, C. a Bignozzi, M. Grätzel, *Journal of the American Chemical Society* 123 (2001) 1613–24.
- [86] L. Han, A. Islam, H. Chen, C. Malapaka, B. Chiranjeevi, S. Zhang, X. Yang, M. Yanagida, *Energy & Environmental Science* 5 (2012) 6057.
- [87] J.B. Asbury, Y. Wang, T. Lian, *Journal of Physical Chemistry B* 103 (1999) 6643–6647.
- [88] K. Keis, J. Lindgren, S.-E. Lindquist, A. Hagfeldt, *Langmuir* 16 (2000) 4688–4694.
- [89] A. Yella, H.-W. Lee, H.N. Tsao, C. Yi, A.K. Chandiran, M.K. Nazeeruddin, E.W.-G. Diau, C.-Y. Yeh, S.M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *Science* 334 (2011) 629–34.
- [90] T. Le Bahers, T. Pauporté, G. Scalmani, C. Adamo, I. Ciofini, *Physical Chemistry Chemical Physics* 11 (2009) 11276–84.

- [91] W.H. Howie, F. Claeysens, H. Miura, L.M. Peter, *Journal of the American Chemical Society* 130 (2008) 1367–75.
- [92] Q. Li, L. Lu, C. Zhong, J. Shi, Q. Huang, X. Jin, T. Peng, J. Qin, Z. Li, *Journal of Physical Chemistry B* 113 (2009) 14588–95.
- [93] R. Jose, a. Kumar, V. Thavasi, K. Fujihara, S. Uchida, S. Ramakrishna, *Applied Physics Letters* 93 (2008) 023125.
- [94] T. Horiuchi, H. Miura, K. Sumioka, S. Uchida, *Journal of the American Chemical Society* 126 (2004) 12218–9.
- [95] D. Kuang, S. Uchida, R. Humphry-Baker, S.M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *Angewandte Chemie* 47 (2008) 1923–7.
- [96] A. Kay, M. Grätzel, *Journal of Physical Chemistry* 97 (1993) 6272–6277.
- [97] R.Y. Ogura, S. Nakane, M. Morooka, M. Orihashi, Y. Suzuki, K. Noda, *Applied Physics Letters* 94 (2009) 073308.
- [98] P. Suri, R. Mehra, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 91 (2007) 518–524.
- [99] Z. Zhang, P. Chen, T.N.T.N. Murakami, S.M.S.M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *Advanced Functional Materials* 18 (2008) 341–346.
- [100] D. Li, H. Li, Y. Luo, K. Li, Q. Meng, M. Armand, L. Chen, *Advanced Functional Materials* 20 (2010) 3358–3365.
- [101] H. Nusbaumer, J.-E. Moser, S.M. Zakeeruddin, M.K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *Journal of Physical Chemistry B* 105 (2001) 10461–10464.
- [102] S. Hattori, Y. Wada, S. Yanagida, S. Fukuzumi, *Journal of the American Chemical Society* 127 (2005) 9648–54.
- [103] K. Hara, T. Horiguchi, T. Kinoshita, K. Sayama, H. Sugihara, H. Arakawa, *Solar Energy Materials* 64 (2000) 115–134.
- [104] T. Le Bahers, F. Labat, T. Pauporté, P.P. Lainé, I. Ciofini, *Journal of the American Chemical Society* 133 (2011) 8005–13.
- [105] S.Y. Huang, G. Schlichthörl, a. J. Nozik, M. Grätzel, a. J. Frank, *Journal of Physical Chemistry B* 101 (1997) 2576–2582.
- [106] K.-M. Lee, V. Suryanarayanan, K.-C. Ho, *Journal of Power Sources* 188 (2009) 635–641.
- [107] A. Fukui, R. Komiya, R. Yamanaka, A. Islam, L. Han, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 90 (2006) 649–658.
- [108] Z. Kebede, S. Lindquist, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 57 (1999) 259–275.
- [109] M.K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Mueller, P. Liska, N. Vlachopoulos, M. Grätzel, *Journal of the American Chemical Society* 115 (1993) 6382–6390.
- [110] K. Keis, E. Magnusson, H. Lindström, S.-E. Lindquist, A. Hagfeldt, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 73 (2002) 51–58.
- [111] T.N. Murakami, M. Grätzel, *Inorganica Chimica Acta* 361 (2008) 572–580.
- [112] T. Yohannes, O. Ingana, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 51 (1998) 193–202.
- [113] Y. Saito, T. Kitamura, Y. Wada, S. Yanagida, *Chemistry Letters* 31 (2002) 1060.
- [114] Y. Saito, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 164 (2004) 153–157.
- [115] P. Balraju, P. Suresh, M. Kumar, M.S. Roy, G.D. Sharma, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 206 (2009) 53–63.
- [116] W. Hong, Y. Xu, G. Lu, C. Li, G. Shi, *Electrochemistry Communications* 10 (2008) 1555–1558.
- [117] S. Sakurai, H. Jiang, M. Takahashi, K. Kobayashi, *Electrochimica Acta* 54 (2009) 5463–5469.
- [118] Z. Li, B. Ye, X. Hu, X. Ma, X. Zhang, Y. Deng, *Electrochemistry Communications* 11 (2009) 1768–1771.

- [119] J. Wu, Q. Li, L. Fan, Z. Lan, P. Li, J. Lin, S. Hao, *Journal of Power Sources* 181 (2008) 172–176.
- [120] H.S. Wroblowa, A. Saunders, *Electroanalytical Chemistry Interface Electrochemistry* 42 (1973) 329.
- [121] M.R. Tarasevich, E.I. Khrushcheva, O.M. Bockris, R.E. White, *Modern Aspects of Electrochemistry* 19 (1989) 295.
- [122] A. Kay, M. Grätzel, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 44 (1996) 99–117.
- [123] K. Imoto, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 79 (2003) 459–469.
- [124] K. Suzuki, M. Yamaguchi, M. Kumagai, S. Yanagida, *Chemistry Letters* 32 (2003) 28.
- [125] T. Hino, Y. Ogawa, N. Kuramoto, *Carbon* 44 (2006) 880–887.
- [126] J. Chen, K. Li, Y. Luo, X. Guo, D. Li, M. Deng, S. Huang, Q. Meng, *Carbon* 47 (2009) 2704–2708.
- [127] T.N. Murakami, S. Ito, Q. Wang, M.K. Nazeeruddin, B. Takeru, I. Cesar, P. Liska, R. Humphry-Baker, P. Comte, P. Péchy, M. Grätzel, *Journal of The Electrochemical Society* 153 (2006) A2255–A2261.
- [128] C. Magne, S. Cassaignon, G. Lancel, T. Pauporté, *ChemPhysChem* 05 (2011) 2461–2467.
- [129] C. Magne, F. Dufour, F. Labat, G. Lancel, O. Durupthy, S. Cassaignon, T. Pauporté, *Journal of Photochemistry and Photobiology A* 232 (2012) 22–31.
- [130] S. Ito, T.N. Murakami, P. Comte, P. Liska, M. Grätzel, M.K. Nazeeruddin, *Thin Solid Films* 516 (2008) 4613–4619.
- [131] H. Kokubo, B. Ding, T. Naka, H. Tsuchihira, S. Shiratori, *Nanotechnology* 18 (2007) 165604.
- [132] J. Duchoslav, L. Rub, J. Proch, *Clean Technology 2008 Proc.* (2008) 50–52.
- [133] W. Yang, F. Wan, Y. Wang, C. Jiang, *Applied Physics Letters* 95 (2009) 133121.
- [134] H.-Y. Byun, R. Vittal, D.Y. Kim, K.-J. Kim, *Langmuir* 20 (2004) 6853–6857.
- [135] P. Roy, D. Kim, K. Lee, E. Spiecker, P. Schmuki, *Nanoscale* 2 (2010) 45–59.
- [136] X. Feng, K. Shankar, O.K. Varghese, M. Paulose, T.J. Latempa, C.A. Grimes, *Nano Letters* 8 (2008) 3781–3786.
- [137] B. Liu, E.S. Aydil, *Journal of the American Chemical Society* 131 (2009) 3985–3990.
- [138] K.-J. Jiang, T. Kitamura, H. Yin, S. Ito, S. Yanagida, *Chemistry Letters* (2002) 872–873.
- [139] K.H. Ko, Y.C. Lee, Y.J. Jung, *Journal of Colloid and Interface Science* 283 (2005) 482–487.
- [140] J. Zhang, Z. Zhao, X. Wang, T. Yu, J. Guan, Z. Yu, Z. Li, Z. Zou, *Journal of Physical Chemistry C* 114 (2010) 18396.
- [141] F. Labat, P. Baranek, C. Domain, C. Minot, C. Adamo, *The Journal of Chemical Physics* 126 (2007) 154703.
- [142] F. Labat, P. Baranek, C. Adamo, *Journal of Chemical Theory and Computation* 4 (2008) 341–352.
- [143] F. Dufour, S. Cassaignon, O. Durupthy, C. Chanéac, To Be Submitted (n.d.).
- [144] O. Durupthy, J. Bill, F. Aldinger, *Crystal Growth & Design* 7 (2007) 2696–2704.
- [145] T. Sugimoto, X. Zhou, A. Muramatsu, *Journal of Colloid and Interface Science* 259 (2003) 53–61.
- [146] S. Cassaignon, M. Koelsch, J.-P. Jolivet, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 68 (2007) 695–700.
- [147] A. Pottier, C. Chanéac, E. Tronc, L. Mazerolles, J.-P. Jolivet, *Journal of Materials Chemistry* 11 (2001) 1116–1121.
- [148] C. Perego, I. Clemençon, B. Rebours, R. Revel, O. Durupthy, S. Cassaignon, J.-P. Jolivet, *Mater. Research Soc. Symp. Proc.* (2009) 1146E.
- [149] R.D. Shannon, *Acta Crystallographica* 32 (1976) 751.
- [150] A. Chaves, K.S. Katiyan, S.P.S. Porto, *Physical Review* 10 (1974) 3522.

- [151] G.A. Tompsett, G.A. Bowmaker, R.P. Cooney, J.B. Metson, K.A. Rotger, J.M. Seakins, *Journal of Raman Spectroscopy* 26 (1995) 57.
- [152] T. Ohsaka, F. Izumi, Y. Fujiki, *Journal of Raman Spectroscopy* 7 (1978) 321.
- [153] S.-D. Mo, W.Y. Ching, *Physical Review B* 51 (1995) 13023.
- [154] A. Beltran, L. Gracia, J. Andre, *Journal of Physical Chemistry B* 110 (2006) 23417–23423.
- [155] J.I. Pankove, *Optical Processes in Semiconductors*, Dover, New York, 1971.
- [156] H. Tang, H. Berger, P.E. Schmid, F. Lévy, G. Burri, *Solid State Communications* 87 (1993) 847.
- [157] H. Tang, F. Lévy, H. Berger, P.E. Schmid, *Physical Review B* 52 (1995) 7771.
- [158] W. Wunderlich, T. Oekermann, L. Miao, N.T. Hue, S. Tanemura, M. Tanemura, *Journal of Ceramic Processing Research* 5 (2004) 343.
- [159] V.R. Saunders, R. Dovesi, C. Roetti, R. Orlando, R. Zicovich-Wilson, C.M. Harrison, N.M. Doll, B. Civalleri, I. Bush, P. D'Arco, M. Lunell, *Crystal 09 User's Manual*, Università, Torino, Italy, 2009.
- [160] T. Le Bahers, F. Labat, T. Pauporté, I. Ciofini, *Physical Chemistry Chemical Physics* 12 (2010) 14710–9.
- [161] Y.-F. Li, Z.-P. Liu, L. Liu, W. Gao, *Journal of the American Chemical Society* 132 (2010) 13008–15.
- [162] Y.-F. Li, Z.-P. Liu, *Journal of the American Chemical Society* 133 (2011) 15743–52.
- [163] J. Bisquert, *Journal of Physical Chemistry B* 106 (2002) 325–333.
- [164] J. Bisquert, V.S. Vikhrenko, *Journal of Physical Chemistry B* 108 (2004) 2313–2322.
- [165] Q. Wang, J.-E. Moser, M. Grätzel, *Journal of Physical Chemistry B* 109 (2005) 14945–53.
- [166] H.-M. Cheng, W.-F. Hsieh, *Nanotechnology* 21 (2010) 485202.
- [167] A.B.F. Martinson, M.S. Góes, F. Fabregat-Santiago, J. Bisquert, M.J. Pellin, J.T. Hupp, *The Journal of Physical Chemistry. A* 113 (2009) 4015–21.
- [168] T. Yoshida, T. Pauporté, D. Lincot, T. Oekermann, H. Minoura, *Journal of The Electrochemical Society* 150 (2003) C608.
- [169] T. Pauporté, J. Rathousky, *Journal of Physical Chemistry C* 111 (2007) 7639–7644.
- [170] T. Horiuchi, H. Miura, S. Uchida, *Chemical Communications (Cambridge, England)* (2003) 3036–7.
- [171] a Goux, T. Pauporté, D. Lincot, L. Dunsch, *Chemphyschem : a European Journal of Chemical Physics and Physical Chemistry* 8 (2007) 926–31.
- [172] V.M. Guérin, C. Magne, T. Pauporté, T. Le Bahers, J. Rathousky, *ACS Applied Materials and Interfaces* 2 (2010) 3677–3685.
- [173] A. Goux, T. Pauporté, J. Chivot, D. Lincot, *Electrochimica Acta* 50 (2005) 2239–2248.
- [174] T. Dentani, Y. Kubota, K. Funabiki, J. Jin, T. Yoshida, H. Minoura, H. Miura, M. Matsui, *New Journal of Chemistry* 33 (2009) 93.
- [175] S.M. Waita, B.O. Aduda, J.M. Mwabora, G. Niklasson, C.G. Granqvist, G. Boschloo, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 637 (2009) 79–83.
- [176] T. Yoshida, Poster ISE Séville 59th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, September 7th to 12th, 2008 (n.d.).
- [177] J. Bisquert, *Physical Chemistry Chemical Physics* 5 (2003) 5360.
- [178] J. Bisquert, F. Fabregat-santiago, *Journal of Physical Chemistry C* 113 (2009) 17278–17290.
- [179] Q. Wang, S. Ito, M. Grätzel, F. Fabregat-Santiago, I. Mora-Seró, J. Bisquert, T. Bessho, H. Imai, *The Journal of Physical Chemistry. B* 110 (2006) 25210–21.
- [180] J. Bisquert, F. Fabregat-Santiago, I. Mora-Seró, G. Garcia-Belmonte, E.M. Barea, E. Palomares, *Inorganica Chimica Acta* 361 (2008) 684–698.
- [181] M. Matsui, A. Ito, M. Kotani, Y. Kubota, K. Funabiki, J. Jin, T. Yoshida, H. Minoura, H. Miura, *Dyes and Pigments* 80 (2009) 233–238.

- [182] Y. Sakuragi, X.-F. Wang, H. Miura, M. Matsui, T. Yoshida, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 216 (2010) 1–7.
- [183] A. Mishra, M.K.R. Fischer, P. Bäuerle, *Angewandte Chemie (International Ed. in English)* 48 (2009) 2474–99.
- [184] H. Choi, S. Kim, S.O. Kang, J. Ko, M.-S. Kang, J.N. Clifford, A. Forneli, E. Palomares, M.K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *Angewandte Chemie (International Ed. in English)* 47 (2008) 8259–63.
- [185] J.N. Clifford, E. Palomares, M.K. Nazeeruddin, R. Thampi, M. Grätzel, J.R. Durrant, *Journal of the American Chemical Society* 126 (2004) 5670–1.
- [186] F. Inakazu, Y. Noma, Y. Ogomi, S. Hayase, *Applied Physics Letters* 93 (2008) 093304.
- [187] H. Tanaka, A. Takeichi, K. Higuchi, T. Motohiro, M. Takata, N. Hirota, J. Nakajima, T. Toyoda, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 93 (2009) 1143–1148.
- [188] J. Falgenhauer, C. Richter, H. Miura, D. Schlettwein, *ChemPhysChem* 2 (2012) 1–5.
- [189] H. Horiuchi, R. Katoh, K. Hara, M. Yanagida, S. Murata, H. Arakawa, M. Tachiya, *Journal of Physical Chemistry B* 107 (2003) 2570–2574.
- [190] T. Le Bahers, *Optimisation Des Cellules Solaires à Colorants à Base De ZnO Par Une Approche Combinée Théorie/expérience*, Paris VI, 19 septembre, 2011.
- [191] C. Badre, T. Pauporté, M. Turmine, D. Lincot, *Nanotechnology* 18 (2007) 365705.
- [192] D.G. Thomas, J.J. Lander, *The Journal of Chemical Physics* 25 (1956) 1136.
- [193] C. Van De Walle, *Physical Review Letters* 85 (2000) 1012–5.
- [194] W.-H. Chiu, C.-H. Lee, H.-M. Cheng, H.-F. Lin, S.-C. Liao, J.-M. Wu, W.-F. Hsieh, *Energy & Environmental Science* 2 (2009) 694.
- [195] A. Usami, *Chemical Physics Letters* 277 (1997) 105–108.
- [196] J. Ferber, J. Luther, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 54 (1998) 265–275.
- [197] S. Hore, C. Vetter, R. Kern, H. Smit, A. Hinsch, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 90 (2006) 1176–1188.
- [198] Z. Zhang, S. Ito, B. O'Regan, D. Kuang, Z. Mohammed Shaik, P. Liska, R. Charvet, P. Comte, M.K. Nazeeruddin, P. Péchy, R. Humphry-Baker, T. Koyanagi, T. Mizuno, M. Grätzel, *Zeitschrift Für Physikalische Chemie* 221 (2007) 319–327.
- [199] S. Hore, P. Nitz, C. Vetter, C. Prahl, M. Niggemann, R. Kern, *Chemical Communications (Cambridge, England)* (2005) 2011–3.
- [200] S. Colodrero, A. Mihi, L. Häggman, M. Ocaña, G. Boschloo, A. Hagfeldt, H. Míguez, *Advanced Materials* 21 (2009) 764–770.
- [201] C. López-López, S. Colodrero, S.R. Raga, H. Lindström, F. Fabregat-Santiago, J. Bisquert, H. Míguez, *Journal of Materials Chemistry* 22 (2012) 1751.
- [202] J. Qi, X. Dang, P.T. Hammond, A.M. Belcher, *ACS Nano* 5 (2011) 7108–7116.
- [203] K.S. Kim, H. Song, S.H. Nam, S.-M. Kim, H. Jeong, W.B. Kim, G.Y. Jung, *Advanced Materials* 24 (2012) 792–8.
- [204] T.P. Chou, Q. Zhang, G.E. Fryxell, G. Cao, *Advanced Materials* 19 (2007) 2588–2592.
- [205] Y.-Z. Zheng, X. Tao, L.-X. Wang, H. Xu, Q. Hou, W.-L. Zhou, J.-F. Chen, *Chemistry of Materials* 22 (2010) 928–934.
- [206] J. Qiu, M. Guo, X. Wang, *ACS Applied Materials & Interfaces* (2011).
- [207] H. Chen, W. Li, Q. Hou, H. Liu, L. Zhu, *Electrochimica Acta* (2011).
- [208] H. Chen, W. Li, H. Liu, L. Zhu, *Materials Letters* 65 (2011) 614–616.
- [209] T. Pauporté, I. Jirka, *Electrochimica Acta* 54 (2009) 7558–7564.
- [210] V.-M. Guérin, T. Pauporté, *Energy & Environmental Science* 4 (2011) 2971.
- [211] A. Hagfeldt, M. Grätzel, *Chemical Reviews* 95 (1995) 49–68.

Bilan de la thèse

Semi-conducteur	Nom	Description	Colorant	η (%)	Paragraphe	
TiO ₂	AREF	Nanoparticules Anatase	N719	7,97	II.3.1	
	R1	Bâtonnets Rutile		3,53		
	B1	Nanoparticules Brookite		5,97		
	L1	Nanoparticules Brookite dopée au lanthane		1,97	II.3.2	
ZnO	ED2-ZnO	Hybride ZnO/EY [50 μ M] -1V	N719	3,24	IV.1.2	
			Eosine Y	1,57		
			D131	1,80		
			D102	2,53		
				D149	4,73	IV.4.1
				D205	3,98	IV.1.2
				D131-D149	4,53	IV.4.2
				D131-D205	4,16	IV.3.2
	ED1-ZnO	Hybride ZnO/EY [200 μ M] -0,8V	N719	2,05	III.3.2	
			D149	3,88		
	NP-ZnO	Nanoparticules (20 nm)	N719	3,10		
			D149	3,48		
	NW-ZnO	Nanofils	N719	0,21		
			D149	0,87		
	ED-ZnO-EY+P400	Gradient d'inclusion de particules (400 nm) dans hybride ZnO/EY	D149		3,33	V.3.2
	ED-ZnO+P400	Inclusion particules (400 nm)			0,07	V.3.1
	ED-ZnO+P400/ED2-ZnO	Inclusion particules (400 nm) + hybride			1,00	V.3.3
ED-ZnO+P400/ED-ZnO- μ cris	Inclusion particules (400 nm) + μ cris			2,50		
Plaquettes	Plaquettes de ZnO			0,17	V.2.1	
Petites plaquettes	Plaquettes en présence d'éosine			1,31	V.2.4	
Plaquettes/ED2-ZnO	Dépôt ED2-ZnO sur film de plaquettes			1,35		
ED2-ZnO/Plaquettes	Film de plaquettes déposé sur ED2-ZnO			0,29		

Annexes

- Annexe I** Préparation des films de TiO₂
- Annexe II** Montage des DSC
- Annexe III** Calcul du gap optique
- Annexe IV** Influence de la morphologie du TiO₂ sur les performances des DSC (suite)
- Annexe V** Influence d'une couche barrière de TiO₂ sur les performances des DSC
- Annexe VI** Détermination des coefficients d'extinction molaire des colorants
- Annexe VII** Influence de l'électrode transparente sur les performances des DSC
- Annexe VIII** Influence de la composition de l'électrolyte sur les performances des DSC
- Annexe IX** DSC à base de nanofils de ZnO
- Annexe X** DSC à base de nanoparticules de ZnO : couche diffusante

Annexe I : Préparation des films de TiO₂

Synthèse des particules de TiO₂ de référence

Un premier type de particules appelé AREF a été préparé conformément à la méthode décrite par Ito et al. [130]. Les particules ont été synthétisées à partir d'isopropoxyde de titane et d'acide acétique. Tout d'abord, l'acide acétique (2,86 mL) a été ajouté à un équivalent d'isopropoxyde de titane (15,33 mL). Le mélange a été laissé 15 min sous agitation. Puis il a été ajouté d'un coup à 70 mL d'eau sous forte agitation (700 rpm). Un précipité blanc s'est formé instantanément. La solution a été laissée 1h sous agitation pour achever l'hydrolyse. 1 mL d'acide nitrique a ensuite été ajouté. Le mélange a été chauffé jusqu'à 80°C en 40 min (1,5°C/min) et laissé à reflux pendant 75 min pour l'étape de peptidisation. Le volume de solution a été ajusté à 90 mL puis le mélange a été transféré dans un autoclave et mis à chauffer 12h à 220°C. Après refroidissement, 0,6 mL d'acide nitrique ont été ajoutés et le mélange a été passé au sonicateur 5 min. La solution colloïdale résultante a été concentrée sous pression réduite à l'évaporateur rotatif. Enfin, elle a été centrifugée et lavée à l'éthanol 3 fois pour retirer les traces d'acide nitrique et d'eau.

Synthèse de particules de TiO₂ de phase et de morphologie différentes

D'autres particules de phases et de morphologies différentes ont été collectées pour la comparaison avec les particules AREF :

- Des fibres commerciales d'anatase
- Des particules synthétisées au Collège de France

Anatase

Les particules d'anatase A1 ont été synthétisées selon le protocole décrit par Dufour et al. [143]. Le pH d'une solution de TiCl₄ dans HCl (3 M) a été ajusté à 6. La croissance des particules a été réalisée par traitement hydrothermal de la suspension au four micro-onde à 170°C pendant 2h.

Les particules d'anatase A2 ont été synthétisées selon le protocole de Durupthy et al. [144] Une solution de TiCl₄(0.15 M) dans HCl (3 M) et de l'acide glutamique ont été mélangés (ratio molaire 2:1) et le pH a été ajusté à 4. La suspension a été laissée 2 jours à 95°C.

Les particules d'anatase A3 ont été synthétisées selon le protocole de Sugimoto et al.[145] Une solution d'isopropoxyde de titane et de triéthanolamine a été préparée avec un ratio molaire 1:2 puis mélangée avec de l'acide oléique (ratio molaire 1:5) à pH 10,5 pour former une solution de Ti⁴⁺ (0,1 M). Après gélification de la solution à 100°C pendant 24h, le gel obtenu a été transvasé dans un autoclave et laissé 3 jours à 140°C.

Les microfibrilles AF d'anatase ont été préparées industriellement par électrospinning et sont composées de longs agrégats de nanocristaux [132].

Rutile

Les particules de rutile R1 ont été synthétisées par précipitation de TiCl_3 dans l'eau désionisée. Le pH de cette solution de Ti^{3+} (0,15 M) a été ajusté à 4 puis la solution a été chauffée à 60°C au four pendant 24h [146].

Les particules de rutile R2 ont été obtenues par chauffage à reflux pendant 24h d'une solution de TiCl_4 (0,15 M) dans HCl (1 M).

Brookite

Deux types de particules de brookite B1 et B2 ont été préparées. Les particules B1 ont été synthétisées par addition de TiCl_4 pur (0,15 M) dans HCl (3 M) [147]. La solution a été laissée à 95°C pendant 3 jours et peptidisée pour éliminer la phase rutile.

Les particules B2 ont été obtenues par co-hydrolyse des précurseurs aqueux TiCl_3 et TiCl_4 pour obtenir une concentration finale en titane de 0,04 M [148]. Le pH a été ajusté à 4,5 et la suspension a été laissée une semaine à 60°C .

Brookite dopée au lanthane

Les particules L1, L2 et L3 ont été préparées à partir des particules B2 grâce à un traitement par une solution au lanthane de concentrations variées. Une suspension concentrée de particules a été obtenue en versant la poudre B2 dans l'eau désionisée sous forte agitation jusqu'à une concentration de 20g.L^{-1} . Le pH a été ajusté à 7 par addition de NaOH . Une solution mère contenant des ions La^{3+} de concentration $0,35\text{ mol.L}^{-1}$ a été préparée par dissolution de nitrate de lanthane solide ($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Cette solution a été versée en quantité dans 3 dispersions de particules de titane de manière à obtenir des concentrations $[\text{La}]_{\text{initiale}} = 12,20$ et 40 mmol.L^{-1} pour L1, L2 et L3 respectivement. Le pH a de nouveau été ajusté à 7 et les solutions ont été laissées 2h sous agitation à température ambiante. La poudre a été récupérée par filtration, séchée et calcinée à 800°C pendant 4h. La quantité de lanthane en surface des particules a été estimée à $0,66\text{ }\mu\text{mol.m}^{-2}$ pour L1, $1,16\text{ }\mu\text{mol.m}^{-2}$ pour L2 et $1,66\text{ }\mu\text{mol.m}^{-2}$ pour L3 [128].

Dépôt de film par « doctor blading »

Pour déposer les particules sur le verre conducteur, les particules ont d'abord été formulées sous forme d'encre la méthode décrite par Ito et al [130]. 219 mg d'éthylcellulose (30-70 mPa.s) et

281 mg d'éthylcellulose (5-15 mPa.s) ont été dissous dans 4,5 mL d'éthanol. Après une nuit sous agitation, la solution a été ajoutée à un mélange de terpinéol (4 g) et d'éthanol (5 mL) contenant 1 g de TiO_2 . Le mélange obtenu a été passé 5 min au sonicateur puis 15 min sous agitation. L'opération a été répétée 3 fois. L'éthanol a ensuite été évaporé sous pression réduite à 40°C .

Les substrats en verre FTO ont été lavés avec du savon, rincés à l'eau puis immergés 5 min aux ultra-sons dans l'acétone puis dans l'éthanol. Ils ont ensuite été passés au four à 450°C pendant 30 min. Une solution de nanoparticules de TiO_2 en suspension a été préparée par réaction de 0,438 mL de TiCl_4 (4 mmol) dans 100 mL d'eau. Les substrats ont été immergés dans cette solution pendant 30 min à 70°C . Ils ont ensuite été rincés à l'eau puis à l'éthanol et séchés à l'air comprimé.

L'encre a été étalée selon la méthode « doctor blading » (Figure A-1). Les couches ont été laissées 3 min dans une boîte saturée en éthanol pour que la surface s'aplanissent puis elles ont été séchées à l'étuve 10 minutes à 125°C afin d'évaporer le terpinéol du film. Une fois le dépôt revenu à température ambiante, une deuxième couche d'encre a été déposée.

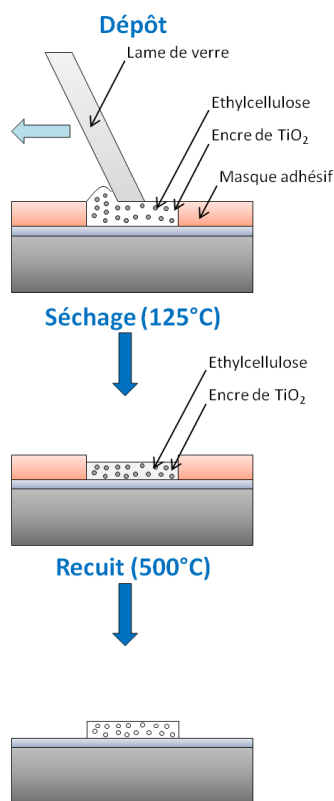


Figure A-1 : Dépôt de couche par méthode « doctor blading »

Une goutte d'encre est déposée sur le bord d'une lame de verre (type lame de microscope). La lame est ensuite venue racler la surface du substrat avec un angle de 45° . Le dépôt est ensuite séché à 120°C . L'étape de recuit permet de fritter les particules et d'éliminer la cellulose.

Les couches ont ensuite été recuites dans un four selon des paliers précis après retrait du masque (Tableau A-1). Cette étape permet à la fois de fritter les particules et de libérer les pores par grillage des billes de cellulose.

Température (°C)	Palier (min)
325	5
375	5
450	15
500	15

Tableau A-1 : Procédure de recuit des films de TiO₂

La rampe entre chaque palier est de 15°C/min

Après recuit et une fois revenus à 70°C, les films ont à nouveau été immergés dans la suspension de TiCl₄ pendant 30 min à 70°C. Puis ils ont été rincés à l'eau et à l'éthanol et recuits directement à 500°C pendant 30 min. Une fois revenus à 70°C, les films ont été immergés pendant 24h dans une solution contenant le colorant N719 (0,5 mM) dans un mélange acétonitrile:terbutanol 1:1. Enfin, ils ont été rincés dans l'acétonitrile puis séchés et conservés à l'abri de la lumière.

Annexe II : Montage des DSC

Sensibilisation des films

Les films d'oxydes poreux ont été sensibilisés dans une solution de colorant, dans le noir. Les principales conditions de sensibilisation utilisées sont présentées dans le Tableau A-2. Les durées de sensibilisation ont été préalablement optimisées.

Oxyde	Colorant	Solvant	Additif éventuel	Durée	Température
TiO ₂	N719	Acétonitrile/terbutanol 1/1		24h	Ambiante
ZnO	N719	Acétonitrile/terbutanol 1/1		2h	Ambiante
	Eosine Y	Ethanol		1h	60°C
	D131	Acétonitrile/terbutanol 1/1	Acide cholique (1 mM)	15 min	Ambiante
	D102				
	D149		Acide (1 mM)		
	D205				

Tableau A-2 : Conditions de sensibilisation des films semi-conducteurs

Contre-électrode

Les substrats en verre FTO (TEC-7) ont été lavés avec du savon, rincés à l'eau puis immergés 5 min aux ultra-sons dans l'acétone puis dans l'éthanol. Ils ont ensuite été passés au four à 450°C pendant 30 min. Après refroidissement, une goutte de H₂PtCl₆ (6 mg/mL) dans l'isopropanol a été déposée et étalée sur chaque substrat. Après évaporation du solvant, les films ont été recuits 20 min à 400°C. Cette étape a été réalisée deux fois.

Electrolyte

Selon la nature du semi-conducteur (TiO₂ ou ZnO), 2 électrolytes ont été classiquement utilisés.

Oxyde	Diiodure (M)	Iodure de lithium (M)	Iodure de 1,2-diméthyl-3-propyl imidazolium ou DMPII (M)	Thiocyanate de guanidinium (M)	4-tertbutylpyridine ou TBP (M)	Acétonitrile (% vol)	Valéronitrile (% vol)
TiO ₂	0,05	0,10	0,60	0,50	0,10	85	15
ZnO	0,05	-	0,50	-	-	100	0

Tableau A-3: Composition des électrolytes classiquement utilisés pour TiO₂ et ZnO

Cellules non scellées

Des contacts électriques ont été ajoutés sur la photo-anode et la contre-électrode : une languette adhésive de cuivre a été déposée sur le verre conducteur à 3 mm de la zone active de l'électrode. Une goutte d'un mélange eutectique indium-gallium a été déposée à cheval sur le cuivre et le verre conducteur pour assurer un bon contact électrique.

La photo-anode et la contre-électrode ont été montées en vis-à-vis et maintenues l'une contre l'autre par des pinces. L'électrolyte a été introduit par capillarité entre les électrodes à l'aide d'une pipette. La caractérisation a été effectuée rapidement après introduction de l'électrolyte.

Cellules scellées

Une ouverture carrée de 7 mm de côté a été découpée dans un film thermocollant (Surlyn®). Cet espaceur a ensuite été déposé autour de la couche de semi-conducteur sensibilisé. Une contre-électrode percée a été placée en vis-à-vis de la photo-anode. Le trou dans la contre électrode (1 mm de diamètre) a été placé sur le bord du film sensibilisé au plus près de l'espaceur. L'empilement a été maintenu par des pinces puis chauffé 40 s au pistolet chauffant.

Ensuite les contacts électriques ont été réalisés : un alliage Cerasolzer® a été déposé à l'aide d'un fer à souder à ultra-sons. L'électrolyte a été introduit par le trou dans la contre-électrode. Une goutte d'électrolyte a été déposée sur le trou. La cellule a été mise dans une cloche et le vide a été fait à l'aide d'une pompe à membrane. Après l'apparition de bulles dans la goutte pendant le pompage, le vide a été stoppé et la cloche remise délicatement sous pression normale. La bonne pénétration de l'électrolyte entre les électrodes a été contrôlée à la lunette grossissante (l'opération peut être réalisée plusieurs fois).

Les bords du trou ont été soigneusement nettoyés et un film d'aluminium collé à du Surlyn® (60 µm) a été posé au dessus du trou. Un film aluminium/Surlyn® a été thermocollé sur le trou à par pression pendant 1s d'une presse chauffante (225°C). Une bande adhésive transparente y a été ajoutée pour assurée une meilleure étanchéité.

Annexe III : Calcul du gap optique

Les spectres de transmission des couches d'oxyde non sensibilisées ont été réalisés au Cary 6000. Grâce aux mesures de transmission, il est possible de remonter à la valeur du gap de l'oxyde de titane. Un semi-conducteur absorbe la lumière en deçà d'une certaine longueur d'onde λ_g que l'on peut relier au gap par l'équation[211]:

$$\lambda_g (nm) = \frac{1240}{E_g} (eV)$$

L'extinction de lumière correspondante suit une loi exponentielle :

$$I = I_0 \exp(-\alpha l)$$

Où l est la longueur de pénétration de la lumière et α l'inverse de la longueur d'absorption. Près du seuil d'absorption, α augmente avec l'énergie des photons selon la fonction :

$$\alpha h\nu = \text{const}(h\nu - E_g)^n$$

Pour un gap direct (rutile), $n=0,5$ et pour un gap indirect (anatase) $n=2$. Il a donc été possible, pour chaque type de particules, de tracer la courbe :

$$(\alpha h\nu)^{1/n} = f(h\nu)$$

Près du seuil d'absorption, on retrouve une fonction affine. L'intersection de la partie affine de la courbe et de l'axe des abscisses correspond au gap E_g . En mesurant l'absorbance on peut remonter à α :

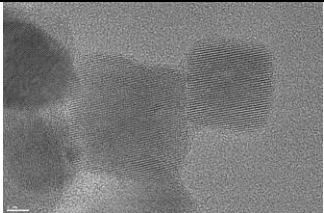
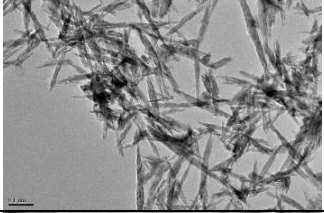
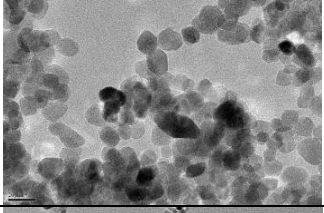
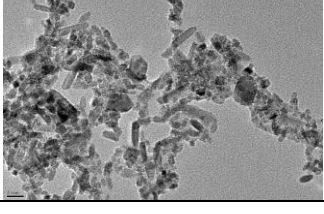
$$A = \log_{10} \left(\frac{I}{I_0} \right) \propto \alpha$$

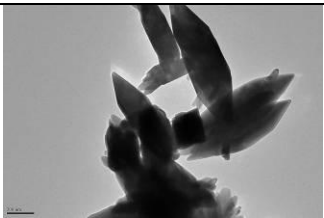
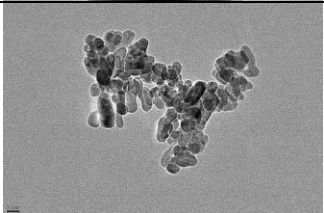
Les films étant fortement diffusant, la transmission et la réflexion totale des films ont été mesurées à l'aide d'une sphère intégrante. L'absorbance a été déterminée par la formule :

$$A = \log \left(\frac{100}{R+T} \right)$$

Annexe IV : Influence de la morphologie du TiO₂ sur les performances des DSC (suite)

D'autres morphologies de particules ont été testées suite à l'étude du chapitre II à partir de particules commerciales ou synthétisées par F. Dufour (LCMCP Collège de France).

Nom	Phase	Taille (nm)	Surface spécifique (m ² /g)	Image MET	Epaisseur des films (μm)	Dye-loading (mol.L ⁻¹)	V _{OC} (V)	J _{SC} (mA.cm ⁻²)	FF (%)	η (%)	τ _{rec} (ms)	τ _d (ms)
AC	Anatase	20	86,1		11,4	0,109	0,748	11,2	73	6,12	243	51
AR		18 x 9	138,3		14,7	0,109	0,697	12,2	72	6,08	406	73
AS		8	143,7		13,6	0,056	0,699	12,5	64	5,56	499	97
Aμ			169,8		19,6	0,068	0,715	11,6	73	6,00	772	145
P25	75% anatase 25% rutile	25	-		28	0,81	7,5	69	4,24	0,81	148	-

BG	Brookite	18	-		11,5	0,005	0,698	1,2	38	0,32	1220	1700
BH		60	-		10,8	0,045	0,724	7,4	75	4,04	464	91

Annexe V : Influence d'une couche barrière de TiO₂ déposée par pulvérisation sur les performances des DSC

Des couches de TiO₂ dense ont été déposées par magnétron au Laboratoire de Génie des Procédés Plasmas et Traitement de Surface (LGPPTS) sur un substrat verre + FTO. Ces dépôts ont ensuite servi d'électrode transparente (support de la photo-anode) dans la fabrication de cellules solaires à colorants (DSC). L'intérêt de cette couche peut être de :

- Permettre une meilleure adhérence de la couche poreuse de TiO₂ déposé par voie sol-gel
- Eviter le contact direct entre le verre+FTO et l'électrolyte, cette interface étant propice aux recombinaisons des électrons avec l'ion I₃⁻ de l'électrolyte

Le but ici est d'étudier l'influence de l'épaisseur de cette couche sur les performances des cellules. Plusieurs épaisseurs de couche barrière de 50, 70 et 250 nm d'épaisseur ont été déposée par pulvérisation sur FTO. Ces substrats ont ensuite servi de support aux DSC à base de TiO₂ (Paragraphe I.2.1). Une cellule témoin sans couche barrière a été fabriquée pour comparer.

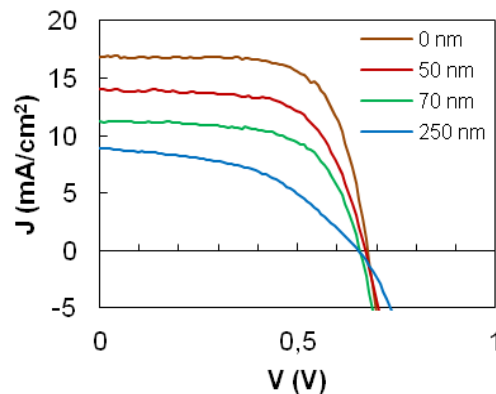


Figure A-2 : Caractéristique I-V des cellules avec une couche de TiO₂ de 0, 50, 70 et 250 nm

L'épaisseur de la couche barrière a peu d'effet sur la tension de circuit ouvert (V_{OC}). Par contre, l'intensité de court-circuit diminue avec l'épaisseur. Elle chute de moitié entre la cellule entre 0 et 250 nm de couche barrière. Le facteur de forme décroît fortement avec l'épaisseur. Ce résultat a déjà été observé par Waita et al. [175]. En dessous de 20 nm, le facteur de forme augmente. Il atteint son maximum pour environ 20 nm d'épaisseur. Puis il diminue pour de plus grandes épaisseurs. Cette amélioration visible des performances pour des couches inférieures à 20 nm vient du blocage des recombinaisons entre verre FTO et électrolyte. Au-delà de 20 nm, la couche barrière va augmenter la résistance série de la cellule. Le facteur de forme est alors diminué.

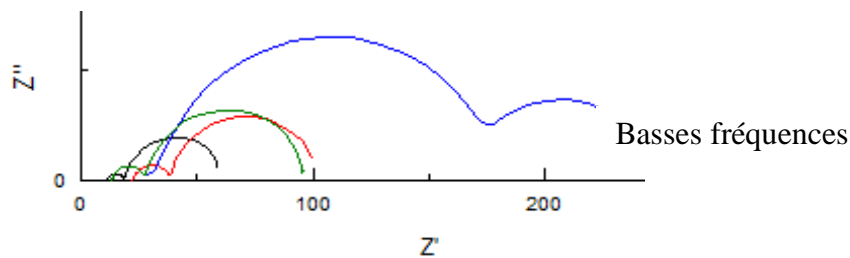
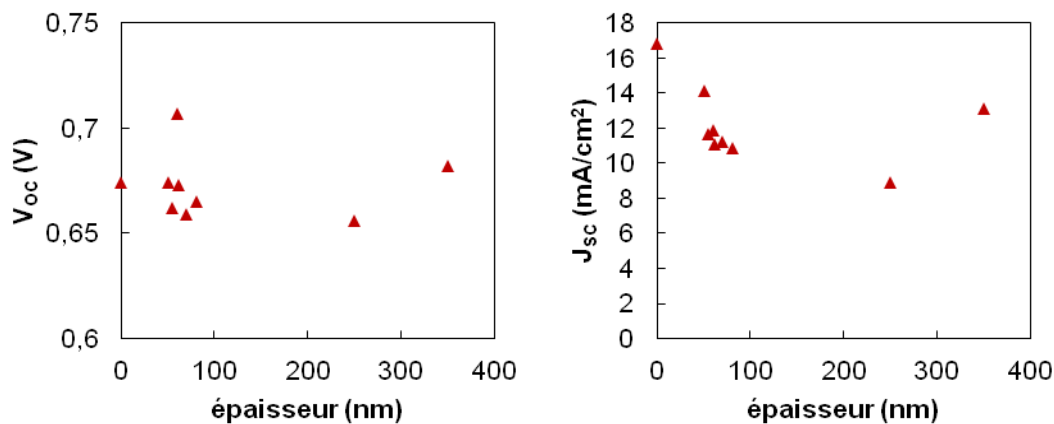


Figure A-3 : Diagramme d'impédance des cellules avec une couche de TiO_2 dense de 0 nm (noir), 50 nm (rouge), 70 nm (vert) et 250 nm (bleu). Z' : partie réelle de l'impédance, Z'' : partie imaginaire de l'impédance.

L'impédance des cellules a été mesurée sous éclairage. La boucle haute fréquence correspond à la capture des électrons par I_3^- à la contre-électrode. La boucle basse fréquence correspond à l'interface TiO_2 /électrolyte. La couche de TiO_2 dense induit une augmentation de la résistance de contact. En effet, le contact en cuivre est lui-même posé sur la couche dense. On augmente donc la résistance entre le verre FTO et le contact de cuivre. Les résistances haute et basse fréquence augmentent également. L'augmentation de résistance basse fréquence peut être reliée à la baisse de l'intensité de court-circuit.

Pour confirmer ces résultats, plus d'échantillons ont été préparés (Figure A-4). La difficulté principale a été de mesurer l'épaisseur de la couche dense avec précision. D'où les disparités entre les échantillons. Néanmoins, on retrouve globalement les mêmes tendances :

- La tension de circuit ouvert varie peu
- L'intensité de court-circuit et le facteur de forme chutent avec l'épaisseur de la couche dense



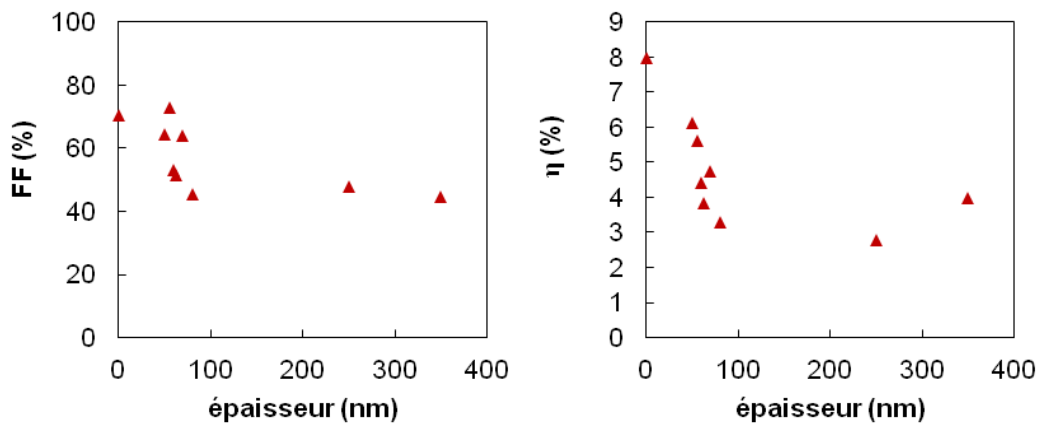


Figure A-4 : a) tension de circuit ouvert, b) intensité de court circuit, c) rendement, d) Facteur de forme des cellules en fonction de l'épaisseur de la couche de TiO₂ déposée par sputtering

Conclusion : Plusieurs couches denses de TiO₂ d'épaisseur variable (50-350 nm) ont été utilisées comme électrode transparente dans la fabrication de cellules solaires à colorant. Les performances des cellules décroissent avec l'épaisseur de la couche notamment à cause de la baisse du facteur de forme et de l'intensité de court-circuit. La couche induit une résistance série supplémentaire à la cellule qui vient directement affecter le facteur de forme.

D'après des études antérieures, la couche barrière déposée par magnétron doit être inférieure à 20 nm pour permettre d'améliorer légèrement le facteur de forme. Au-delà de cette épaisseur, le facteur de forme diminue à nouveau et les performances de la cellule chutent en conséquence.

Annexe VI : Détermination des coefficients d'extinction molaire des colorants

Méthode : on prépare 3 solutions indépendantes de N719 (avec 3 pesées différentes) dans KOH. On mesure l'absorbance et on détermine epsilon pour chaque solution. Si la différence est inférieure à 10%, on prend comme valeur finale la moyenne des 3 epsilons calculés. L'avantage est qu'on limite la répercussion de l'erreur due à la pesée si on dilue n fois une solution mère comme dans le cas d'une courbe d'étalonnage.

Préparation des solutions

Trois solutions de concentration connues en N719 ont été préparées dans une solution de KOH dans l'eau. La masse de N719 a été pesée avec précision.

	Solution 1	Solution 2	Solution3
Masse de N719 pesée (mg)	3,1	2,7	3,0
Volume (mL)	250	100	100
Concentration (mol/L)	1,04E-05	2,27E-05	2,53E-05

Tableau A-4 : Concentration des trois solutions

Absorbances des solutions et détermination de ε

L'absorbance a été mesurée au Cary5000. La longueur de cuve est 1 cm. La ligne de base choisie pour la mesure d'absorbance est la solution de KOH dans l'eau. On trace les courbes $\varepsilon(\lambda) = \frac{A(\lambda)}{cl}$ où c est en mol/L et l en cm.

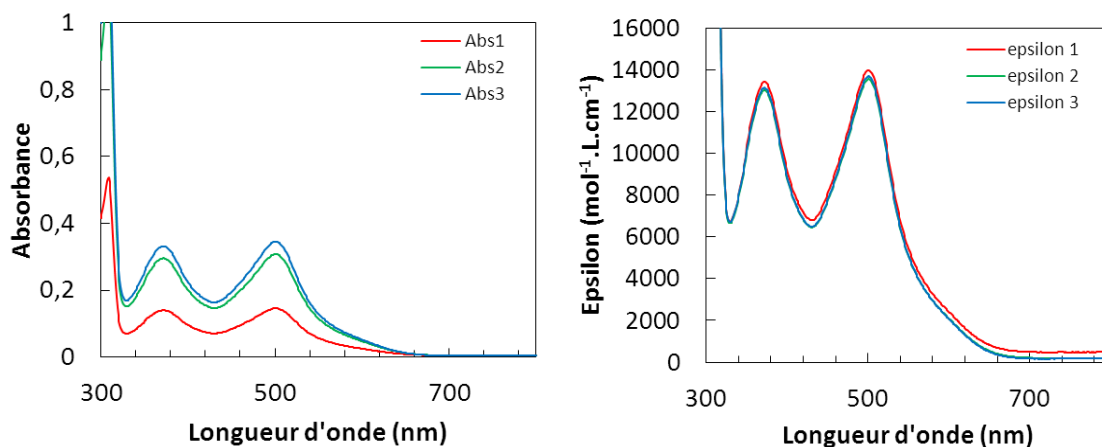


Figure A-5 : Absorbance des 3 solutions de N719 dans KOH et coefficient d'extinction molaire du N719 en fonction de la longueur d'onde

A 500 nm, l'incertitude entre les 3 mesures est inférieure à 3%. On peut donc choisir la moyenne des trois valeurs pour le coefficient d'extinction molaire :

$$\varepsilon = 13734 \pm 3\% \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$$

Coefficient d'extinction molaire des colorants pour DSC

Cette méthode a également été appliquée pour les indolines dans le DMF.

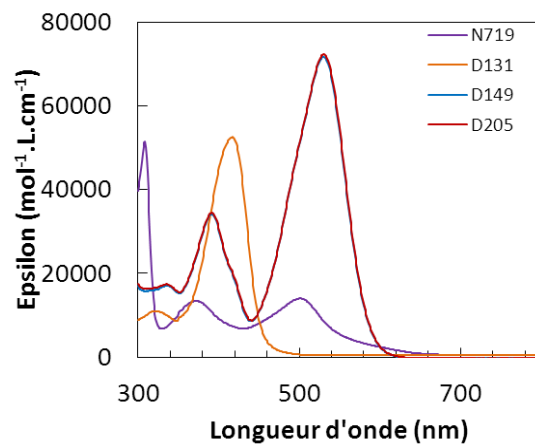


Figure A-6 : Coefficient d'extinction molaire du N719 en fonction de la longueur d'onde

	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	λ_{max} (nm)	ε (mol ⁻¹ .L.cm ⁻¹)	Solvant	Longueur de cuve (cm)
N719	1187,7	500	13 734	H ₂ O + KOH concentré	1
D131	508,61	416	52 503	DMF	1
D149	741,98	530	72 353	DMF	1
D205	828,1	530	72 145	DMF	1

Tableau A-5 : Valeur des coefficients d'extinction molaire des colorants pour DSC (incertitude = 3 %)

Annexe VII : Influence de l'électrode transparente sur les performances des DSC

Différentes électrodes transparentes ont été utilisées comme support pour l'électrodépôt du ZnO. Une électrode constituée de d'un empilement $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{AZO}$ et l'autre $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{AZO}/\text{SnZnO}$ (AZO : ZnO dopé Al). Les dépôts ont ensuite été utilisés pour la préparation de cellules solaires à colorant. Les résultats ont été comparés à une cellule référence où l'électrode transparente est composée SnO_2 dopé F (FTO).

A.VII.1 DSC à base de TiO_2

Différentes électrodes transparentes de type FTO ont été testées comme support pour les DSC à base de TiO_2 . Les électrodes SGR de différentes propriétés ont été comparées au FTO de référence TEC-10.

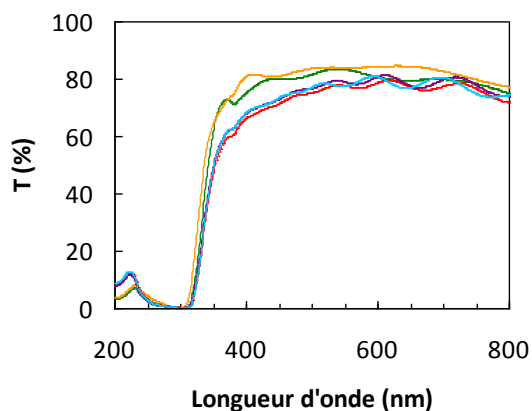


Figure A-7 : Transmission des différents verres FTO
TEC-10 (vert), 427Q (jaune), 428Q (rouge), 437Q (violet) et 459Q (bleu)

Des DSC ont été préparées après dépôt du TiO_2 sur les différentes électrodes. Les résultats sont donnés ci-après. Il semble que les meilleures cellules soient obtenues pour l'électrode transparente la moins diffusante (ou moins floue).

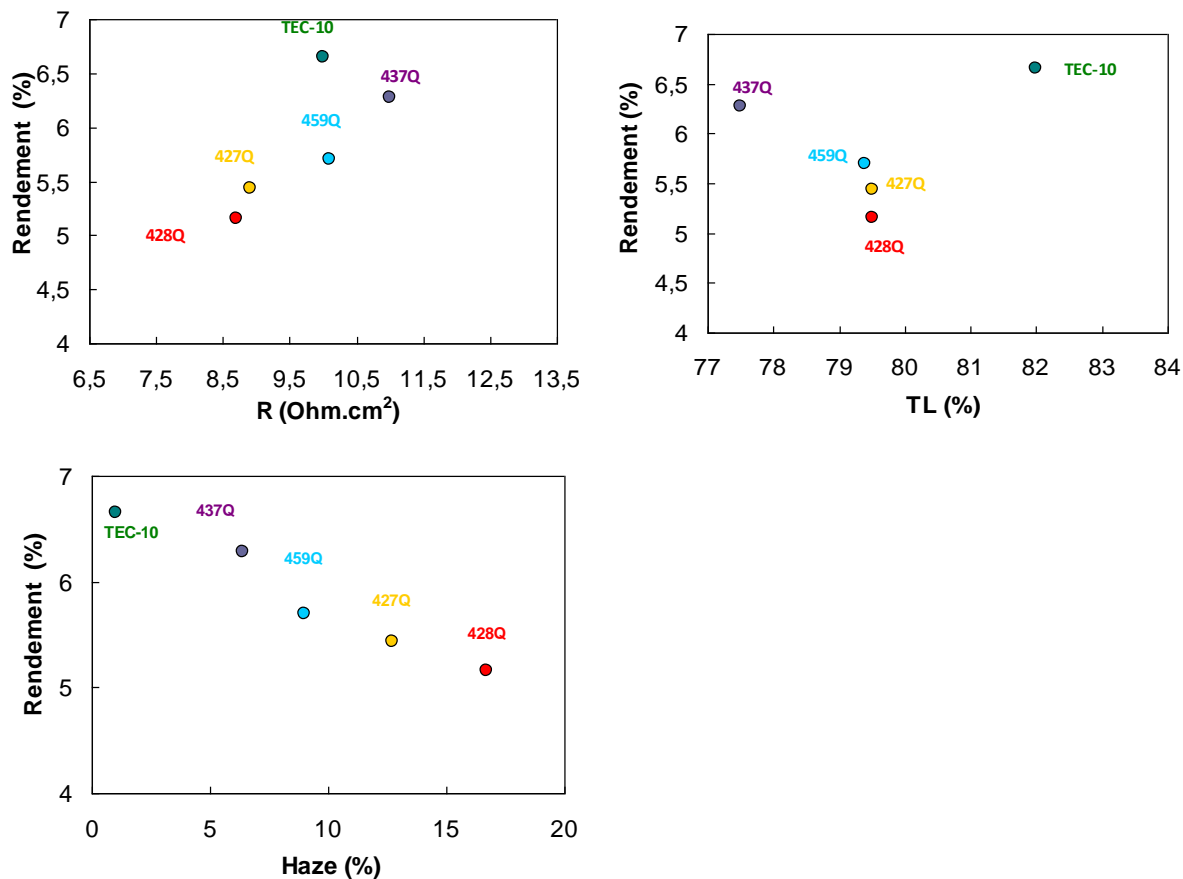


Figure A-8 : Performances des DSC en fonction des propriétés de l'électrode transparente

A.VII.2 DSC à base de ZnO

Électrodes transparentes étudiées

- Électrodes transparentes FTO

Les électrodes classiquement utilisées sont composées de SnO₂ dopé fluor : FTO. Trois électrodes FTO sont disponibles au laboratoire et diffèrent par leur transmission lumineuse et leur résistance par carré. Il a été montré précédemment que le TEC10 correspond au meilleur compromis entre ces deux paramètres dans le cas des cellules solaires à colorant. Le FTO TEC10 sera donc utilisé dans cette étude. L'épaisseur de la couche SnO₂ pour l'électrode TEC10 est d'environ 400 nm.

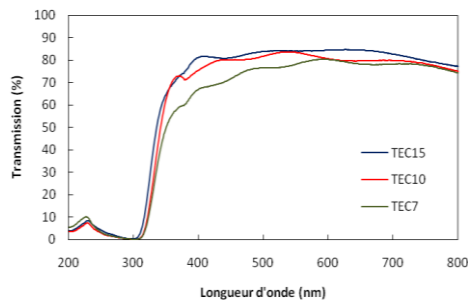


Figure A-9 : Transmission totale des électrodes SnO₂ : F ou FTO de type TEC7 (vert) TEC10 (rouge) et TEC15 (bleu)

L'électrode FTO a été analysée par diffraction des rayons X (DRX).

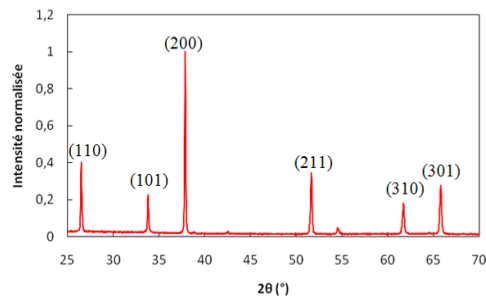


Figure A-10 : Diagramme de DRX d'une électrode FTO TEC-10

- AZO

Dans le cas de l'électrode de FTO, il est nécessaire d'effectuer un dépôt dense avant le dépôt hybride de ZnO notamment pour améliorer l'adhérence de la couche poreuse. Le dépôt hybride peut néanmoins être réalisé directement sur ZnO à condition d'utiliser un ZnO dopé pour être conducteur. Pour cela des dépôts de ZnO ont été réalisés sur un empilement verre/Si₃N₄/AZO. L'épaisseur de l'empilement Si₃N₄/ZnO dopé Al est de 970 nm. Après dépôt par sputtering, le film d'AZO est légèrement teinté. Un court traitement thermique (6 min) à 550°C est nécessaire pour améliorer la transmission d'une part et la conductivité du film d'autre part.

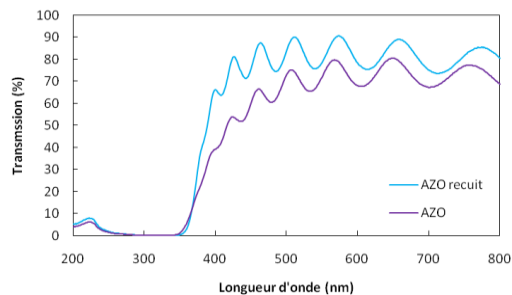


Figure A-11 : Transmission totale d'une électrode ZnO : Al ou AZO avant (violet) et après (bleu) recuit

Les films d'AZO ont été analysés aux DRX avant et après recuit. Deux pics correspondants aux plans (002) et (101) du ZnO sont visibles. Après recuit, le pic (002) du ZnO est sensiblement plus intense suggérant une meilleure cristallinité.

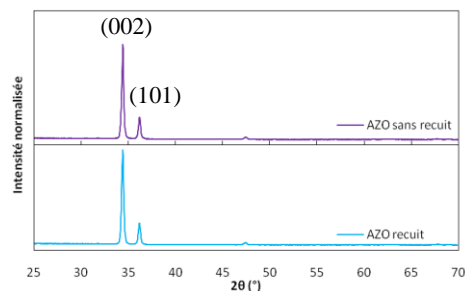


Figure A-12 : Diagramme de DRX d'une électrode AZO

- AZO/SnZnO

Un troisième type d'électrode transparente a été étudié. L'empilement est constitué d'AZO sur lequel est déposée une fine couche (30 nm) de SnZnO. SnZnO est un diélectrique, isolant, qui pourrait servir de couche barrière aux électrons, comme dans le cas de la couche dense de ZnO. La encore un recuit est nécessaire pour améliorer la transmission lumineuse de l'AZO.

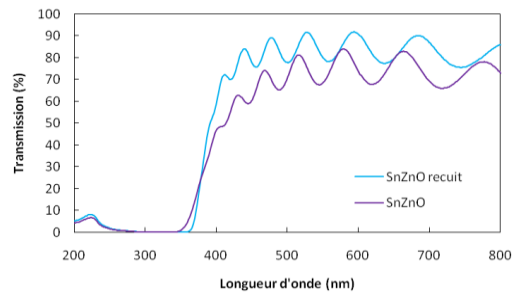


Figure A-13 : Transmission totale d'une électrode AZO/SnZnO avant (violet) et après (bleu) recuit

L'électrode AZO/SnZnO a été analysée par DRX, on n'observe qu'un seul pic à $34,3^\circ$ correspondant là encore au plan (002) du ZnO.

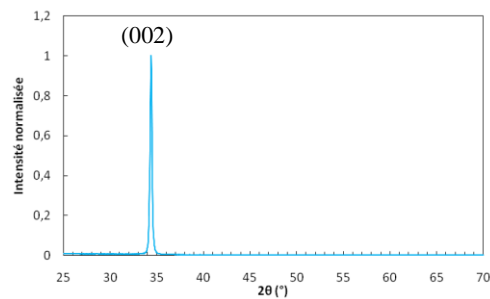


Figure A-14 : Diagramme de DRX d'une électrode AZO/SnZnO

Électrodépôt de ZnO sur différentes électrodes

Les 3 types d'électrodes ont été utilisés comme support à l'électrodépôt de ZnO. Les propriétés optiques des ces films ont été mesurées pour des dépôts de ZnO dense, poreux ou pour des empilements ZnO dense/ZnO poreux.

- Dépôt sur FTO

Le ZnO a été électrodéposé sur une électrode FTO. La transmission des films montre une coupure à 350 nm du ZnO. Dans le cas du ZnO poreux, l'éosine utilisée lors du dépôt a été désorbée du film. Il reste cependant des traces à 525 nm.

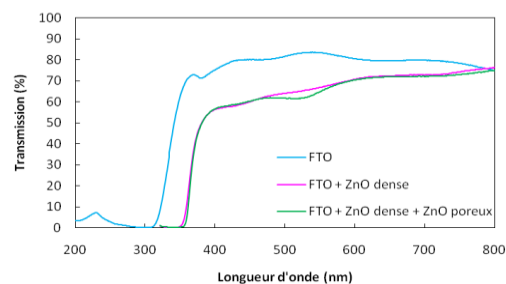


Figure A-15 : Transmission totale d'une électrode FTO (bleu), FTO/ZnO dense (rose) et FTO/ZnO dense/ZnO poreux (vert)

L'analyse par DRX des films de ZnO dense et poreux montre que les films sont bien cristallisés. On retrouve les différents plans cristallins du ZnO. On remarque que dans le cas des films poreux, le pic à 34,4 est beaucoup plus intense que les autres. Cette différence s'explique par le mécanisme de croissance du ZnO en présence de l'éosine Y. L'éosine se fixant préférentiellement sur certains plans cristallin du ZnO, la croissance s'effectue le long de l'axe c du cristal d'où la prédominance du plan cristallin (002).

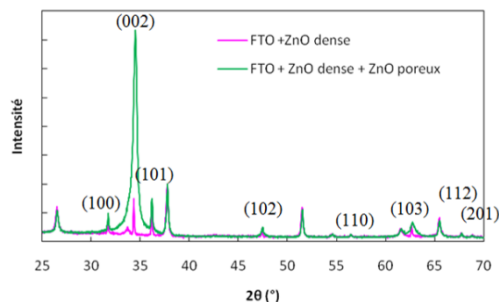


Figure A-16 : Diagramme de DRX d'une électrode FTO/ZnO dense (rose) et FTO/ZnO dense/ZnO poreux

L'analyse des paramètres du pic (002) permet de montrer que le paramètre de maille c varie peu entre le dépôt dense et le dépôt poreux (Tableau A-6) :

	2θ (°)	Intensité	Largeur à mi-hauteur (°)	c (Å)
FTO + ZnO dense	34,362	1224	0,1	5,215
FTO + ZnO dense + ZnO poreux	34,519	7593	0,46	5,192

Tableau A-6 : Paramètres du pic (002) par DRX d'une électrode FTO/ZnO

- Dépôt sur AZO

Le ZnO a ensuite été électrodéposé sur une électrode AZO. Les propriétés optiques de films sont assez similaires.

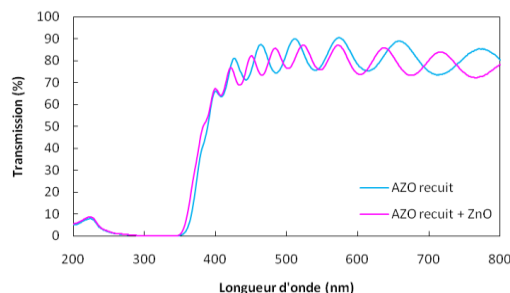


Figure A-17 : Transmission totale d'une électrode AZO (bleu) et AZO/ZnO dense (rose)

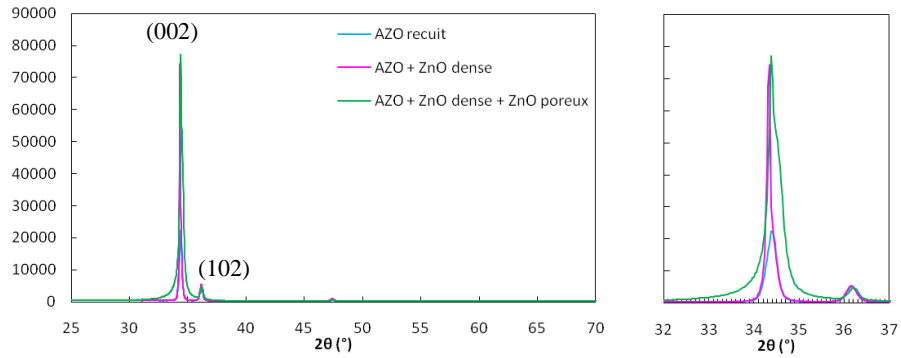


Figure A-18 : Diagramme de DRX d'une électrode AZO/ZnO

Les paramètres de mailles c ont été calculés à partir du pic (002) des diagrammes de DRX avec la loi de Bragg.

	2θ (°)	Intensité	Largeur à mi-hauteur (°)	c (Å)
AZO	34,39	22448	0,26	5,212
AZO + ZnO dense	34,34	74331	0,11	5,219
AZO + ZnO dense + ZnO poreux	34,39	77162	0,3	5,212

Tableau A-7 : Paramètres du pic (002) par DRX d'une électrode AZO/ZnO

- Dépôt sur SnZnO

Du ZnO a été déposé à la surface d'un empilement verre/AZO/SnZnO. Le dépôt est d'apparence légèrement jaunît.

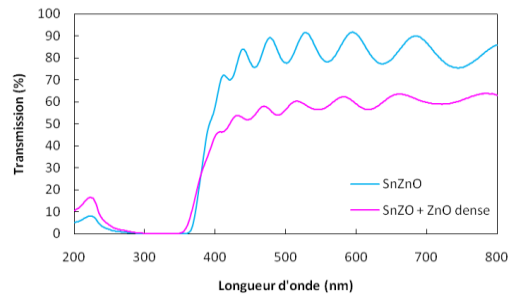


Figure A-19 : Transmission totale d'une électrode AZO/SnZnO /ZnO

L'empilement a ensuite été analysé par DRX. On n'observe qu'un seul pic correspondant au plan (002).

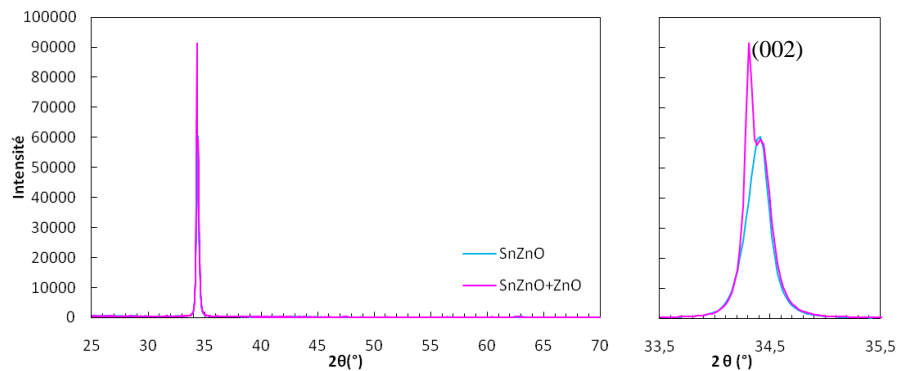


Figure A-20 : Diagramme de DRX d'une électrode AZO/SnZnO/ZnO

	2θ (°)	Intensité	Largeur à mi-hauteur (°)	c (Å)
AZO	34,414	60521	0,23	5,208
AZO+SnZnO + ZnO dense	34,309	91368	0,23	5,223

Tableau A-8 : Paramètres du pic (002) par DRX d'une électrode AZO/SnZnO/ZnO

Performances des DSC

Les films de ZnO ont été sensibilisés par le colorant D149. Des cellules solaires ont été réalisées à partir de ces électrodes colorées. Les performances des cellules solaires sont données ci-après. Les performances sur les deux empilements AZO sont similaires mais très en deçà de celles obtenues sur le FTO. Tout d'abord les intensités de court-circuit sont plus faibles. Cette différence ne résulte pas d'une plus faible quantité de colorant adsorbé en surface car les dyeloading sont sensiblement équivalents. Cependant, du fait de la grande résistance du substrat AZO, une partie des électrons n'est pas collectée. De plus la tension de circuit ouvert est plus faible pour les empilements AZO. Il y a probablement plus de recombinaisons à l'interface AZO/électrolyte. Les profils d'impédance spectroscopie diffèrent principalement par leur résistance de contact R_s . En effet le FTO étant beaucoup plus conducteur que les AZO et AZO/SnZnO, il y a une chute ohmique important lors entre le contact électrique et la couche de ZnO.

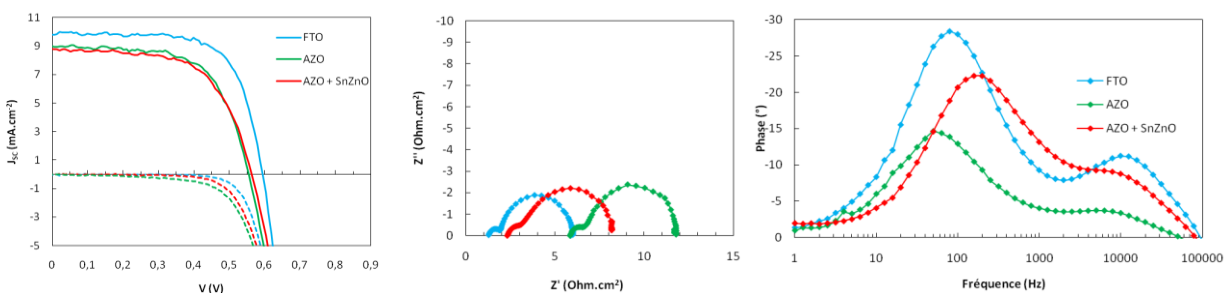


Figure A-21 : Caractéristiques J-V sous éclairage et spectres d'impédance des DSC

Nature de l'électrode	Dyeloading (mol.L ⁻¹)	V _{OC} (V)	J _{SC} (mA.cm ⁻²)	FF (%)	Rendement (%)	R _S (Ohm.cm ²)
FTO	0.106	0,59	9,8	70	4,06	1,3
AZO	0.117	0,56	9,0	64	3,19	5,8
AZO + SnZnO	0.096	0,56	8,8	61	3,04	2,3

Tableau A-9 : Performances des DSC pour différentes électrodes transparentes

Annexe VIII : Influence de la composition de l'électrolyte sur les performances des DSC

Plusieurs électrolytes ont été testés sur les DSC à base de TiO_2 . Leur composition a été tirée de la littérature (Tableau ci-dessous).

N°	I ₂	LiI	Iodure	TBP	Guanidine Thiocyanate	Solvant
1	0,05	-	PMII I / PMI TFSI 50:50	-	-	-
2	0,05	0,1	B2MII 0,6	0,5	-	Acétonitrile/Valéronitrile 85:15
3	0,05	0,5	-	0,5	-	Acétonitrile
4	0,05	0,5	-	0,5	-	Propionitrile
5	0,05	-	TBNI 0,5	0,5	-	Propionitrile
6	0,03	0,01	TBNI 0,6	0,5	0,1	Acétonitrile
7	0,03	0,01	PMII 0,6	0,5	0,1	Acétonitrile
8	0,03	-	BMII 0,6	0,5	0,1	Acétonitrile/Valéronitrile 85:15
9	0,03	0,01	BMII 0,6	0,5	0,1	Acétonitrile/Valéronitrile 85:15
10	0,05	0,1	BMII 0,6	0,5	-	Acétonitrile/Valéronitrile 85:15

Tableau A-10 : Composition des électrolytes testés sur TiO_2

Différentes espèces d'iodure ont été étudiées ainsi que certains additifs donnés ci-dessous.

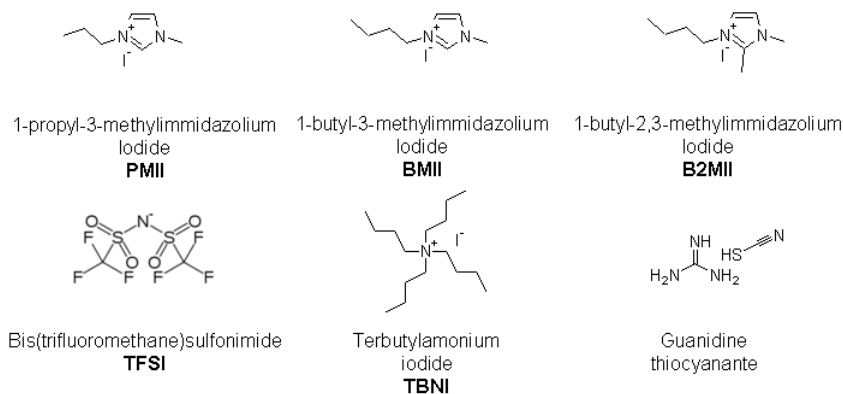


Figure A-22 : Constituants des électrolytes

Des DSC à base de TiO_2 ont été préparées et caractérisées en présence de ces différents électrolytes.

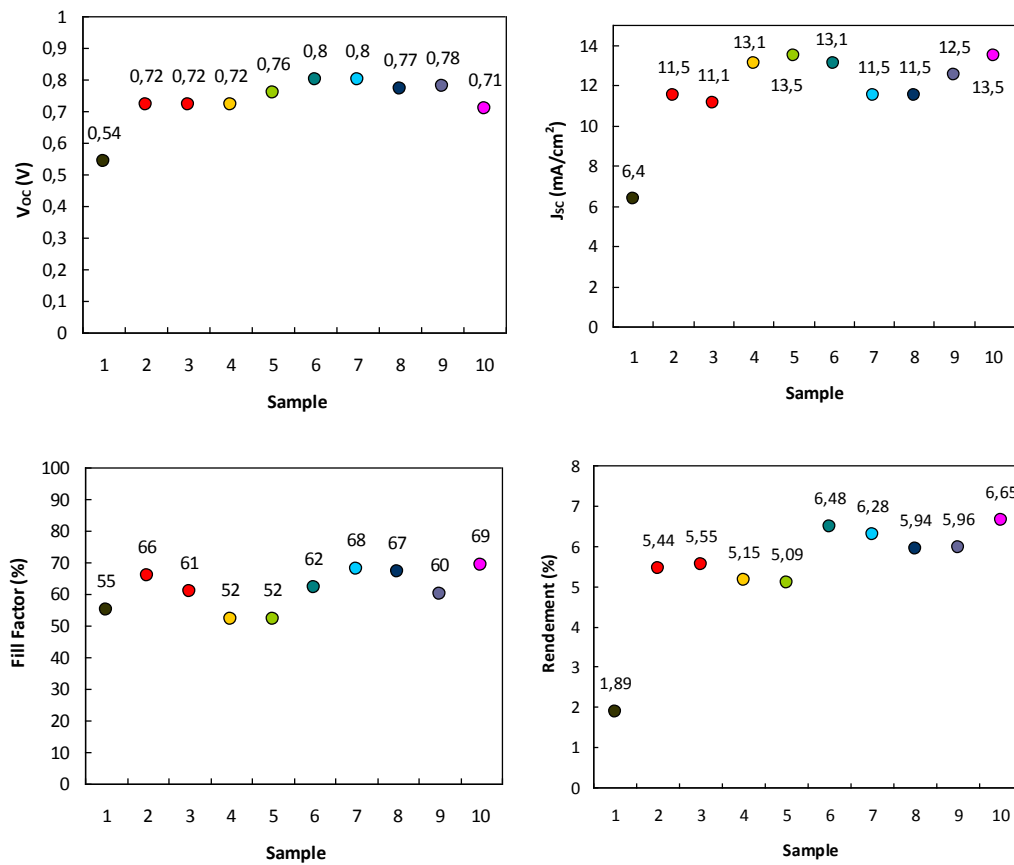


Figure A-23 : Constituants des électrolytes

Annexe IX : DSC à base de nanofils de ZnO

Conditions expérimentales

Des nanofils de ZnO ont été déposés sur FTO dans les conditions suivantes : $[ZnCl_2] = 200 \mu M$, $E = -1 \text{ V/ECS}$, $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 6h (Dépôts vg372, 373 et 374 réalisés par V.M.Guérin). Trois types de films de nanofils de ZnO ont été étudiés :

- Nanofils déposés 6h (CE en zinc)
- Nanofils déposés 6h (CE en platine)
- Nanofils déposés 6h sur $SnO_2:F$ prétraité par $TiCl_4$

La porosité a été estimée à 80% mais elle est sans doute différente pour les fils $TiCl_4$ (fils plus fins, plus denses). La longueur des fils a été estimée à $6 \mu m$. Les films ont été sensibilisés par le D149 ou le N719. Des cellules scellées ont été préparées à partir des films sensibilisés. L'électrolyte a été adapté au colorant (cf. Annexe I).

Performances des cellules

Comme précédemment observé sur ED2-ZnO, le colorant D149 donne de meilleures performances. La cellule CE Pt a une très faible V_{OC} . Deux cellules ont été préparées avec les films CE Pt pour vérifier. Les deux cellules donnent 0,15 % de rendement. Le film CE Pt présente de nombreux trous à sa surface, qu'on ne retrouve pas sur les autres (court-circuit à cause des trous ?). Le traitement par le $TiCl_4$ du FTO avant dépôt semble très bénéfique pour les DSC. D'une part la J_{SC} est doublée et d'autre part les recombinaisons semblent limitées (meilleure V_{OC}). La fine couche de TiO_2 doit probablement protéger le FTO et limiter les recombinaisons des électrons du FTO avec l'électrolyte. La morphologie des fils est sans doute différente : ils contiennent peut-être plus de colorant.

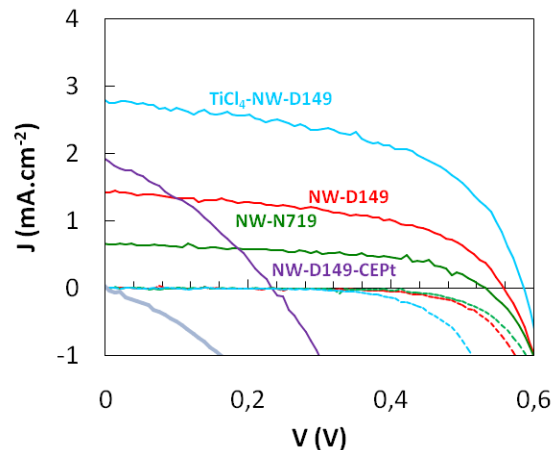


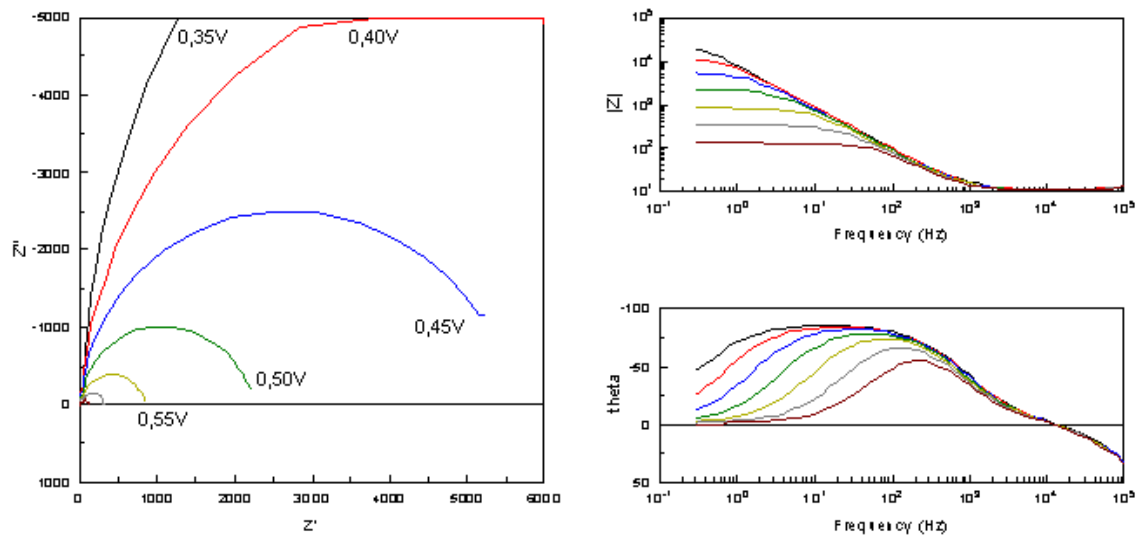
Figure A-24 : Caractéristiques J-V sous 1 soleil AM 1,5G des DSC à base de nanofils de ZnO

Nom	Substrat	Contre-électrode pendant le dépôt	Colorant	V_{OC} (V)	J_{SC} ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)	FF (%)	η (%)
NW-D149	FTO	Zn	D149	0,56	1,4	51	0,41
NW-N719	FTO	Zn	N719	0,53	0,7	59	0,21
NW-D149-CEPt	FTO	Pt	D149	0,23	1,9	33	0,15
TiCl ₄ -NW-D149	FTO traité par le TiCl ₄	Zn	D149	0,59	2,8	53	0,87

Tableau A-11 : Performances des DSC à base de nanofils de ZnO

Analyse par spectroscopie d'impédance

Les DSC à base de nanofils de ZnO sensibilisé par le D149 ont été analysées par spectroscopie d'impédance à potentiel variable. Un exemple des courbes obtenues est donné ci-dessous. On n'observe pas la diffusion des électrons dans le ZnO. Les transferts dans le ZnO sont sans doute trop rapides.

Figure A-25 : Spectres d'impédance à potentiel variable de TiCl₄-NW-D149

Les spectres ont ensuite été corrélés avec le circuit équivalent I.13. Les variations de R_{ct} et C_{μ} avec le potentiel (corrigé de la chute ohmique) ont été tracées dans l'obscurité et sous éclairage.

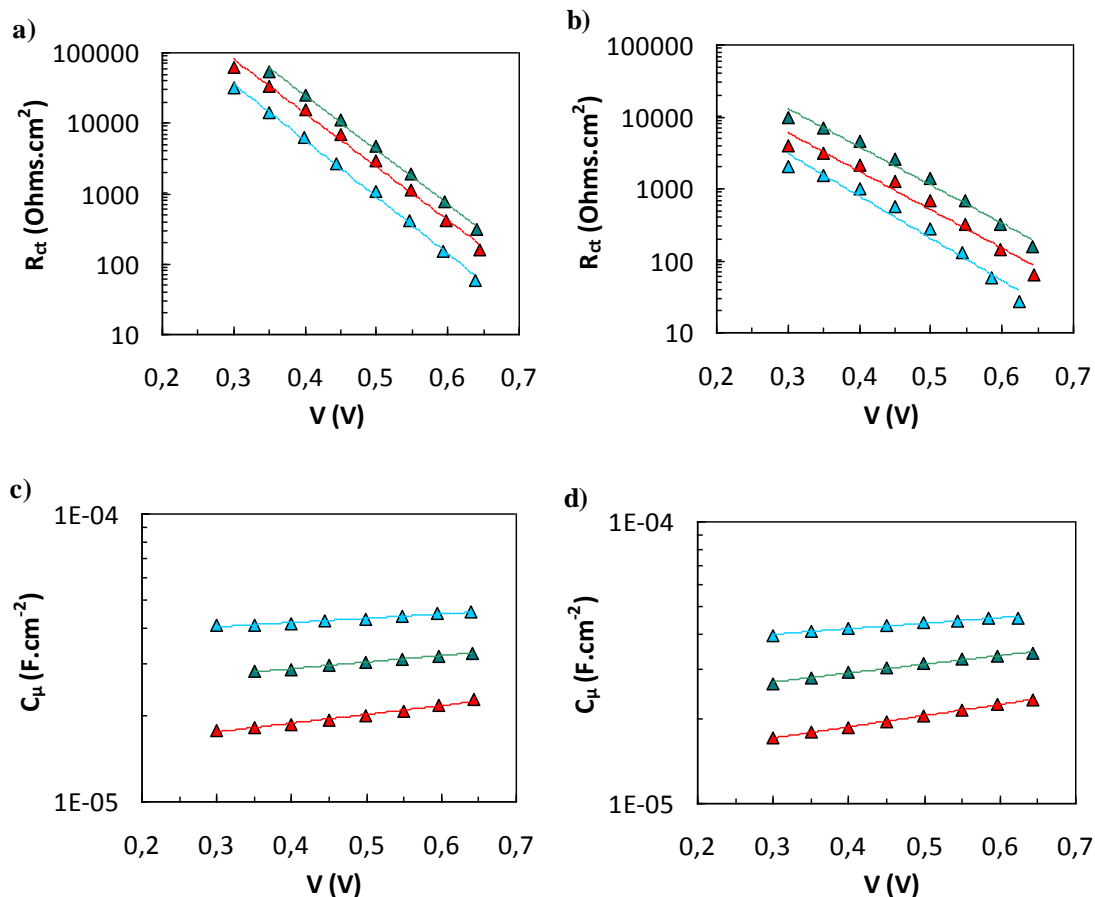


Figure A-26 : Variation de la résistance de transfert de charge et de la capacité avec le potentiel des DSC NW-D149 (rouge), NW-N719 (vert) et TiCl₄-NW-D149 (bleu). a) et c) dans l'obscurité, b) et d) sous éclairement

La régression linéaire de ces courbes a permis de calculer les paramètres α , β et T_0 . Les valeurs de α sont extrêmement faibles indiquant une profondeur des pièges très élevée.

Nom	α	T_0 (K)	β
NW-D149	0,020	14 566	0,43
NW-N719	0,019	18 374	0,40
TiCl ₄ -NW-D149	0,009	31 678	0,50

Tableau A-12 : Paramètres α , T_0 et β des nanofils de ZnO dans les DSC

Le temps de vie des électrons dans les nanofils a été calculé et tracé en fonction du potentiel. On remarque que le temps de vie des électrons est supérieur pour la cellule NW-N719. Cette différence peut provenir de la différence de la composition des électrolytes : l'électrolyte pour N719 contient de la TBP qui permet de limiter les recombinaisons. Étonnement, les cellules NW-D149 et TiCl₄-NW-D149 ont les mêmes temps de vie.

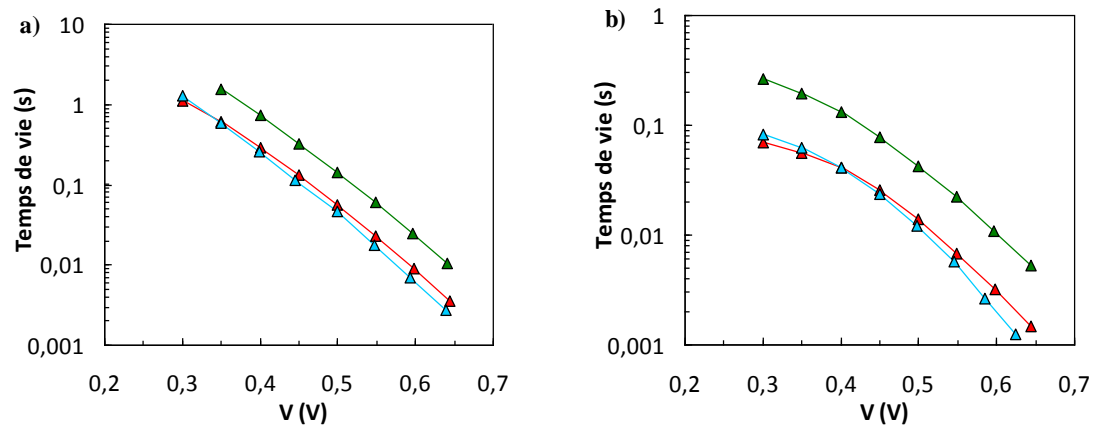


Figure A-27 : Variation du temps de vie des électrons avec le potentiel dans les DSC
NW-D149 (rouge), NW-N719 (vert) et TiCl₄-NW-D149 (bleu). a) dans l'obscurité, b) sous éclairment

Annexe X : DSC à base de nanoparticules de ZnO : couche diffusante

Trois types d'empilement ont été ensuite comparés pour la préparation de DSC :

- Verre/FTO/Film de particules de ZnO (20 nm). Le film a été déposé en deux par « doctor blading » (Annexe I et paragraphe III.3.1.) ($L = 16 \mu\text{m}$).
- Verre/FTO/Film de particules de ZnO (20 nm)/Film de grosses particules (400 nm). Deux couches de ZnO (20 nm) ont été déposées suivies d'une couche de ZnO 400 nm.
- Verre/FTO/Film de particules de ZnO (20 nm)/Film de grosses particules (400 nm). Deux couches de ZnO (20 nm) ont été déposées suivies d'une couche de ZnO 400 nm.

Puis ils ont été recuits à 410°C pendant 30 min. Une fois sensibilisés 15 min par le D149 sans co-adsorbant, ils ont servi à la préparation de DSC.

Les performances sont données dans le tableau ci-dessous. La J_{SC} est de 8 % plus élevée avec la couche diffusante. On note aussi une amélioration de la V_{OC} et du FF qui permettent une augmentation de 15 % du rendement.

Film 1	Film 2	Epaisseur totale du film de ZnO (μm)	V_{OC} (V)	J_{SC} ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)	FF (%)	η (%)
NP (20 nm)	-	14,4	0,53	7,7	73	2,99
NP (20 nm)	P (400 nm)	15,0	0,55	8,3	75	3,42
NP (20 nm)	P (400 nm)/NP (20 nm) 1/2	13,0	0,56	7,6	63	2,67

Tableau A-13 : Performances des DSC à base de particules de ZnO avec ou sans couche diffusante

Résumé

Les cellules solaires à colorant (DSC) sont issues de la troisième génération de cellules solaires. Ces systèmes peu onéreux présentent néanmoins des rendements (11-12 %) qui restent à améliorer. De plus les meilleures DSC sont constituées notamment de TiO_2 dont la préparation à haute température est un des freins à de nombreuses applications. Le ZnO , synthétisable à basse température et sous de nombreuses morphologies semble être une alternative au TiO_2 dans les DSC. L'étude présentée ici a pour but d'augmenter les performances des cellules en optimisant le transport des électrons dans les DSC et en maximisant la récolte de lumière. Pour mieux comprendre la dynamique de transport des électrons dans les DSC, l'influence de la structure des films sur les propriétés de conduction des électrons et sur les performances des cellules a d'abord été étudiée. Cette étude a été menée sur les DSC à base de TiO_2 puis de ZnO . Parmi les nombreuses voies de synthèse du ZnO , l'électrodépôt de ZnO en présence d'agent structurant a permis l'obtention de DSC où le transport des électrons était optimisé. Dans un deuxième temps, la sensibilisation du colorant à la surface du ZnO s'est révélée être une étape clef dans la préparation des cellules. Son influence sur la quantité de lumière collectée, le taux de recombinaison des électrons, les performances et la durabilité des cellules a été étudiée. Enfin de nouvelles voies de confinement de la lumière dans les cellules ont été recherchées. Trois techniques de dépôt de films diffusants ont été testées : le dépôt sol-gel de particules diffusantes, l'électrodépôt de plaquettes et l'occlusion de particules pendant l'électrodépôt. Finalement, les facteurs limitant les performances des cellules ZnO sont discutés et de nouvelles stratégies d'amélioration sont proposées.

Abstract

Dye-sensitized solar cells are part of the third generation of solar cells. Although these systems are rather cheap, their efficiencies (11-12 %) must be improved. Best cells are based on TiO_2 . Unfortunately, TiO_2 preparation requires high temperature sintering which makes DSC unusable for several applications. ZnO which can be prepared at low temperature and with various different morphologies appears to be an interesting alternative material to TiO_2 . Here are presented results on the optimization of ZnO based DSC. Two strategies of improvement were investigated: optimizing the transport of electrons in the cells and maximizing the light harvesting. First, the influence of the structure of the semi-conductor films (TiO_2 and ZnO) on the conduction properties of electrons and the performances of the cells was studied. Electrodeposited ZnO gave the best efficiency of all ZnO based DSC tested thanks to an efficient charge collection at the back contact of the photoelectrode. Then the sensitization step of ZnO happened to be a key parameter in the preparation of the cells. The sensitization influence on the light harvesting, the recombination rate in the cells, and the durability of the device was studied. Finally, new means of light trapping in the cells were tested. Three scattering layer deposition techniques are presented: the sol-gel deposition of scattering particulate films, ZnO platelets electrodeposition and particle occlusion during ZnO electrodeposition. Finally, the efficiency limitations in ZnO -DSC and breakthrough strategies to improve the performances are discussed.