



HAL
open science

Nanoparticules à base d'oxyde de titane par pyrolyse laser : synthèse, propriétés et application au photovotaique

Jin Wang

► **To cite this version:**

Jin Wang. Nanoparticules à base d'oxyde de titane par pyrolyse laser : synthèse, propriétés et application au photovotaique. Matériaux. Université Paris Sud - Paris XI, 2014. Français. NNT : 2014PA112222 . tel-01084022

HAL Id: tel-01084022

<https://theses.hal.science/tel-01084022>

Submitted on 18 Nov 2014

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.

UNIVERSITE PARIS-SUD

ECOLE DOCTORALE 470:

Chimie de Paris Sud

THÈSE DE DOCTORAT

CHIMIE

par

Jin WANG

Nanoparticules à base d'oxyde de titane par pyrolyse laser:
synthèse, propriétés et application au photovoltaïque

Date de soutenance : 02/10/2014

Composition du jury :

Thierry Toupance	Professeur, ISM/Université Bordeaux 1 (UMR 5255)	rapporteur
Sophie Cassaignon	Maitre de conférence, CMCP/UPMC	rapporteur
Christophe Colbeau-Justin	Professeur, LCP/Université Paris Sud XI (UMR 8000)	examinateur
Bernard Ratier	Professeur, XLIM/université de limoges (UMR 7252)	examinateur
Nathalie Herlin-boime	Chercheur, NIMBE/LFP/CEA-CNRS (URA 2543) CEA Saclay	directeur de thèse
Johann Bouclé	Maitre de conférence, XLIM/université de limoges (UMR 7252)	co-encadrant de thèse

Remerciement

Je tiens tout d'abord à remercier mes directeurs de thèses, Nathalie Herlin-Boime (CEA Saclay) et Johann Bouclé (Université de Limoges), pour leur disponibilité, leurs conseils et leurs encouragements pendant toute la période de ma thèse.

J'exprime tous mes remerciements à l'ensemble des membres de mon jury : Thierry Toupance et Sophie Cassaignon pour avoir accepté de rapporter ce travail, Christophe Colbeau-Justin et Bernard Ratier pour avoir examiné mon manuscrit.

Je remercie également Cécile Reynaud, directrice du groupe EdNA (CEA), Bernard Ratier, directeur du groupe Optoélectronique Plastique (Université de Limoges), pour m'avoir accueilli dans leurs groupes.

Un grand merci aux personnes qui m'ont aidé pour les analyses et pour leurs conseils :

Alex Manuel Jimenez Romero pour m'avoir fait découvrir le principe de la synthèse par la pyrolyse laser,
Abdel Hadi Kassiba pour les Mesures de RPE,
Sébastien Sorgues pour les mesures de TRMC,
Jocelyne Leroy pour les analyses XPS,
Marc Fabert pour les caractérisations Raman,
Briac Lanfant pour les analyses MET,
Adele Gerdil pour les analyses BET,
Aurélie Habert pour m'avoir formé à l'utilisation des appareils de caractérisation du laboratoire et m'avoir initié aux joies du MEB mais surtout pour tous les clichés de MEB.
Małgorzata Makowska-Janusik pour la simulation de DFT.

Je remercie également Servane Coste-Leconte pour m'avoir permis d'effectuer tous mes diffractogrammes de rayons X.

Je n'oublie pas aussi Nicolas Debski, mon compatriote de thèse de l'équipe nanotube ; pour ses prodigieux conseils sur la dispersion des NTC.

J'adresse un merci particulier aux deux stagiaires Yaochen Lin et Wisly Truong. Leurs travaux m'ont permis d'avancer ma thèse.

Merci à mes collègues de l'équipe pyrolyse ainsi que tous les membres de l'équipe EDNA en particulier : Julien, Sarah, Jingjing, Xi, Harold, Virginie, Youri, Yann, Henri, Olivier, Dominique.

Je remercie également et chaleureusement mes collègues de Limoges : Anthony, Bilel, Richard, Claudio, Jean-Charles, Cédric pour tous les bons moments passés avec eux pendant ces trois ans.

Enfin, je terminerai en adressant un énorme merci particulier à toutes les personnes qui comptent le plus pour moi, mes amis mais surtout mes parents et ma petite amie qui m'ont toujours soutenu dans ma vie.

Sommaire

Liste des abréviations	5
Liste des poudres	6
Introduction générale.....	7
Chapitre 1 Rappels bibliographiques.....	11
1.1. Le dioxyde de titane	13
1.1.1. Propriétés physiques du dioxyde de titane	13
1.1.2. Applications.....	16
1.2. Méthodes de synthèse des nanoparticules de TiO ₂	18
1.3. Cellules solaires sensibilisées à colorant	21
1.3.1. Introduction générale sur le photovoltaïque	21
1.3.2. Principe de fonctionnement d'une cellule solaire.....	23
1.3.3. La cellule solaire sensibilisée à colorant	26
1.3.4. Etat de l'art des différents constitutants d'un DSSC	29
1.4. TiO ₂ dopé à l'azote.....	41
1.5. Nanocomposite TiO ₂ /nanocarbone.....	43
1.6. Objectifs de la thèse	45
Chapitre 2 Méthodes expérimentales	47
2.1. La pyrolyse laser	49
2.2. Synthèse et traitement des NTC	52
2.3. Elaboration de cellules solaires sensibilisées à colorant à l'état solide	54
2.3.1. Gravure de l'électrode transparente de FTO	55
2.3.2. Dépôt de la couche TiO ₂ dense.....	55
2.3.3. Dépôt de la couche de TiO ₂ poreuse	55
2.3.4. Traitement avec le TiCl ₄	56
2.3.5. Sensibilisation avec le D102	56
2.3.6. Dépôt du Spiro-OMeTAD.....	56

2.3.7. Dépôt de la contre électrode	57
2.4. Techniques de caractérisations	57
2.4.1. Analyses Chimiques	57
2.4.2. La méthode Brunauer - Emmett – Teller (BET).....	57
2.4.3. Microscopie électronique	58
2.4.4. Spectrométries infrarouge et Raman	59
2.4.5. Diffraction des rayons X (DRX)	59
2.4.6. Spectroscopie de photoélectrons X (XPS).....	60
2.4.7. Spectroscopie UV-visible.....	60
2.4.8. spectroscopie de Photoluminescence.....	61
2.4.9. Résonance paramagnétique électronique (RPE).....	62
2.4.10. Réflectivité micro-onde résolue en temps (TRMC)	63
2.4.11. Caractéristiques J(V) des cellules solaires.....	65
2.4.12. Rendement quantique externe	66
2.4.13. Décroissances des photo-tensions et des photo-courants résolus en temps.....	67
Chapitre 3 Résultats expérimentaux : TiO ₂ dopé à l'azote pour le photovoltaïque hydrique	71
3.1. Synthèse et caractérisations des nanoparticules de TiO ₂ dopé à l'azote.....	73
3.1.1. Conditions de synthèse	73
3.1.2. Composition chimique.....	74
3.1.3. Caractérisation morphologique et cristallographique.....	75
3.1.4. Environnement local de l'azote dans le réseau de TiO ₂ : analyse XPS	78
3.1.5. Analyse par RPE.....	80
3.1.6. Propriétés optiques	86
3.1.7. Simulations basées sur la méthode DFT.....	87
3.1.8. Analyse par TRMC.....	87
3.1.9. Résultats de photoluminescence.....	92
3.1.10. Bilan pour les nanoparticules	95
3.2. Application photovoltaïque	96
3.2.1 Morphologie des électrodes poreuses.....	96

3.2.2	Propriétés optiques des photo-électrodes	98
3.2.3	Morphologie de coupes transversales de cellules solaires entières	100
3.2.3	Performances photovoltaïques.....	101
3.2.4	Mesures de rendement quantique externe	103
3.2.5	Cinétiques des photo-charges	104
3.2.6	Caractérisations préliminaires des propriétés de transport des couches poreuses	107
3.3.	Conclusions du chapitre	109
Chapitre 4 Résultats expérimentaux : nano composites TiO ₂ /MWNTC		111
4.1.	Synthèse et caractérisations des MWNTC utilisés	113
4.1.1.	Morphologie des tapis de MWNTC	113
4.1.2.	Traitements effectués sur les NTC et ses effets.....	114
4.2.	Composites TiO ₂ /NTC <i>ex situ</i>	117
4.2.1.	Morphologie de la cellule	118
4.2.2.	Propriétés optiques des photo-électrodes	119
4.2.3.	Performances photovoltaïques.....	120
4.2.4.	Rendement quantique externe	122
4.2.5.	Cinétiques des photo-charges	122
4.3.	Composites TiO ₂ /NTC <i>in situ</i>	126
4.3.1.	Conditions de synthèse	126
4.3.2.	Analyse thermogravimétrique (ATG)	126
4.3.3.	Propriétés physiques des poudres <i>in situ</i>	127
4.3.4.	Propriétés optiques	129
4.3.5.	Analyses par diffusion Raman.....	131
4.3.6.	Propriétés de photoluminescence des composites	134
4.3.7.	Application photovoltaïque	135
4.4.	Conclusion.....	144
Conclusion générale et perspectives.....		145
Annexe		150
A.1.	Simulations basées sur la méthode DFT.....	150

A.2. Caractérisations par spectroscopie d'impédance.....	154
Références Bibliographiques.....	161

Liste des abréviations

ATG	Analyse ThermoGravimétrique
BET	méthode Brunauer - Emmett – Teller
CCVD	Dépôt Chimique Catalytique en phase Vapeur
DFT	Théorie de la Fonctionnelle de la Densité
DRX	Diffraction des Rayons X
DSSC	Cellule Solaire Sensibilisée à Colorante
EC	Ethyle-Cellulose
FTIR	Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier
FTO	Oxyde d'étain dopé au Fluor (F doped SnO ₂)
IPCE	Incident Photon to Charge carrier Efficiency (rendement quantique externe)
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
MET	Microscopie Electronique à Transmission
NP	NanoParticule
NTC	NanoTubes de Carbone
PL	spectroscopie de PhotoLuminescence
PV	PotoVoltaïque
RPE	Résonance Paramagnétique Electronique
TPV-TPC	Décroissances des Photo-tensions et des Photo-Courants résolus en Temps
TRMC	Réflexivité Micro-onde Résolue en Temps (Time Resolved Microwave Conductivity)
TTIP	Tetra-IsoPropoxyde de Titane
XPS	Spectroscopie de Photoélectrons X

Liste des échantillons

OCTi310	poudre de TiO ₂ pure, non recuite
OCTi310R	poudre de TiO ₂ pure, recuite
OCTi306	poudre de TiO ₂ dopé à l'azote (0,9wt.%N), non recuite
OCTi306R	poudre de TiO ₂ dopé à l'azote (0,1wt.%N), recuite
OCTi304	poudre de TiO ₂ dopé à l'azote (1,1wt.%N), non recuite
OCTi304R	poudre de TiO ₂ dopé à l'azote (0,2wt.%N), recuite
OCTi305	poudre de TiO ₂ dopé à l'azote (2,0wt.%N), non recuite
OCTi305R	poudre de TiO ₂ dopé à l'azote (0,3wt.%N), recuite
OCTi315	poudre de TiO ₂ dopé à l'azote (2,5wt.%N), non recuite
OCTi315R	poudre de TiO ₂ dopé à l'azote (0,6wt.%N), recuite
OCTi317R	poudre de TiO ₂ pure, recuite
OCTi318R	poudre de TiO ₂ /MWNTC in situ (0,03wt.% MWNTC), recuite
OCTi321R	poudre de TiO ₂ /MWNTC in situ (0,09wt.% MWNTC), recuite

Introduction générale

Au cours du siècle dernier, la consommation d'énergie mondiale n'a cessé d'augmenter. En 2013, elle a atteint plus de 13000 Mtoe (Tonne d'équivalent pétrole)[1]. La plupart des besoins en énergie sont assurés par l'exploitation de ressources fossiles non renouvelables, par exemple le pétrole, le gaz ou encore le charbon. Ce type d'énergie est polluant et rejette d'importantes quantités de gaz à effet de serre. Le contrôle des zones de gisement génère aussi des tensions géopolitiques et des problèmes de sûreté. Et surtout, l'épuisement inévitable de ce type de ressources entraîne des incertitudes sur l'accès à l'énergie dans le futur.

Dans ce contexte, les énergies renouvelables, comme par exemple l'énergie solaire, l'énergie éolienne, l'énergie géothermique, l'énergie des vagues et des marées, ou encore la bioénergie, sont considérées comme des alternatives nécessaires. Par exemple, l'Union Européenne (UE) s'est fixé comme objectif d'atteindre environ 20% de sa consommation d'énergie finale en 2020 sous forme d'énergie renouvelable [2]. Parmi ces nouvelles énergies, le photovoltaïque tient une place majeure et connaît un développement extrêmement rapide.

Fin 2012, à l'échelle mondiale, les installations photovoltaïques avaient une puissance de production d'environ 64000 MW. A ce jour, les cellules à base de Silicium cristallin dominent le marché (>80%) et les rendements de conversion des modules photovoltaïques commerciaux atteignent 19%. Cependant, le coût de production reste élevé à cause des techniques de fabrication et à cause de l'importante énergie consommée au cours de la production.

Ainsi, les recherches vers des dispositifs alternatifs efficaces et à faible coût suscitent un grand intérêt. Parmi eux, O'Regan et Gratzel ont développé en 1991[3] la cellule solaire sensibilisée à colorant (DSSC). Ce dispositif est basé sur une couche de semi-conducteur inorganique sensibilisée par un colorant. Aujourd'hui, le rendement maximum atteint 13%[4] et des applications commerciales commencent à voir le jour. Cependant, une difficulté de ce système est l'emploi d'un électrolyte liquide qui limite la stabilité des composants et rend l'assemblage plus complexe. Ceci a conduit au développement de la cellule DSSC à l'état solide utilisant un électrolyte organique ou inorganique solide (ssDSSC), dont le rendement maximal est de 7.2% aujourd'hui[5]. Plus récemment, les ssDSSC ont permis la démonstration d'une nouvelle classe de cellules solaires performantes à base de matériaux pérovskites hybrides, permettant d'atteindre des performances sans précédent au-delà de 17% [6].

Parmi les constituants de ce type de cellules hybrides, la photo-électrode à base de TiO_2 est un élément critique : elle conditionne en effet les performances du dispositif au travers de la collecte des photons, la séparation ainsi que le transport des charges. En vue d'obtenir les meilleures performances, de

nombreuses études ont été consacrées à chercher de nouveaux matériaux pour remplacer le dioxyde titane (TiO_2) ou pour optimiser l'architecture de l'électrode en agissant sur la morphologie du TiO_2 , son dopage, son organisation cristalline, etc.

C'est dans ce contexte de compréhension détaillée des mécanismes se produisant dans la couche poreuse à base de TiO_2 et en vue de leur optimisation que se situe mon travail de thèse. L'objectif est dans un premier temps de synthétiser par pyrolyse laser de nouvelles nanoparticules basées sur le dioxyde titane de morphologie, dopage et état cristallin contrôlés (laboratoire d'accueil : Nanosciences et Innovation pour les Matériaux, la Biomédecine et l'Énergie, NIMBE, IRAMIS/CEA Saclay). Dans un deuxième temps, le but est de comprendre le fonctionnement de cellules sensibilisées à colorant à l'état solide élaborées avec ces nanoparticules en vue d'améliorer leurs performances (laboratoire d'accueil : institut XLIM, Université de Limoges).

Ce mémoire est divisé en 4 parties qui s'articulent de la manière suivante :

Le premier chapitre est consacré à une synthèse bibliographique concernant le TiO_2 et portant d'une part sur les aspects liés à la synthèse et à la caractérisation des matériaux, d'autre part sur l'état de l'art concernant les cellules solaires sensibilisées à colorant.

Plus précisément, dans un premier temps, les propriétés physiques (optiques, électroniques, structurales) du TiO_2 sont présentées. Ensuite, les différentes méthodes de synthèses actuelles, avec leurs avantages et leurs limites, seront expliquées. La fin du chapitre illustre un certain nombre d'applications du TiO_2 , en détaillant notamment le domaine des DSSC. Nous introduirons en particulier les principaux paramètres photovoltaïques, l'architecture générale des cellules et leur principe de fonctionnement, ainsi que l'état de l'art de chaque constituant pour ce type de cellule.

Finalement, nous verrons l'état de l'art de deux types de matériaux TiO_2 « dopés », à savoir le TiO_2 dopé à l'azote et les composites TiO_2 / nanotubes de carbone (NTC).

Dans le deuxième chapitre, nous décrirons minutieusement la théorie et le dispositif expérimental utilisé pour la synthèse des nanoparticules (la pyrolyse laser), la méthode de synthèse des nanotubes de carbone (dépôt chimique catalytique en phase vapeur (CCVD)), ainsi que chaque étape de l'élaboration d'une ssDSSC. En particulier, nous proposons une méthode originale pour l'obtention en une seule étape, de nanocomposites TiO_2 /NTC « *in situ* » grâce à l'introduction directe des NTC dans le mélange précurseur utilisé pour la synthèse. Ce chapitre se termine avec la présentation des différentes méthodes de caractérisation des propriétés des nanopoudres, des NTC et des cellules solaires.

Le troisième chapitre est dédié à l'étude des nanopoudres de TiO_2 dopées à l'azote, de leurs propriétés physicochimiques et de leur utilisation pour l'application photovoltaïque. Tout d'abord, nous

présenterons les conditions de synthèse, puis les caractérisations structurales, morphologiques et optiques des nanopoudres. Ensuite, nous discuterons la localisation des atomes d'azote dans la structure du TiO_2 à l'aide de différentes techniques de caractérisation complémentaires (XPS, RPE, etc). Puis, nous tenterons de dégager les relations entre les propriétés des poudres et les performances photovoltaïques des cellules ssDSSC réalisées, en essayant de comprendre la cinétique de recombinaison des charges.

Le quatrième chapitre porte quant à lui sur l'utilisation des nanocomposites TiO_2/NTC au sein des couches actives de ssDSSC. Dans un premier temps, des nanocomposites TiO_2/NTC *ex situ* (c'est-à-dire élaborés par un mélange entre des NTC et une poudre de TiO_2 déjà synthétisée) seront utilisés pour déterminer la concentration optimale en NTC pour l'application photovoltaïque. Dans un deuxième temps, nous présenterons les propriétés physiques des nanocomposites TiO_2/NTC réalisés de façon originale *in situ*, puis nous les incorporerons dans les cellules solaires. Une comparaison entre les performances des cellules réalisées à partir des nanocomposite *in situ* et *ex situ* sera alors proposée, en cherchant à relier les propriétés et les spécificités des nanocomposites *in situ* aux excellentes performances observées.

Chapitre 1 Rappels bibliographiques

Table des matières

Chapitre 1 Rappels bibliographiques.....	11
1.1. Le dioxyde de titane	13
1.1.1. Propriétés physiques du dioxyde de titane	13
1.1.2. Applications.....	16
1.2. Méthodes de synthèse des nanoparticules de TiO ₂	18
1.3. Cellules solaires sensibilisé à colorant	21
1.3.1. Introduction générale de photovoltaïque	21
1.3.2. Principe généraux d'une cellule	23
1.3.3. La cellule solaire sensibilisée à colorant	26
1.3.4. Etat de l'art des différentes composants de DSSCs.....	29
1.4. TiO ₂ dopé à l'azote	41
1.5. Nanocomposite TiO ₂ /nanocarbone.....	43
1.6. Objectifs de la thèse	45

Depuis sa production commerciale au début du XX^e siècle[7], le dioxyde de titane est largement employé dans les domaines des pigment[8], crèmes solaires[9], peintures[10], pommades, dentifrices[11] etc. En 1972, Fujishima et Honda[12] ont découvert le phénomène de décomposition photocatalytique de l'eau sur une électrode de TiO₂ (rutile) monocristalline et sous éclairage ultraviolet. A la suite de cette découverte, de nombreuses études photo-physiques ont été effectuées sur le TiO₂. En 1991, Gratzel et O'Regan[3] ont élaboré une cellule solaire efficace contenant des nanoparticules de TiO₂ enrobées par des groupements organiques chromophores actifs sous la lumière visible. Le TiO₂ a ainsi commencé à susciter de l'intérêt dans le domaine de l'Energie.

L'objectif de ce chapitre est de présenter les principales propriétés physiques du TiO₂, l'état de l'art des cellules solaires sensibilisées à colorant dite de « Gratzel », ainsi que l'utilisation des différents types de TiO₂ « dopé » pour l'application photovoltaïque. Nous présenterons dans une dernière section les objectifs de cette thèse.

1.1. Le dioxyde de titane

Le titane est le neuvième élément le plus abondant dans l'écorce terrestre. La teneur moyenne est d'environ 0.63%[13]. L'essentiel de la production minière (environ 94%) de titane sert à la fabrication du dioxyde de titane[14]. La capacité de production mondiale était d'environ 7 200 000 tonnes/an en 2012[15], parmi lesquelles environ 0.7% concernait le TiO₂ sous forme nanostructurée.

1.1.1. Propriétés physiques du dioxyde de titane

Cristallographie

Les phases cristallines le plus connues du TiO₂ sont : Rutile, Anatase et Brookite. En plus de ces trois phases, il existe aussi des phases stables à haute pression, par exemple, la phase TiO₂(II) de structure PbO₂[16], la phase TiO₂(H) de structure hollandite[17] etc. Dans ce travail, seules les trois phases principales seront discutées. Leurs paramètres cristallins sont présentés dans le Tableau 1.1.

Tableau 1.1 Paramètres cristallins des phases principales du TiO₂ [18]

Propriétés	Rutile	Anatase	Brookite
Structure cristalline	Quadratique	quadratique	orthorhombique
Groupe d'espace	P4 ₂ /mnm	I4 ₁ /amd	Pbca
Paramètres de maille (nm)	a=4,5936 c=2,9587	a=3,784 c=9,515	a=9,184 b=5,447 c=5,154
Longueur de liaison Ti-O (Å)	1,949(4) 1,980(2)	1,937(4) 1,965(2)	1,87-2,04
Angle de liaison O-Ti-O	81,2° 90,0°	77,7° 92,6°	77,0°-105°
Densité (g/cm ³)	4,13	3,79	3,99

La phase Rutile présente une maille élémentaire quadratique contenant 2 motifs TiO₂ (Figure 1.1a). L'octaèdre TiO₆ est légèrement déformé. La phase anatase est aussi quadratique, mais avec l'octaèdre TiO₆ considérablement déformé comparé au rutile (Figure 1.1b). La longueur de liaison Ti-Ti est plus grande dans la phase anatase, en revanche la longueur de liaison Ti-O est plus faible. La phase brookite (Figure 1.1c), est orthorhombique.

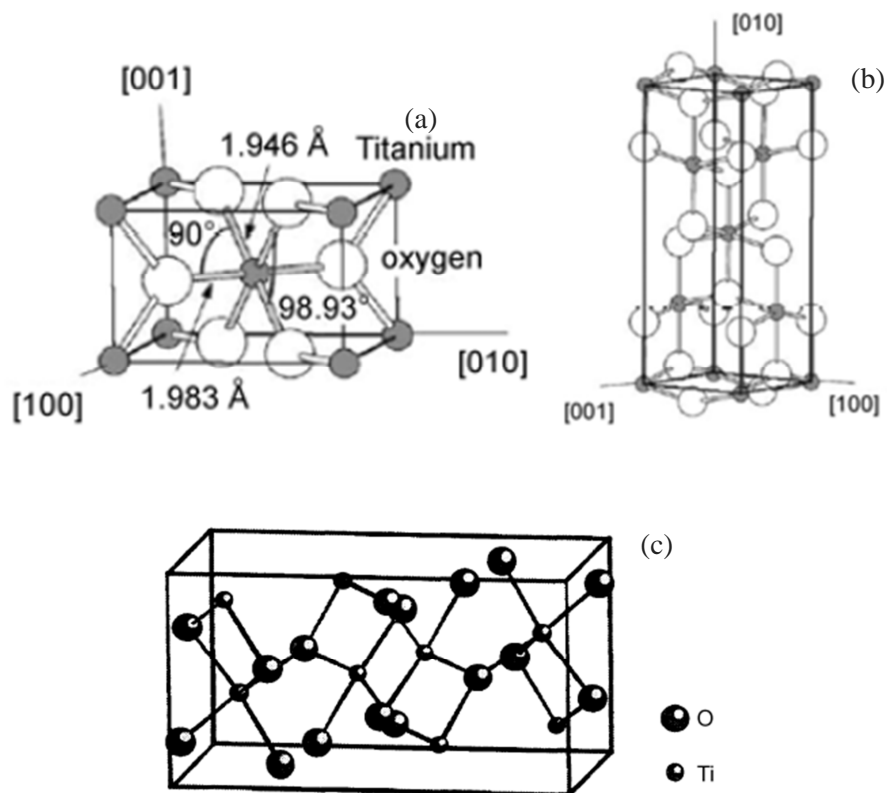


Figure 1.1 Structures cristallines du TiO₂ (a) rutile (b) anatase (c) brookite. [19], [20]

Parmi ces trois phases, le rutile est la phase la plus stable (dans le cas d'un matériau massif à température ambiante). Au-dessous d'une taille critique, la phase anatase devient plus stable que la phase rutile[21]. Cette taille critique est souvent de l'ordre du nanomètre et semble dépendre de la forme et de l'état de surface du TiO₂. En effet, Bernard *et al.* [21], [22] ont montré l'importance de la passivation de surface vis-à-vis du seuil de transformation de phase. Ranade *et al.* [23] ont étudié la stabilité dynamique des trois phases par la méthode de la « high-temperature oxide melt drop solution calorimetry » (Figure 1.2). Ils ont conclu que le rutile est énergétiquement stable quand la taille de particule est > 200nm (< 592 m²/mol), que la phase brookite est énergétiquement stable entre 40 et 200 nm (592-3174 m²/mol), et que l'anatase est donc énergétiquement favorisée pour les plus petites particules (< 40nm).

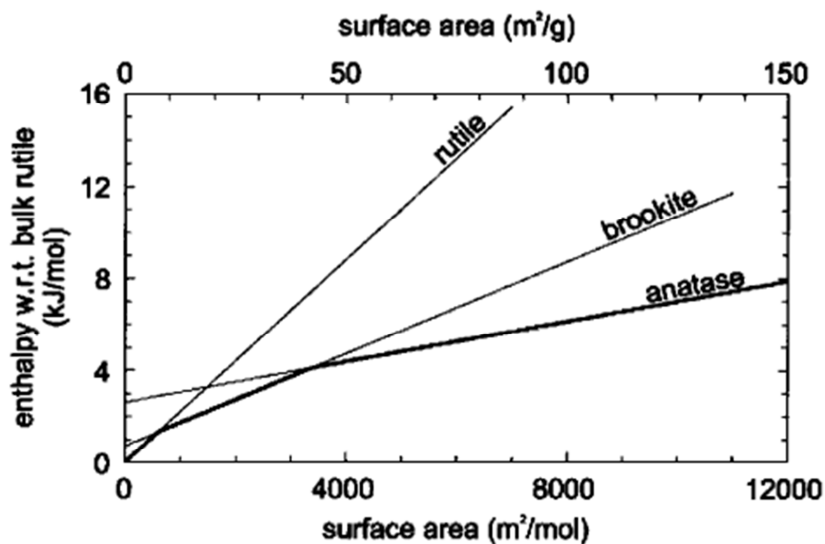


Figure 1.2 Enthalpie des phases cristallines du TiO₂ en fonction de la surface spécifique [23]

Propriétés électroniques

Le dioxyde de titane est considéré comme un semi-conducteur à gap indirect. Pour l'anatase, le haut de la bande de valence peut être décomposée en 3 parties (Figure 1.3) : une liaison σ venant principalement des états P_{σ} de l'oxygène, une liaison π et une liaison P_{π} venant des états P_{π} non liants de l'oxygène[24]. Le bas de la bande de conduction est construit par les états 3d du titane, notamment les états d_{xy} .

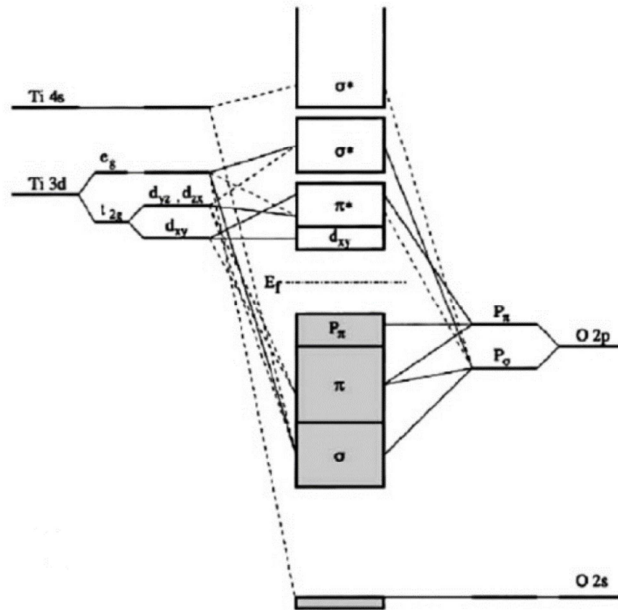


Figure 1.3 Structure des liaisons moléculaires-orbitales pour la phase anatase [24]

Les différences entre les mailles cristallines des trois phases du TiO_2 conduisent à des structures de bandes électroniques différentes, correspondant donc à des gaps différents pour les matériaux massifs (3,0eV pour le rutile, 3,2eV pour l’anatase, et 3,1eV pour le brookite). Ces valeurs de gap sont associées à une forte absorption optique dans le domaine ultraviolet.

1.1.2. Applications

Du fait de ces propriétés d’absorption, de son faible coût et de sa faible toxicité, le TiO_2 a été et est toujours utilisé dans grand nombre d’applications. Sous une forme qui n’est pas spécifiquement « nano », on le retrouve dans les produits alimentaires (par exemple, E171 dans la pâtisserie), adjuvant pharmaceutique etc. Ci-dessous, nous présentons quelques applications en relation avec ses propriétés optiques.

Pigment

Le TiO_2 est utilisé comme pigment blanc depuis le début du vingtième siècle, en raison de sa luminosité, son opacité élevée et de son très fort indice de réfraction[25]. Afin d’obtenir les meilleures performances optiques, la taille des particules de TiO_2 pour cette application est idéalement la moitié de la longueur d’onde de la lumière à disperser, donc entre 200-350 nm.

Protection solaire

Le TiO_2 peut absorber la lumière UV, ce qui lui a valu d’être utilisé dans les crèmes solaires. Jusque récemment, il n’y avait que peu de publications sur la toxicité du TiO_2 [26]. En 2008, une étude épidémiologique portant sur plus de 20 000 travailleurs dans l’industrie de la fabrication du dioxyde de

titane en Amérique du Nord et en Europe n'indiquait aucune association avec un risque accru de cancer ou d'autres effets nocifs sur les poumons [27].

Dispositif électrochrome

Le TiO_2 nano structuré est également utilisé dans des dispositifs électrochromes [28], [29], définis comme des dispositifs pouvant changer de couleur de manière réversible lorsqu'on applique une tension. Par exemple, Hagfeldt *et al.* [30] ont montré que, en raison de l'insertion des ions Li^+ dans le réseau de TiO_2 , l'absorption d'une électrode de TiO_2 nanocristalline devient supérieure à 90% dans le domaine visible et proche infrarouge (IR) lorsqu'elle est placée dans un électrolyte contenant des ions Li^+ et qu'on applique une tension.

La photocatalyse

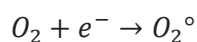
Depuis la découverte du phénomène de photocatalyse par Fujishima et Honda en 1972 [12], le TiO_2 resté le photocatalyseur le plus efficace est le moins polluant pour l'environnement. Il a ainsi été largement utilisé pour la photo-dégradation de divers polluants [31]–[33]. Les principes fondamentaux des réactions photocatalytiques sont largement étudiés [34]–[36]. Des électrons dans la bande de valence du TiO_2 absorbent des photons ayant une énergie supérieure au gap, et passent dans la bande de conduction :



Ces charges photo-excitées migrent vers la surface et réagissent avec les espèces adsorbées. Les trous h^+ réagissent avec l'eau ou les anions OH^- adsorbés à la surface du matériau pour former le radical $^{\circ}OH$:



Les électrons réagissent avec le dioxygène afin de former des radicaux superoxydes :



Les deux types de radicaux ont un pouvoir oxydant très fort et peuvent décomposer les espèces chimiques à la surface du matériau.

L'activité photocatalytique dépend de plusieurs facteurs [7] :

1. la propriété d'absorption de la lumière du matériau
2. la vitesse de réduction ou d'oxydation à la surface
3. la vitesse de recombinaison des électrons et des trous dans le matériau

En conséquence, le TiO₂ nanostructuré ayant une grande surface spécifique et présentant une faible distance de parcours pour que les charges atteignent une surface est favorable pour l'application en photocatalyse.

En réalité, ce phénomène est exploité dans les dispositifs auto-nettoyants (verre, mur) ou le traitement de l'air et des eaux usées.

Stockage de l'énergie

Le TiO₂ peut être utilisé dans la dissociation de l'eau pour produire du H₂. Le principe est identique à celui de la photocatalyse, sauf que dans ce cas les paires électrons/trous photo-générées sont utilisées pour décomposer l'eau [34][37]:



Le dispositif comporte souvent deux électrodes : une électrode de TiO₂ et une de platine (Pt).

Cependant, cette décomposition s'effectue normalement en présence d'acide ou d'alcool [38].

Application photovoltaïque

Depuis leur découverte en 1991 par Gratzel [3], les cellules solaires sensibilisées à colorant (DSSCs) basées sur le TiO₂ nano-structuré sont largement étudiées [39]–[42]. Dans le cadre de cette thèse, les nanoparticules de TiO₂ synthétisées sont utilisées pour réaliser ce type de cellules. Les sections suivantes sont consacrées d'une part aux techniques de synthèse des nanoparticules de TiO₂, et d'autre part à l'application photovoltaïque.

1.2. Méthodes de synthèse des nanoparticules de TiO₂

Les matériaux nanostructurés ont souvent des propriétés spécifiques grâce à leur surface spécifique très importante ou à l'apparition d'effets quantiques. En fait, par rapport aux matériaux classiques, les nanoparticules voient leurs propriétés changer en fonction de leur forme et leur taille. Pendant les dernières décennies, les TiO₂ nanostructurés n'ont cessé d'être étudiés. La forme la plus connue est la nanoparticule [3], les autres formes ont été rapidement produites. Lee *et al.* [43] ont fabriqué des nanotubes de TiO₂ par une méthode sol-gel utilisant des « templates » à base de membranes d'alumine anodique (MMA). Si les pores des MMA sont bien remplis, des nanotiges de TiO₂ peuvent être obtenues [44]. Des couches mésoporeuses de TiO₂ ont aussi été largement étudiées [45]. Sasaki *et al.* [46] ont synthétisé une structure 2D de nano-feuillets de TiO₂ à l'aide de Cs₂CO₃. Des structures 3D, par exemple des « nanobols » [47] ou des structures de type « opale » [48], ont aussi attiré l'intérêt ces dernières années. Dans ce travail, des nanoparticules majoritairement sphériques de TiO₂ ont été exclusivement utilisées et nous nous concentrons donc sur leurs méthodes de synthèse. Les méthodes

telles que l'oxydation directe du titane, le dépôt chimique (CVD) ou physique (PVD) en phase vapeur, ne seront pas abordées ici.

Méthodes mécaniques

La méthode mécanique la plus connue est le « Mechanically induced Self Sustaining reaction, MRS ». Il s'agit de broyer des poudres micrométriques avec des billes céramiques pour obtenir des poudres nanométriques [49], [50]. Cette méthode peut modifier la cristallinité et l'état de surface des particules. L'avantage de cette méthode est un taux de production élevé. En revanche, elle peut conduire à l'introduction d'impuretés et la distribution des tailles de particules est généralement large.

Méthode sol-gel

La méthode sol-gel est la méthode la plus utilisée en laboratoire et on peut trouver plusieurs centaines de publications. Elle permet de synthétiser la poudre de TiO_2 par une réaction chimique simple à la température proche de la température ambiante ($<200^\circ\text{C}$). En générale, après l'hydrolyse et la condensation d'un alkoxyde de titane, un sol est formé. Ce sol devient un xérogel après élimination du solvant et polymérisation totale. Les avantages de cette méthode est sont la facilité de mise en œuvre avec un investissement faible, l'homogénéité, la pureté des produits, la possibilité d'introduire des dopants en forte concentration, la faible température de réaction. En modifiant les paramètres de synthèse (pH, solvant, ajout d'amines), des particules de tailles et de formes contrôlées peuvent être formées [51], [52]. La souplesse de la méthode permet de fabriquer des phases pures ou des mélanges des phases, par exemple anatase/rutile, bien contrôlés. J'ai choisi deux articles représentatifs. Koelsch *et al.* [53] ont synthétisé la phase brookite en ajoutant du NaCl et du HCl afin de maintenir un rapport Cl/Ti correct (entre 17 et 35) ainsi qu'une acidité adaptée. Cassaignon *et al.* [54] ont synthétisé du TiO_2 par la thermolyse du TiCl_4 dans l'acide nitrique aqueux. L'étude a montré qu'après un vieillissement à 95°C pendant 24h, la phase anatase est la phase principale lorsque la concentration de HNO_3 est comprise entre 0,5 et 2 mol/L. Cependant, lorsque cette concentration est comprise entre 2,5 et 5 mol/L, la phase brookite est la phase dominante. La durée du vieillissement est aussi un facteur critique pour la formation des phases cristallines. Une limite de cette méthode est un taux de production souvent faible. De plus la production se fait par « lots » de façon non continue ce qui peut être un inconvénient pour une production « massive ».

Méthode par micelles et micelles inverses (microémulsion)

Cette méthode consiste à créer des nano-réacteurs dans lesquels on peut former le TiO_2 . Quand la concentration en surfactant dans la solution est supérieure à une valeur critique (critical micelle concentration, CMC), des molécules de surfactant peuvent s'agglomérer pour obtenir des micelles. En fait, l'essentiel de cette méthode repose aussi sur l'hydrolyse des précurseurs (par exemple, orthotitanate de tétraéthyle, TEOT). En revanche, la réaction est limitée à l'intérieur des nano-réacteurs

de micelles inverses qui contrôlent la taille des particules formées [55]. Kim *et al.* [56] ont utilisé le « Poly oxyethylene-5-nonylphenyl ether » comme surfactant et trouvé que les valeurs de H₂O/surfactant, H₂O/TEOT, concentration en ammoniacque, vitesse d'alimentation du précurseur, et la température de la réaction influent beaucoup sur les tailles des particules. Les particules obtenues par cette méthode sont souvent amorphes. Un processus de traitement thermique est donc nécessaire pour cristalliser le matériau. C'est aussi une méthode « non continue ».

Méthodes solvothermale et hydrothermale

Ces méthodes, largement utilisées, mettent en jeu des réactions chimiques dans l'eau (hydrothermale) ou un solvant organique (solvothermal) dans un autoclave à température relative haute et sous haute pression [57], [58]. L'avantage de ces méthodes est qu'elles permettent d'obtenir des nano-particules avec une faible distribution en taille, une cristallinité contrôlée, et comportant une faible densité de défauts cristallines intrinsèques. Néanmoins, l'emploi de hautes pressions nécessite du matériel spécifique conduisant à un coût de production est élevé.

La combustion et le « flame spray » pyrolyse

Parmi les méthodes de synthèse mentionnées, la combustion est la plus similaire à la pyrolyse laser. La différence principale entre les deux est la source d'énergie. Dans la méthode de combustion, la flamme, où les précurseurs se décomposent thermiquement, vient de la réaction de combustion d'un combustible (Air, O₂ etc.) et d'un carburant (méthane, acétylène, etc.) [59], [60]. Dans la méthode de pyrolyse laser, des molécules de précurseur ou de sensibilisateur absorbent les photons du laser conduisant à l'augmentation de la température dans la zone de réaction [61]. En combustion, les précurseurs les plus utilisés sont le chlorure de titane (TiCl₄) et l'isopropoxyde de titane (TTIP). La taille des nanoparticules obtenue est généralement dans la gamme comprise entre 6 et 21 nm [59]. La taille et la cristallinité dépendent essentiellement de la température et du temps de résidence dans la flamme [62], ce qui est aussi le cas en pyrolyse laser comme nous allons le voir dans le paragraphe suivant. Zhu *et al.* [63] ont montré que le remplacement de l'air par l'oxygène dans la synthèse peut réduire l'agglomération des particules. Zhao *et al.* [64] ont utilisé l'éthylène comme carburant et ont pu synthétiser des nanoparticules dont la taille est comprise entre 3 et 6 nm. La combustion par flamme est considérée comme une méthode « continue ». Le produit commercial le plus connue, P25 (Degussa), est obtenu par cette méthode en utilisant le TiCl₄ comme précurseur, et le couple H₂/O₂ comme carburant/comburant. [65]

La pyrolyse laser

Dans cette thèse, les nanoparticules utilisées sont synthétisées par la pyrolyse laser. Cette méthode a été développée par Cannon en 1982 au MIT pour des céramiques non-oxydes (SiC, Si, Si₃N₄...) [66]. Elle a ensuite été introduite en France, au CEA de Saclay en 1987 par M. Cauchetier [67]. Les

mécanismes réactionnels et le dispositif expérimental seront détaillés plus précisément dans le chapitre 2. Aujourd'hui, la pyrolyse laser est utilisée pour la synthèse d'une large gamme de matériaux, par exemple pour des particules à base de silicium (SiN, SiC, Si)[68], [69], de titane (TiO₂) [70], [71], de fer (Fe-Si, Fe-Sn, Fe, Fe₂O₃, Fe(C))[72]–[74], de composants carbonés (C, fullerènes)[75], de borures (BN)[76], d'oxyde de chrome et de tungstène[77], [78]. Les premières synthèses de TiO₂ ont été effectuées en 1987 par le groupe de Casey et Haggerty [61]. Deux précurseurs de titane ont été utilisés en phase vapeur lors de ces travaux : l'isopropoxyde de titane (TTIP) et le butoxyde de titane. Depuis cette date, de nombreuses études ont été effectuées sur ce sujet. En 1990, Curio *et al.* [79] ont utilisé pour la première fois l'éthylène comme sensibilisateur. Le précurseur de Ti était aussi le TTIP en phase vapeur. En fonction des paramètres de synthèse, la production est comprise dans la gamme 10 - 25 g/h. Alexandrescu *et al* [80] ont synthétisé du TiO₂ « dopé » au Fe en utilisant le TiCl₄ et le Fe(CO)₅ en phase vapeur comme précurseurs. Au niveau de la poudre TiO₂ dopé à l'azote, différentes sources d'azote (N₂O [81], NH₃ [82]) ont été utilisées dans la littérature. L'ammoniac reste le précurseur le plus apprécié en raison de sa forte absorption de la radiation du laser CO₂ [83]. Dans le cas du N₂O, l'éthylène est aussi introduit comme sensibilisateur [81]. L'avantage de cette méthode est qu'il est possible de modifier de nombreux paramètres de synthèse pour contrôler de façon fine les propriétés des nano-particules obtenues (la taille, la composition chimique, la cristallinité, etc.). Cette méthode est aussi considérée comme « continue », avec des taux de production également relativement importants. Elle a commencé à être développée à une échelle permettant des productions supérieures à celle des laboratoires (Nanogram USA, Nanomakers France).

1.3. Cellules solaires sensibilisées à colorant

1.3.1. Introduction générale sur le photovoltaïque

Les études sur les cellules photovoltaïques se situent dans le cadre général de la croissance continue de la demande en énergie et du développement de moyens de production alternatifs aux combustibles fossiles. En effet, la consommation d'énergie mondiale est de 13 TW actuellement et devrait atteindre 23TW en 2050 [84]. Les combustibles fossiles, qui s'épuisent très rapidement, satisfont actuellement 80% de ces besoins en énergie [85]. De plus, leur combustion augmente la quantité de dioxyde de carbone dans l'atmosphère, contribuant aussi l'effet de serre. Une des solutions à ces problèmes est le développement des énergies renouvelables telles que l'énergie marémotrice, l'énergie éolienne, l'énergie photovoltaïque ou encore l'exploitation de la biomasse. L'Union Européenne (UE) s'est fixé pour objectif d'atteindre 20% de contribution des énergies renouvelables à la consommation d'énergie totale en 2020 [2]. Parmi ces énergies renouvelables, la conversion de l'énergie solaire est considérée comme la technique au potentiel le plus élevé [84]. On estime en effet que, sur les 1.7×10^5 TW d'énergie solaire atteignent la Terre, environ 600 TW pourraient être efficacement exploités [86].

La Figure 1.4 présente un bilan des nouvelles installations PV installés chaque année dans le monde [87]. On constate que le développement du marché photovoltaïque est très rapide.

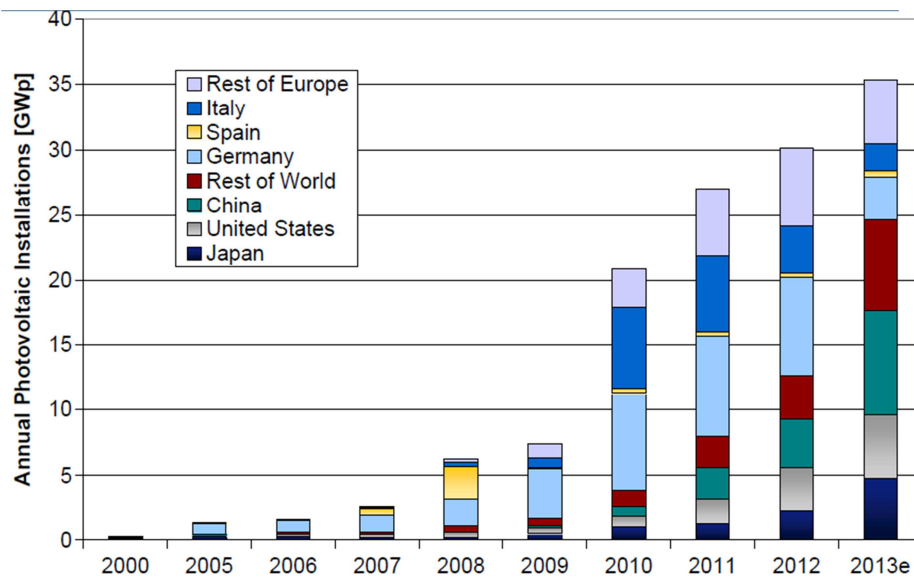


Figure 1.4 installation de PV annuelle [european commission] [87]

Il existe de nombreux types de cellules solaires. Selon la nature du matériau, l'efficacité de conversion maximale obtenue et le coût associé de l'énergie photovoltaïque, il est possible de définir trois générations de cellules solaires [88], [89]: la cellule solaire de première génération utilise le plus souvent des matériaux de haute pureté contenant très peu de défauts structuraux. Le silicium monocristallin en est l'exemple le plus représentatif. Les cellules solaires de deuxième génération sont basées sur des matériaux déposés en couches minces par des techniques de préparation intensives et à plus faible empreinte énergétique, comme par exemple le dépôt en phase vapeur ou la galvanoplastie. En revanche, il est difficile d'obtenir des systèmes sans défauts et le rendement des cellules associées est plus faible. Les cellules typiques de cette génération sont les cellules en Si polycristallin ou amorphe, les cellules au CdTe et au Cd-In-Ga-Se (CIGS). Les cellules solaires de troisième génération sont celles qui visent les très hauts rendements (le rendement peut alors franchir la limite de Shockley-Queisser soit environ 33,7% pour une cellule basée sur une monojonction p-n avec un gap de 1,34eV [90]) et celles qui visent les très bas coûts en exploitant des matériaux et des procédés intrinsèquement bon marché et compatibles avec les applications grande surface [86]. La cellule solaire sensibilisée à colorant considérée dans cette étude appartient à cette dernière catégorie. Pour résumer, la Figure 1.5 présente l'évolution des rendements records pour chaque type de cellules les trois générations [91].

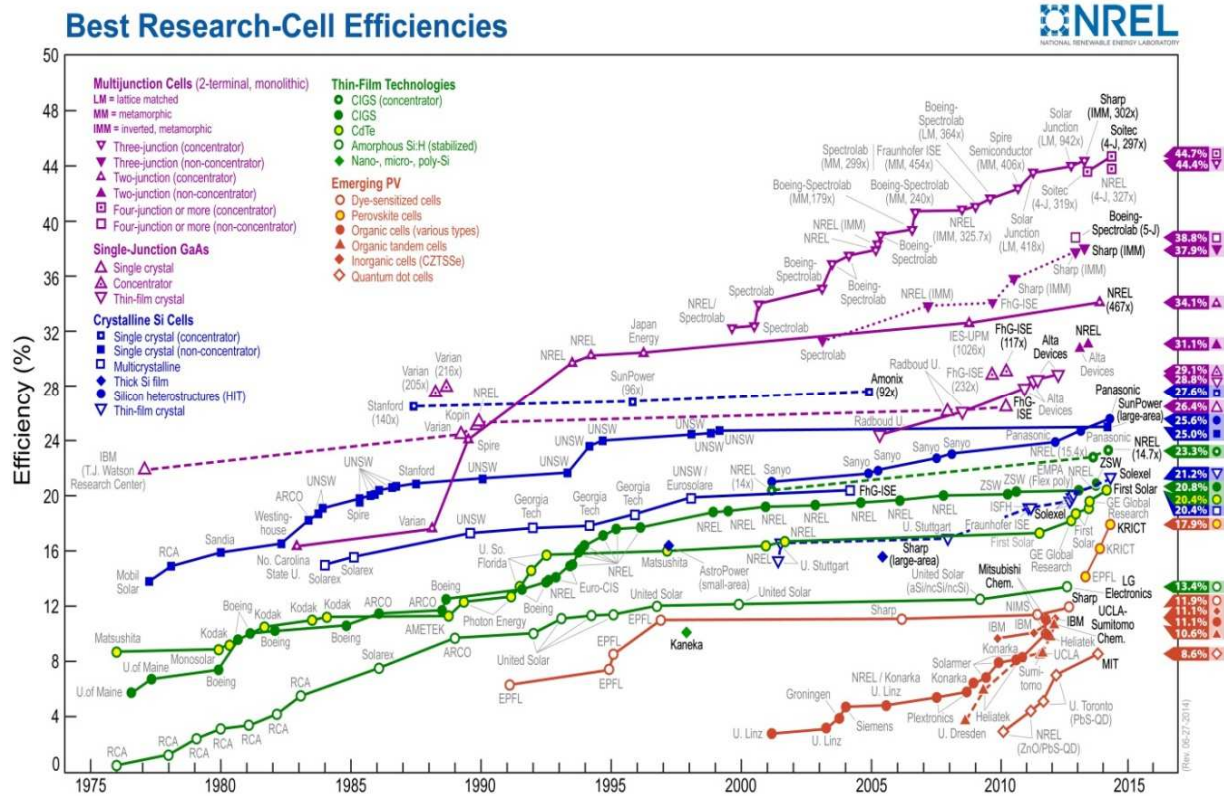


Figure 1.5 Comparaison des meilleurs rendements de conversion des différents types de cellules solaires [NREL] [91]

1.3.2. Principe de fonctionnement d'une cellule solaire

Une cellule solaire est un dispositif électronique qui permet de convertir l'énergie lumineuse en énergie électrique. La Figure 1.6 schématise l'équivalent électronique d'une cellule solaire sous éclairage.

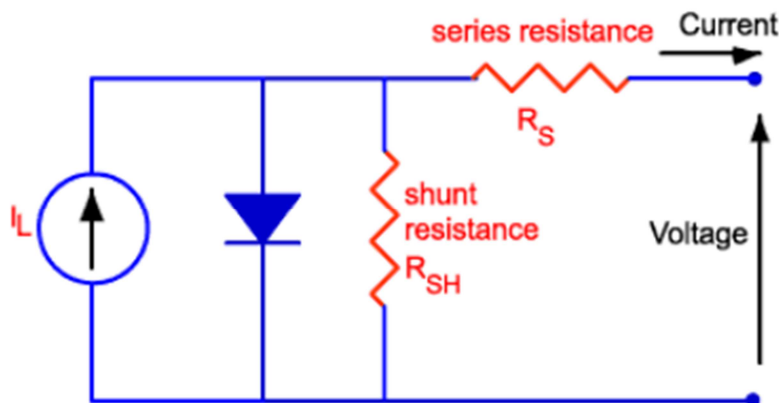


Figure 1.6 Schéma équivalent électronique d'une cellule solaire sous éclairage [92]

Le générateur de courant I_L modélise le flux d'électrons photo-générés dans la couche active. Plus l'intensité lumineuse est forte, plus le courant généré est important. Dans l'obscurité, il est nul. La cellule idéale est considérée comme une jonction p-n idéale (une diode idéale donc). Néanmoins, dans la réalité, une cellule ne se comporte jamais de façon idéale en raison de la présence de défauts

électroniques au sein des matériaux ou aux interfaces. Le modèle électrique équivalent est donc généralement complété par une résistance série R_S , qui permet de prendre en compte la mobilité de charge limitée des matériaux et des électrodes transparentes, et les phénomènes de transport dispersifs par exemple, ainsi que par une résistance parallèle R_{SH} qui modélise les fuites de courant dans le dispositif, induites par recombinaison de charges ou par la présence de court-circuit locaux. Selon le type de cellule, d'autres modèles plus complexes sont bien sûr utilisés. [93]

La caractéristique $J(V)$ d'une cellule solaire dans ce modèle simplifié est donc donnée par l'expression suivante [93] :

$$I = I_L - I_0 \exp \left[\frac{q(V + IR_S)}{nkT} \right] - \frac{V + IR_S}{R_{SH}}$$

Où, I_0 est le courant de saturation inverse, k la constante de Boltzmann, T est la température, et n le facteur d'idéalité (entre 1 et 2), qui est relié à la recombinaison. I_L est le courant photo-généré dans la cellule. q est la charge électrique élémentaire.

Les caractéristiques dans le noir et sous éclairage standard sont présentées en Figure 1.7.

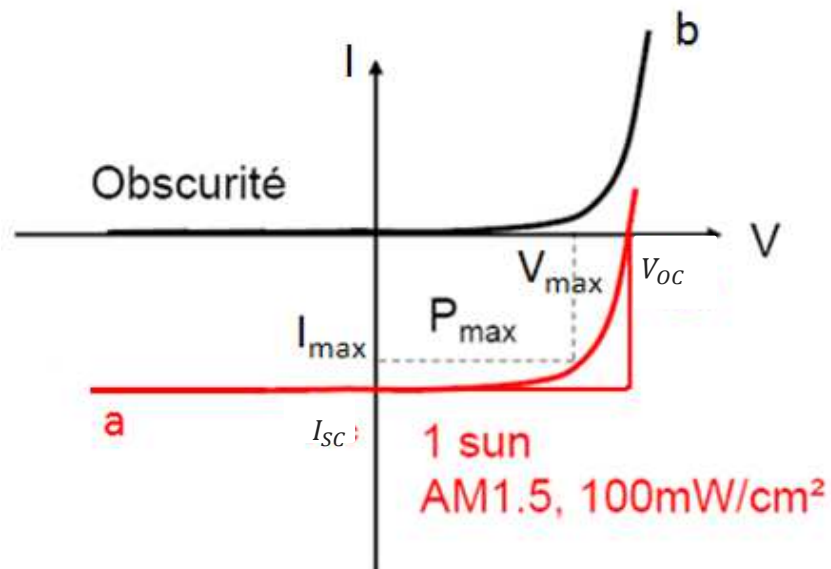


Figure 1.7 Caractéristique $J(V)$ d'une cellule solaire sous éclairage (en rouge) et dans le noir (en noir)

La notion d'éclairage standard est définie par une norme qui impose la caractérisation des cellules photovoltaïques sous un spectre solaire de type AM1.5G avec une densité de puissance de 100 mW.cm^{-2} . Ce dernier est défini de la façon suivante : quand la lumière du soleil traverse la couche atmosphérique, il y a une perte d'énergie en raison de la diffusion, de la réflexion et de l'absorption. Pour quantifier la longueur du trajet de la lumière, qui définit la forme du spectre, la notion de

coefficient de masse d'air AM_x (air mass) est utilisé, où x est défini par $\approx \frac{1}{\cos \theta}$, et où θ est l'angle entre l'incidence des rayons lumineux et la verticale à la terre (Figure 1.8).

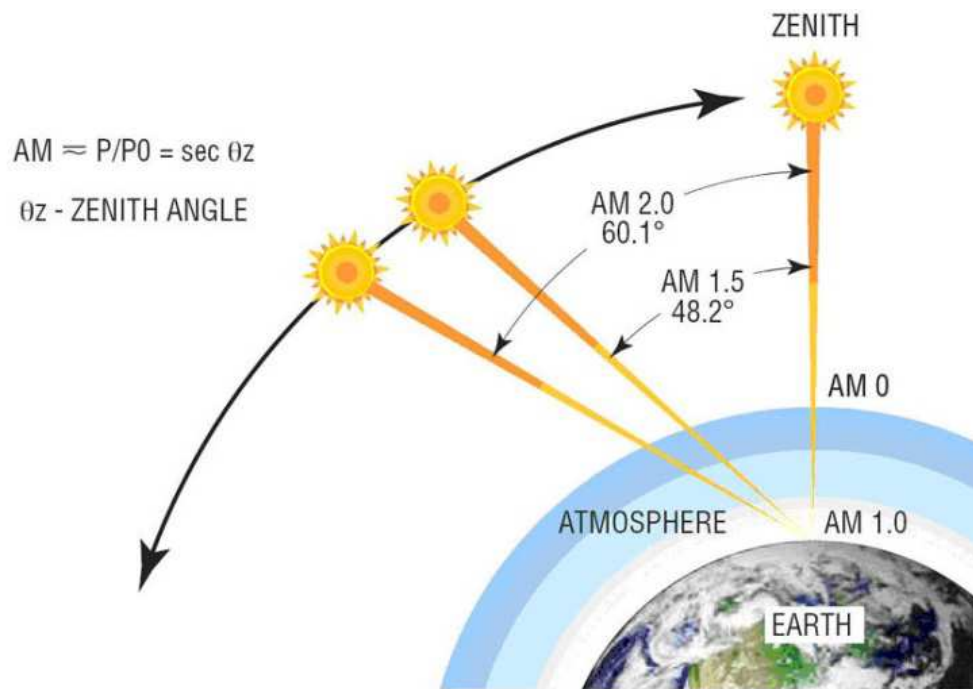


Figure 1.8 schéma de la notion AM_x [94]

Les conditions de test standard (STC) correspondent au spectre AM1.5G, avec une irradiance de 1000W/m², le tout à 25°C. Ce spectre standard se compose de 45.6% de lumière infrarouge, de 48% de lumière visible et de 6.4% de lumière ultraviolette avec une intensité maximale se situant entre 450 et 700nm [95].

A partir de la caractéristique sous éclairage standard (Figure 1.7) sont définis les paramètres photovoltaïques :

Le courant de court-circuit (I_{SC})

Le courant de court-circuit, I_{SC} est le courant obtenu en condition de court-circuit, c'est-à-dire lorsque la tension appliquée entre les électrodes est nulle. La densité de courant de court-circuit (J_{SC}) plus utilisée, est définie par $J_{SC} = \frac{I_{SC}}{S}$, où S est la surface active de la cellule. Ce courant est dû à la production et la collecte des charges photo-générées. Il dépend principalement des propriétés d'absorption des matériaux actifs, du rendement de séparation des charges, de la probabilité de collecte, etc.

La tension de circuit-ouvert (V_{OC})

La tension de circuit-ouvert, V_{OC} est la photo-tension générée par éclairage, par accumulation des charges aux électrodes, lorsqu'il n'y a pas de courant dans le circuit extérieur. Sa valeur dépend fortement de la nature des matériaux (par exemple, les positions des bandes d'énergies) et de la recombinaison des charges dans la cellule.

Le facteur de forme (FF)

Le facteur de forme (FF) est le rapport entre la puissance maximale réelle (P_{max}) débitée par la cellule sous éclairage et la puissance idéale définie par le produit direct ($V_{OC} \times I_{SC}$) :

$$FF = \frac{P_{max}}{V_{OC} \times I_{SC}}$$

où $P_{max} = \max(V \times I)$. Graphiquement (Figure 1.7), plus la courbe I(V) est proche d'un rectangle, plus la valeur de FF est grande. Dans le cas simple, si on ne considère pas les résistances séries et parallèles, le FF peut être exprimé par [96]:

$$FF = \frac{V'_{OC} - \ln(V'_{OC} + 0.72)}{V'_{OC} + 1}$$

Où V'_{OC} est la V_{OC} normalisée définie par $\frac{q}{nkT} V_{OC}$,

La valeur de FF dépend légèrement de la valeur de V_{OC} , mais fortement du facteur d'idéalité n. De plus, l'existence de résistances séries et parallèles non idéales réduisent fortement la valeur de FF.

Le rendement de conversion de puissance (η)

Le rendement de conversion de puissance (η) est le rendement global de la cellule, qui permet la comparaison des performances de différentes cellules solaires. Il est défini comme le rapport entre la production d'énergie électrique maximale de la cellule et l'énergie lumineuse incidente :

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_i} = \frac{V_{OC} \times I_{SC} \times FF}{P_i}$$

Où P_i la puissance lumineuse incidente dans les conditions standards, soit 100 mW/cm^2 .

1.3.3. La cellule solaire sensibilisée à colorant

La cellule solaire sensibilisée à colorant (DSSCs) a été développée par O'Regan et Gratzel pour la première fois en 1991[3]. Par rapport aux autres types de cellules solaires, les avantages de la cellule à colorant sont [86]:

- Faible coût de production et d'investissement en comparaison avec des cellules conventionnelles.

- Légèreté
- Temps de retour énergétique court (<1 an)
- Souplesse concernant le design par le choix du colorant et donc de la couleur des modules (intérêt pour l'architecture)
- Performances améliorées en conditions réelles de fonctionnement (notamment en conditions de « lumière diffuse » ou de « température élevée »)
- Cellules bifaciales qui sont capables de capter la lumière sous tous les angles.

La Figure 1.9 présente la structure principale (Figure 1.9a) et le principe de fonctionnement (Figure 1.9b) d'une cellule solaire sensibilisée à colorant [97].

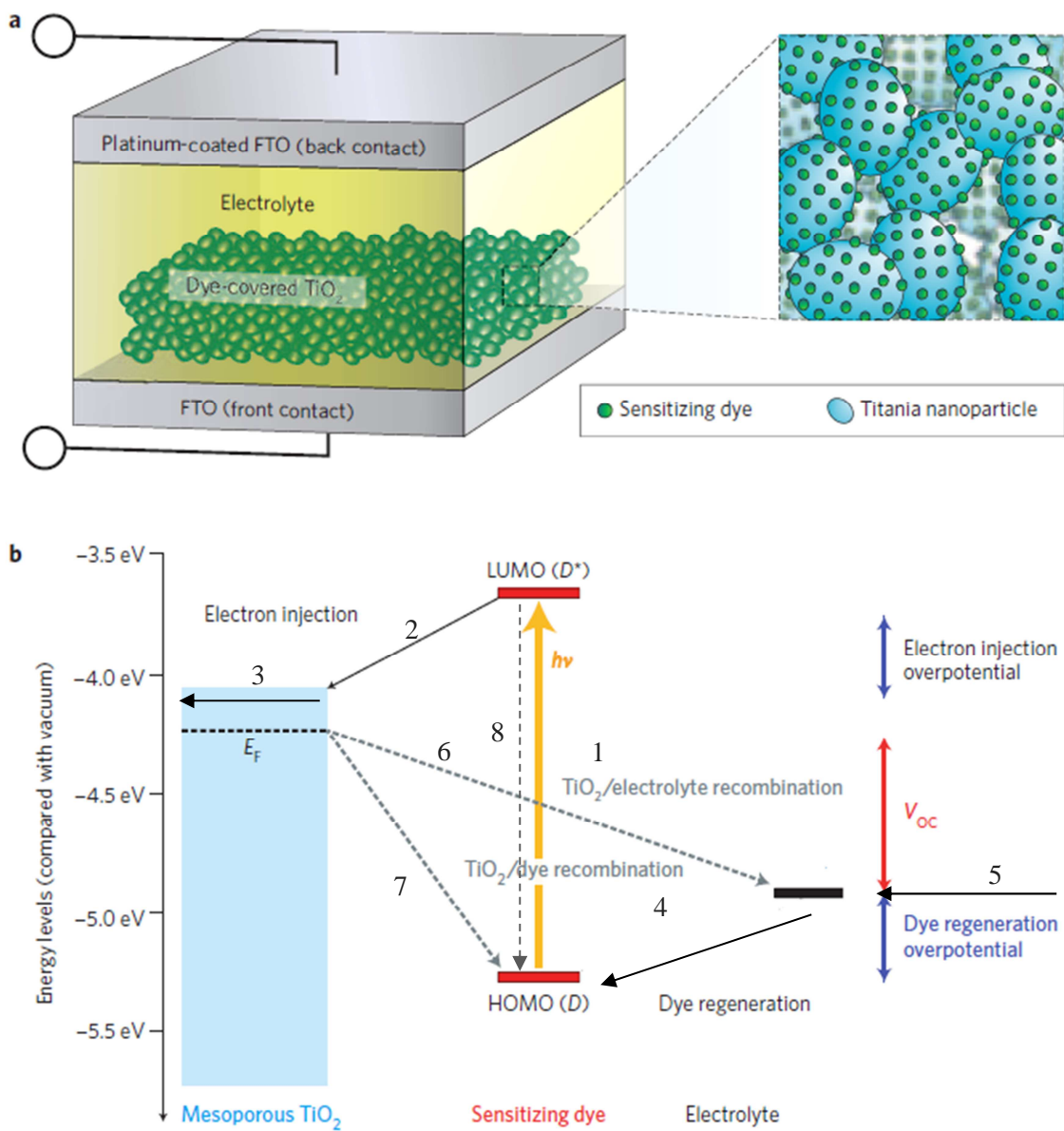


Figure 1.9 Schémas de (a) la structure principale d'une cellule DSSC et (b) principe de fonctionnement [97]

La cellule contient typiquement cinq composants :

- Un substrat de verre ou de plastique recouvert par un oxyde conducteur et transparent jouant le rôle d'électrode transparente (TCO).
- Une couche nanostructurée d'oxyde semi-conducteur. La couche la plus utilisée est la couche poreuse de TiO_2 , avec une taille de particule entre 10 et 30 nm, une porosité de l'ordre de 50 à 60%, une épaisseur de 2 à 15 μm en fonction des types de cellules (liquides, quasi-solides, solides).
- Une monocouche de colorant (molécules photosensibles ou chromophore) adsorbée à la surface du semi-conducteur.
- Un électrolyte liquide ou solide.
- Une contre électrode

Le fonctionnement de la cellule DSSC comporte plusieurs étapes suivantes[86] :

- Des électrons situés dans le niveau HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) du colorant absorbent des photons et sont excités vers le niveau LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) (réaction 1 en Figure 1.9b). C'est la photo-excitation du colorant.
- Ces électrons sont très rapidement (quelques centaines de femtosecondes) injectés dans la bande de conduction du TiO_2 (réaction 2) et diffusent vers le TCO par le réseau percolant de nanoparticules de TiO_2 (réaction 3).
- Le colorant réduit (lacunes laissées dans le niveau HOMO) est régénéré (par l'électrolyte (réaction 4).
- L'électrolyte, constitué d'un couple d'oxydo-réduction en solution dans les versions liquides, ou d'un matériau conducteur de trous dans les versions solides, est à son tour régénéré à la contre-électrode, fermant ainsi le circuit.

Le mécanisme de séparation des charges dans une DSSC diffère de celui des cellules conventionnelles. Dans une cellule Si par exemple, les paires électrons/trous se séparent à l'aide du champ électronique interne existant dans la zone de déplétion. Pour la DSSC, il y a deux forces motrices principales permettant la photo-génération de charges libres (état à charges séparées) [98] : (a) la séparation de charges est énergétiquement favorable puisque l'énergie de la bande de conduction de l'oxyde métallique est inférieure à celle du niveau LUMO du colorant. (b) la séparation de charges est entropiquement favorable puisque la densité d'états de la bande de conduction de l'oxyde métallique est plus élevée que celle de l'orbitale moléculaire du colorant. La vitesse d'injection des électrons du colorant vers le semi-conducteur (réaction 2) est très rapide ($\approx 10^{-12}\text{s}$) [99]–[101]. Cette cinétique est beaucoup plus rapide que celle du retour d'un électron excité vers son état initial (réaction 8), qui est d'environ 20-60ns pour un colorant traditionnel basé sur le ruthénium [102]. Le temps de régénération des colorants oxydés (réaction 4) est aussi un paramètre critique. Il est environ 10^{-6} s pour le système

basé sur l'électrolyte liquide à base du couple I^-/I_3^- et un colorant au ruthénium. Dans un cas idéal, la tension de circuit ouvert est égale à la différence entre le quasi-niveau de Fermi du semi-conducteur et le potentiel redox de l'électrolyte [103].

Dans la réalité, il existe aussi des mécanismes de recombinaison des charges, par exemple les « back electron transfers » qui se produisent lorsque des électrons de la bande de conduction du semi-conducteur se recombinent avec le colorant oxydé (réaction 7) ou avec des espèces présentes dans l'électrolyte (réaction 6) [86]. De plus, la présence de défauts dans la couche poreuse semi-conductrice (impuretés, désordre local, etc.) induit la présence de pièges électroniques principalement localisés à la surface des grains [104], [105]. Ces pièges limitent les phénomènes de transport et de diffusion des charges dans la couche, et favorisent les phénomènes de recombinaison, conduisant à une réduction de la densité de courant de court-circuit dans la cellule, mais aussi de la tension de circuit-ouvert.

1.3.4. Etat de l'art des différents constitutants d'un DSSC

Au cours des dernières décennies, de nombreuses études ont été effectuées afin d'optimiser les rendements des DSSCs. Dans cette section, nous présentons un état de l'art synthétique concernant chaque constituant de la cellule.

i. Substrat

Le substrat utilisé doit être très transparent pour permettre le passage d'un maximum de lumière vers la zone active de la cellule. Sa conductivité électrique doit également être élevée pour réduire les pertes ohmiques (dissipatives) [2]. Typiquement, un substrat de verre recouvert d'une couche de FTO (oxyde d'étain dopé au fluor, $\text{SnO}_2:\text{F}$) ou d'ITO (oxyde d'indium dopé à l'étain, $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$) peuvent être utilisés. La couche de FTO possède une transmission d'environ 80% dans la région visible et une résistance carrée d'environ $10\Omega/\square$, tandis que la transmission de la couche d'ITO peut avoisiner les 85% pour une même résistance carrée [84]. En revanche, Sima *et al.* [106] ont montré qu'après un recuit à 450°C sous oxygène pendant 2h, la résistance carrée du substrat de FTO ne changeait pas, tandis que celle du substrat d'ITO augmentait au-delà des $50\Omega/\square$. Cette stabilité thermique des substrats de FTO conduit à les utiliser principalement pour les cellules DSSC, qui nécessitent la plupart des cas des recuits à ces températures afin d'obtenir une couche poreuse d'oxyde métallique électriquement percolante et bien cristallisée (voir les sections suivantes).

En raison de leur flexibilité et de leur faible coût de production, les substrats polymères sont aussi utilisés. Ito *et al.* [107] ont élaboré une cellule avec un substrat de PEN (Poly-naphtalate d'éthylène) recouvert d'ITO et ont obtenu un rendement de 7,8% pour une DSSC flexible. Du PET (polytéréphtalate d'éthylène) couvert d'ITO peut aussi être utilisé [108]. Les principales limitations des substrats polymères concernent l'impossibilité d'utiliser des traitements thermiques $> 150^\circ\text{C}$, ce qui limite la qualité des couches poreuses d'oxydes, et donc les niveaux de courant collecté. [109].

Notons aussi que des métaux, par exemple de l'acier inoxydable[110] ou des feuilles de titane[111], ont aussi été récemment utilisés pour réaliser des DSSC, parfois flexibles. An *et al.*[111] ont ainsi utilisé un substrat de Ti traité avec de l'acide fluorhydrique (HF), de l'eau oxygénée (H₂O₂) et du tetrachlorure de titane (TiCl₄), et ont obtenu un rendement de 8.46%.

Dans ce travail, nous utiliserons des substrats de FTO classiques. Le plus souvent, une couche de TiO₂ dense, dont l'épaisseur est de l'ordre 100 nm, est déposée sur l'électrode transparente avant la couche poreuse [112], [113]. Cette couche joue le rôle de couche bloqueuse de trous et permet d'éviter les contacts directs entre la couche de FTO et l'électrolyte, ce qui pourrait générer des fuites de courant dans la cellule.

ii. Contre électrode

La contre électrode (CE) est l'électrode en contact avec l'électrolyte, et qui doit permettre sa régénération [114]. La nature de la contre électrode est fonction du type d'électrolyte utilisé (couple d'oxydo-réduction ou conducteur de trous organique). Très généralement, compte-tenu des énergies des couples redox standards utilisés en DSSC liquides et des niveaux énergétiques des conducteurs de trous solides utilisés en cellules à l'état solide, les CE doivent être très conductrices et stables. Différents types de matériaux sont utilisés dans la littérature :

a. Matériaux nobles

Des matériaux nobles, notamment le platine [115], sont largement utilisés comme contre électrodes, en raison de leur excellente stabilité chimique et thermique et de leur très bonne conductivité. Ils présentent aussi généralement une bonne activité électrocatalytique favorable pour la réduction de l'électrolyte oxydé [114]. En général, trois formes de Pt sont utilisées : Pt massif [115], Pt nanostructuré [116][117] ou Pt sous forme nanocomposite [118]. Jeong *et al.* [119] ont synthétisé une CE de Pt sous forme de « nanocups » alignés périodiquement avec un diamètre contrôlé (300-600 nm) pour augmenter la surface spécifique de la contre électrode. La cellule DSSC liquide basée sur cette électrode présente une augmentation de rendement de 24% par rapport à une cellule référence.

b. Matériaux carbonés

Pour le choix des matériaux, le coût est un paramètre important. Pour obtenir des cellules à faible coût, des matériaux carbonés sont de plus en plus utilisés comme matériau de CE. Le premier essai pour remplacer le Pt par un matériau carboné (mélange de graphite et noir de carbone) a été effectué en 1996 par Kay *et al.* [120]. La cellule a montré un rendement de 6.7%. Depuis cette étude, différents types de matériaux carbonés, par exemple le noir de carbone [121], le carbone mésoporeux [122], le graphène [123], des composites basés sur le graphène [124][125], et des nanotubes de carbone [126],

ont largement été utilisés. Les rendements des cellules basées sur ces matériaux sont comparables à ceux des cellules basées sur les électrodes de Pt.

c. Polymères

Des polymères conducteurs peuvent être aussi une solution alternative au platine. Une DSSC avec une contre électrode en Poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT) a montré un rendement de 5.08% [127]. Récemment, Tang *et al.* [128] ont utilisés le Polypyrrole (PPy) et la Polyaniline (PANI) comme CE, et obtenu un rendement maximal de près de 6.6%.

Dans ce travail, en considérant le coût et l'efficacité, une couche d'or, dont l'épaisseur est d'environ 50 nm, a été choisi comme CE.

iii. Colorant

La fonction du colorant est d'absorber la lumière et de transférer des électrons vers la bande de conduction du semi-conducteur [129]. Le colorant idéal doit être panchromatique, c'est-à-dire absorber la lumière sur tout le spectre solaire. Idéalement, tous les photons en dessous de 900 nm doivent être absorbés et convertis en courant. Un colorant doit aussi posséder des groupements d'ancrage ($-\text{COOH}$, $-\text{H}_2\text{PO}_3$, $-\text{SO}_3\text{H}$, etc.) pour faciliter le greffage sur la surface du TiO_2 . En outre, son état excité doit si possible posséder une « directionnalité », c'est-à-dire que la densité électronique dans l'état excité doit si possible être localisée vers ou sur le groupement d'ancrage, pour favoriser l'injection électronique vers l'oxyde métallique [88]. Les motifs de colorant « push-pull » sont dans ce contexte particulièrement efficace. Finalement, le colorant doit porter un niveau LUMO moins négatif que la bande de conduction du semi-conducteur, et un niveau HOMO plus négatif que le potentiel redox de l'électrolyte (ou que le niveau HOMO de l'électrolyte solide organique le cas échéant). Dans l'idéal, quand le TiO_2 est utilisé comme semi-conducteur, le colorant optimal doit avoir un niveau LUMO de -0,9V vs. SCE et un niveau HOMO de 0,5V vs SCE [88]. De plus, le colorant doit être photo-chimiquement, électrochimiquement, et thermiquement stable pour assurer le fonctionnement optimal de la cellule sur une grande quantité de cycles.

Dans les premières cellules sensibilisée à colorant, un colorant à base d'un complexe métallo-organique de ruthénium était utilisé [3]. En jouant sur le nombre de groupement latéraux ou ligands (groupements bipyridine, thiocyanates) et sur le nombre de fonctions d'ancrage (fonctions acides carboxyliques), ces colorants ont montré des rendements supérieurs à 10%, et ils restent des colorants de référence dans le domaine [130]. Récemment, un rendement de 13% a été obtenu avec un complexe de Zn (SM315) [4].

En parallèle, des colorants organiques ont été développés, non seulement pour remplacer les métaux lourds et onéreux des complexes organo-métalliques, mais aussi pour améliorer les performances des

cellules [131], [132]. En effet, les colorants organiques présentent le plus souvent un coefficient d'absorption plus élevé que celui des colorants à base de complexes organo-métalliques, ce qui permet l'utilisation d'une couche poreuse de TiO_2 plus mince, permettant d'envisager l'utilisation d'électrolyte solides. Généralement une structure « push-pull », de type « donneur- π -pont-accepteur » (Figure 1.10a), est utilisée pour le développement des colorants organiques.

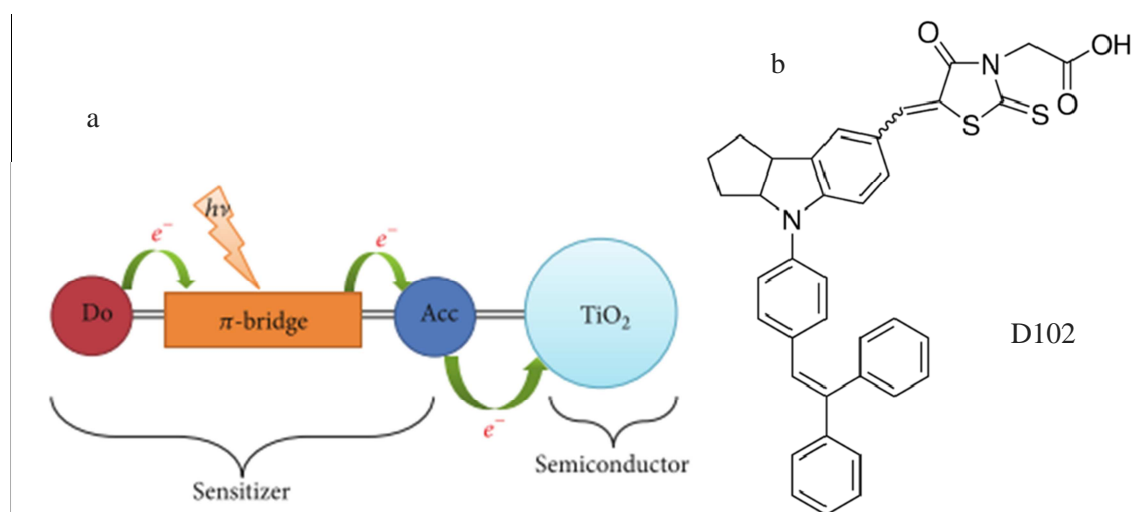


Figure 1.10 (a) Règle de « design » général d'un colorant organique[133] (b) Structure chimique du colorant commercial D102.

De nombreux travaux ont cherché à optimiser l'absorption des colorants en modifiant les groupements organiques. Olivier *et al.* [134] ont remplacé un cycle phényle du colorant C212 par des naphtyles, conduisant à une amélioration sensible du rendement de conversion. De plus, l'IPCE maximum de la cellule basé sur ce nouvel colorant est de 90% à 495nm. A ce jour, le record de rendement pour une cellule sensibilisée avec un seul colorant organique est de 10,1% [135]. Dans le cas d'une co-sensibilisation, Yella *et al.* [136] ont associé deux colorants complémentaires nommés Y123 et YD2-o-C8, et obtenu un rendement élevé de 12,9%.

Dans ce travail, le colorant organique D102, dont la structure chimique est présentée en Figure 1.10b, a été choisi comme colorant principalement car il ne présente pas d'agrégation à la surface du TiO_2 (limite l'utilisation des co-adsorbants), et de sa possibilité commerciale (Mitsubishi Paper Mills, Japan, distribué par Sigma-Aldrich depuis peu). En raison de sa forte absorption optique centrée à 480 nm, il permet d'atteindre des rendements élevés de l'ordre de 9% en cellule liquide [137] et 4% en cellule solide[138]. L'équipe du laboratoire XLIM a une bonne expérience sur ce colorant et a déjà pu obtenir des rendements à l'état de l'art à l'état solide [139].

Finalement, depuis environ 2012, des avancées significatives ont aussi été obtenues en exploitant les propriétés électroniques très riches des matériaux de la famille perovskites $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$,

ou I)) [140] . En raison d'excellentes propriétés d'absorption sur une large gamme, les premières cellules sensibilisées utilisant une couche de matériau pérovskite comme photo-sensibilisateur ont rapidement conduit à des rendements dépassant les 8% en cellules à l'état solide [141]. Ces matériaux permettent en effet d'utiliser une couche poreuse de TiO_2 inférieure à 1mm d'épaisseur, facilitant l'infiltration des pores du TiO_2 et la collecte des charges [142], [143]. Rapidement, en optimisant les étapes de dépôts des matériaux pérovskites et en jouant sur les architectures de cellules (modulations rendues possibles par une meilleure compréhension des mécanismes régissant le fonctionnement des cellules pérovskites), des rendements supérieurs à 15% ont été publiés [143] (le record est de 17,9%) [6]. Les nombreuses études récentes ([141], [144]) ont montré que les électrons peuvent transiter directement dans la couche de pérovskite, conduisant à des performances élevées même en l'absence de TiO_2 . Les cellules pérovskites sont aujourd'hui reconnues comme constituant un nouveau type de cellules solaires, qui sortent désormais du champ des cellules sensibilisées à colorant. (Figure 1.5).

iv. Electrolyte

La fonction principale de l'électrolyte est de régénérer le colorant réduit suite à l'injection des électrons vers la bande de conduction du semi-conducteur. La stabilité à long terme des DSSCs dépend en partie des propriétés de l'électrolyte. Un bon électrolyte doit [145] :

- Avoir une conductivité électrique élevée pour une diffusion rapide des charges,
- Présenter un bonne interface de contact avec le semi-conducteur sensibilisé et la contre électrode,
- Ne pas provoquer la désorption ou la dégradation du colorant,
- Ne pas présenter d'absorptions dans le domaine visible qui risquerait d'écranter l'absorption du colorant.

Brièvement, l'électrolyte peut être divisé en trois types : l'électrolyte liquide, l'électrolyte quasi-solide, et l'électrolyte solide. Nous faisons un bref résumé des caractéristiques des trois types de cellules basées sur ces trois types d'électrolytes.

a. l'électrolyte liquide

Parmi les trois types de cellules (et sans compter les cellules pérovskites), la cellule liquide montre les rendements de conversion de puissance les plus élevés [136], ceci est attribué à la grande facilité de remplissage de couches poreuses. L'épaisseur de la couche poreuse peut donc atteindre la quinzaine de micromètres, ce qui conduit à une couche active dans laquelle une grande quantité de colorant est disponible. De plus, la régénération du colorant oxydé par l'électrolyte liquide est rapide (de l'ordre 10^{-6} s [86]). Le couple I_3^-/I^- est à la base des électrolytes les plus utilisés encore aujourd'hui [146]. D'autres alternatives, comme par exemple le couple Br^-/Br_3 [147], ou $SCN^-/(SCN)_2$ [148], ont aussi été utilisés. A ce jour, l'électrolyte au cobalt présente le meilleur rendement. [136].

Les additifs jouent un rôle très important sur les performances photovoltaïques des cellules liquides. Par exemple, la présence de 4-tert-butylpyridine (t-BP) permet d'augmenter la tension de circuit ouvert [149] en réduisant d'une part les recombinaisons de charges [88] provenant de la couverture incomplète de la surface du TiO₂ par le colorant. Le contact direct entre la surface nue du TiO₂ et l'électrolyte conduit à un transfert direct d'électrons. L'ajout de t-BP peut induire la formation d'une couche protectrice à la surface du TiO₂ qui limite ces « back electron transfers ». La présence de t-BP peut aussi introduire un décalage du bas de la bande de conduction du TiO₂ vers les énergies plus élevées [149], ce qui permet aussi d'augmenter la tension de circuit ouvert. Les principales limitations des électrolytes liquides proviennent des phénomènes de corrosion à la contre-électrode, de désorption du colorant, ou de fuites qui peuvent apparaître sur le long terme. L'utilisation d'un composant liquide rend aussi plus complexe la structure des dispositifs et leur assemblage, ce qui a conduit au développement d'alternatives quasi-solides et solides.

b. L'électrolyte quasi solide

L'électrolyte quasi solide est généralement constitué d'un mélange de polymère et d'électrolyte liquide [150]. En raison de la structure du réseau polymère, l'électrolyte quasi solide montre une meilleure stabilité à long terme, une conductivité électrique élevée, et un bon contact interfacial comparé aux électrolytes liquides [84]. Les performances des cellules quasi solides dépendent essentiellement de la température de travail, car l'augmentation de température provoque une transformation de phase de l'état de gel à l'état de solution [151].

c. L'électrolyte solide

Afin de résoudre le problème de fuite et d'améliorer la stabilité à long terme des DSSC liquides et quasi-solides, l'électrolyte a été remplacé par différents matériaux conducteurs de trous (*hole transporter medium*, HTM) à l'état solide. Généralement, les HTM peuvent être divisés en deux types : les HTM organiques et les HTM inorganiques (CuSCN[152], CuI [153], etc.). Nous ne discuterons ici que des HTM organiques. Les composés à base de triarylamine, comme par exemple le spiro-OMeTAD (2,2',7,7'-tétrakis(N,N-di-p-méthoxyphényl-amine)-9,9'-spiro-bifluorène) dont la structure chimique est présentée en Figure 1.11, sont les matériaux les plus utilisés en cellules solides. Le spiro-OMeTAD a été introduit par l'équipe de M. Grätzel en 1998 [154] et ce matériau permet encore aujourd'hui les meilleures performances, même si des alternatives prometteuses sont aujourd'hui démontrées [155]. Le spectre d'absorption d'une solution de spiro-OMeTAD dans le chlorobenzène montre un seuil d'absorption dans le proche UV. [156].

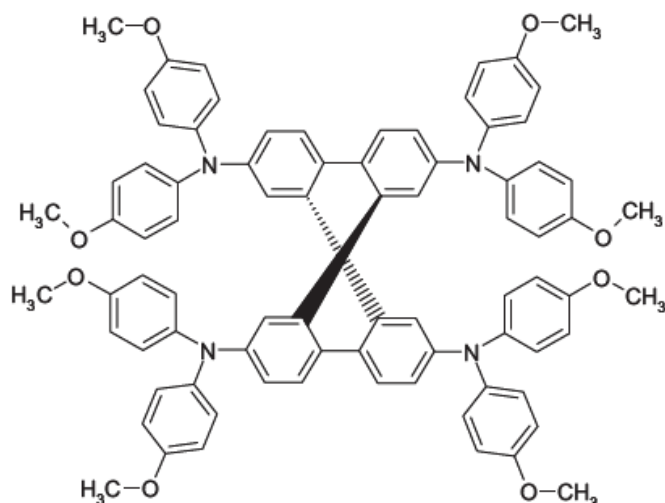


Figure 1.11 Structure chimique du spiro-OMeTAD

Cependant, des études sur le spiro-OMeTAD non dopé ont montré que ses propriétés de conductivité de trous restent modérées (mobilité de l'ordre de $10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), ce qui conduit à des recombinaisons de charges intenses par rapport aux cellules liquides [157] [158]. Les longueurs de diffusion de porteurs sont donc environ 10 fois plus faibles que dans le cas des cellules DSSC liquides. De ce fait afin d'améliorer la mobilité des trous, du sel de lithium $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ (Li-TSFI) est généralement utilisé. La t-BP est aussi communément ajouté afin d'augmenter la tension de circuit ouvert et de réduire la recombinaison pour les mêmes raisons que dans le cas de l'électrolyte liquide.

Une limitation majeure des HTM solide comme le spiro-OMeTAD concerne la difficulté de remplir les pores nanométriques de l'électrode poreuse de TiO_2 . Ding *et al.* [159] ont estimé des taux de remplissage de l'ordre de 60% pour des électrodes poreuses de moins de $3 \mu\text{m}$ d'épaisseur. Cette limitation impose l'utilisation de couches poreuses relativement minces (environ $2 \mu\text{m}$), ce qui ne permet pas l'obtention de densités de courant de court-circuit supérieures à 10 ou $12 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. Melas-Kyriazi *et al.* [160] ont estimé que l'épaisseur optimale de la couche poreuse peut augmenter de $2 \mu\text{m}$ jusqu'à $5 \mu\text{m}$, quand le taux de remplissage augmente de 65% à 100%, conduisant à une amélioration de 25% du courant de court-circuit. Bailie *et al.* [161] ont démontré qu'un recuit à 150°C pendant 30 min après le dépôt du spiro-OMeTAD peut augmenter le taux de remplissage de 65% à 100%. Cependant, la t-BP est éliminée à cette température et l'augmentation de rendement résultante reste modérée..

Dans la cellule solide, le transfert de trous se fait directement entre le niveau HOMO du colorant oxydé et le niveau HOMO du HTM [97]. Le niveau HOMO du spiro-OMeTAD est plus négatif que le potentiel redox de l'électrolyte I_3^-/I^- , ce qui conduit à une tension de circuit ouvert plus élevée et à une perte de potentiel plus faible que dans le cas des cellules liquides. La notion de perte de potentiel (« loss-in-potential ») a été introduite par Hardin *et al.* [97]. Elle correspond à la différence entre le gap optique du colorant divisé par la charge d'un électron, et la tension de circuit ouvert. C'est une

certaines mesures des pertes énergétiques au sein de la cellule. Par exemple, dans la Figure 1.9, la perte de potentiel correspond globalement à la somme de la différence entre le niveau LUMO du colorant et le quasi-niveau Fermi du TiO₂, et la différence entre le niveau HOMO du colorant et le potentiel redox de l'électrolyte.

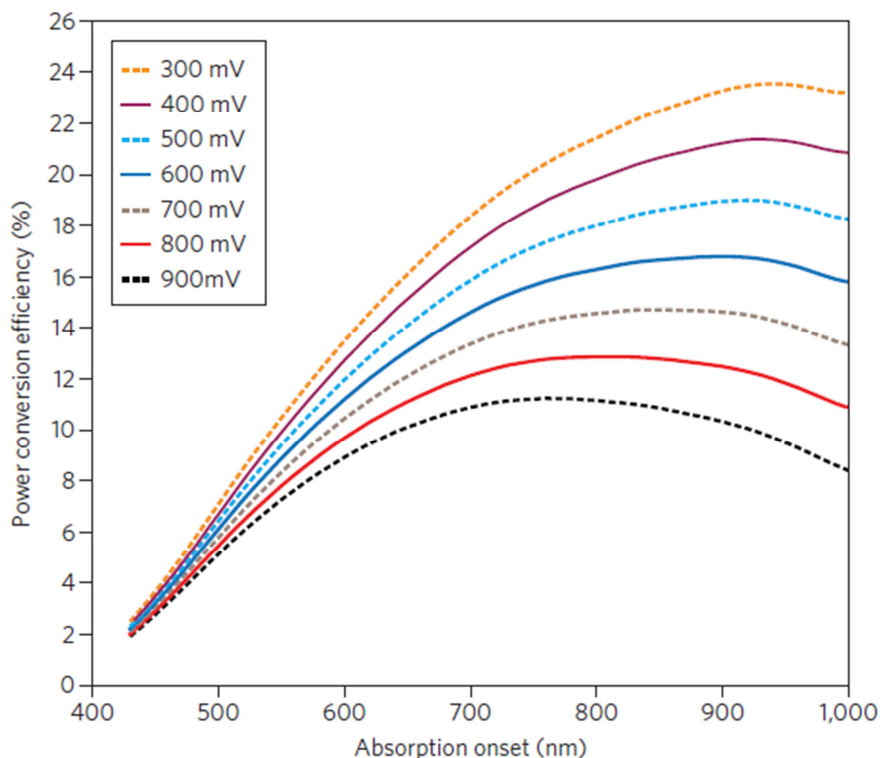


Figure 1.12 Rendement maximal en fonction du seuil d'absorption du colorant pour différentes pertes en potentiel

La Figure 1.12 présente le rendement de conversion de puissance de cellules pouvant être obtenu en fonction du seuil d'absorption du colorant, pour différentes valeurs de « loss-in-potentials » (de 300mV à 900mV). On voit que, pour un seuil d'absorption donné, plus la « loss-in-potential » est faible, plus le rendement idéal est grand.

Dans la littérature, le rendement le plus élevé pour une cellule solide avec le spiro-OMeTAD est 7.2% [5], ce qui reste inférieur au rendement des cellules liquides (13%) [4]. Comme nous venons de le voir, ce rendement en cellules solides est limité en raison des taux de recombinaison élevés, qui introduisent des pertes de potentiel supplémentaires. De plus, la faible épaisseur de couche poreuse utilisée conduit souvent à une absorption de lumière incomplète, même avec l'utilisation de colorants organiques possédant un fort coefficient d'absorption molaire.

De nouveaux HTM sont étudiés dans la littérature depuis quelques années, la plupart est basée sur le motif arylamine [162]–[165]. Snaith *et al.* [163] ont développé le tris [4-(2-methoxy-ethoxy)-phenyl]-amine (TMEPA), dont les températures de transition vitreuse (-14°C) et de fusion (-7°C) sont basses. Ce composé peut donc très facilement infiltrer la couche poreuse en raison d'un état liquide à la

température ambiante. Le rendement de la cellule basée sur ce matériau avec le colorant ruthénium K51 était de 2,4%. Zhao *et al.* [164] ont développé le (R)-2,20-diméthoxyl- 3,30-di(phenyl-4-yl-diphenyl-amine)- [1,10]-binaphthyl ((R)-TPA- BN-TPA) et obtenu des performances plus modestes (0,55% de rendement) en utilisant le N719 comme colorant. Planells *et al.* [166] ont développé une série de HTM basé sur des dérivés de triphénylaminés. Ils ont réussi à changer systématiquement l'énergie et la distribution des orbitales moléculaires en augmentant le caractère donneur d'électrons des substituants périphériques. Le meilleur rendement obtenu pour le MeO-DATPA est alors de 1,16%, comparé aux 2,96% pour la cellule de référence basée sur le spiro-OMeTAD. Puckyte *et al.* [167] ont synthétisé un nouveau HTM basé sur carbazole remplacé avec une ou deux bis-(4-méthoxy-phenyl)-amine groupes sur la position 3 et/ou 6 du carbazole. Ce matériau présente une meilleure performance que spiro-OMeTAD.

Malgré de multiples efforts, les meilleures performances sont encore aujourd'hui obtenues pour le spiro-OMeTAD. En l'associant à un complexe de cobalt jouant le rôle de dopant de type p, Burschka *et al.* [5] ont finalement obtenu un rendement record de 7,2% en utilisant le Y123 comme colorant.

Dans ce travail, le spiro-OMeTAD a donc été choisi comme électrolyte solide.

v. Couche de semi-conducteur nanostructurée

La couche de semi-conducteur nanostructurée est cruciale pour le fonctionnement d'une cellule DSSC, puisqu'elle contrôle les performances au travers de la collecte des photons (via l'adsorption du colorant sur la surface), la séparation des charges (via sa configuration électronique), ainsi que le transport et la recombinaison des charges (diffusion au sein du réseau de nanoparticules percolées). La couche conventionnelle est une couche poreuse de TiO₂ nanocristallin [3], qui reste encore jusqu'à présent la couche la plus efficace [4]. Parmi les trois phases cristallines du TiO₂, l'anatase est la phase préférée en raison de sa grande valeur de gap conduisant à un quasi-niveau de Fermi plus élevé et donc à une tension de circuit ouvert plus importante [86]. Les nanoparticules de TiO₂ peuvent être synthétisées par différentes méthodes (section 1.2). La colle de TiO₂ finale utilisée pour déposer la couche poreuse est obtenue en ajoutant de l'éthyle cellulose (EC) ou du poly-(éthylène glycol) (PEG) dans le but d'augmenter la viscosité de la suspension et d'introduire une forte porosité dans la couche après frittage. D'autres additifs peuvent être utilisés, comme par exemple le terpinéol, dans le but de moduler la viscosité par rapport à la technique de dépôt choisie. Dans tous les cas, après dépôt, un frittage à 450-500°C est effectué sur la couche dans le but d'éliminer les composés organiques et pour recristalliser les nanoparticules TiO₂. Ce dernier permet aussi d'améliorer la cristallinité des « ponts » entre particules tout en éliminant une partie des pièges naturellement présents dans le TiO₂ nanocristallin [168]. Cass *et al.* [169] ont notamment montré que le transport des électrons dépend des zones d'interconnexion entre les particules. Plus ces zones sont réduites, plus la vitesse de transport est importante. Finalement, un traitement au TiCl₄ est le plus souvent appliqué sur la couche poreuse

après son dépôt et son frittage [149], afin de passiver les états de surface de l'oxyde nanocristallin par le dépôt d'une couche ultra pure de TiO_2 (environ 1nm) sur la surface des nanoparticules [170]. Ce traitement peut aussi améliorer l'adsorption du colorant à la surface du TiO_2 en augmentant la rugosité de ce dernier [171]. La longueur de diffusion des électrons sera aussi augmentée [172].

Durant ces dernières années, de nombreuses études ont été menées pour optimiser la couche poreuse d'oxyde.

a. Utilisation d'autres oxydes métalliques

En plus du TiO_2 , d'autres types d'oxydes métalliques, par exemple ZnO [173], SnO_2 [174], [175], Nb_2O_5 [176], SrTiO_3 [177], ont été aussi testés. En raison de la grande mobilité des électrons ($200\text{-}300\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ vs $0,1\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ pour le TiO_2), le ZnO ($E_g \approx 3,37\text{eV}$) est l'oxyde le plus utilisé après TiO_2 [178]. Saito *et al.* [179] ont utilisé une poudre de ZnO commerciale (diamètre $\approx 20\text{nm}$), sensibilisée avec le colorant N719 à 60°C pendant 90 min, et ont obtenu un rendement de 6.58% en cellule liquide. Quant au SnO_2 , sa bande de conduction est plus basse que celle du TiO_2 et permet l'emploi de colorants ayant une énergie LUMO plus basse [180].

En solution alternative, des structures « cœur-coquille » ont été aussi développées. Une couche mince d'un autre oxyde métallique, par exemple, ZnO [181], ZrO_2 [182], Al_2O_3 [183], est dans ce cas déposée sur la surface des nanoparticules de TiO_2 . Cette surface joue un rôle de barrière énergétique permettant de réduire la recombinaison dans la cellule [184].

b. Utilisation du TiO_2 sous d'autres formes nanostructurés

La morphologie des électrodes de TiO_2 influence particulièrement les performances des cellules solaires élaborées. Des études sur la morphologie des électrodes de TiO_2 ont été effectuées afin d'optimiser la collecte et le transport des charges dans la cellule [185][186]. Samadpour *et al.* [187] ont mesuré le coefficient de diffusion des électrons d'une nanotige de TiO_2 et trouvé qu'il est plus élevé que celui de nanoparticules. Kang *et al.* [188] ont élaboré une photo-électrode à l'aide de nanotubes de TiO_2 de 6 à 15 μm de longueur et de 295 nm de diamètre externe pour 21-41 nm de diamètre interne(Figure 1.13a). Un rendement de 3.5% a été mesuré pour la cellule correspondante. Ce faible rendement a pu être attribué à la faible surface spécifique de cette structure 1D.

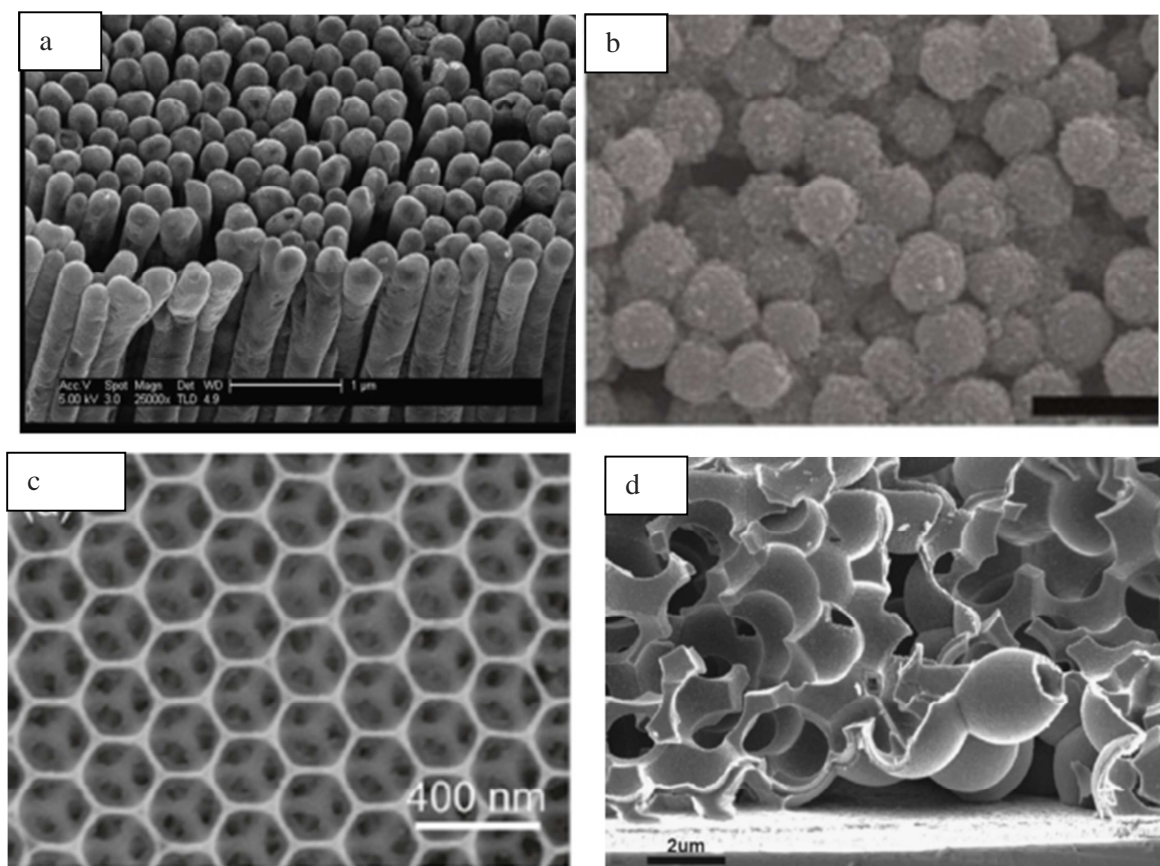


Figure 1.13 Différentes structures de TiO_2 nanostructuré. (a) nanotubes [188] (b) nanosphères [186] (c) (d) « backbone » [189], [190]

Afin de garder à la fois une grande surface spécifique et améliorer l'infiltration de l'électrolyte, Kim *et al.* [186] ont utilisé une méthode solvothermale modifiée pour synthétiser des nanosphères de TiO_2 de 250 nm de diamètre et présentant une surface spécifique de $118 \text{ m}^2/\text{g}^{-1}$ (Figure 1.13c). Finalement, ils ont obtenu un rendement de 8.44% avec un électrolyte liquide (7.40% pour la cellule de référence). Cette amélioration vient principalement de l'augmentation du courant de court circuit, car d'une part la quantité du colorant adsorbé augmente pour les nanosphères, d'autre part la fraction de lumière diffusée est améliorée conduisant à l'amélioration des propriétés d'absorption de la cellule. D'autres structures hiérarchiques ont été aussi développées. Mandlmeier *et al.* [189] ont déposé le TiO_2 sur la surface d'un « template » de polyméthacrylate de méthyle (PMMA) présentant une périodicité en volume. Après retrait du PMMA par recuit, des structures mésoporeuses hiérarchiques de TiO_2 ont été obtenues, pouvant être remplies par des nanoparticules conventionnelles de TiO_2 (Figure 1.13c).

c. Utilisation de TiO_2 dopé et de nanocomposites à base de TiO_2

La modification des propriétés électroniques, par dopage par exemple, du TiO_2 est une stratégie supplémentaire pour tenter d'optimiser le fonctionnement des cellules. Jusqu'à présent, la plupart des études utilisant du TiO_2 dopé concernent plutôt le domaine de la photocatalyse, cependant leur utilisation dans les DSSC devient de plus en plus populaire. Comme nous l'avons déjà vu, la mobilité

des électrons dans le TiO_2 est intrinsèquement faible, et le TiO_2 est un oxyde à grand gap qui ne présente aucune contribution dans le domaine visible. Afin de remédier à ces limitations, des nanoparticules de TiO_2 « dopées » ont rapidement été proposées dans la littérature afin de : 1. améliorer les propriétés de transport du TiO_2 [191]; 2. Contribuer à l'absorption de la cellule [83]; 3. Réduire la recombinaison des charges [192]; 4. Utiliser l'effet plasmonique pour améliorer l'absorption des photons par le colorant [193]. 5. Adapter la position du niveau de Fermi[18].

i. Dopage cationique

Différents métaux ont été employés pour doper le TiO_2 . D'après la littérature, il est possible de citer le dopage avec des atomes métalliques de Sn[194], Ta[195], Mg[196], Zn[197], Ni[198] etc. Duan *et al.* [194] ont synthétisé une poudre de TiO_2 dopée à l'étain par la méthode hydrothermale en utilisant le tert-butoxyde d'étain comme précurseur. Ils ont observé que le potentiel de bande plate (c'est-à-dire la tension qui doit être appliquée à un dispositif pour annuler la courbure des bandes aux interfaces) passe de -0,505V à -0.55V lorsque la quantité d'étain passe de 0% à 1at%. Cette diminution conduit à une augmentation de la tension de circuit ouvert. Les résultats d'analyses par IMPS (Intensity-Modulated Photocurrent Spectroscopy) ont montré que le transport des charges était amélioré, cependant, les résultats de EIS (Electrical Impedance Spectroscopy) et IMVS (Intensity-Modulated Photovoltage Spectroscopy) ont indiqué que la recombinaison des charges était renforcée par la présence des atomes étain. Une concentration optimale de 0.5% a finalement été identifiée permettant l'obtention des meilleures performances photovoltaïques. Une situation similaire a été observée pour la poudre de TiO_2 dopée au zinc [199]. Un faible dopage est généralement favorable pour l'application photovoltaïque, tandis qu'une forte concentration en dopant est souvent néfaste.

ii. Dopage anionique

L'insertion d'atomes non métalliques (B, S, F, N etc.) dans le réseau de TiO_2 peut introduire des états supplémentaires dans le gap permettant de diminuer sa largeur [200]. Cette diminution du gap permet d'élargir l'absorption optique de la poudre jusqu'au domaine visible. Les poudres de TiO_2 dopées aux éléments non métalliques sont souvent utilisées en photocatalyse [201]–[203]. Seules quelques études ont été effectuées en vue d'une application photovoltaïque. A ma connaissance, pour la première fois, en 2005, Ma *et al.* [204] ont montré que le rendement d'une cellule liquide était amélioré en utilisant du N- TiO_2 nanocristallin (TiO_2 dopé à l'azote) dans la couche active. Ensuite, l'utilisation des poudres dopées au S [205][206], B [207], et F [208] a aussi été étudiée. Parmi ces éléments, le TiO_2 dopé à l'azote a été la poudre la plus utilisée pour l'application en DSSCs [204], [209]–[211]. La synthèse et l'utilisation de nanopoudres dopées à l'azote est dans ce contexte l'un des objectifs principaux de ma thèse. L'état de l'art sur ses propriétés physiques et sur application photovoltaïque sera donc détaillé dans la section suivante.

iii. Nanocomposite basé sur TiO₂

Les nanocomposites basés sur le TiO₂ ont été aussi largement utilisés pour modifier les propriétés de l'électrode poreuse en cellules DSSC. Une première stratégie repose sur l'utilisation de métaux nobles ajoutés à la poudre de TiO₂ pour former un composite, comme par exemple l'Ag [212], ou l'Au [213], qui présentent des effets de résonance plasmonique pouvant être exploité pour exalter les absorptions optiques. La bande d'absorption associée dépend alors de la morphologie des nanoparticules métalliques introduites (taille, forme, etc.) [214]. Ainsi, en ajustant la morphologie des nanoparticules introduites, il est possible d'induire une absorption de la couche active là où le colorant est inactif. Chang *et al.* [215] ont synthétisé des nanoparticules d'or de forme ovale dont le grand axe est d'environ 100 nm et le petit axe d'environ 50 nm, recouvertes par une couche de Ag₂S (2nm). La réponse optique de ces particules est alors centrée sur 685 nm, zone où l'absorption optique du colorant au ruthénium N719 est faible. Le courant photo-généré dans la cellule basée sur ce composite Au-TiO₂ présente une augmentation de 37,6% dans la zone située entre 600 et 720 nm, par rapport aux cellules de références. Kawawaki *et al.* [216] ont utilisé différentes tailles de nanoparticules d'or et montré que pour les particules nues, le diamètre optimal est de 100 nm. En outre, la présence d'électrons libres à la surface de l'or peut aussi conduire à un déplacement du niveau de Fermi du TiO₂ vers des énergies plus positives [217]. Ce changement peut lui aussi induire une augmentation de la tension de circuit ouvert.

Un autre type de nanocomposite utilisé en cellules DSSC correspond au mélange de TiO₂ et de matériaux carbonés[218]. C'est aussi une voie explorée dans le cadre de cette thèse, elle sera donc détaillée dans la section suivante.

1.4. TiO₂ dopé à l'azote

Le TiO₂ dopé à l'azote peut être synthétisé par diverses méthodes : 1. TiO₂ recuit à haute température sous un flux d'ammoniac [219] ou d'azote [41]. 2. méthode sol-gel modifiée en ajoutant des précurseurs d'azote[220]. 3. Oxydation directe par le nitrure de titane (TiN)[209]. 4. implantation ionique[221]. etc. Ces différentes méthodes conduisent , au moins dans certains cas, à des matériaux ayant des propriétés parfois largement différentes [222].

Des simulations par DFT [200] ont montré que des atomes d'azote introduits dans des positions différentes (en substitution ou en position interstitielle) influencent différemment la structure énergétique du TiO₂ (Figure 1.14). Dans le cas d'atomes N en substitution, des niveaux localisés attribués au N 2p sont créés juste au-dessus de la bande de valence du TiO₂ (+0.13eV). Dans le cas d'atomes N interstitiel, la liaison NO génère des niveaux localisés de type « π » (Figure 1.14b). Des orbitales liantes sont situés à -1,53 eV en dessous de la bande de valence de l'oxyde, alors que des

orbitales antiliantes (et aussi occupées) sont situés à +0,64 eV. Dans les deux cas, les niveaux des seuils des bandes de valence et de conduction du TiO₂ restent inchangés.

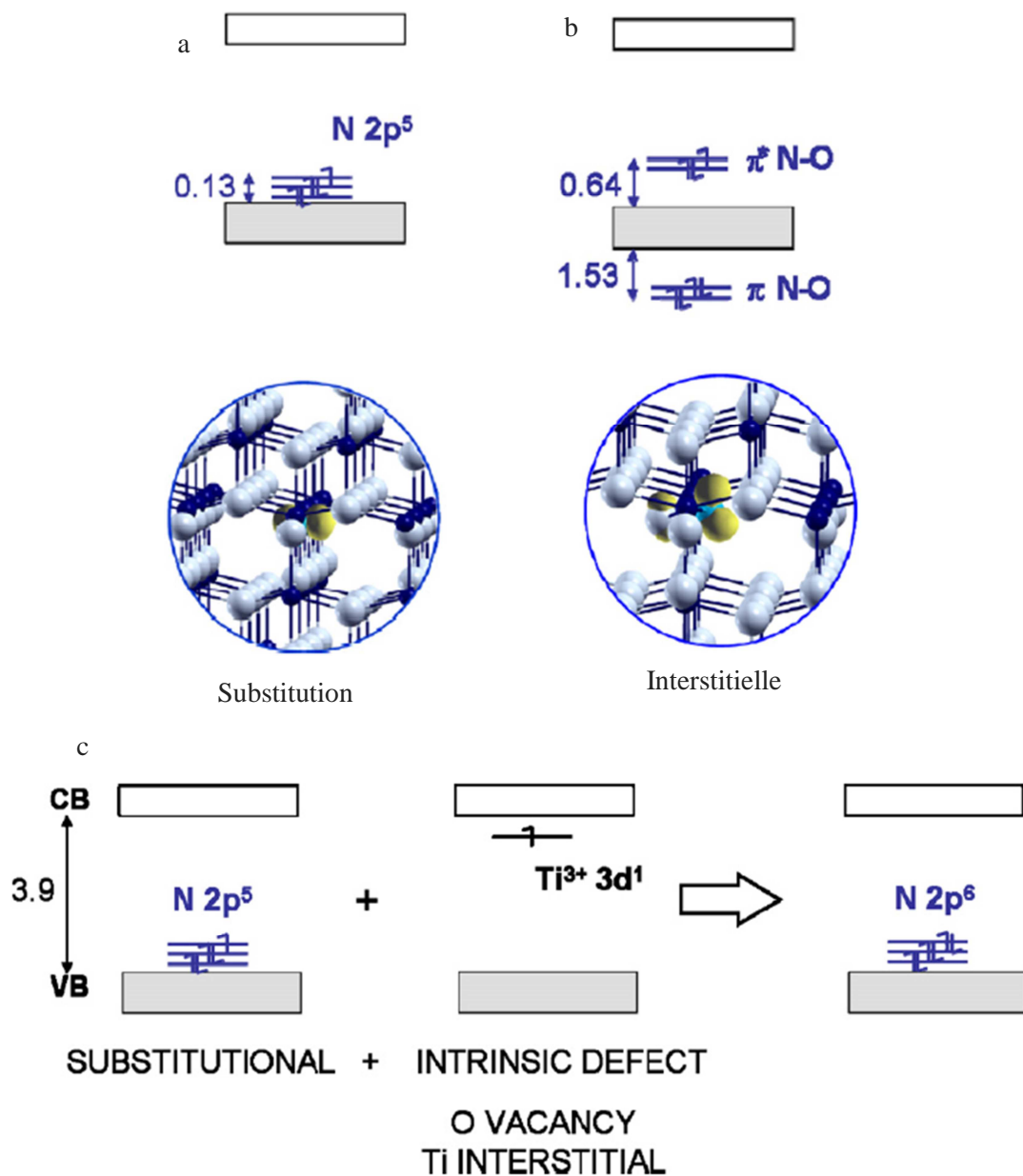


Figure 1.14 Structure énergétique de matériaux N-TiO₂ obtenue par simulations DFT: (a) N en substitution (b) N en interstitiel (c) N en substitution avec lacune d'oxygène

De plus, les espèces dopantes peuvent interagir avec les défauts intrinsèques du matériau. La présence des atomes d'N en substitution peut favoriser la formation de lacunes d'oxygène [222]. Lorsque l'azote est en substitution, l'énergie nécessaire pour former une lacune d'oxygène est réduite de 4.1 eV à 0.6 eV. En conséquence, dans une atmosphère pauvre en oxygène, la position en substitution sera favorisée. En revanche, dans des conditions riches en oxygène, la position interstitielle sera favorisée.

Lorsque des lacunes d'oxygène sont présentes, un transfert des électrons peut se faire entre les niveaux Ti 3d et N 2p (Figure 1.14c). Des électrons impairs dans les niveaux de l'azote peuvent donc devenir appariés. Le résultat de cette conversion est que l'essentiel des atomes d'azote dans le N-TiO₂ deviennent diamagnétique. Cet aspect sera important au niveau expérimental, notamment lors des analyses par résonance paramagnétique électronique (Chapitre 3).

Au niveau de l'application photovoltaïque, Ma *et al.*[204] ont observé un photo-courant renforcé dans le domaine situé entre 380 et 520 nm, lorsqu'une poudre de N-TiO₂ est utilisée par rapport à une poudre de TiO₂ pure. Ils ont attribué cette augmentation à l'absorption supplémentaire de la poudre N-TiO₂ (entre 400-532 nm) résultant de l'incorporation de l'azote. De plus, ils ont proposé que le remplissage des lacunes d'oxygènes par des atomes d'N peut réduire la recombinaison des charges dans la cellule. Tian *et al.* [211] ont synthétisé des poudres de N-TiO₂ par la méthode sol-gel et montré que la recombinaison est réduite en raison de la formation de liaisons O-Ti-N. Guo *et al.*[223] ont utilisé différents précurseurs d'azote (ammoniac, urée, et triéthylamine) dans les synthèses et trouvé que ces différents précurseurs pouvaient influencer la morphologie, le taux de dopage, et le gap optique des poudres de N-TiO₂ synthétisées. La poudre synthétisée à partir de l'ammoniac présentait alors le meilleur rendement en cellule. Dans tous les cas, un transport électronique plus rapide a été observé pour les poudre de N-TiO₂ dans la littérature[209].

Il est important de voir que toutes ces études ont été effectuées sur des cellules DSSC à électrolyte liquide. Cette thèse sera consacrée à l'étude systématique de l'influence de l'azote sur les propriétés de nanopoudres de N-TiO₂ synthétisées par pyrolyse laser, et à leur utilisation comme couches poreuses de cellules DSSC à l'état solide, en s'appuyant sur un travail préliminaire[95].

1.5. Nanocomposite TiO₂/nanocarbone

Ces dernières années, l'utilisation de matériaux carbonés (Nanotubes de carbone, graphène, nanocornets de carbone, etc.) dans le domaine des DSSC a suscité de plus en plus d'intérêt. Le « nanocarbone » peut en effet être utilisé dans tous les composants de la cellule (contre électrode, électrolyte, photo électrode etc.). Généralement, l'utilisation de nanostructures et nano-objets de carbone dans des DSSC a visé les objectifs suivants [218]: 1. Améliorer le transport et la collecte des charges ; 2. Réduire la recombinaison des charges dans la cellule ; 3. Augmenter le coefficient de diffusion et l'efficacité catalytique de la génération de charge (contre électrode) ; 4. Baisser le coût de la contre électrode en utilisant des électrodes sans Pt ; 5. Elargir le spectre d'absorption en utilisant des nouveaux colorants basés sur des « nanocarbones ».

Compte-tenu des objectifs de cette thèse (voir section 1,6), nous présentons ici seulement l'état de l'art sur l'utilisation de nanotubes de carbone (NTC) dans la photo-électrode de dispositifs DSSCs. Après leur découverte en 1991[224], les NTC ont suscité un énorme intérêt au niveau international en raisons

de leurs excellentes propriétés physiques [225]. D'un point de vue mécanique, leur résistance est environ 10 fois plus grande que celle de l'acier. D'un point de vue électrique, les nanotubes multi-feuillets ont une conductivité supérieure à celle du cuivre. La Figure 1.15 présente un exemple typique de nanocomposite TiO_2/NTC . [226]

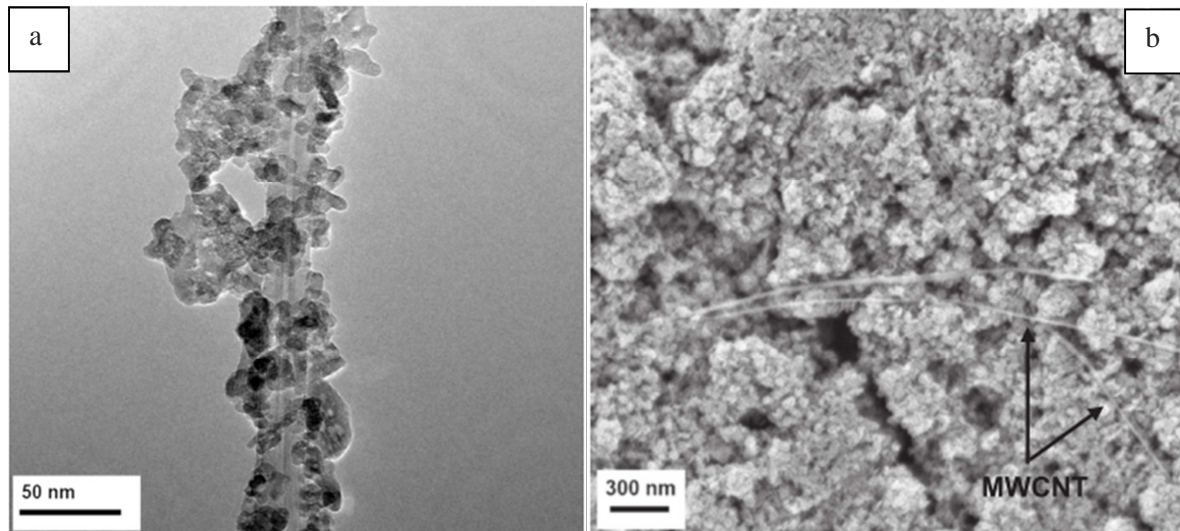


Figure 1.15 (a) cliché MET de nanocomposite TiO_2/NTC . (b) cliché MEB de la couche poreuse basée sur le nanocomposite TiO_2/NTC [226]

Concernant les DSSC, différents types de NTC (Multifeuillets [191] ou Monofeuillets [192], purs [227] ou traités [228]) ont été ajoutés dans la couche active afin d'améliorer l'efficacité de la collecte des charges, car le transport des électrons peut se faire alors directement par les nanotubes. De plus, la présence des NTC permet aussi de réduire la recombinaison des charges dans la cellule. Cette réduction vient de la diminution du nombre d'interfaces de TiO_2 traversées lors du transport des électrons. Par exemple, le nombre moyen des interfaces traversées par un électron dans une couche poreuse de TiO_2 pur de $10\ \mu\text{m}$ d'épaisseur est estimé à environ 10^6 [229], tandis que pour une couche intégrant 0.1wt% de NTC, le libre parcours moyen « d » n'est que d'environ 35 nanoparticules, le nombre des interfaces traversées est donc beaucoup plus faible [230]. D'autre part, les pièges électroniques étant souvent localisés à la surface des nanoparticules de TiO_2 , la présence de NTC, jouant le rôle d'« autoroutes » de transport, réduit donc beaucoup la recombinaison des charges.

Après leur synthèse et avant d'être introduits dans une couche active, les NTC sont souvent traités par différentes méthodes. Golobostanfard *et al.* [231] ont ainsi oxydé des NTC dans un mélange d'acide sulfurique et d'acide nitrique (rapport volumique égale 3:1) à 80°C pendant 1h pour ajouter des groupements organiques $-\text{COOH}$ à la surface des tubes. Chan *et al.* [191] ont traité les NTC par plasma et introduit l'anhydride maléique (MA) à la surface des tubes. Ces groupements permettent d'obtenir un meilleur contact avec les nanoparticules de TiO_2 .

Les nanocomposites TiO₂/NTC peuvent alors être obtenus par plusieurs méthodes. La méthode la plus répandue conventionnellement est de mélanger mécaniquement une poudre de TiO₂ et des NTC en solution dans un solvant (éthanol, etc) [232], puis d'utiliser cette solution directement pour la fabrication du dispositif (dépôt d'électrodes poreuses). Des méthodes avancées ont été aussi développées pendant ces dernières années. Dang *et al.* [192] ont utilisé le virus M13 agent structurant (« template ») afin d'accrocher des nanoparticules de TiO₂ à la surface de NTC. Guo *et al.* [228] ont d'abord dispersé des NTC traités dans l'isopropanol (IPA), avant que cette suspension soit ajoutée à du TTIP (le précurseur du TiO₂) pour initier une synthèse sol-gel. Le composite TiO₂/NTC est alors directement obtenu en fin de synthèse. La méthode d'« electro-spinning » est aussi une méthode employée pour aboutir à des composites aux propriétés contrôlées [227].

Une analyse de la littérature a montré que les méthodes de synthèse des nanocomposites et les propriétés des matériaux conduisent à une gamme de concentration optimale en NTC dans la couche active de DSSC assez large (de 0.01wt% [232] à 0.3wt% [191]). Dans tous les cas, une fois la concentration optimale de NTC atteinte, le rendement de la cellule augmente par rapport à une cellule référence. Par exemple, Dembele *et al.* [232] ont montré que le rendement de leur cellule liquide augmente de 7% à 9% lorsque 0,01% de NTC est ajouté au sein de la couche poreuse. Cette augmentation vient principalement d'une meilleure collecte des charges et de la réduction de la recombinaison. Cependant, la tension de circuit-ouvert diminue légèrement. Cette diminution de la Voc a été également constatée par d'autres auteurs [220], [223]. Elle peut être associée à un changement du niveau de Fermi du TiO₂ vers les potentiels plus négatifs, car le bord de la bande de conduction E_{CB} des NTC ($\sim 0\text{eV}$ vs. NHE) est généralement plus faible que celui du TiO₂ (-0.5eV vs. NHE) [227]. L'introduction de nanotubes, notamment de NTC longs, peut aussi induire un comportement de fuite de courant, conduisant aussi à la diminution du facteur de forme et donc de la Voc. A ce jour, toutes les études publiées ont été effectuées sur des cellules DSSCs liquides, et il n'y a pas à notre connaissance de publications dédiées aux cellules solides.

1.6. Objectifs de la thèse

Compte-tenu des éléments précédents, l'objectif principal de mon travail de thèse vise dans un premier temps à la synthèse de nanopoudres de TiO₂ dopées à l'azote (N-TiO₂) et à leur utilisation en tant qu'électrodes poreuses pour dispositifs DSSC à l'état solide. Pour ce faire, nous chercherons à analyser les différents types d'atomes d'N présents dans les poudres de N-TiO₂ et à étudier de façon détaillée l'influence de cette localisation sur les performances photovoltaïques des cellules solaires réalisées. Le chapitre 3 présente l'ensemble de ces développements.

Dans un second temps, afin d'améliorer les performances des cellules DSSC conventionnelles, nous étudions l'influence de nanotubes de carbone multifeuillets (MWNTC) incorporés au sein de couches poreuses de TiO₂, à l'aide d'une stratégie originale de synthèse *in situ*. La synthèse des composites

TiO₂/NTC et la description de leurs propriétés physiques, de même que leur utilisation en cellules DSSC à l'état solide, sont détaillées au Chapitre 4).

Chapitre 2 Méthodes expérimentales

Table des matières

Chapitre 2 Méthodes expérimentales	47
2.1. La pyrolyse laser	49
2.2. Synthèse et traitement des NTC	52
2.3. Elaboration de cellules solaires sensibilisées à colorant à l'état solide	54
2.3.1. Gravure de l'électrode transparente de FTO	55
2.3.2. Dépôt de la couche TiO ₂ dense.....	55
2.3.3. Dépôt de la couche de TiO ₂ poreuse	55
2.3.4. Traitement avec le TiCl ₄	56
2.3.5. Sensibilisation avec le D102	56
2.3.6. Dépôt du Spiro-OMeTAD.....	56
2.3.7. Dépôt de la contre électrode	57
2.4. Techniques de caractérisations	57
2.4.1. Analyses Chimiques	57
2.4.2. La méthode Brunauer - Emmett – Teller (BET).....	57
2.4.3. Microscopie électronique	58
2.4.4. Spectrométries infrarouge et Raman	59
2.4.5. Diffraction des rayons X (DRX)	59
2.4.6. Spectroscopie de photoélectrons X (XPS).....	60
2.4.7. Spectroscopie UV-visible.....	60
2.4.8. Photoluminescence	61
2.4.9. Résonance paramagnétique électronique (RPE).....	62
2.4.10. Réflectivité micro-onde résolue en temps (TRMC)	63
2.4.11. Caractéristiques J(V) des cellules solaires.....	65
2.4.12. Rendement quantique externe	66
2.4.13. Décroissances des photo-tensions et des photo-courants résolus en temps.....	67

Ce chapitre s'attache à expliquer les méthodes permettant de synthétiser les nanoparticules de dioxyde de titane, les nanotubes de carbone multi parois utilisés dans le chapitre 4, ainsi que les techniques dédiées à l'élaboration des cellules solaires. Les différentes méthodes de caractérisations sont également présentées dans cette partie.

2.1. La pyrolyse laser

Les nanoparticules à base de dioxyde de titane utilisées dans cette thèse ont été synthétisées par la méthode de pyrolyse laser, connue aussi sous le nom de Laser Chemical Vapor Pyrolysis. Cette méthode a été inventée par Cannon et Haggerty aux USA en 1982 [66] pour la synthèse de matériaux céramique non oxydes. Deux ans plus tard, elle était introduite par Cauchetier en France au CEA Saclay. Concernant le TiO_2 , les premières synthèses par pyrolyse laser datent de 1987 [2] par Casey comme déjà discuté au chapitre 1.

Cette méthode repose sur l'interaction entre le faisceau d'un laser CO_2 haute puissance et un ou plusieurs précurseurs. Le transfert d'énergie se fait par excitation vibrationnelle d'un réactif. Les molécules de réactif absorbent des photons du Laser et sont excités dans des niveaux vibrationnels. A la suite de cette excitation et des nombreuses collisions qui thermalisent rapidement le système. La température augmente très rapidement et les réactifs sont dissociés. Dans les conditions de synthèse utilisées ici, la nucléation homogène est très rapide et conduit à la croissance de nanoparticules avec l'apparition d'une flamme. En sortie de la zone de réaction, définie comme l'intersection des précurseurs et du laser, les nanoparticules formées subissent un effet de trempe très rapide.

Le dispositif expérimental utilisé dans ce travail est schématisé à la Figure 2.1[234]. Le précurseur est entraîné vers le bas du réacteur par un flux de gaz neutre par une buse. Un système de pyrosol (Figure 2.2) est utilisé pour injecter ce précurseur sous forme de gouttelettes dans la zone de réaction. Ce système comporte une pastille céramique piézoélectrique qui génère des ultrasons traversant le liquide permettant de produire des gouttelettes par cisaillement de la surface du liquide. La taille des gouttelettes est de l'ordre de $10\ \mu\text{m}$. Un gaz porteur, de l'argon (Ar) dans nos expérimentations, est introduit dans le pyrosol pour pousser les gouttelettes vers le réacteur. Plus précisément, la buse qui relie le pyrosol et le réacteur comporte 2 tubes. Les précurseurs passent par le tube central de 6 mm de diamètre (tube gris au centre en Figure 2.1). Dans le tube extérieur, appelé « cheminée », circule aussi un flux de gaz neutre (tube bleu) qui permet de confiner les précurseurs et les produits de réaction pour éviter toute interaction avec la paroi de l'enceinte.

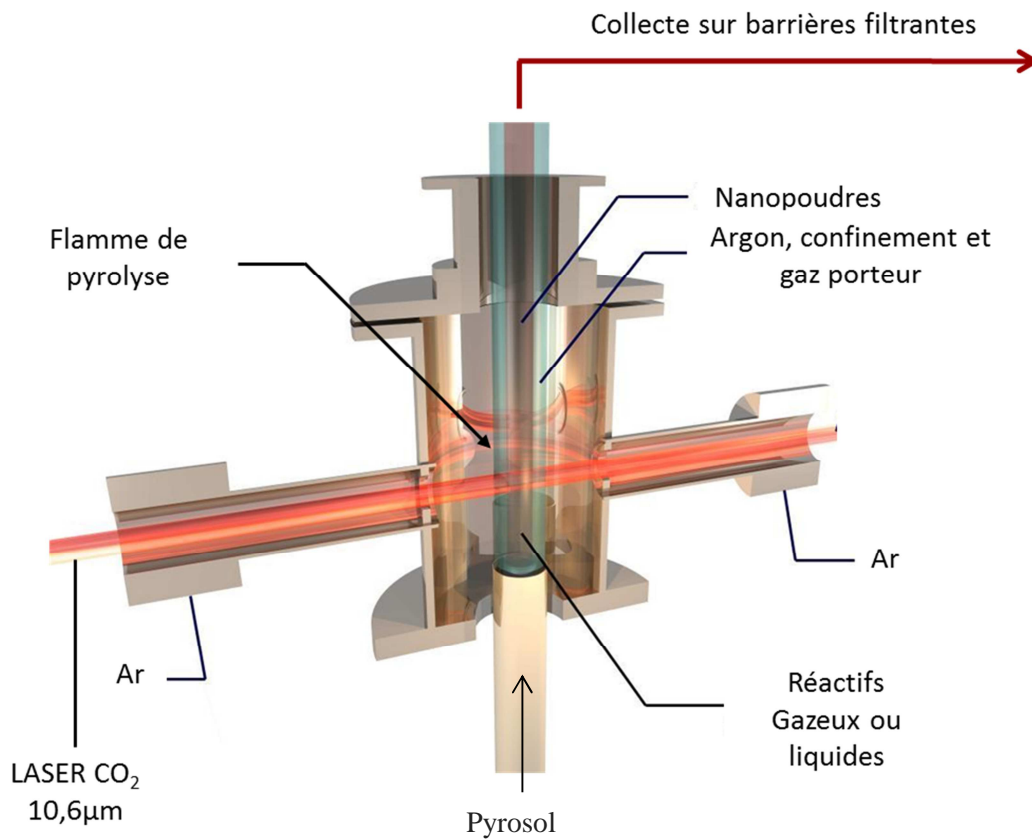


Figure 2.1 le principal de la méthode de pyrolyse laser

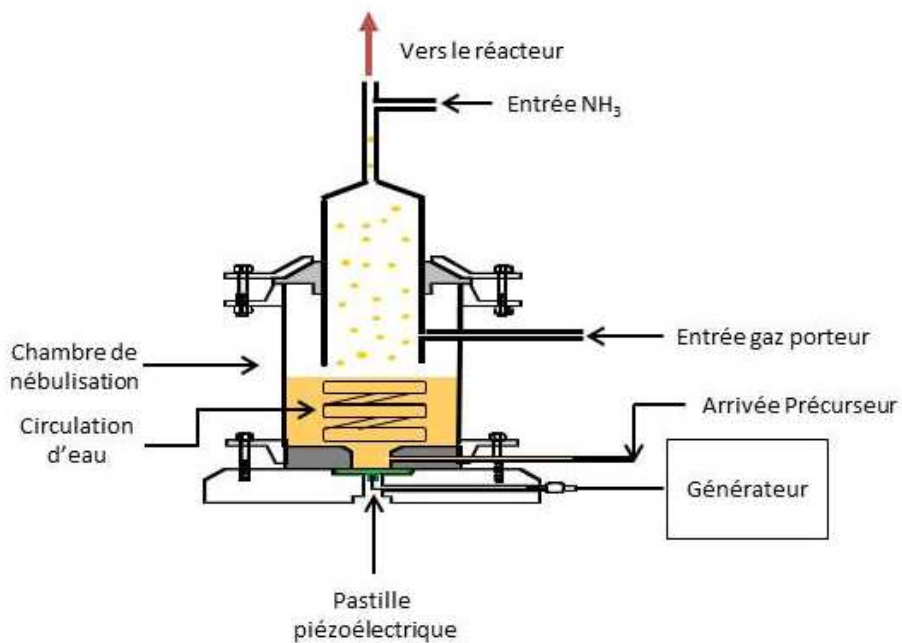


Figure 2.2 Système d'injection en voie liquide : pyrosol

Le faisceau laser (trait rouge en la Figure 2.1) croise le flux de réactifs de manière orthogonale dans le réacteur. Les nanoparticules sont ensuite entraînées par le pompage vers des barrières cylindriques filtrantes métalliques (les collecteurs) dont la taille de pore est de quelques micromètres. Il existe 2

types de collecteurs : « collecteur poubelle » et « collecteur final ». Le collecteur poubelle est généralement en verre. Il est utilisé en début et en fin d'expérimentation pour éviter la collecte de poudres rendues inhomogènes en raison des variations des conditions d'expérience. Le collecteur final est utilisé quand les conditions sont stables. Les sous-produits volatils sont condensés dans un piège à azote liquide puis dégazés après la fin de l'expérience.

Les paramètres contrôlés pendant des expériences sont :

1. Propriétés du laser.

Le Laser utilisé dans ce travail est un Laser CO₂ dont la longueur d'onde est de 10,6 μm et la puissance maximale est de 2400W. Le faisceau de sortie est de forme ronde avec un diamètre de 15 mm. Il est focalisé par une lentille cylindrique pendant les manipulations ce qui permet de diminuer la taille de la zone de réaction, donc le temps de réaction, et aussi d'augmenter la densité de la puissance. Ce faible temps limite la croissance des particules, et donc favorise la formation des particules de faibles tailles. La température dans la zone de réaction est reliée à la puissance du laser, et est donc suivie pendant toute l'expérience.

2. Composition des précurseurs.

Le principal précurseur utilisé dans cette thèse est le tetra-isopropoxyde de titane Ti(O(C₃H₇))₄ (TTIP). Pour certaines poudres « dopées », nous avons également ajouté d'autres précurseurs, comme par exemple : MWNTC pour la poudre TiO₂ dopée avec des nanotubes de carbone.

L'inconvénient du TTIP est qu'il absorbe très peu la radiation Laser. Il faut donc ajouter un produit « sensibilisateur » absorbant efficacement la radiation. Dans le cadre de ce travail, pour la synthèse de TiO₂ pur, nous avons choisi l'éthylène C₂H₄ comme sensibilisateur car il présente une large bande d'absorption centrée sur 950 cm⁻¹ comportant la fréquence de laser CO₂ (960cm⁻¹). Pour la synthèse de N-TiO₂, nous avons choisi l'ammoniac (NH₃) qui offre l'avantage d'absorber la radiation laser et fournit aussi la source d'azote. De plus, après la décomposition de l'ammoniac, le milieu de réaction est réducteur. Il est donc possible d'obtenir des particules sous-stœchiométriques [235]. Le débit du gaz « sensibilisateur » influence fortement la température dans la zone de réaction, et donc la formation de la poudre.

Le rendement chimique du précurseur peut atteindre 70% [236], si on calcule le rapport entre le nombre de molécule de TiO₂ formé et le nombre de molécule de TTIP utilisé. Avant d'utiliser les poudres au sein des cellules solaires, un traitement thermique est nécessaire en raison de la présence de phases de carbone amorphe provenant de la décomposition de TTIP ou du C₂H₄. Les analyses thermogravimétriques (ATG) ont montré qu'un recuit à 400°C pendant 3 heures sous air synthétique

est suffisant pour éliminer presque complètement ces phases carbonées sans induire de changement significatif des propriétés physiques des nanopoudres.

3. quantité de précurseur entraînée

La quantité de précurseur entraînée dépend fortement de la puissance et de la fréquence appliquée à la pastille piézoélectrique du pyrosol, mais aussi et surtout du débit du gaz porteur. Les débits de précurseurs et de gaz porteur ne varient donc pas de façon indépendante. La quantité de précurseurs utilisée dépend aussi également de la qualité de la céramique piézoélectrique du pyrosol.

4. durée de la réaction.

Le débit du gaz porteur influence aussi la durée de la réaction (temps de résidence dans la zone de réaction). Plus le débit est important, plus la durée est faible. Cette durée dépend aussi de l'étendue de la zone d'interaction entre le faisceau laser et le flux de précurseur.

2.2. Synthèse et traitement des NTC

Les Nanotubes de Carbone (NTC) utilisés dans cette thèse sont synthétisés par la méthode de dépôt chimique catalytique en phase vapeur (CCVD) dans notre laboratoire [225]. Cette méthode permet la croissance rapide et continue, à partir de précurseurs liquides, de NTC multi-feuillets alignés directement sur des substrats par injection simultanée du précurseur carboné (toluène) et d'un catalyseur (ferrocène). Le dispositif expérimental est présenté en Figure 2.3.

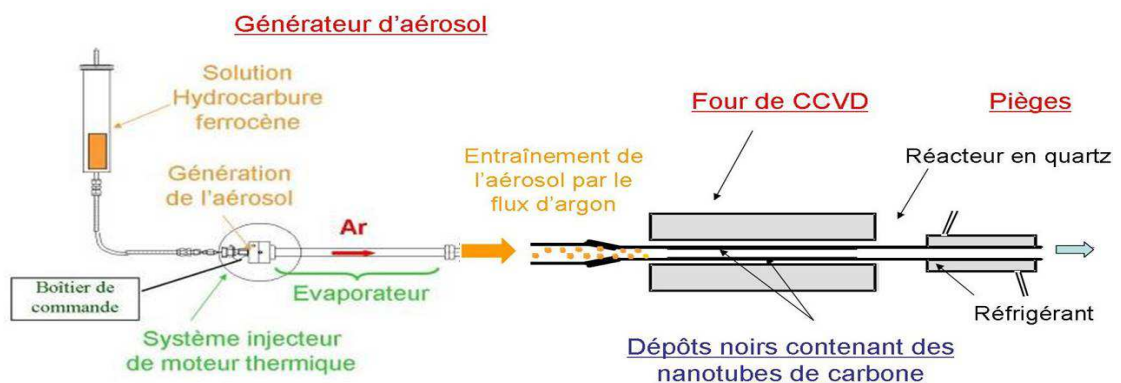


Figure 2.3 Dispositif expérimental de CCVD d'aérosol

Il comporte 3 parties :

- Un générateur d'aérosol : dans notre cas, c'est un générateur à injection de type injecteur automobile. Il est composé d'une vanne-aiguille pour générer des gouttelettes dont la taille dépend de la fréquence et la durée d'ouverture de la vanne. Ensuite, ces gouttelettes sont transportées par le gaz neutre (dans notre cas, Ar avec H₂) vers le four.

- Un four tubulaire dans lequel est placé le réacteur en quartz dans lequel s'effectue le dépôt des NTC.
- Un piège où se condensent les résidus de réaction.

Dans ce travail, tous les paramètres de synthèses sont fixés grâce à des travaux antérieurs[225]:

- Le précurseur est composé d'une solution de 1,25wt.% de ferrocène dans le toluène.
- La fréquence de la vanne d'injecteur est de 9 Hz et le temps d'ouverture est de 0,5 ms.
- Le gaz porteur se compose de 0,7 L/min d'Ar et 0,3 L/min de H₂.
- La quantité injectée de précurseur dans le four est environs de 0,57 g/min.
- Le réacteur présente une longueur de 60 cm et un diamètre de 19 mm
- La température de synthèse est fixée à 800°C.

Les NTCs obtenus après la synthèse contiennent des nanoparticules de fer venant de la décomposition du ferrocène. Ils doivent être recuits sous argon à 1200°C pendant 2h pour éliminer ces nanoparticules métalliques et pour aider à la « graphitisation » des parois des NTC. Les NTC sont synthétisés sous forme de tapis et un procédé de dispersion est donc nécessaire pour leur incorporation au sein de couches actives pour l'application photovoltaïque.

Pour ce faire, une solution est préparée contenant 0.5wt% de NTC mélangé avec 1wt% de sel de bile (Cholate de sodium/désoxycholate de sodium) dans l'eau déionisée. Le mélange est dispersé par une sonde à ultrasons haute puissance pulsée (12 mm de diamètre) dont la puissance est de 375 W à la fréquence de 20 Hz. Le sel de bile joue un rôle de « surfactant » et permet de stabiliser les NTCs dans la solution[237]. Ensuite, la suspension de NTC est filtrée avec une membrane organique (millipore, porosité de 0.1µm). Les produits sont rincés plusieurs fois à l'eau déionisée afin d'éliminer le surfactant. Puis, afin de créer des défauts de surface et/ou d'ajouter des groupements organiques à la surface des nanotubes, comme par exemple des groupements $-COO^-$ qui facilitent le greffage des tubes sur les oxydes comme TiO₂, une attaque acide est effectuée [231]. Pour ce faire, les nanotubes sont placés dans un mélange d'acide sulfurique (75% en volume) et d'acide nitrique (25% en volume) concentré dans un bain à ultrasons à 50°C pendant 2 heures. La suspension est filtrée à la fin du traitement. Les NTCs traités sont ensuite :

- soit re-dispersés dans l'eau à l'aide du sel de bile en vue d'être mélangés en solution avec une suspension de nanoparticules de TiO₂. La solution mélange sera ensuite utilisée pour le dépôt de films poreux composites TiO₂/MWCNT. Cette méthode correspond alors à la méthode « ex-situ »
- soit dispersés dans le toluène et mélangés directement avec le TTIP, pour former une solution précurseur utilisée pour la synthèse directe par pyrolyse laser de nanopoudres composites TiO₂/MWCNT. Cette méthode correspond alors à la méthode « in situ ».

Les sections suivantes décrivent plus en détail les étapes de réalisation des cellules photovoltaïques sensibilisées à colorant à l'état solide élaborées à partir des solutions composites $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}$ *ex situ* et *in situ*.

2.3. Elaboration de cellules solaires sensibilisées à colorant à l'état solide

L'élaboration des cellules solaires a été réalisée au sein du laboratoire XLIM (Université de Limoges) à l'aide d'un protocole déjà reporté dans la littérature et adapté à nos matériaux [95]. La structure principale d'une cellule solaire sensibilisée à colorant à l'état solide (ssDSCs) est schématisée Figure 2.4.

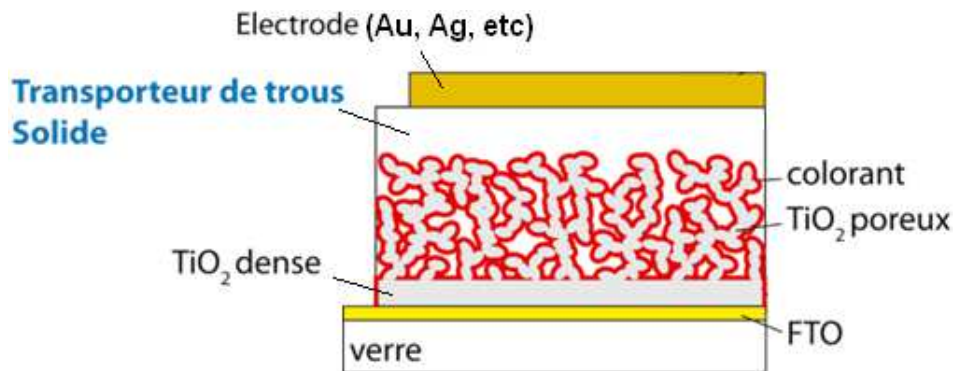


Figure 2.4 la structure d'un ssDSCs

Les cellules comporte un empilement de couches de FTO (électrode transparente), TiO_2 dense (couche bloqueuse de trous), TiO_2 poreux sensibilisé par colorant et infiltré par un transporteur de trous solide organique (jouant le rôle d'électrolyte solide), et une contre-électrode métallique. Dans ce travail, le verre moléculaire Spiro-OMeTAD est utilisé comme conducteur de trous. Les poudres synthétisées par pyrolyse laser sont utilisées pour réaliser les couches poreuses des dispositifs. La géométrie des dispositifs élaborés est présentée Figure 2.5.

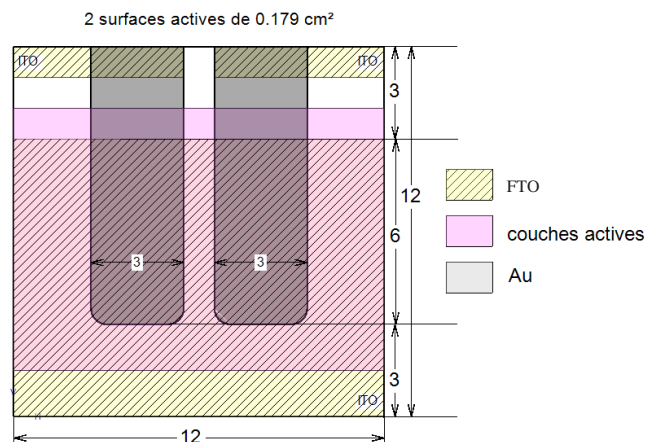


Figure 2.5 Design des cellules élaborées dans l'Xlim

Le dispositif comporte 2 cellules indépendantes (2 pixels) de 3mm × 6mm sur un même substrat de FTO de 12mm × 12mm. Les étapes de la fabrication des cellules sont exposées ci-dessous

2.3.1. Gravure de l'électrode transparente de FTO

Les substrats de verre/FTO sont achetés chez Solaronix S.A. (Suisse) et présentent une résistance carrée d'environ $15 \Omega/\square$ et une transmission moyenne dans le visible d'environ 80%. La gravure de l'oxyde transparent s'effectue par attaque chimique à l'acide chlorhydrique (HCl) catalysée avec de la poudre de zinc. Les substrats gravés sont nettoyés successivement dans des bains à ultrasons dans de l'eau déionisée/acétone/isopropanol pendant 10 minutes.

2.3.2. Dépôt de la couche TiO₂ dense

Une couche de TiO₂ « dense » est ensuite déposée à la surface du FTO pour éviter les contacts directs avec l'électrolyte, ce qui pourrait éventuellement générer des courants de fuites importants dans les cellules [113]. Cette couche dense, qui joue aussi le rôle de couche bloqueuse de trous, est obtenue par pyrolyse chimique en spray. Pour ce faire, on chauffe les substrats gravés à 450°C sur une plaque chauffante, puis on vaporise une solution précurseur contenant de l'acétylacétone, du TTIP, et de l'éthanol absolu (rapport massique 1 : 1,42 : 15,8) à la surface des substrats. Un flux d'air synthétique ou d'azote sous une pression d'environ 0,7 bar permet de vaporiser la solution à l'aide d'un aérographe en inox. A la fin du dépôt, les échantillons sont recuits à 450°C sous air pendant 20 minutes. La quantité de solution déposée et le choix des paramètres expérimentaux (débit de gaz, hauteur de vaporisation, etc) permettent d'obtenir une couche de TiO₂ dense d'environ 150 nm d'épaisseur.

2.3.3. Dépôt de la couche de TiO₂ poreuse

Typiquement, une nanopoudre de TiO₂ synthétisée par pyrolyse laser est dans un premier temps mélangée avec une solution d'éthanol et de α -terpinéol avec un rapport massique TiO₂/éthanol/ α -terpinéol de 1:5:4. Cette solution est ensuite dispersée dans un bain à ultrasons pendant 1h. Une solution d'éthyle-cellulose (EC) (10wt.% dans l'éthanol absolu) est ajoutée dans la solution de TiO₂ afin d'obtenir un rapport massique TiO₂ :EC de 2:1. L'EC a pour effet d'augmenter la viscosité de la solution et de permettre la création de pores dans la couche finale déposée et frittée. La « colle » obtenue est placée sous agitation pendant une nuit afin d'obtenir une solution très homogène. Le dépôt de la couche poreuse se fait à la « tournette », la vitesse d'accélération et la durée de la rotation sont fixées à 1000 tours.min⁻¹.s⁻¹ et 40 s respectivement. Par contre, la vitesse de rotation est adaptée à la colle utilisée de manière à obtenir au final une couche d'environ 2 μ m d'épaisseur. Les échantillons sont ensuite frittés sous air avec la procédure suivante :

- 250°C pendant 5 minutes,
- 350°C pendant 5 minutes
- 400°C pendant 15 minutes
- 430°C (pour les poudres TiO₂ dopée azote et ses références) ou 450°C (pour les poudres TiO₂ dopé Au et TiO₂ dopé NTC et ses références) pendant 15 minutes.

2.3.4. Traitement avec le TiCl₄

Un traitement conventionnel au TiCl₄ est ensuite effectué sur la couche poreuse de TiO₂ [238]. Les échantillons sont immergés dans une solution aqueuse contenant 0.04M de TiCl₄ pendant 2h à température ambiante. Les échantillons traités sont ensuite recuits à 430°C (TiO₂ dopé azote) ou 450°C (TiO₂ dopé or ou TiO₂ dopé NTC) pendant 45 minutes. Ce type de traitement permet d'éliminer les défauts de surface, et par conséquent, contribue à réduire les recombinaisons de charges à l'interface TiO₂/colorant/électrolyte. Plusieurs effets annexes sont reportés dans la littérature [239], qui conduisent généralement à une augmentation significative du courant de court-circuit des cellules.

2.3.5. Sensibilisation avec le D102

Le colorant utilisé dans ce cadre de travail est le dérivé d'indoline D102 (Mitsubishi Paper Mills)[138]. Il est dilué à 0.3 mM dans un mélange de solvant contenant de l'acétonitrile et du tert-butanol (1 :1 en rapport volumique). Les électrodes poreuses de TiO₂ sont alors immergées dans le colorant à 80°C pendant une nuit.

2.3.6. Dépôt du Spiro-OMeTAD

Le verre moléculaire est inséré dans les pores de l'électrode sensibilisée à partir d'une solution de verre moléculaire dissout incluant des additifs variés, largement optimisée dans la littérature. Dans un premier temps, le verre moléculaire Spiro-OMeTAD (Merck) est dilué à 200 mg/mL dans le chlorobenzène. Cette procédure de solubilisation et la concentration utilisée est importante pour obtenir une excellente pénétration du spiro-OMeTAD dans les pores de l'électrode [95]. Ensuite, la tert-butylpyridine est ajoutée dans cette solution (rapport volumique entre la tert-butylpyridine et le chlorobenzène est 1:57). En parallèle, une solution de Li(CF₃SO₂)₂N (Li-TSFI) est préparée dans l'acétonitrile, puis ajoutée à la solution de Spiro-OMeTAD. La concentration en Li-TSFI dans la solution finale est de 0.022 M. En fait, l'ajout des additifs (TBP et Li-TSFI) permet principalement [240][241] d'augmenter la mobilité du spiro-OMeTAD. Par ailleurs, l'addition de TBP conduit à une augmentation significative de la tension en circuit-ouvert, car cette dernière permet de décaler le bas de la bande de conduction du TiO₂ vers des énergies plus élevées [86]. La solution est laissée sous agitation plusieurs jours avant utilisation (on note que des phénomènes d'oxydation et de photo-

dopage, conduisant aux propriétés recherchées ont lieu en solution. Ces phénomènes dépendent fortement des conditions ambiantes, et il est important de laisser le temps à la solution d'atteindre un état optimal sans pour autant le dépasser. Ces étapes ont été étudiées et optimisées antérieurement au laboratoire).

Le dépôt du Spiro-OMeTAD est réalisé aussi par la méthode de « spin-coating » avec les paramètres suivants :

- Vitesse de rotation : 2000 RPM
- Vitesse d'accélération : 7500 RPM/s
- Durée de rotation : 25s

Tous les paramètres utilisés ici découlent d'optimisations reportées dans la littérature [240], et adaptées puis validées au laboratoire XLIM.

2.3.7. Dépôt de la contre électrode

La contre électrode métallique est nécessaire pour la collecte des charges. Compte-tenu de la configuration énergétique du verre moléculaire, elle est généralement constituée d'un métal à fort travail de sortie comme l'or. Elle est déposée par évaporation thermique sous vide dans un évaporateur dédié (pression $\sim 10^{-6}$ mbar).

2.4. Techniques de caractérisations

Dans cette partie seront présentées les différentes techniques utilisées pour caractériser les matériaux et le fonctionnement des cellules solaires réalisées.

2.4.1. Analyses Chimiques

La mesure quantitative des différents éléments chimiques présents dans le matériau est essentielle pour ce travail, particulièrement en ce qui concerne les éléments « dopants ». Au laboratoire nous pouvons mesurer la teneur en N (EMGA-820) et en C (EMIA-320V). Dans cet appareil, les poudres dopées azote sont minéralisées par combustion sous dioxygène. Grâce à la présence de tungstène, l'oxyde d'azote formé est réduit en N_2 . Ce dernier est détecté par mesure de conductivité thermique (TCD). La mesure de la teneur en carbone est basée sur la détection d'oxyde de carbone formé pendant la combustion des échantillons, à l'aide de détecteurs infrarouges (NDIR). La teneur en or est dosée au service central d'analyse du CNRS à Lyon par ICP (Inductively Coupled Plasma).

2.4.2. La méthode Brunauer - Emmett – Teller (BET)

La méthode BET est utilisée pour mesurer la surface spécifique des échantillons par adsorption/désorption d'azote. La théorie BET permet de connaître la surface réelle des grains de poudre à partir de la surface (S) recouverte par chaque molécule d'azote et du nombre de molécule qui correspond au recouvrement initial de chaque grain, que l'on appelle « monocouche ».

Donc, la surface spécifique est définie par :

$$S_{BET} = \frac{\text{surface développée par la poudre}}{\text{Masse de la poudre}}$$

A partir de cette surface, si les particules sont considérées comme sphériques, le diamètre moyen \emptyset des nanoparticules peut être estimé en utilisant la formule ci-dessous :

$$\emptyset = \frac{6000}{\rho S_{BET}}$$

Où S_{BET} est en m^2/g , ρ est la masse volumique en g/cm^3 , \emptyset est en nm.

Durant cette étude, les mesures ont été effectuées avec un analyseur Micromeritics, modèle FLOWSORB 2300. Chaque échantillon est d'abord dégazé à 150° pendant 1 heure, puis refroidi à 77K. La détection de la porosité ouverte se fait ensuite par l'injection d'un flux d'azote/hélium dans un rapport 30/70.

2.4.3. Microscopie électronique

La microscopie électronique a été utilisée pour observer la morphologie des différents échantillons synthétisés (poudres et couches poreuses)

Microscopie électronique à transmission (MET)

Cette technique est basée sur la transmission d'un faisceau d'électrons par un échantillon mince. Dans notre cas, elle permet d'obtenir les morphologies des nanoparticules et des NTCs synthétisés. Les observations ont été effectuées à l'aide d'un microscope Philips CM12, dont le grossissement maximal est de 150 000. La tension de travail utilisée pour ces observations est fixée à 120 kV. Les nanoparticules sont dispersées dans l'éthanol pur à l'aide d'une sonde à ultrasons pendant 30 minutes, puis déposées sur une grille d'observation à membrane de carbone trouée.

Microscopie électronique à balayage (MEB)

La différence entre MEB et MET est que, dans le MEB, le faisceau d'électrons balaye la surface de l'échantillon. Ce sont alors les électrons secondaires ou les électrons rétro-diffusés qui sont détectés pour former les images. Dans notre cas, les observations MEB des couches poreuses et des cellules solaires complètes en coupe transverse ont été réalisées sur un équipement Carl Zeiss ULTRA55.

2.4.4. Spectrométries infrarouge et Raman

Les deux méthodes permettent d'identifier la présence de liaisons chimiques particulières dans les échantillons, en sondant l'interaction entre une onde électromagnétique et les modes de vibration propres des molécules ou matériaux sondés.

Pour nos expérimentations, le spectromètre infrarouge PERKIN ELMER system 2000 FT-IR a été utilisé pour déterminer la présence des liaisons covalentes associées aux groupements chimiques introduits par le traitement acide des nanotubes de carbone (C=O, C-O etc.). Les analyses ont été effectuées en transmission sur des pastilles KBr.

Les analyses par diffusion Raman ont été effectuées au sein du laboratoire XLIM sur les échantillons de nanopoudres et les composites *ex situ* et *in situ* à l'aide d'un spectromètre LabRAM HR Evolution (Horiba) utilisant une configuration inversée où la lumière rétrodiffusée est collecté par l'objectif du microscope d'excitation (objectif $\times 60$). Ce dernier est couplé à un spectrographe large bande de 800mm de focale couvrant la gamme 220-2200nm avec une résolution minimale de 0.74 cm^{-1} . L'excitation est réalisée à 633 nm par un laser polarisé linéairement et focalisé en un spot de $2 \mu\text{m}$ de diamètre et de 6 mW de puissance. En plus des spectres Raman, des cartographies Raman ont été mesurées sur les échantillons de nanopoudres afin de préciser l'homogénéité de la réponse sur des surface de $40 \times 40 \mu\text{m}$. Ces cartographies sont particulièrement cruciales dans le cas des composites $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}$ *ex situ* et *in situ*, afin d'avoir une observation de l'homogénéité de la dispersion des nanotubes au sein de la poudre de TiO_2 . Le contraste des images est dans ce cas obtenu par rapport à l'intensité du mode Raman associé au Nanotubes de carbone (bande D à 1330 cm^{-1}). Les cartographies sont alors normalisées en intensité par rapport au maximum du signal observé pour un échantillon référence choisi arbitrairement (les résultats expérimentaux sont décrits au chapitre 4).

2.4.5. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) est une méthode non destructive qui permet d'identifier les phases cristallisées des nanoparticules. Le principe repose sur la mesure de l'intensité d'un rayonnement X diffracté par les différentes familles de plans réticulaires du matériau cristallisé, celle-ci étant maximale lorsque la loi de Bragg est satisfaite :

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

Où d_{hkl} est la distance inter-réticulaire associée à la famille de plans (hkl), θ est l'angle de diffraction, λ est la longueur d'onde des rayons X employés, et n est l'ordre de diffraction. Dans le cas de

matériaux nanocristallins, les tailles de cristallites peuvent être estimées selon l'équation de Scherrer [242] :

$$L = \frac{0,89 \times \lambda}{FWHM \times \cos \theta}$$

Où, FWHM est la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction.

Dans le cas particulier du TiO₂, et en présence d'un mélange des phases anatase et rutile, l'équation de Spurr [243] peut servir à calculer le pourcentage relatif de la phase rutile :

$$f_R = 1 - \frac{1}{1 + 1.265 \frac{I_R}{I_A}}$$

Où f_R est la fraction massique de rutile, I_R et I_A sont respectivement les intensités des pics principaux de la phase rutile et anatase.

Les analyses ont été réalisées sur un diffractomètre Siemens D5000 en géométrie de Bragg-Brentano, équipé d'une anticathode de cuivre ($\lambda_{K\alpha 1}=0,1540\text{nm}$, $\lambda_{K\alpha 2}=0,1544\text{nm}$) (CEA/INSTN). Les diffractogrammes ont été enregistrés à température ambiante pour un angle d'incidence 2θ variant de 20° à 80°, avec un temps d'acquisition de 7 s et un pas de 0,04 (2 θ °).

2.4.6. Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

Le technique de spectroscopie de photoélectrons X (XPS) consiste à analyser l'énergie des photoélectrons émis par les atomes à la surface d'un matériau lorsque celui-ci est soumis à un faisceau de rayons X monochromatique. L'énergie de ces photoélectrons est en effet liée à l'environnement chimique de l'électron et à l'état d'oxydation de l'atome. En conséquence, le spectre XPS permet non seulement d'identifier les atomes présents, mais aussi de donner des informations sur leur environnement au sein du matériau.

Ces expériences ont été réalisées avec un spectromètre Axis Ultra DLD (Kratos Analytical, Shimadzu) (CEA/SPCSI). La source de rayon X est une anticathode d'aluminium K _{α 1,2}, dont l'énergie est de 1486,6 eV.

2.4.7. Spectroscopie UV-visible

Les poudres de TiO₂ dopées par différents éléments montrent souvent des changements de couleurs, ces changements témoignant de la modification (diminution) du gap optique (cas du TiO₂ dopé azote), ou de l'apparition d'une bande d'absorption supplémentaire dans le domaine visible (cas du TiO₂ dopé or). Ces changements peuvent s'avérer particulièrement importants pour l'application photovoltaïque.

Par conséquent, la spectroscopie de réflexion diffuse (DRS) est un outil adapté pour quantifier les propriétés optiques des poudres. La valeur de réflectance R est mesurée en fonction de la longueur d'onde, puis le coefficient d'absorption α est calculé à l'aide de la méthode de Kubelka-Munk [244] à l'aide de :

$$\alpha \propto \frac{(1 - R)^2}{2R}$$

Par suite, étant donné que TiO_2 est un oxyde métallique à gap indirect, l'équation de Tauc suivante permet de relier le gap E_g et le coefficient d'absorption :

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_g)^2$$

Où, B est une constante, h est la constante de Planck, et ν la fréquence.

En traçant $(\alpha h\nu)^{\frac{1}{2}}$ en fonction de $h\nu$, il est donc possible d'estimer E_g à partir de l'intersection de la zone linéaire de la courbe avec l'axe des abscisses. Les spectres DRS ont été réalisés avec un spectrophotomètre UV-visible-proche IR (JASCO V-570) équipé d'une sphère d'intégration.

Dans le cas des couches poreuses de TiO_2 , la transmission optique et l'absorption ont été mesurées à l'aide d'un spectromètre UV-vis en transmission SAFAS 200 DES. Dans ce cas, nous mesurons soit la transmittance ($T = \frac{I}{I_0}$) soit l'absorbance ($A = \log \frac{1}{T}$). I_0 est l'intensité optique incidente et I est l'intensité transmise. Le coefficient d'absorption α se déduit par la relation $\alpha = \ln 10 \times A$.

2.4.8. spectroscopie de Photoluminescence

La spectroscopie de photoluminescence est un outil permettant de caractériser les propriétés électroniques des matériaux. En particulier, dans le cas des oxydes nanostructurés (nanoparticules par exemple), il est en particulier possible d'observer les signatures associées à l'émission de charges piégées dans des états localisés à la surface des échantillons. Le suivi de ces caractéristiques en fonction de l'environnement des particules permet dans notre cas de mettre en évidence l'influence de la présence de dopants (atomes d'azote ou nanotubes de carbone) sur les charges photo-générées, ce qui donne des informations précieuses dans le contexte des applications photovoltaïques.

Au cours de ce travail, les nanopoudres dopées et non-dopées ont été examinées par spectroscopie de photoluminescence à l'aide d'un spectromètre Edinburgh Instruments FLS980. L'excitation est réalisée à l'aide d'une lampe Xénon de 450W monochromatée (excitation principalement réalisée à 300nm) et l'émission est détectée dans la gamme 200-870 nm par un détecteur Hamamatsu R9280 refroidi à -20°C . Les fentes des monochromateurs d'excitation et d'émission sont ajustées pour

maximiser le rapport signal sur bruit, conduisant à une largeur spectrale de 1.5 nm. Les échantillons de nanopoudres ont été placés dans un support en quartz dans une configuration à 45°.

2.4.9. Résonance paramagnétique électronique (RPE)

Dans un champ magnétique, l'électron libre peut changer son état de spin en absorbant l'énergie d'un rayonnement électromagnétique. La condition de résonance paramagnétique s'écrit :

$$h\nu = g\mu_B B$$

Où h est la constante de Planck, ν la fréquence du champ micro-onde. g le facteur de Landé. μ_B le magnéton de Bohr, et B la valeur du champ magnétique.

En pratique, la fréquence est généralement fixée et l'on fait varier le champ magnétique statique jusqu'à observer le phénomène de résonance (c'est-à-dire l'absorption de l'énergie électromagnétique par l'atome sous champ magnétique). Par ailleurs, c'est préférentiellement la dérivée de la courbe d'absorption qui est utilisée (Figure 2.6). L'intégration de l'intensité de ce signal est proportionnelle à la concentration des centres paramagnétiques (ions, radicaux,...). Sa largeur nous renseigne sur l'ordre local autour des centres paramagnétiques. Plus il y a du désordre plus la largeur est grande. La largeur nous renseigne aussi sur la dynamique et le mouvement des centres paramagnétiques. Plus la largeur est faible, plus les centres peuvent être mobiles. La position de la raie (facteur g) est liée à la structure électronique des centres paramagnétiques. Plus précisément, les variations de g traduisent le couplage entre le moment cinétique orbital L et le moment cinétique de spin S de l'électron. De fait, il est représenté par le tenseur $[g]$, possiblement anisotrope, dont les contributions peuvent ainsi prendre des valeurs différentes.

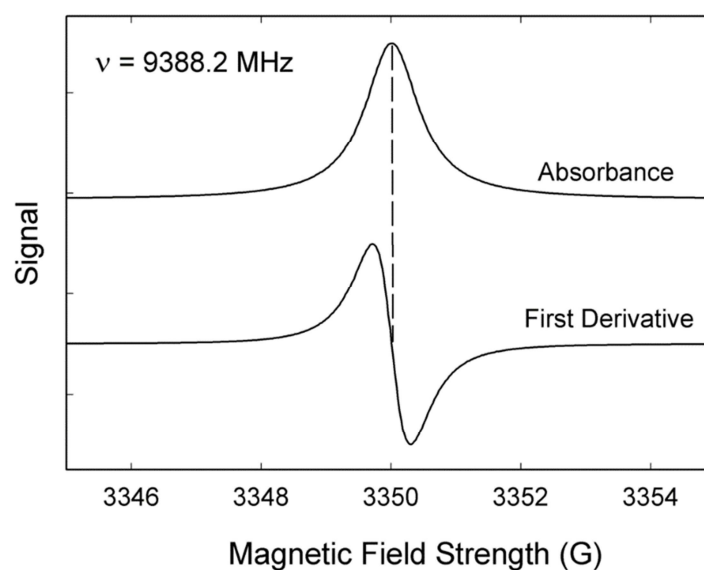


Figure 2.6 Exemple typique d'un spectre RPE [245]

De plus, pour des atomes ayant un spin nucléaire non nul, par exemple N, l'interaction entre des électrons non appariés et des spins nucléaires peut introduire des niveaux d'énergie supplémentaires. C'est l'effet du « couplage hyperfin ». En effet, l'Hamiltonien d'un électron de spin \vec{S} couplé à un champ magnétique \vec{B} , entouré d'un noyau à spin non nuls \vec{I} , est donné par la somme de deux termes :

$$\hat{H} = \beta \vec{B} \tilde{g} \vec{S} + \vec{S} \tilde{A} \vec{I}$$

Où β le magnéton de Bohr, \vec{B} le champ magnétique, \vec{S} le spin d'un électron, \vec{I} le spin nucléaire, \tilde{A} le facteur hyperfin, \tilde{g} le facteur de Landé.

D'après la littérature [222], [246], deux types de radicaux N (NO^* et N^*) peuvent être observés dans les nanomatériaux de TiO_2 dopés à l'azote, et leurs spectres typiques sont présentés Figure 2.7.

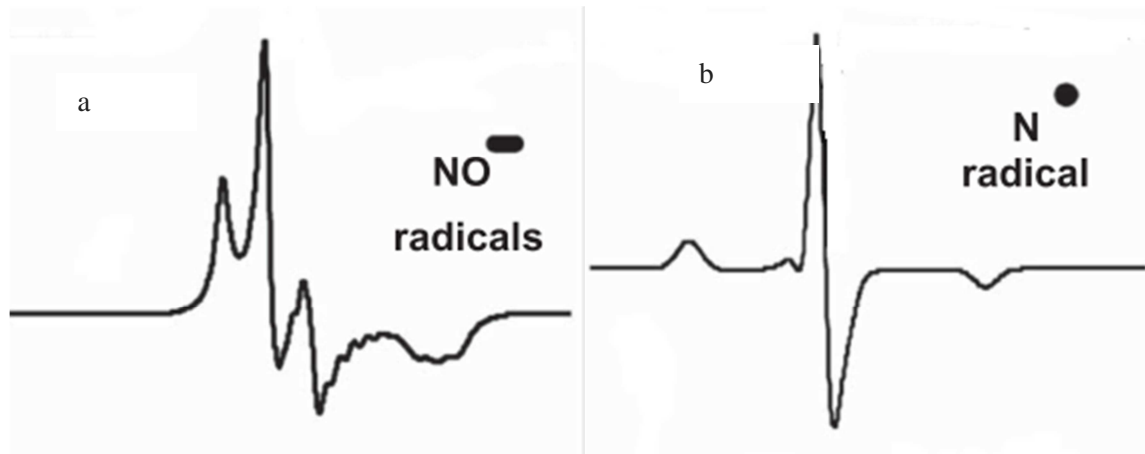


Figure 2.7 Spectres de RPE typiques des radicaux liés à l'N d'après la littérature (a) radical NO^* (b) radical N^* [222], [246]

Au cours de ce travail, les échantillons de nanopoudres ont été caractérisés avec un spectromètre BRUKER-EMR équipé en bande X (9,5 GHz) et un cryostat à l'Université du Maine, au Mans (Institut IMMM, Prof. A. Kassiba). Les spectres de RPE ont été enregistrés sur 20 mg de nanopoudres en utilisant une puissance micro-onde d'environ 200 mW, une modulation de fréquence autour de 100 kHz, et un champ magnétique alternatif de modulation d'environ 2 Gauss. Le champ magnétique statique a été balayé dans le gramme 2000-4000 Gauss. Les expériences ont été réalisées à basse température (150K) avec et sans irradiation lumineuse (lampe Xe). Réflectivité micro-onde résolue en temps (TRMC)

Le Réflectivité micro-onde résolue en temps, nommé aussi Time Resolved Microwave Conductivity (TRMC), est une méthode sans contact qui permet d'obtenir des informations sur la recombinaison des charges dans un matériau. Le principe de cette méthode repose sur l'excitation de l'échantillon par un

faisceau laser. La réflectivité micro-onde de l'échantillon est modifiée sous faisceau pour les interactions entre les électrons photo-générés (par le laser) et l'onde micro-onde incidente. La mesure de l'intensité micro-onde réfléchie permet de quantifier la variation de densité des électrons photo-excités. La relation entre la puissance micro-onde réfléchie et la conductivité $\Delta\sigma(t)$ peut s'exprimer par la relation :

$$\frac{\Delta P(t)}{P} = A\Delta\sigma(t) = Ae \sum_i \Delta n_i(t) \mu_i$$

Où Δn_i est le nombre des charges i au temps t , μ_i leur mobilité, et A le facteur de sensibilité qui ne dépend pas du temps, mais des facteurs comme la fréquence micro-onde ou la constante diélectrique des matériaux étudiés.

La Figure 2.8 schématise le dispositif expérimental. Les micro-ondes incidentes sont générées par une diode Gunn dans la bande Ka (30GHz). La source de lumière pulsée est un laser OPO de EKSPILA accordable de 200 nm à 2000 nm. La largeur à mi-hauteur d'une impulsion laser est de 7 ns et le taux de répétition est de 10 Hz. La densité d'énergie lumineuse reçue par l'échantillon dépend de la longueur d'onde. De ce fait, tous les spectres expérimentaux sont normalisés au nombre de photons incidents.

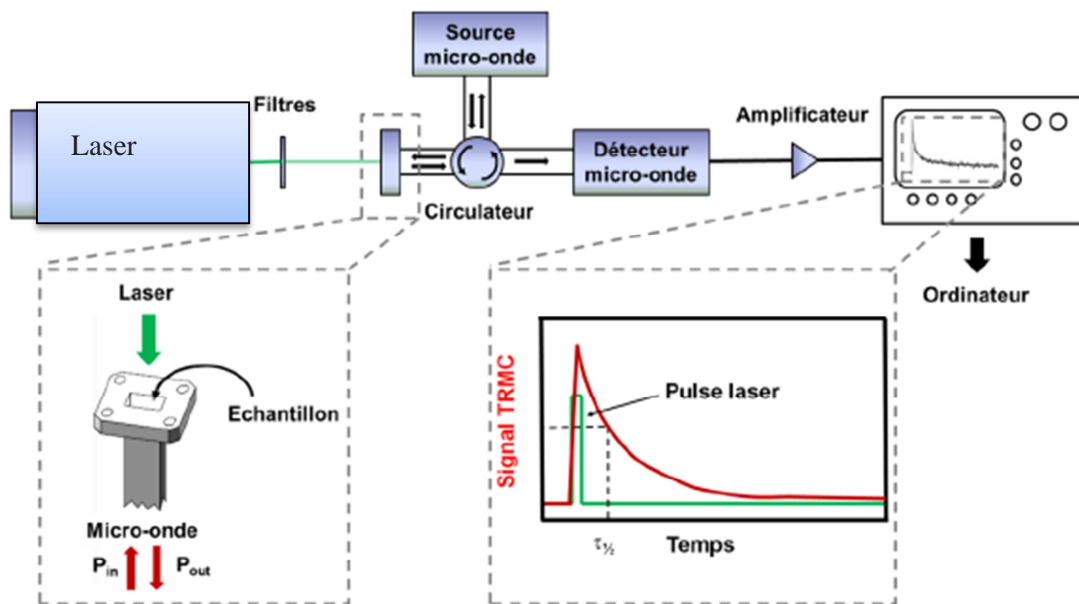


Figure 2.8 Schéma du dispositif expérimental TRMC [247]

2.4.11. Caractéristiques J(V) des cellules solaires

La première caractérisation optoélectronique effectuée après l'élaboration des cellules solaires concerne les paramètres photovoltaïques au travers de la mesure des caractéristiques courant-tension. Ces dernières nous permettent d'estimer, sous éclairement solaire simulé, le courant de court-circuit (J_{cc}), la tension de circuit ouvert (V_{co}), le rendement de conversion de puissance (η), le facteur de forme (FF), et les résistances série (R_s) et parallèle (R_p) associées aux cellules. Pour chaque cellule, la courbe J(V) dans le noir est d'abord enregistrée, puis les caractéristiques J(V) sous éclairement solaire simulé sont enregistrées au cours du temps pendant une dizaine de minute afin d'évaluer la stabilité relative des performances et permettre des comparaisons entre cellules. Toutes les caractérisations sont effectuées à l'air, en conditions ambiantes. Les cellules sont connectées à l'aide d'un boîtier spécifique prévu à cet effet comportant des broches de connexion en cuivre, et relié à une source de courant-tension KEITHLEY 2400 pilotée via Labview à l'aide d'une programme spécifique XLIM. Les caractéristiques sous éclairement sont mesurées à l'aide d'un simulateur solaire Atlas Solarconstant 575 PV. Son spectre d'irradiance est comparé au spectre solaire standard AM1.5G en Figure 2.9.

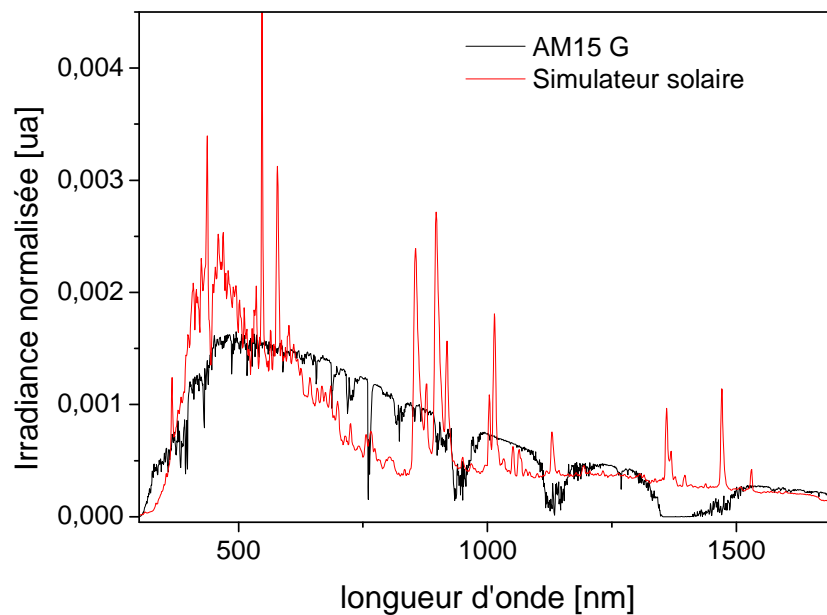


Figure 2.9 Spectre solaire AM1.5G et spectre du simulateur solaire (la densité de puissance totale est identique dans les deux cas)

A cause des différences d'irradiance entre les deux spectres, un facteur de correction M (facteur de « mismatch ») est calculé afin d'assurer une irradiance standard de 100 mW.cm^{-2} dans les conditions AM1.5G sur la cellule à tester. Le facteur M peut être exprimé par l'équation suivante[248] :

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

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

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

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

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

La cellule de référence est une cellule certifiée au silicium monocristallin et fournie par NEWPORT. La première partie de cette équation présente le rapport des courants dans la cellule de référence. La deuxième partie de cette équation présente le rapport des courants dans la cellule à tester. La sensibilité d'une cellule solaire est donnée en fonction de son rendement quantique externe ou IPCE (*incident photon to charge carrier efficiency*, voir section suivante) par :

$$S(\lambda) = \frac{q\lambda}{hc} \times IPCE (\%)$$

2.4.12. Rendement quantique externe

Le rendement quantique externe, aussi nommé Incident Photon to Charge carrier Efficiency (IPCE). C'est une donnée complémentaire aux paramètres photovoltaïques qui représente la réponse spectrale d'un dispositif. L'IPCE est le rapport entre le flux d'électrons générés dans le circuit extérieur et le flux de photons incidents :

$$IPCE(\lambda) = \frac{N_e(\lambda)}{N_{ph}(\lambda)} = \frac{hc SR(\lambda)}{\lambda e J_{SC}^{Si}(\lambda)} J_{SC}(\lambda)$$

Où $N_e(\lambda)$ est le flux d'électrons générés, $N_{ph}(\lambda)$ le flux de photons incidents. λ est la longueur d'onde incidente, $J_{SC}^{Si}(\lambda)$ et $SR(\lambda)$ correspondent au courant mesuré par la diode de calibration sous illumination monochromatique et à la réponse spectrale de celle-ci, et $J_{SC}(\lambda)$ est la densité de courant délivrée dans la cellule à caractériser. De plus, l'intégrale sur le spectre complet du produit entre l'IPCE et l'irradiance solaire standard AM1.5G (notée $b(\lambda)$) permet d'estimer le courant de court-circuit que délivrerait la cellule placée sous irradiation solaire :

$$J_{SC} = q \int b(\lambda) \times IPCE(\lambda). d\lambda$$

q est ici la charge élémentaire.

Dans ce travail, les mesures d'IPCE sont effectuées à XLIM à l'aide d'un dispositif expérimental présenté Figure 2.10.

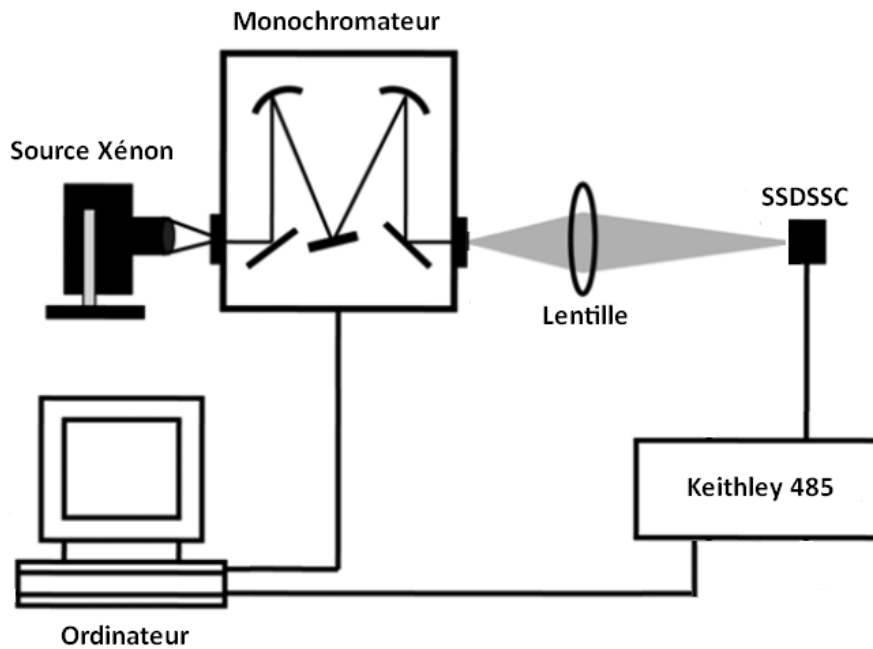


Figure 2.10 Schéma du dispositif de mesure de l'IPCE

Une source Xénon (75 W) monochromatisée est focalisée sur la cellule solaire à caractériser. Le courant photo-généré est détecté aux bornes de la cellule par un pico-ampèremètre Keithley 485 en régime statique (délai entre chaque changement de longueur d'onde de 2s). Le système est interfacé sous Labview. Une photodiode de calibration au silicium de réponse spectrale calibrée est utilisée pour la calibration.

2.4.13. Décroissances des photo-tensions et des photo-courants résolus en temps (TPV-TPC)

Les cinétiques des charges au sein d'un dispositif photovoltaïque sont primordiales pour comprendre et optimiser le fonctionnement des composants. Plus précisément, les cinétiques de recombinaison des charges, ainsi que le temps de transport, peuvent être caractérisés par la mesure des décroissances des photo-courant/photo-tensions résolues en temps, encore appelée transient photovoltage and photocurrent measurements (*TPV-TPC*) [249]–[251]. Le schéma du montage est présenté Figure 2.11. La cellule solaire complète est éclairée par deux LED blanches qui placent la cellule sous conditions de fonctionnement. Le composant est alors associé à sa caractéristique $J(V)$ et ses paramètres photovoltaïques J_{cc} , V_{oc} . L'intensité de cet éclairage continu est variable afin de sonder le fonctionnement de la cellule sur une large gamme d'éclairement. A ce stade, un pulse lumineux est superposé à l'éclairement constant à l'aide d'une troisième LED (550 nm, largeur de l'impulsion de 2 ms, temps de montée/descente du pulse lumineux de 10 ns, fréquence de répétition de 10 Hz) qui crée une population supplémentaire de charges dont on sonde la décroissance via la réponse électrique de la cellule.

En condition de de circuit ouvert, aucune charge ne peut passer par le circuit extérieur. Le pulse lumineux génère donc une photo-tension transitoire aux bornes de la cellule. La décroissance des charges photo-générées par le pulse lumineux se fait par des recombinaisons dans la cellule. La décroissance du signal de photo-tension transitoire $\Delta V(t)$ mesuré sur les deux électrodes de la cellule permet d'évaluer le temps de recombinaison des charges, c'est-à-dire la durée de vie effective des porteurs dans la cellule τ_{rec} . Lorsque le régime est perturbatif, la décroissance est mono-exponentielle de sorte que :

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

En conditions de court-circuit, les charges supplémentaires peuvent à la fois se recombinaison dans la cellule, mais aussi être extraites vers le circuit extérieur en générant un courant transitoire supplémentaire. Le temps caractéristique de décroissance du photo-courant détecté aux bornes de la cellule permet alors d'estimer le temps d'extraction des charges τ_{exc} :

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

Il est parfois possible de faire l'hypothèse que le temps de recombinaisons mesuré en condition de circuit ouvert est identique à celui du court-circuit. Dans ce cas, et si les processus sont du premier ordre, le temps de transport des charges dans la couche active peut être estimé par :

$$\frac{1}{\tau_{trans}} = \frac{1}{\tau_{rec}} - \frac{1}{\tau_{ext}} \quad \text{Equation 2.1}$$

Cette hypothèse est une bonne première approximation qui permet de comparer des cellules entre elles. Le montage expérimental utilisé au laboratoire XLIM est décrit à la Figure 2.11. Il se compose de LEDs Luxeon Star (LED blanches et vertes). La LED verte est contrôlée par un générateur de pulse et un interrupteur (switch) solide dédié permettant un temps de montée/descente de 10 ns. Le signal aux bornes de la cellule est enregistré à l'aide d'un oscilloscope numérique TEKTRONICS DPO4032 dont l'impédance d'entrée est ajustée entre 50Ω et 1MΩ afin de définir le point de fonctionnement de la cellule. L'intensité de la LED pulsée est ajustée afin que la densité de charge supplémentaire générée soit une perturbation de la densité de charges générée par l'éclairement constant (< 3%), de sorte que le régime soit perturbatif.

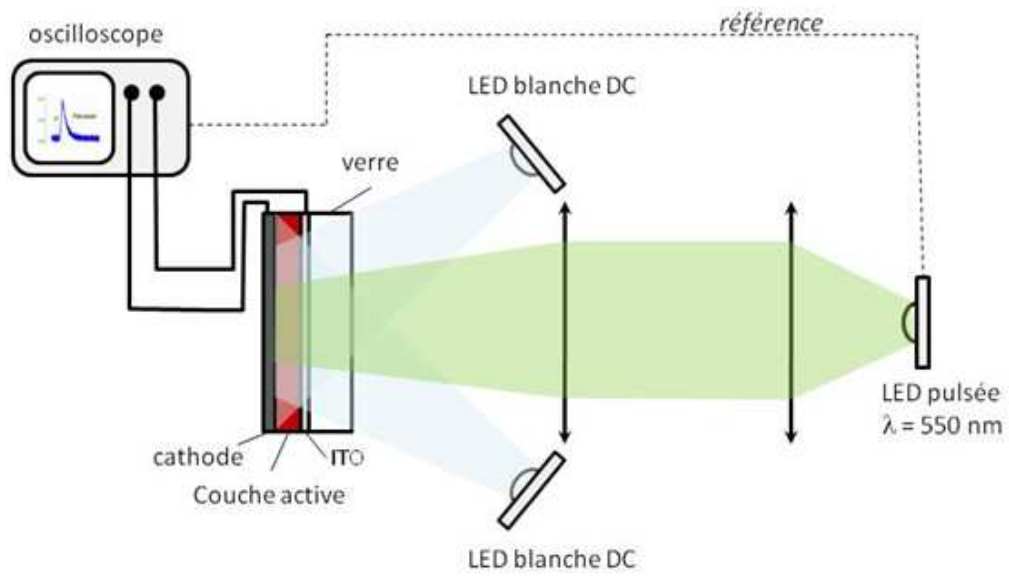


Figure 2.11 Schéma du dispositif de la technique des décroissances des photo-tensions et des photo-courants résolus en temps.

Chapitre 3 Résultats expérimentaux : TiO_2 dopé à l'azote pour le photovoltaïque hydrique

Table des matières

Chapitre 3 Résultats expérimentaux : TiO_2 dopé à l'azote pour le photovoltaïque hydrique	71
3.1. Synthèse et caractérisations des nanoparticules de TiO_2 dopé à l'azote.....	73
3.1.1. Conditions de synthèse	73
3.1.2. Composition chimique.....	74
3.1.3. Caractérisation morphologique et cristallographique.....	75
3.1.4. Environnement local de l'azote dans le réseau de TiO_2 : analyse XPS	78
3.1.5. Analyse par RPE.....	80
3.1.6. Propriétés optiques	86
3.1.7. Simulations sur la méthode DFT	87
3.1.8. Analyse par TRMC.....	87
3.1.9. Résultats de photoluminescence.....	92
3.1.10. Bilan pour les nanoparticules	95
3.2. Application photovoltaïque	96
3.2.1 Morphologie des électrodes poreuses.....	96
3.2.2 Propriétés optiques des photo-électrodes	98
3.2.3 Morphologie de coupes transversales de cellules solaires entières	100
3.2.3 Performances photovoltaïques.....	101
3.2.4 Mesures de rendement quantique externe	103
3.2.5 Cinétiques des photo-charges	104
3.2.6 Caractérisations préliminaires des propriétés de transport des couches poreuses	107
3.3. Conclusions du chapitre	109

Le but de ce chapitre est de présenter les conditions de synthèse utilisées pour obtenir la série de nanopoudres de TiO₂ dopé avec différentes teneurs en azote, ainsi que leurs propriétés physico-chimiques, optiques et électroniques. Les performances des cellules solaires hybrides (ssDSSCs) basées sur ces poudres seront aussi discutées.

3.1. Synthèse et caractérisation des nanoparticules de TiO₂ dopé à l'azote

3.1.1. Conditions de synthèse

Une poudre de référence (TiO₂) et quatre poudres de TiO₂ dopé à l'azote (N-TiO₂) ont été synthétisées par pyrolyse laser dans le cadre de ce travail. Les conditions de synthèse sont regroupées dans le Tableau 3.1.

Tableau 3.1 Paramètres de synthèse du TiO₂ pur et dopé avec différentes quantités d'azote

	Type de gaz sensibilisateur	Débit (ml/min)	Débit de gaz porteur (Ar) ml/min	Puissance de laser (W)
OCTi310	C ₂ H ₄	355	2000	520
OCTi306	NH ₃	96	2000	1000
OCTi304	NH ₃	170	2000	1000
OCTi305	NH ₃	325	2000	1000
OCTi315	NH ₃	424	2000	1000

Dans le cas du TiO₂ pur, l'éthylène est utilisé comme gaz sensibilisateur en vue d'améliorer la dissociation du TTIP qui absorbe peu la radiation laser. Dans le cas des TiO₂ dopés à l'azote, l'ammoniac est utilisé à la fois comme gaz sensibilisateur, et comme source d'azote. Les poudres dopées avec différentes teneurs d'azote sont obtenues en variant le flux de NH₃ dans le précurseur. Compte-tenu des différents coefficients d'absorption du laser par C₂H₄ et NH₃, sa puissance a été diminuée de 1000W à 520W (de la synthèse des échantillons N-TiO₂ à la synthèse de TiO₂) afin d'assurer des morphologies et des phases cristallines similaires pour les deux types d'échantillon. En effet, plus la température de la zone de réaction est élevée, plus la proportion de phase rutile augmente [70], et plus les particules présentent un diamètre important. Il est communément admis que parmi les 3 phases cristallines principales de TiO₂, l'anatase est la phase la plus favorable pour l'application photovoltaïque en raison de son grand gap, et de sa faculté à être plus facilement greffé par les colorants [86]. Cette adaptation des conditions expérimentales au sensibilisateur nous permet d'obtenir des poudres non dopées et dopées avec des morphologies comparables.

Comme déjà mentionné dans la partie expérimentale, les poudres brutes comportent du carbone libre provenant de la décomposition de l'éthylène et du TTIP. B. Pignon *et al.* [70] a montré qu'un traitement thermique à 400°C sous air pendant 3h est suffisant pour éliminer cette phase de carbone libre sans modification significative de l'organisation des nanoparticules de TiO₂ (morphologie, phase cristallinité, etc.). Dans ce travail, les poudres obtenues directement après la synthèse sont nommées suivant la nomenclature interne OCTiX (X est le numéro de synthèse), les poudres recuites sont référencées sous l'appellation OCTiXR (R indique que le recuit a été effectué). Par exemple, OCTi310 est la poudre de TiO₂ pur brute de synthèse, et OCTi310R est la même poudre recuite. La Figure 3.1 présente les photos de poudres non dopées et dopées à l'azote, brutes et recuites. Après le recuit, les poudres deviennent plus claires (la poudre « verte » devient jaune, et la poudre grise devient blanche), car le carbone libre absorbe fortement la lumière visible.



Figure 3.1 Cliché des poudres : (a) OCTi306 (N-TiO₂) (b) OCTi310 (TiO₂) (c)OCTi306R (N-TiO₂) (d) OCTi310R (TiO₂)

3.1.2. Composition chimique

Tous les échantillons non-recuits et recuits ont été analysés par la méthode d'analyse chimique (ICP), pour doser les teneurs en C et en N. Le Tableau 3.2 regroupe les résultats obtenus. Par comparaison avec les conditions de synthèse (Tableau 3.1), on voit que plus le flux de NH₃ dans le précurseur est élevé, plus la teneur d'azote dans la poudre est importante. De plus, le traitement thermique est efficace pour éliminer le carbone libre (par comparaison, on mesure 0.14wt% de carbone sur la poudre TiO₂ commerciale P25 qui à priori ne contient pas de carbone). Cependant, le recuit conduit à une diminution significative de la quantité d'azote (taux maximum atteint pour l'échantillon le plus dopé OCTi315R de 0.6wt%).

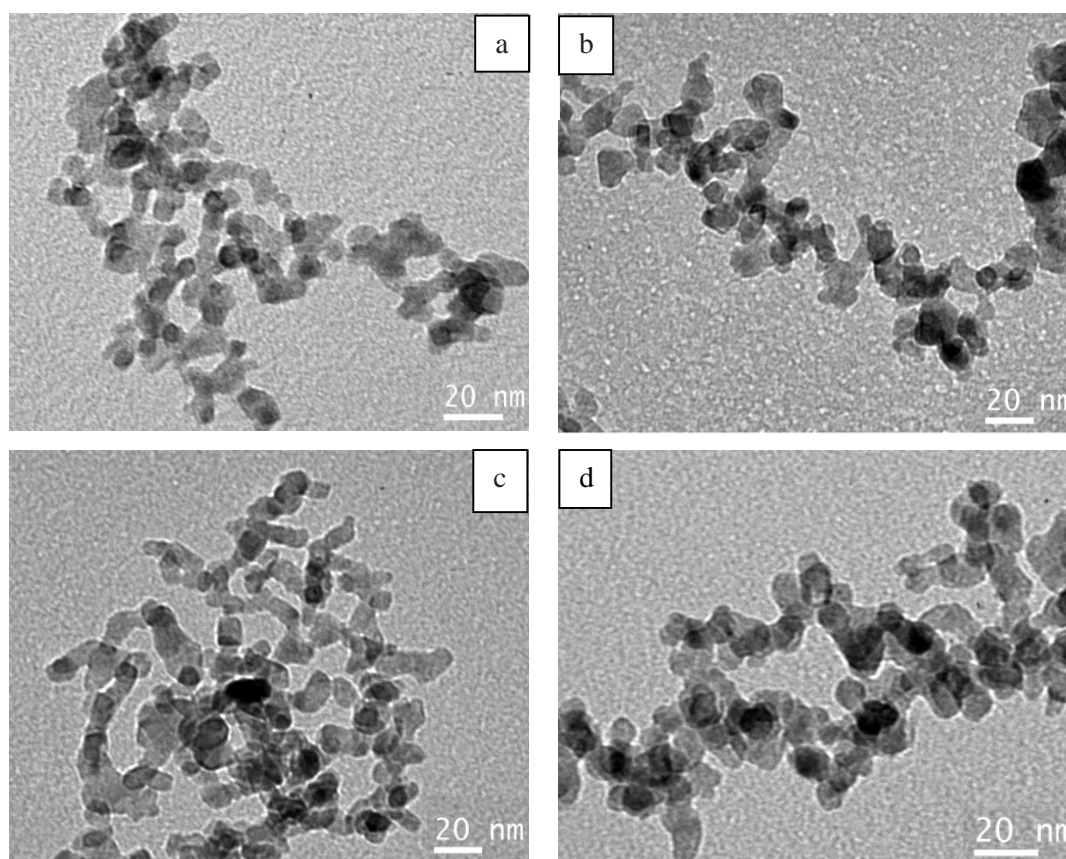
Tableau 3.2 Compositions chimiques des poudres non recuites et recuites

	wt%N	wt%C		wt%N	wt%C *
OCTi310	<0.01	1.23	OCTi310R	<0.01	0.15
OCTi306	0.9	2.69	OCTi306R	0.1	0.16
OCTi304	1.1	2.85	OCTi304R	0.2	0.18
OCTi305	2.0	2.77	OCTi305R	0.3	0.18
OCTi315	2.5	3.14	OCTi315R	0.6	0.20

* notant que la poudre TiO₂ de référence de la littérature P25 a aussi été mesurée et donne en pourcentage de 0.14wt% C.

3.1.3. Caractérisation morphologique et cristallographique

Afin d'étudier de façon approfondie la morphologie des particules, les échantillons ont d'abord été caractérisés par microscopie électronique à transmission (MET, Figure 3.2).



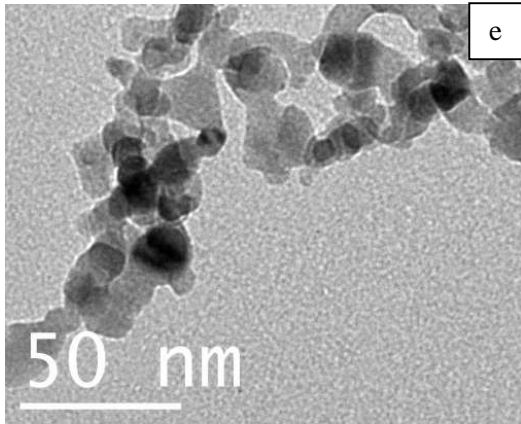


Figure 3.2 Clichés MET des poudres (a) OCTi310R, (b) OCTi306R, (c)OCTi304R, (d) OCTi305R (e) OCTi315R

Les 5 poudres présentent des morphologies très similaires. On observe une grande majorité de petites particules (diamètre < 20 nm) pour tous les échantillons. De plus, une morphologie en « chaînette » est clairement observée pour ces poudres, typique du procédé de pyrolyse laser. Cette morphologie spéciale peut avoir des conséquences sur le fonctionnement des ssDSSC. Par exemple, nous avons mis en évidence que les électrodes poreuses basées sur des nanoparticules synthétisées par pyrolyse laser se trouvent être beaucoup plus facile à « remplir » avec le transporteur de trous (spiro-OMeTAD) que les électrodes basées sur les poudres obtenues par d'autres méthodes, le taux de remplissage pouvant attendre jusqu'à 80%[139].

La structure cristalline des poudres peut être déterminée par diffraction des rayons X. La Figure 3.3 présente les diffractogrammes des échantillons recuits.

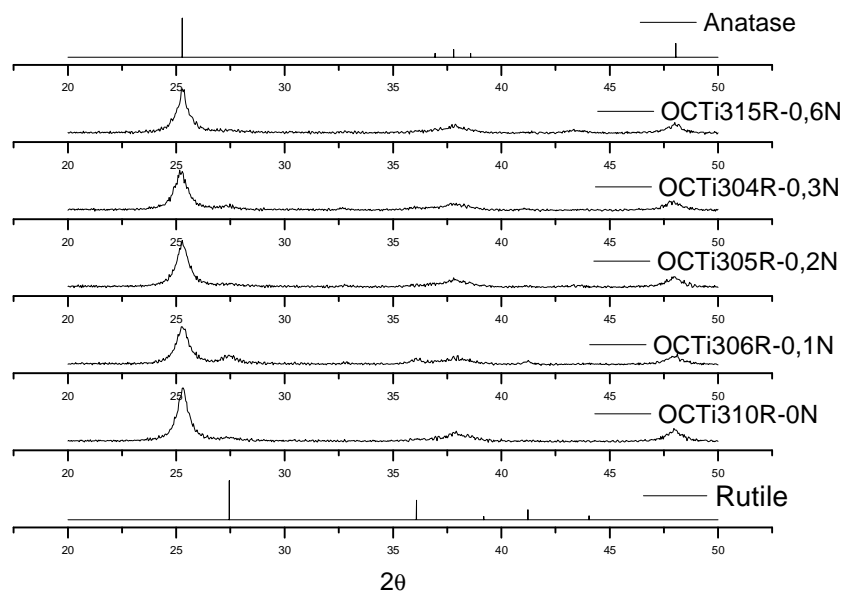


Figure 3.3 Diagrammes de Diffraction des Rayons X des poudres pures et dopées avec différentes quantités d'azote.

On constate qu'il n'y a quasiment que le signal de la phase anatase pour tous les échantillons. En utilisant l'équation de Spurr [252] (détaillé dans le chapitre 2), les pourcentages des phases anatase et rutile peuvent être calculés. Les valeurs obtenues sont présentées dans le Tableau 3.3. Tous les échantillons obtenus contiennent plus de 80% d'anatase, ce qui est favorable à l'application photovoltaïque. A partir de ces diagrammes, les tailles de cristallites peuvent également être estimées à l'aide de l'équation de Scherrer [253], à partir des largeurs à mi-hauteur (Tableau 3.3).

Tableau 3.3 Surface spécifique et diamètres moyens des particules, taille moyenne MET, taille des cristallites

	Données obtenues par BET		Données obtenues par DRX		Diamètre moyen (MET) (nm)
	Surface spécifique (m ² /g)	Diamètre (nm)	Diamètre des cristallites (nm)	% Anatase	
OCTi310R	77	20	15.6	94%	8,4
OCTi306R	86	18	12.0	83%	7,8
OCTi304R	86	18	11.4	90%	8,0
OCTi305R	90	17	12.4	94%	8,2
OCTi315R	96	16	15.0	94%	9,5

Afin de vérifier ces valeurs, des mesures de surface spécifique ont également été réalisées par la méthode de Brunauer - Emmett – Teller (BET) (Tableau 3.3). Ici, une densité volumique en considérant le pourcentage des phases cristallines est utilisée : $\rho_{mix} = x\rho_{anatase} + (1 - x)\rho_{rutile}$, ($\rho_{anatase} = 3,893 \text{ g/cm}^3$, $\rho_{rutile} = 3,757 \text{ g/cm}^3$) où x le pourcentage de la phase anatase. Les tailles estimées par BET sont un peu supérieures à celles extraites par l'analyse DRX, ce qui indique qu'il y a soit des zones amorphes au sein des nanoparticules, soit une légère agglomération. En général, par rapport à l'échantillon référence de TiO₂, les échantillons dopés à l'azote présente une taille moyenne légèrement inférieure Cet effet est plus prononcé pour les hauts niveaux de dopage [254], et a été aussi observé [236], le mécanisme n'est pas encore clair.

La surface spécifique est en effet un facteur critique, car elle détermine la morphologie de l'électrode poreuse, donc la quantité de molécules de colorant pouvant s'adsorber sur la surface. En outre, les valeurs estimées par les 2 méthodes (BET et DRX) sont très comparables. Les tailles estimées par comptage statistique (environ 50 nanoparticules) sur les clichés MET sont aussi présentés dans le Tableau 3.3. Les particules sont parfois de forme allongées, et seul le petit axe est mesuré ce qui engendre une légère sous-estimation du diamètre moyen. Ce phénomène est assez systématique, et a été observé dans les études antérieures effectuées au laboratoire [236]. De plus, une image MET n'est pas forcément représentative de l'ensemble de l'échantillon. Par exemple, on peut facilement manquer les particules de grande taille minoritaires dans la population mais dont la présence change la surface BET. En conclusion, les poudres synthétisées ont des morphologies très similaires, ce qui permet de réduire le nombre de paramètres expérimentaux dans la comparaison des futures cellules. Les raisons exactes restent à discuter.

3.1.4. Environnement local de l'azote dans le réseau de TiO₂: analyse

XPS

Poudres non dopés

L'environnement chimique des atomes d'azote dans le réseau de TiO₂ a été étudié par XPS. Les spectres XPS au seuil de l'azote des échantillons non recuits et recuits sont présentés dans la Figure 3.4 et la Figure 3.5 respectivement. Un pic à 399.7eV est détecté pour la poudre de référence de TiO₂ pur OCTi310 non recuite (Figure 3.4a) et OCTi310R recuite (Figure 3.5a). Ce pic est souvent attribué à des molécules de diazote (N₂) moléculaires physisorbées à la surface du TiO₂[255], naturellement présente au sein de la poudre une fois mise en contact à l'air.

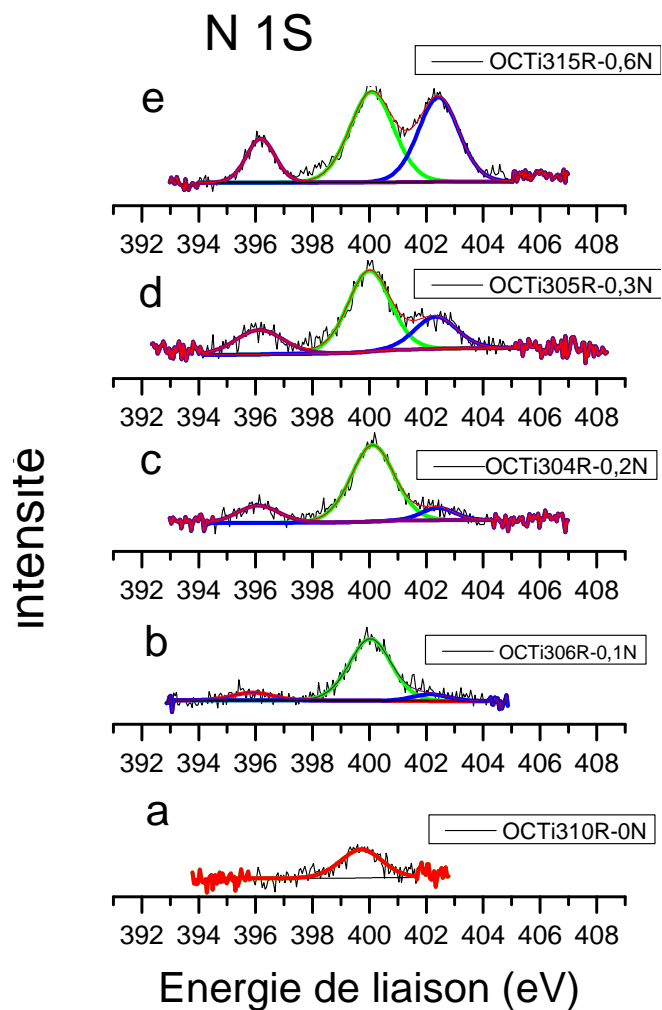
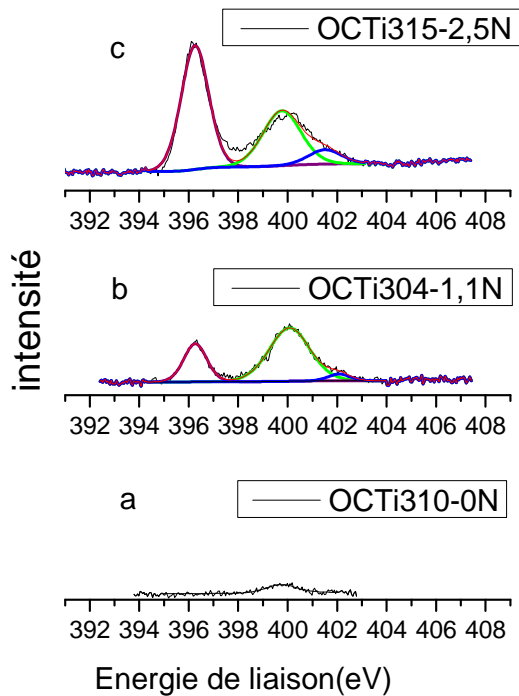


Figure 3.4 Spectres XPS du niveau N 1s des poudres non recuites

Figure 3.5 Spectres XPS du niveau N 1s des poudres recuites

* pour faciliter la lecture, le pourcentage d'azote est aussi inclus dans le nom d'échantillon, par exemple « OCTi315-2,5N » montre cet échantillon contient 2,5% N massique

Poudres dopées

Dans la littérature, les spectres du TiO₂ dopé à l'azote présentent des contributions souvent situées entre 395 eV et 404 eV, néanmoins, leur interprétation est encore débattue [211], [255]–[257]. La présence des pics dépend notamment de la méthode de synthèse. Par exemple, le pic centré à 396eV n'est pas observé pour les poudres synthétisées par la méthode sol-gel [222]. Les spectres expérimentaux et leur déconvolution, pour les échantillons non recuits et recuits, sont présentés en Figure 3.4 et la Figure 3.5. Trois contributions principales centrées à 396.2 eV, 399.9 eV et 402.2 eV sont typiquement détectées. Leurs contributions relatives sont résumées dans le Tableau 3.4.

Tableau 3.4 Interprétation et proportion des contributions XPS des échantillons

	≈396(eV)	≈400(eV)	≈402 (eV)
	Substitutionnel N	Interstitial N	Surface N
OCTi304-1,1%N	27%	68%	5%
OCTi315-2,5%N	57%	35%	8%
OCTi306R-0,1%N	11%	89%	Non mesurable
OCTi304R-0,2%N	16%	74%	9%
OCTi305R-0,3%N	19%	58%	23%
OCTi315R-0,6%N	15%	46%	39%

Le pic centré à 396.2 eV est habituellement associé à la liaison Ti-N. Les atomes d'azote associés à cette énergie sont donc situés en substitution au sein du réseau de TiO₂. La plupart des articles attribuent le pic à 399.9 eV à la liaison O-Ti-N, c'est-à-dire aux atomes d'azote en sites interstitiels [201], [211], [222], [258]. En effet, la forte électronégativité de l'oxygène peut augmenter le degré d'oxydation de l'azote et diminuer la densité électronique autour de l'atome, conduisant à une augmentation de l'énergie de liaison par rapport à la liaison Ti-N. Quelques équipes associent ce pic à du NO en site interstitiel ou à NO₂ en site substitutionnel[259]. Très certainement, une partie de ce pic est due à l'absorption de N₂ à la surface des nanoparticules de TiO₂, comme dans les cas des poudres non dopées (Figure 3.4a et Figure 3.5a). Mais en considérant les intensités relatives observées dans les deux cas, nous pouvons conclure que l'influence de cette contribution est très faible. Ainsi, le pic à 399.9 est principalement attribué à des atomes N en sites interstitiel. Le pic à 402.2 eV est aussi souvent discuté dans la littérature[204]. Asahi *et al.* [256] ainsi que Tian *et al.* [211] relient ce dernier avec des espèces moléculaires adsorbées sur la surface. Nous associons donc ce pic avec de l'azote présent à la surface de TiO₂. Ce type d'azote de surface est différent du N₂ absorbé observé dans le cas de TiO₂ non dopé. En effet, les énergies de liaisons associées sont très différentes. Comme mentionné ci-dessus, l'énergie de liaison des électrons 1S de N est plus élevée lorsque l'état d'oxydation de l'azote est « plus positif ». Par exemple, l'énergie de liaison est de 408eV dans NaNO₃, mais dans le cas de NH₃, cette énergie est seulement de 398.8 eV [260]. Dans notre cas, en considérant les éléments

chimiques présents dans les échantillons, ce pic est vraisemblablement relié aux groupes NO ou NO₂ à la surface de TiO₂. Le bilan de ces interprétations est présenté en Tableau 3.4.

Avant le recuit, quasiment tous les atomes de N sont situés en sites substitutionnels et interstitiels (Figure 3.4 et Tableau 3.4). En comparant la contribution relative des pics des différentes poudres non recuites et recuites, par exemple, dans le cas de OCTi315 et OCTi315R (Figure 3.4c et Figure 3.5e respectivement), nous observons, après le recuit, une diminution très importante de la contribution du pic à 396.2 eV à la fois en intensité absolue et en intensité relative (Tableau 3.4). Cette observation indique que les atomes de N substitutionnel s'oxydent plus rapidement que les atomes interstitiels. La simulation par DFT (Théorie de la fonctionnelle de la densité) effectuée par Di Valentin *et al.* [261] a montré que la transition entre le N substitutionnel et le N interstitiel est un processus exothermique. Dans une atmosphère pauvre en oxygène, les atomes d'N substitutionnels sont favorisés [200]. Nos poudres sont synthétisées sous atmosphère neutre ou même réductrice. En fait, plus l'atmosphère est réductrice (moins elle est riche en oxygène), plus la proportion en N substitutionnel est élevée. Par opposition, le traitement par recuit à 400°C en présence d'oxygène conduit à l'oxydation rapide de l'azote en substitution, comme le montre le Tableau 3.4. Ainsi, pour les échantillons dopés avec de faibles teneurs en azote et après le recuit, la plupart des atomes de N sont situés en positions interstitielle (environ 89% dans le cas de la poudre dopée avec 0.1 wt% N). Pour les niveaux de dopage élevés, non seulement le pourcentage d'N substitutionnel augmente (l'origine de cette augmentation provient plutôt des atomes en substitution existant déjà dans la poudre non recuite), mais on constate aussi une forte augmentation de la contribution des atomes N en surface. Cette contribution des atomes de surface augmente avec le teneur en azote. Par comparaison, Wang *et al.* [201] ont montré que la plupart des atomes d'azote étaient localisés dans des sites interstitiels dans du TiO₂ dopé avec 1,53 at% N. Dans notre cas, parce que des atomes N substitutionnels sont déjà présents dans la poudre non recuite, ce type d'azote est trouvé dans les échantillons dopés avec faible quantité d'azote (OCTi306R). En particulier, cette analyse suggère que le traitement thermique conduit à une migration des atomes d'azote vers la surface des particules, surtout pour les poudres présentant de forts niveaux de dopage.

Pour conclure, les spectres XPS indiquent que les atomes d'azote sont présents dans le réseau cristallin du TiO₂. Des atomes d'azote en position substitutionnelle, interstitielle, et à la surface des particules peuvent être observés. Avant recuit, l'azote est majoritairement en substitution et en position interstitielle. La proportion des atomes en substitution augmente avec le taux de dopage. Après le recuit, la majorité de l'azote est en position interstitielle, avec une proportion importante en surface.

3.1.5. Analyse par RPE

La Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) est un outil très puissant pour caractériser l'environnement local des espèces paramagnétiques dans un échantillon, notamment dans le cas du

dopage et apparait donc comme un très bon complément à l’XPS. Au cours de ce travail, la caractéristion par RPE a été réalisée par le professeur A. Kassiba de l’université du Maine au Mans, dans le cadre d’une collaboration. Les analyses ont été effectuées sur les échantillons recuits et non recuits dans l’obscurité ou sous irradiation en utilisant une lampe au xénon. Le principe de la mesure et les conditions expérimentales sont détaillées dans le chapitre 2. Ces conditions permettent de révéler l’influence des atomes d’azote sur les caractéristiques des centres paramagnétiques des échantillons.

Poudres non dopés

La Figure 3.6 présente les spectres de RPE obtenus à 150K de l’échantillon OCTi310R (TiO₂ pur) avec et sans irradiation.

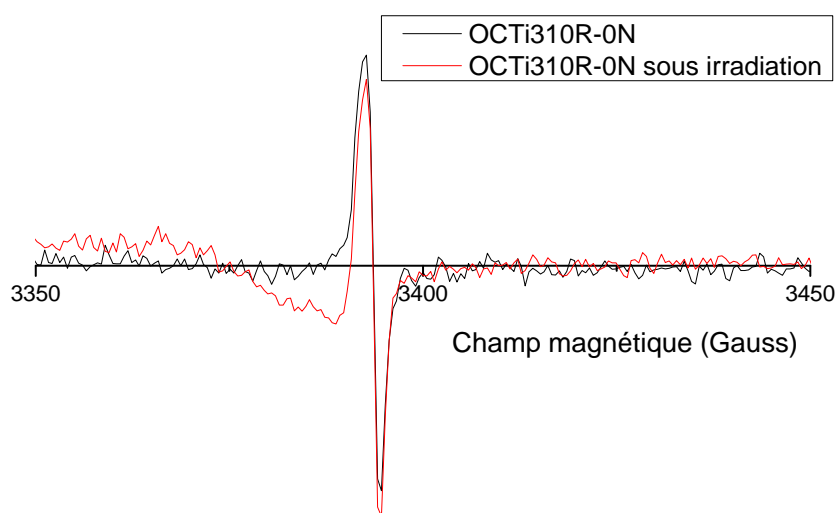


Figure 3.6 Spectres de RPE de la poudre OCTi310R dans l’obscurité et sous irradiation à 150K

Ces spectres montrent les caractéristiques typiques d’un signal RPE isotrope induit par des espèces paramagnétiques, par exemple des électrons non appariés qui peuvent être confinés dans des sites cristallins du TiO₂ ou dans des centres électroniques actifs associés à la surface des nanoparticules compte-tenu de leur importante surface spécifique.

Dans le cas de nanoparticules de TiO₂, un défaut très commun est le radical dénommé « centre F », provenant d’une lacune dans le réseau cristalline [262]. Un second type de défaut est normalement associé aux spins non appariés situés à la surface des particules, comme par exemple des trous piégés. La faible largeur du signal de la Figure 3.6 (environ 1,5 Gauss), ainsi que la valeur du facteur g (environ 2,0027) et son isotropie sont compatibles avec des espèces assez mobiles ou délocalisées. Cependant, sous atmosphère contrôlée ou sous air, la forme du spectre RPE de cet échantillon ne change pas. En conséquence, nous concluons que les radicaux de type centres F sont les espèces principales dans l’échantillon OCTi310R. Sous irradiation (courbe rouge), le signal associé aux

centres F reste inchangé tandis qu'une raie d'absorption supplémentaire apparaît, correspondant à un facteur g proche de 2,0110. Cette caractéristique est associée aux trous piégés sur les atomes d'oxygène à la surface des nanoparticules [263].

Le radical de type « centre F » est aussi observé dans les spectres de RPE des échantillons dopés à l'azote recuits et non recuits. Dans tous les cas, leur concentration absolue se situe entre $1 \cdot 10^{13}$ et $2 \cdot 10^{13}$ spin/g.

Poudres dopées à l'azote non recuites

Les poudres dopées et non recuites ont été ensuite caractérisées. Ici, seul le spectre de l'échantillon OCTi306 dans l'obscurité est présenté (Figure 3.7). Les autres spectres présentent des caractéristiques similaires.

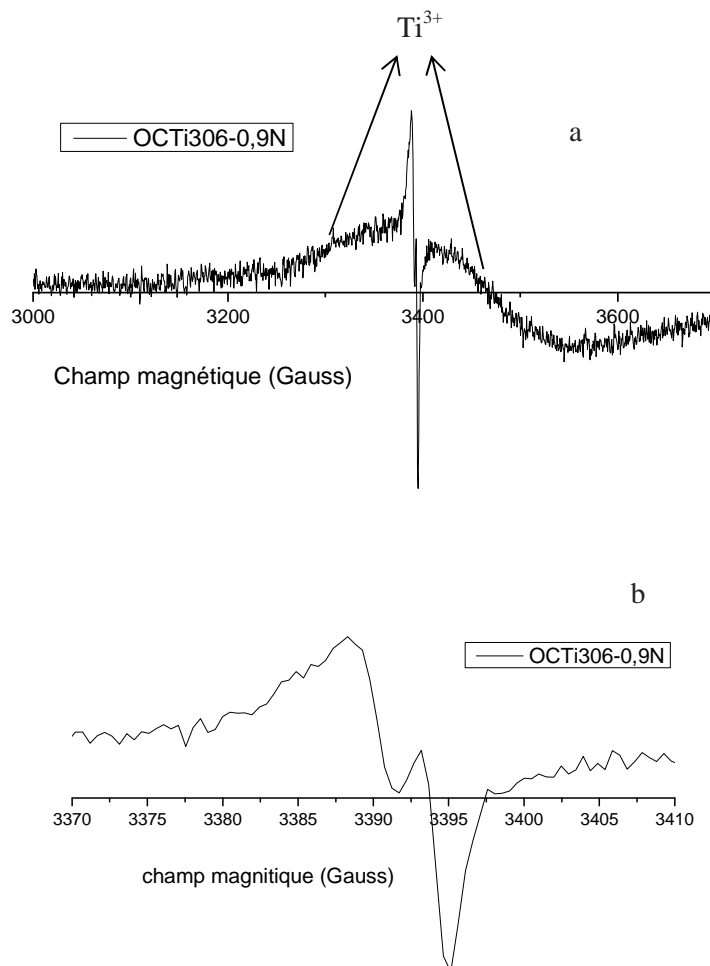


Figure 3.7 Spectres de RPE de la poudre dopée azote OCTi306. La figure (b) est un agrandissement entre 3370 et 3410 Gauss de la figure (a)

Tout d'abord, on observe sur la Figure 3.7a un fond continu large, dont le facteur g isotrope est égal à environ 1,967. Cette caractéristique est souvent observée dans des échantillons similaires [246], [264]

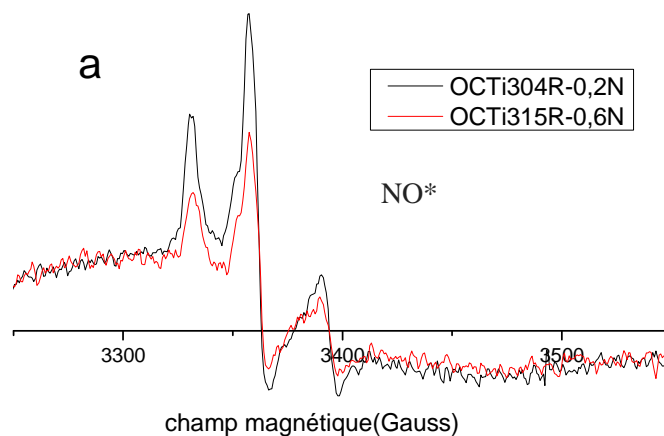
et elle est reliée à la distribution d'environnement local des ions Ti^{3+} . A la différence des ions Ti^{4+} qui sont sans spin, les ions de titane réduits (Ti^{3+}) ont une configuration électronique $3d^1$ (demi-spin), et sont donc détectés par RPE. Cependant, la concentration du signal correspondant est difficile à évaluer en raison d'une déconvolution délicate due à la largeur du signal.

Si on agrandit la zone située entre 3375G et 3405G (Figure 3.7b), un autre radical, dont les composantes du facteur g sont $g_1=g_2=2.0083$ et $g_3=2.0053$ et dont la largeur est comprise entre 1,6 et 3 Gauss, est observé. D'après la littérature, cette caractéristique est reliée au radical O_3^- [263]. Ces centres paramagnétiques sont introduits par des molécules d'oxygène adsorbées au voisinage de trous piégés sur les atomes d'oxygène de la surface du TiO_2 (par exemple O^-). Ce phénomène est probablement favorisé par la grande surface spécifique des nanoparticules. La concentration de ce radical est de l'ordre 10^{14} spin/g. Cette concentration augmente légèrement quand l'échantillon est sous irradiation, ce qui peut être dû à la délocalisation des électrons de l'oxygène.

En revanche, dans ces échantillons dopés et non recuits, on ne voit pas de signaux correspondant aux radicaux d'azote. Ceci peut être dû à la quantité importante en radicaux O_3^- qui masquerait le signal. Néanmoins, ce mécanisme n'est pas clairement établi

Poudres dopées à l'azote recuites

Les échantillons dopés et recuits ont été aussi mesurés dans l'obscurité (Figure 3.8a) et sous irradiation (Figure 3.8b).



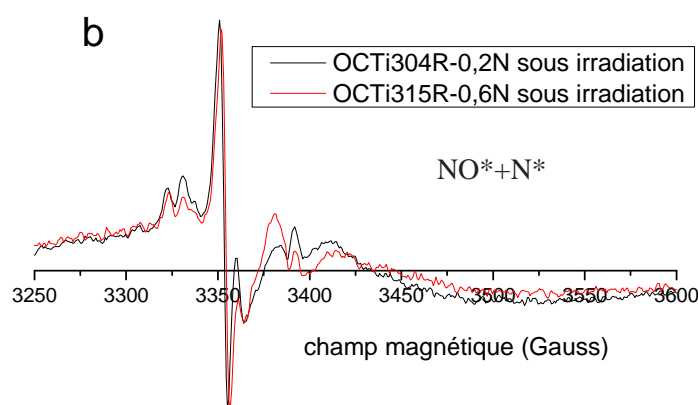


Figure 3.8 Spectres RPE des échantillons OCTi304R et OCTi315R à 150K (a) sans irradiation (b) sous irradiation

Des radicaux de type « centres F » et associés à des ions Ti^{3+} sont toujours observés dans les spectres, mais pour des taux de dopage suffisamment élevés ($\geq 0,2wt.\%$), on observe la signature de centres paramagnétiques liés aux atomes d'azote (Figure 3.8). Au-dessus de ce seuil de concentration, deux types de radicaux azote sont distingués (Figure 2.7) [222], [246], [265]. Lorsque les échantillons ont été mesurés dans l'obscurité, les spectres RPE typiques associés aux radicaux NO^* sont observés (Figure 3.8a). Les paramètres RPE associés, obtenus par simulation des spectres expérimentaux, sont présentés dans le Tableau 3.5.

Tableau 3.5 Paramètres des espèces paramagnétiques observées dans les échantillons dopés à l'azote suite à l'ajustement des spectres RPE

	Type de défaut	g_{xx}	g_{yy}	g_{zz}	A_{xx}	A_{yy}	A_{zz}	ΔH_{xx}	ΔH_{yy}	ΔH_{zz}
OCTi304R-0,2N	NO^*	2,001	1,997	1,927	1	31,2	9,4	6	6	15
	N^*	2,004	2,002	2,003	2	32	4	2	2	2
OCTi315R-0,6N	NO^*	2,001	1,997	1,927	1	31	9,3	6	6	15
	N^*	2,004	2,002	2,003	2	32	4	2	2	2

\tilde{g} le facteur de Landé, \tilde{A} le facteur hyperfin, ΔH largeur de raie (détaillés dans le chapitre 2)

Ce radical est préférentiellement localisé à la surface des nanoparticules [83], [265]. Quand les échantillons sont analysés sous irradiation (Figure 3.8b), les spectres de RPE sont constitués d'une superposition des spectres associés au NO^* et au radical N^* . Les radicaux de type N^* sont généralement plutôt situés dans des sites substitutionnels ou interstitiels du cristal de TiO_2 [83], [246]. Comme on l'a vu dans le chapitre 1, lorsque des défauts de type lacune d'oxygène sont présents, un transfert d'électrons peut se produire entre les niveaux $Ti\ 3d$ et $N\ 2p$ (Figure 1.14c). Les électrons, jusqu'alors de spin impairs dans les niveaux de l'azote, deviennent donc globalement de spin pair.

Finalement, la plupart des atomes d'azote deviennent diamagnétiques suite à ce processus. Quand, l'échantillon est placé sous irradiation, des électrons des niveaux 2p de l'azote peuvent être excités vers la bande de conduction du TiO₂, conduisant alors à des atomes paramagnétiques [222].

A l'opposé des échantillons précédents, nous n'observons pas de signal relié aux radicaux d'azote pour la poudre OCTi306R (0.1wt% N) (Figure 3.9).

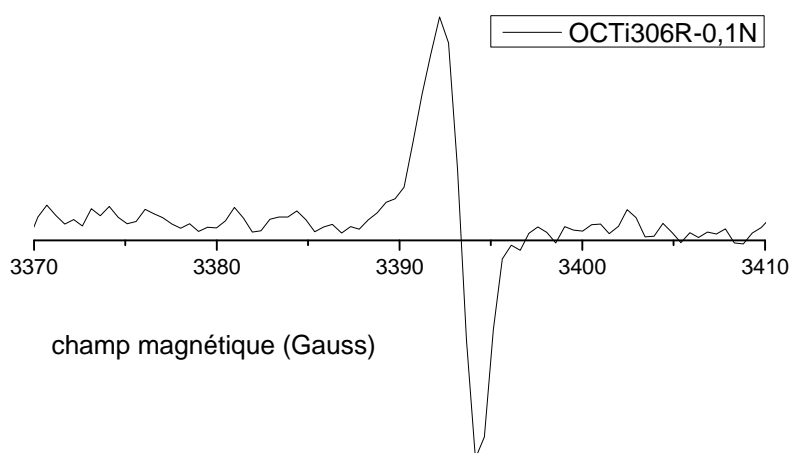


Figure 3.9 spectres RPE des échantillons OCTi306R

Les concentrations moyennes des radicaux NO* et N* des échantillons N-TiO₂ sont regroupées dans le Tableau 3.6.

Tableau 3.6 Concentrations moyennes des radicaux NO* et N* pour les échantillons recuits

	NO* (spin/g)	N* (spin/g)
OCTi310R-0N	0	0
OCTi306R-0,1N	0	0
OCTi304R-0,2N	2.0×10^{15}	1.0×10^{16}
OCTi315R-0,6N	1.3×10^{15}	1.1×10^{16}

Les deux concentrations en centres paramagnétiques liés à l'azote sont très similaires dans les poudres OCTi304R et OCTi315R, ce qui ne montre pas de corrélation claire avec les taux de dopage des poudres. Sachant que les expériences de RPE ne détectent que les espèces paramagnétiques, les comparaisons quantitatives avec les résultats obtenus par XPS sont délicates.. Nous verrons dans les sections suivantes que l'échantillon OCTi304R présente un comportement assez spécifique. De façon générale, les deux types de radicaux voient leur densité augmenter avec le taux de dopage (sauf pour l'échantillon OCTi304R).

En conclusion, plusieurs espèces paramagnétiques sont détectées par RPE pour les échantillons de TiO_2 dopés à l'azote. Des radicaux N^* , reliés à des atomes N dans des sites de substitution ou interstitiels, et des radicaux NO^* , reliés aux atomes d'azote présents à la surface des poudres, sont observés. Ces contributions ne sont détectées que dans les poudres recuites et lorsque le taux de dopage est au-delà d'un seuil (de l'ordre de 0.1wt%). De plus, le radical N^* est observé seulement sous irradiation, en accord avec certaines observations de la littérature [246], suite à la conversion entre un état diamagnétique et un état paramagnétique des atomes de dopants. Pour les poudres non recuites aucun signal lié à l'azote n'est observé en raison de la présence du radical O_3^- . Bien que ce mécanisme soit encore obscur, l'absence de signal est aussi associée à une importante concentration en lacunes d'oxygène introduites par le dopage à l'azote[266]. Le recuit effectué sur les poudres pour éliminer les phases de carbone libre est ainsi un processus très important pour réduire la densité des lacunes d'oxygène, qui peuvent éventuellement jouer un rôle de centres de recombinaison dans la cellule.

3.1.6. Propriétés optiques

Comme nous l'avons vu à la Figure 3.1, les poudres dopées à l'azote recuites présentent une couleur jaune-clair, indiquant une absorption dans le domaine visible [204]. La Figure 3.10 présente les données optiques obtenues par réflexion diffuse et par l'équation de Kubelka-Munk (chapitre 2.4.5) pour les nanopoudres étudiées dans ce chapitre.

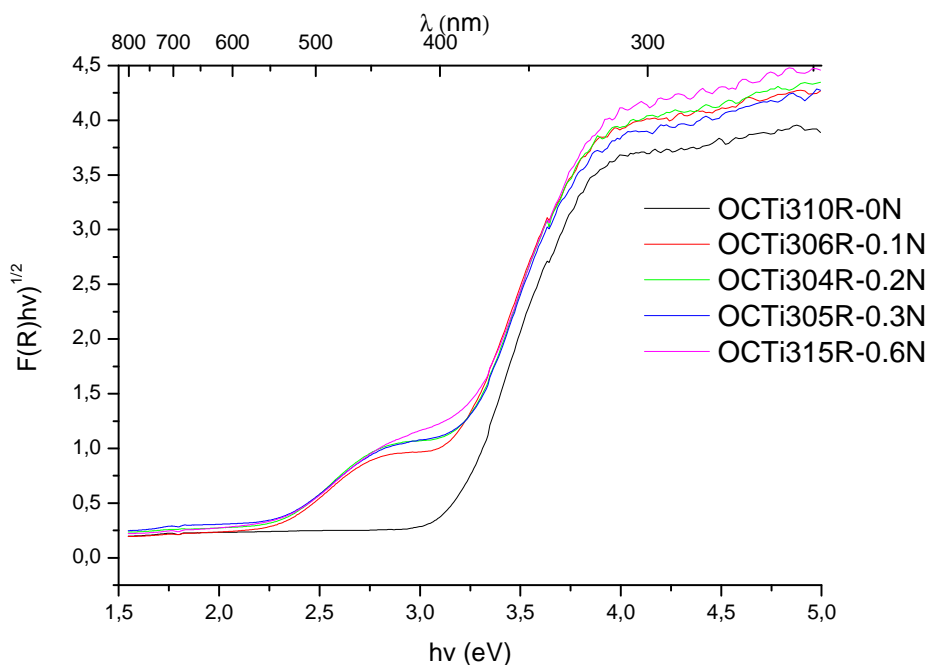


Figure 3.10 spectres d'absorption UV-visible des échantillons recuits

La poudre de TiO_2 pur (OCTi310R) possède un seuil d'absorption typique de la phase anatase (3.2 eV), tandis que les poudres de TiO_2 dopées à l'azote possèdent une absorption supplémentaire entre

2.3 eV et 3.2 eV (entre 390 et 540 nm). Cette absorption augmente sensiblement avec la teneur en azote. La littérature attribue cette propriété à l'influence de l'azote sur le niveau d'énergie du TiO_2 par un mélange entre les états 2p de l'azote et de l'oxygène [256]. Ce point sera discuté plus en détail dans la partie dédiée aux simulations des propriétés électroniques des matériaux (détaillé dans l'annexe). Clairement, la présence des atomes d'azote modifie les propriétés électroniques et optiques des nanopoudres. Cet aspect peut s'avérer important pour l'application photovoltaïque, comme nous le discutons dans les sections suivantes.

3.1.7. Simulations sur la méthode DFT

Pour mieux comprendre l'influence exacte des atomes d'azote sur les propriétés électroniques et optiques des nanoparticules de N-TiO_2 , des simulations basées sur la méthode DFT (Théorie de la fonctionnelle de la densité) ont été effectuées par Malgorzata Makowska-Janusik, de l'Université Jan Dlugosz de Czestochowa en Pologne dans le cadre d'une collaboration entre l'institut IMMM du Mans, le CEA de Saclay, et l'institut XLIM de Limoges [267]. Seules les conclusions seront présentées ici. Les détails peuvent être trouvés dans l'annexe.

Brièvement, nos résultats démontrent que la réduction du gap du TiO_2 est induite par la présence simultanée d'atomes d'azote substitutionnels et de lacunes d'oxygène. Lorsqu'il n'y a pas de lacune d'oxygène, la substitution des atomes d'oxygène par des atomes d'azote ne change pas significativement la valeur de $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ de N-TiO_2 .

3.1.8. Analyse par TRMC

La RPE a permis de détecter la présence de défauts liés à la présence d'azote dans les nanopoudres synthétisées. Il paraît donc intéressant de tenter d'analyser leur influence sur la cinétique des charges photo-générées dans le matériau, cette information étant cruciale pour l'application photovoltaïque. La TRMC (Time Resolved Microwave Conductivity method) permet de suivre le devenir de paires électron/trou photo-générées en enregistrant la réponse à une excitation électromagnétique micro-onde de l'échantillon. La mobilité des trous étant très faible devant celle des électrons au sein du TiO_2 , une diminution du signal TRMC au cours du temps implique alors une disparition du nombre d'électrons mobiles. La technique peut ainsi permettre de caractériser l'influence des atomes d'azote sur la durée de vies des électrons du TiO_2 .

Dans le cadre de ce travail, les expériences de TRMC ont été réalisées sur les nanopoudres par M. Sebastien Sorgues de l'Université Paris-Sud. Les signaux ont été enregistrés suite à l'excitation lumineuse produite par un laser accordable à 330, 355, 420, 450 et 480 nm. La largeur du pulse lumineux est fixée à 7 ns (mi-hauteur), et détermine la résolution temporelle de l'expérience. Les mesures ont été effectuées sur une échelle de temps de 5 μs après l'excitation. Afin de s'affranchir de l'effet du nombre de photons, tous les signaux présentés sont divisés par le nombre de photons en

nanoEinstein (nein) correspondant au nombre de nanomoles de photons incidents sur l'échantillon pour les différentes longueurs d'onde. Le diamètre du faisceau laser a été maintenu constant (0.34 cm²) grâce à la présence de deux diaphragmes sur le trajet optique, les signaux n'ont pas été divisés par la surface du faisceau.

Excitation dans l'UV

Le Figure 3.11 présente l'évolution des signaux de TRMC des poudres recuites (non dopées et dopées à l'azote) après une excitation à 355nm.

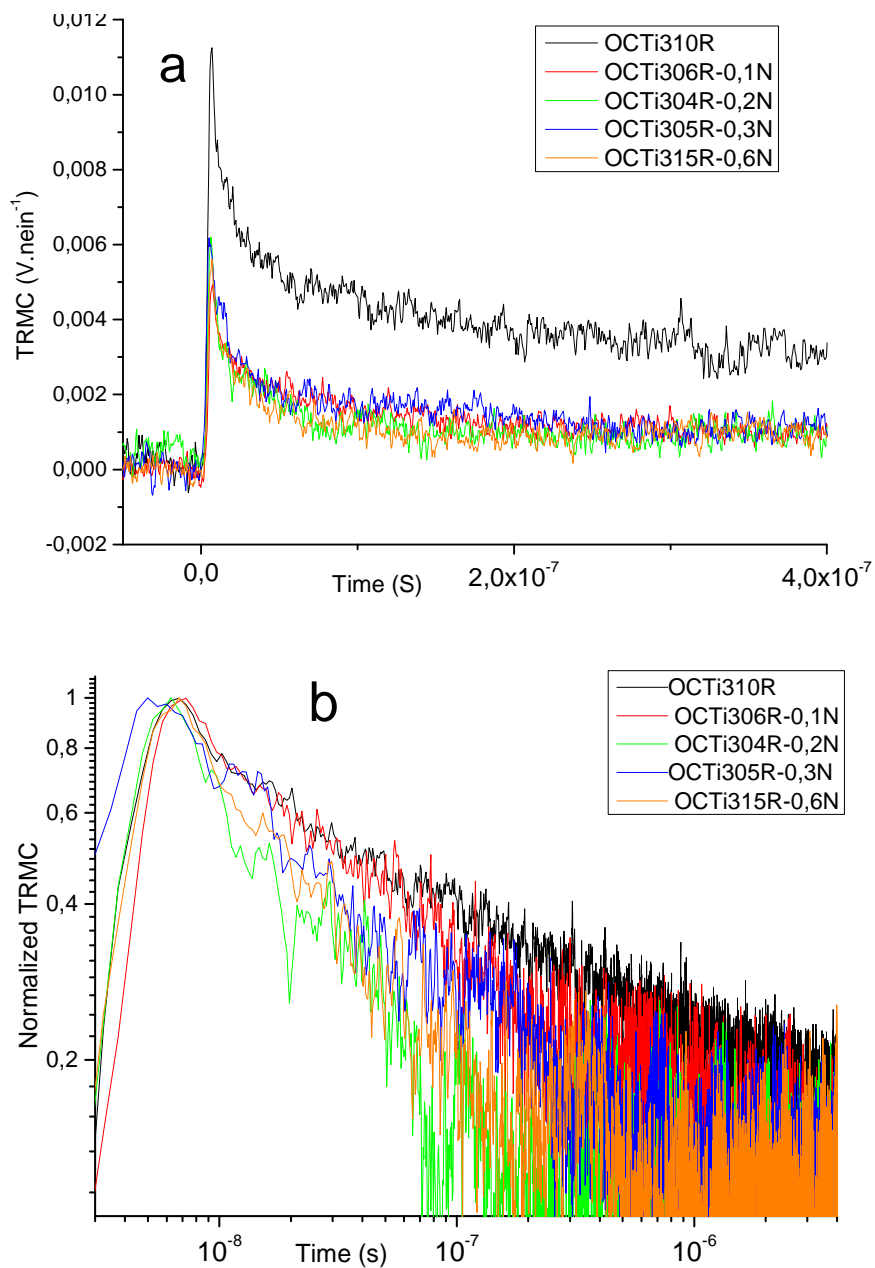


Figure 3.11 Evolution des signaux TRMC après une excitation à 355nm (a) signaux originaux (b) signaux normalisés (échelle log)

Pour l'échantillon de TiO₂ pur (OCTi310R), la décroissance du signal est composée de deux régimes : un déclin très rapide sur les 50 premières nanosecondes qui n'est ni exponentiel ni en tⁿ, puis un déclin suivant une loi du type $f(t) = K \cdot t^{-0.28}$ (K est une constante) sur les 3 premières microsecondes se terminant par une décroissance très lente. Pour les échantillons dopés à l'azote : les déclins sont très rapides et suivent globalement une loi en $f(t) = K \cdot t^{-0.5}$ sur les 300 premières nanosecondes et se terminent par une décroissance extrêmement lente, probablement avec une constante du temps dépassant la milliseconde

On constate que l'intensité absolue du signal TRMC des échantillons N-TiO₂ est plus faible que celle associée à l'échantillon de TiO₂ pur (Figure 3.11a). Ce phénomène a aussi été constaté par Katoh *et al.* [268] sur des poudres N-TiO₂ provenant du traitement de TiO₂ sous atmosphère NH₃. En général, l'intensité maximale du signal de TRMC ne dépend que de trois facteurs :

- Le coefficient d'absorption des photons du matériau analysé
- La constante de sensibilité de l'appareillage qui dépend du couplage entre le champ électrique microonde et du matériau via son constant diélectrique.
- Des recombinaisons électron/trou se produisant pendant la durée du pulse laser (temps < 10 ns)

Dans notre cas, les matériaux sont tous principalement cristallisés dans la phase anatase pure. On peut alors raisonnablement affirmer que la constante diélectrique ne change pas (ou très peu) d'un matériau à l'autre, compte-tenu des faibles niveaux de dopage. De plus avec une excitation à 355 nm, l'absorption des photons suit les mêmes mécanismes pour le TiO₂ pur et dopé à l'azote (Figure 3.10). L'intensité maximale du signal ne dépend donc que des recombinaisons électrons/trous se produisant pendant la durée du pulse laser. Lorsque le composé contient des atomes d'azote dans le réseau cristallin, des trous sont créés pour pouvoir compenser la charge supplémentaire nécessaire pour assurer la neutralité électrique de la maille. De plus, la présence des atomes d'azote peut aussi créer des défauts qui jouent le rôle de centres de recombinaison. De ce fait, il est raisonnable de penser que la probabilité de piégeage des électrons dans la bande de conduction doit être d'autant plus grande que le dopage est important. Dans notre cas, sauf pour l'échantillon OCTi304R qui semble être un cas un peu particulier, la décroissance du signal de TRMC est d'autant plus rapide que le dopage est important (Figure 3.11b et Tableau 3.7 qui présente les durées de demi-vie des électrons pour les différents échantillons).

Tableau 3.7 Durées de demi-vie des signaux TRMC après une excitation à 355nm

	$\tau_{1/2}$ (ns)
OCTi3010R	38
OCTi306R-0.1N	32
OCTi304R-0.2N	13
OCTi305R-0.3N	22
OCTi315R-0.6N	18

Ces données suggèrent donc que plus le taux de dopage est important, plus la recombinaison des porteurs photo-générés est forte. Compte-tenu des analyses précédentes, nous suggérons que la recombinaison accrue est liée à la présence de défauts induits par la présence d'azote, notamment à la surface des nanoparticules. Nous avons en effet observé au cours des analyses XPS (Figure 3.5) que la quantité d'azote à la surface des particules augmente avec le taux de dopage. Lindgren *et al.* ont également suggéré que des atomes d'azote en surface sont susceptibles de jouer le rôle de sites de recombinaison [269]. Dans le cas de l'échantillon OCTi304R, les études par RPE ont révélé un taux anormalement élevé de défauts paramagnétiques de type NO* (même niveau que celui de la poudre fortement dopée OCTi315R). Cette observation peut permettre d'expliquer la faible durée de demi-vie des électrons observée en TRMC, qui sort sensiblement de la tendance observée en fonction du dopage.

Excitation avec différente longueur d'onde

Les poudres dopées présentent une absorption supplémentaire dans le domaine visible. Il est donc pertinent de les exciter à l'aide de différentes longueurs d'onde afin d'observer si les charges photo-générées dans l'UV et dans le visible possèdent les mêmes caractéristiques. La Figure 3.12 présente les spectres normalisés des signaux TRMC de l'échantillon OCTi315R obtenus pour des excitations à 330, 355, 420, 450 et 480 nm.

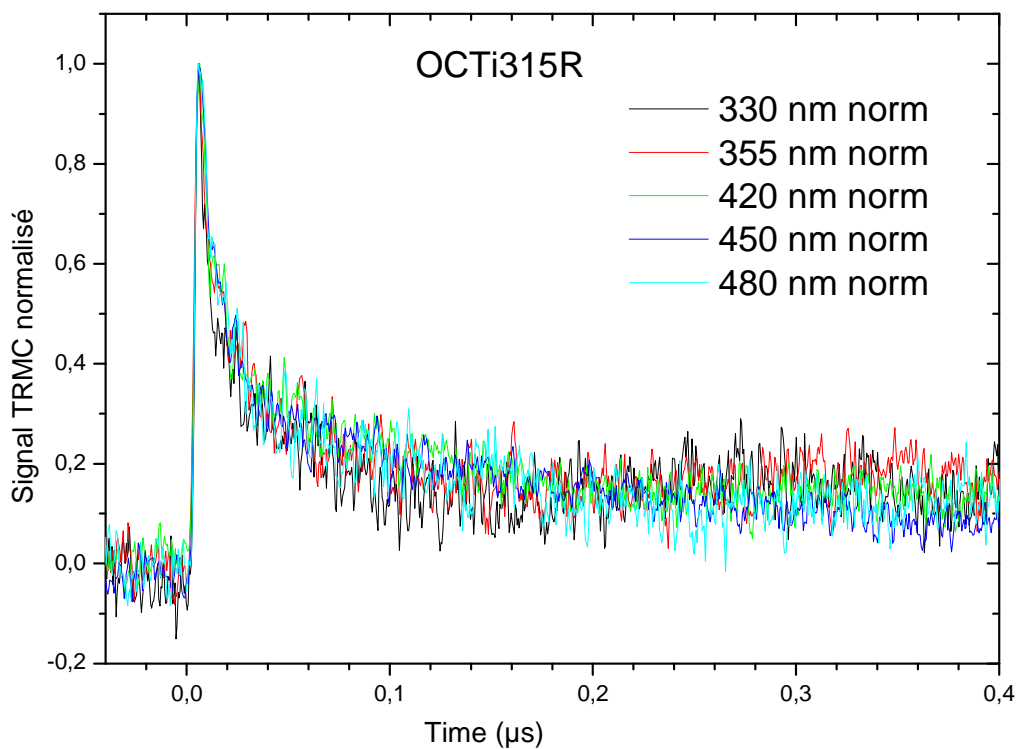


Figure 3.12 signal TRMC normalisé de l'échantillon OCTi315R-0,6N à différentes longueurs d'onde

Les profils de décroissance sont très similaires quelle que soit la longueur d'onde d'excitation. Ce résultat est raisonnable dans la mesure où l'environnement des électrons photo-générés est identique quelle que soit la longueur d'onde d'excitation.

Excitation à 450nm pour les poudres dopées en différents teneurs à l'azote

Les spectres TRMC des échantillons excités dans le visible à 450 nm sont présentés en Figure 3.13.

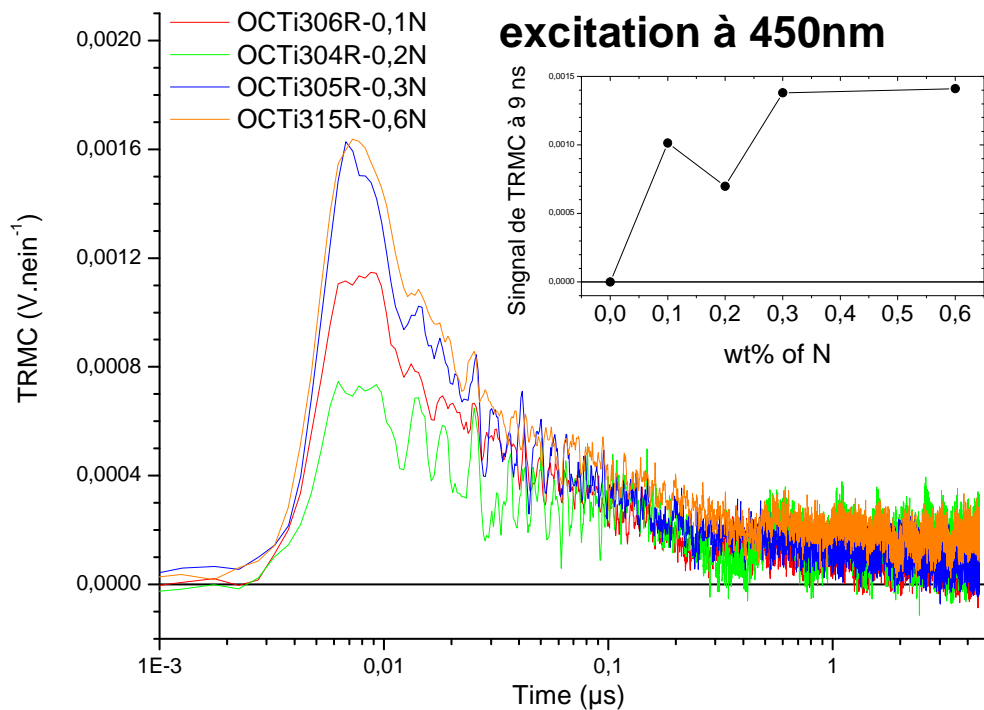


Figure 3.13 Evolution du signal TRMC consécutif à une excitation à 450 nm. Dans l'encadré, évolution du maximum d'intensité du signal TRMC en fonction du taux de dopage de l'échantillon

On note que seul l'échantillon non dopé ne présente pas de signal TRMC mesurable pour cette excitation, compte-tenu d'un coefficient d'absorption négligeable à la longueur d'onde de 450 nm, cohérent avec la phase anatase du TiO_2 . Les matériaux dopés à l'azote présentent tous un signal TRMC après une excitation dans le visible. L'encadré de la Figure 3.18 montre l'évolution de l'intensité du signal TRMC en fonction du taux de dopage. En général, l'intensité maximale du signal augmente avec le taux de dopage, en accord avec l'augmentation sensible du coefficient d'absorption des poudres. Ainsi, bien que la recombinaison augmente avec le taux de dopage, la densité d'électrons libres photo-générés dans la bande de conduction du TiO_2 augmente avec le dopage.

En conclusion, les analyses par TRMC ont permis de révéler les caractéristiques des charges photo-générées au sein des nanopoudres dopées à l'azote. Nous avons ainsi observé que la durée de vie des électrons diminue avec le taux de dopage. Ainsi, des recombinaisons plus marquées sont introduites avec le dopage. Cet aspect est important pour l'application photovoltaïque visée, notamment pour la

génération d'un photo-courant important par rapport aux échantillons non dopés. Néanmoins, les études TRMC ont confirmé l'existence d'une bande d'absorption supplémentaire dans le domaine visible (autour de 450 nm) pour les poudres dopées, responsable d'une augmentation sensible de la densité des électrons photo-générés d'autant plus importante que le taux de dopage est important. Les sections suivantes devront permettre d'analyser l'influence de ces paramètres sur les performances des cellules solaires qui seront réalisées à partir des nanopoudres.

3.1.9. Résultats de photoluminescence

La spectroscopie de photoluminescence (PL) est une technique largement utilisée pour sonder les comportements des paires électrons-trous photo-générées au sein des matériaux, comme dans le cas particulier des nanoparticules semi-conductrices[270], [271]. Suite à l'absorption de photons d'énergie supérieure au gap, il est en effet possible de détecter les photons émis par les différents mécanismes de désexcitation radiatifs permis au sein du matériau, révélant indirectement sa configuration énergétique. Lorsque deux matériaux sont en présence, il est aussi possible de mettre en évidence l'existence de transferts de charges et/ou d'énergie, conférant à cette technique d'importants atouts pour l'application photovoltaïque. Dans ce chapitre, la PL des nanopoudres de TiO_2 est mesurée en fonction du taux de dopage, afin d'identifier l'influence de la présence des atomes d'azote sur les propriétés électroniques des particules. Les détails expérimentaux sont donnés au Chapitre 2. Les poudres recuites non dopées et dopées à l'azote ont été excitées à 300 nm à l'aide d'un support en quartz adapté dans une géométrie à 45° . Le spot d'excitation est similaire pour chaque poudre, et complètement inclus sur l'échantillon dans chaque cas. La Figure 3.14 présente les spectres d'émission de PL correspondants.

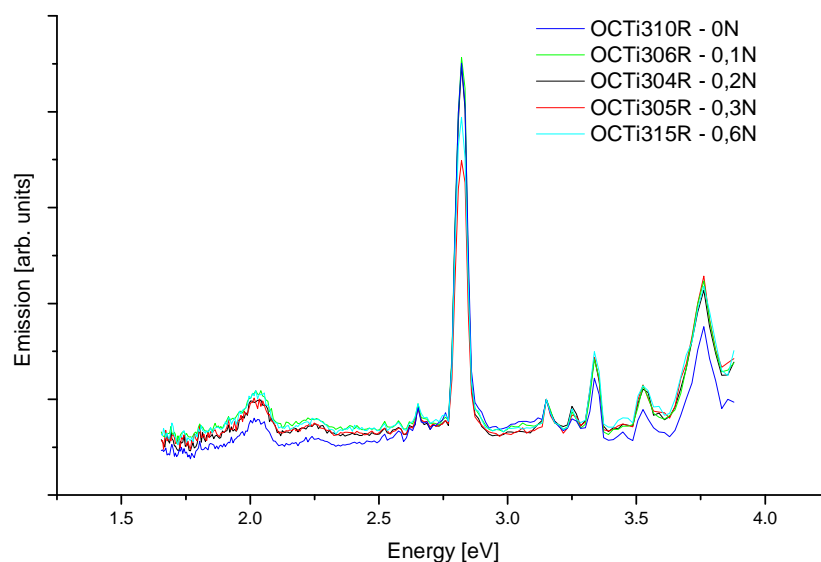


Figure 3.14 Spectres de photoluminescence complets, normalisés à 3.15eV des poudres non dopées et dopées à l'azote à différents teneurs.

Plusieurs zones sont identifiables, toutes associées au TiO_2 dans la littérature. Néanmoins, différentes façons d'interpréter les spectres peuvent être trouvées dans la littérature : certains discutent seulement la zone 400-500 nm (2,48eV-3,1eV), certains discutent la zone 580-670 nm (1,85eV-2,14eV), etc. De même, les attributions ne sont pas toutes extrêmement claires. Elles dépendent notamment fortement de l'intensité lumineuse utilisée pour l'excitation, comme le discute bien l'étude en référence [272]. Sous forte intensité lumineuse, des pics fins peuvent être visualisés [273], [274], alors que parfois, sous excitation moins intense, des bandes larges sont seulement visibles, comme dans les références [275]–[277]. Dans notre cas, on résout des spectres relativement structurés, avec la présence de raies fines, et de bandes plus larges.

Les transitions se produisant au-dessus de 3 eV (voir Figure 3.14) sont généralement associées à des transitions bande à bande dans le TiO_2 [272]. Par exemple, le pic à 3.23eV est un pic qui correspond globalement au gap de l'anatase (environ), et peut être assigné à l'émission des excitons libres près du seuil du gap. Les caractéristiques entre 400 et 500 nm (2.7 – 3 eV) sont généralement associées à des transitions (recombinaisons) entre électrons et trous photo-générés au sein de la structure TiO_2 (anatase et/ou rutile) en présence de contributions claires de lacunes d'oxygène qui réduisent l'énergie d'émission des transitions et modifient aussi les cinétiques [272], [276]. Les lacunes sont associées à des niveaux dans le gap, près de la bande de conduction généralement.

On note néanmoins que de très grosses variations dans le nombre de contributions visibles, leurs intensités et positions sont observées dans la littérature en fonction des caractéristiques des matériaux (taille, cristallinité, états de surface, etc). Des interactions avec les phonons (mécanismes de Franck et Condon) sont aussi largement responsables de modifications dans les spectres observés [276].

Dans notre cas, le pic assez intense et étroit à 440 nm (2,8eV), qu'on retrouve dans toutes les poudres, serait donc associé à une émission d'exciton piégés (soit en raison des lacunes d'oxygènes, soit en raison de défauts de surface peu profonds puisque près du gap).

Dans notre cas, l'aspect le plus intéressant est associé aux caractéristiques d'émission vers les longues longueurs d'onde (600 nm soit environ 2eV), qui sont généralement associés à des transitions d'électrons piégés (encore appelés « self-trapped electrons ») [271], [278]. Ces contributions dépendent de l'intensité lumineuse de sonde qui définit la profondeur d'analyse au sein du matériau. En particulier, on note une caractéristique claire vers 2.05 eV. Cette contribution n'est pas décalée en fonction des poudres, mais son intensité relative évolue en fonction des contributions dues à l'anatase pure. Une comparaison pertinente semble donc possible entre les poudres en normalisant les spectres par rapport à une contribution de l'anatase pure, par exemple l'émission de l'exciton libre à 3.15eV, ou celle à 3.23 eV, ou l'émission mieux définie à 3.32 eV (attribuée généralement aussi à une émission d'excitons libres de l'anatase) [272]. Les spectres de PL normalisés au pic anatase à 3.15eV sont présentés en Figure 3.14 (on note qu'une normalisation à 3.32 eV ou à 3.23 eV donne exactement la

même tendance, confirmant le fait que les contributions à 3.15, 3.23 et 3.32 eV peuvent être associés à des transitions d'excitons libres de l'anatase pure).

Suite à la normalisation, on note que tous les spectres sont globalement assez similaires dans la zone associée à l'anatase pure (3 – 3.8 eV), mais que les contributions associées aux états de surface ou aux pièges, et qui se matérialisent par des niveaux dans le gap de l'anatase, voient leurs intensités relatives évoluer (zone 1.8 – 3 eV). Les spectres normalisés permettent de mettre en évidence la contribution de l'émission liée aux états de surface par rapport au « bulk » du TiO₂.

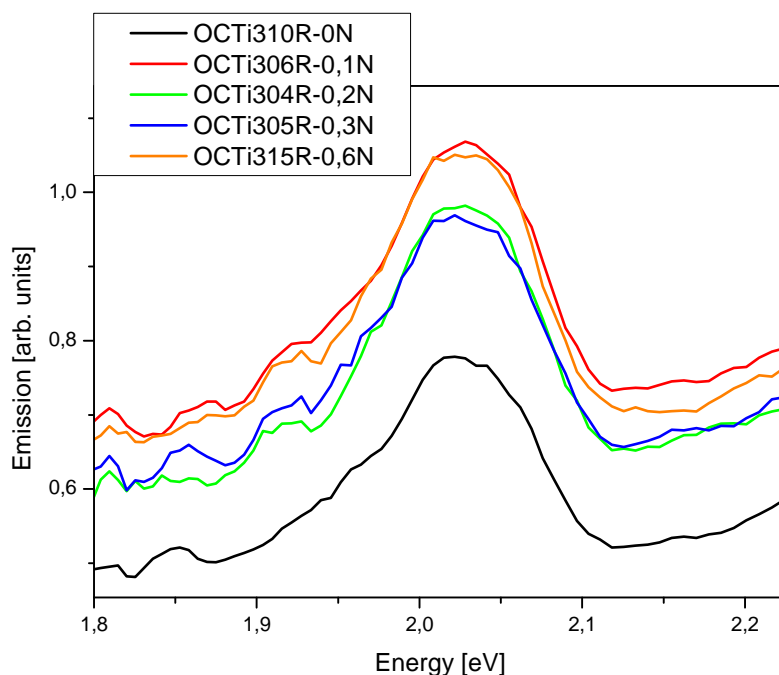


Figure 3.15 Spectres de photoluminescence des poudres autour de la contribution à 2.04 eV

Un agrandissement sur la contribution à 2.04 eV, qui dans la littérature est associée à la recombinaison d'excitons piégés aux interfaces, est proposé en Figure 3.15. On constate qu'avec le dopage à l'azote, l'émission est plus marquée, bien qu'aucune tendance nette ne soit révélée en fonction du taux de dopage compte-tenu de l'incertitude expérimentale. Cette observation est compatible avec une densité plus importante d'électrons piégés dans des états de surface et qui peuvent donc se recombiner en émettant préférentiellement autour de 2.04 eV. Compte-tenu des analyses XPS et RPE précédentes, il est probable que l'incorporation d'azote, qui se fait préférentiellement à la surface des poudre pour des taux de dopage élevés, soit associé à la création de défauts électroniques supplémentaires au sein des particules. Ces piègeages supplémentaire dans des sites profonds (largement sous le gap) tend à favoriser la recombinaison, ce qui est en accord avec les observations faites par TRMC.

3.1.10. Bilan pour les nanoparticules

Pour conclure sur la partie concernant les nanoparticules, nous avons tout d'abord synthétisé cinq poudres non dopées et dopées avec différentes teneurs en azote, en contrôlant les conditions de synthèse. Tous les échantillons obtenus contiennent plus de 80% d'anatase. De plus, les tailles moyennes de particules sont comparables pour tous les échantillons, de l'ordre de la dizaine de nanomètres. Des mesures optiques ont mis en évidence l'apparition de bandes d'absorption supplémentaires dans le domaine visible pour les poudres dopées par rapport aux poudres non dopées.. Cette absorption augmente légèrement avec la teneur d'azote. Les analyses XPS ont montré que les atomes d'azote sont principalement insérés dans des sites interstitiels de la structure cristalline de l'anatase quand le niveau de dopage est faible (<0,2% en masse). Lorsque le niveau de dopage augmente, des contributions supplémentaires de l'azote en substitution et à la surface des particules sont clairement mises en évidence. En particulier, la densité des atomes N situés à la surface augmente fortement avec le dopage. En outre, des radicaux paramagnétiques N* et NO* sont détectés par RPE pour les échantillons recuits et dopés avec un taux suffisant d'azote (>0.1wt%). Des simulations numériques par la méthode DFT suggèrent que la présence de lacunes d'oxygène, en plus des dopants azote, est le facteur le plus critique pour la réduction du gap optique des poudres de TiO₂. Des mesures de TRMC ont montré une diminution nette de la durée de vie des électrons photo-générés dans les poudres en fonction du taux de dopage. Ces résultats sont confirmés par des mesures de photoluminescence, qui suggèrent que la présence d'atomes de N à la surface s'accompagne d'une augmentation de la densité d'états pièges, sièges de recombinaisons. L'ensemble de nos résultats montre que la présence des atomes d'azote N, notamment à la surface des particules, augmente la recombinaison des charges dans le matériau. Cet effet sera à évaluer en fonction de la possible contribution de la bande d'absorption optique dans le visible associé aux poudres dopées, et susceptible de permettre une génération étendue de porteurs sous simulation solaire.

3.2. Application photovoltaïque

Les nanopoudres synthétisées sont maintenant exploitées afin de réaliser des cellules solaires sensibilisées à colorants à l'état solide (la structure simplifiée des cellules est présentée à la Figure 3.16).

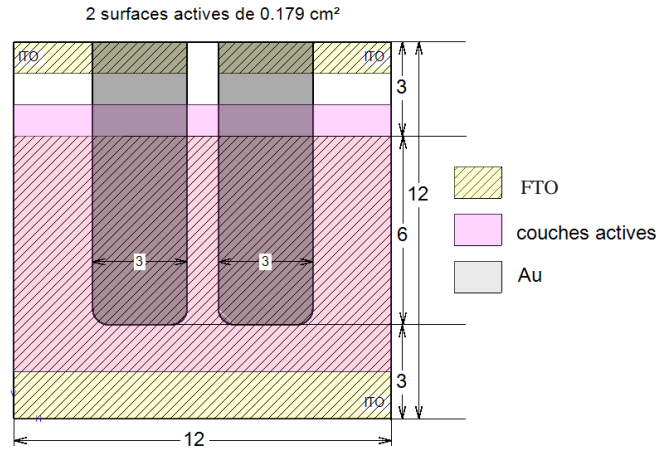


Figure 3.16 Design des cellules élaborées dans l'Xlim

Pour ce faire, le procédé standard, développé au laboratoire et détaillé dans le chapitre 2, est utilisé [83]. Des photo-électrodes poreuses de TiO₂ non dopé et dopé à l'azote ont été déposées sur les substrats de FTO/TiO₂ dense à partir d'une colle. Cette dernière inclut les additifs permettant d'induire une porosité importante dans la couche finale (éthyl-cellulose, EC) et présente une viscosité adaptée au dépôt à la tournette de couches de plusieurs micromètres d'épaisseur. Une fois déposées, les couches poreuses ont été recuites progressivement jusqu'à 430°C, afin d'éliminer les résidus organiques et permettre une bonne percolation électronique entre nanoparticules. On note que contrairement au procédé standard [279], la température de frittage est limitée à 430°C pour éviter l'élimination de l'azote au sein des poudres.

3.2.1 Morphologie des électrodes poreuses

En contrôlant les paramètres de dépôt à la tournette, nous avons pu réaliser cinq couches de même épaisseur fixée à environ 1.8 μm. Cette épaisseur est mesurée par profilométrie mécanique et confirmée par observations par MEB en coupe transversale. D'après la littérature, cette épaisseur de couche poreuse correspond au meilleur compromis entre absorption optique de l'électrode sensibilisée et transport des charges jusqu'aux électrodes [86]. Les morphologies des électrodes (après le traitement au TiCl₄) ont été observées par MEB, comme le montre la Figure 3.17.

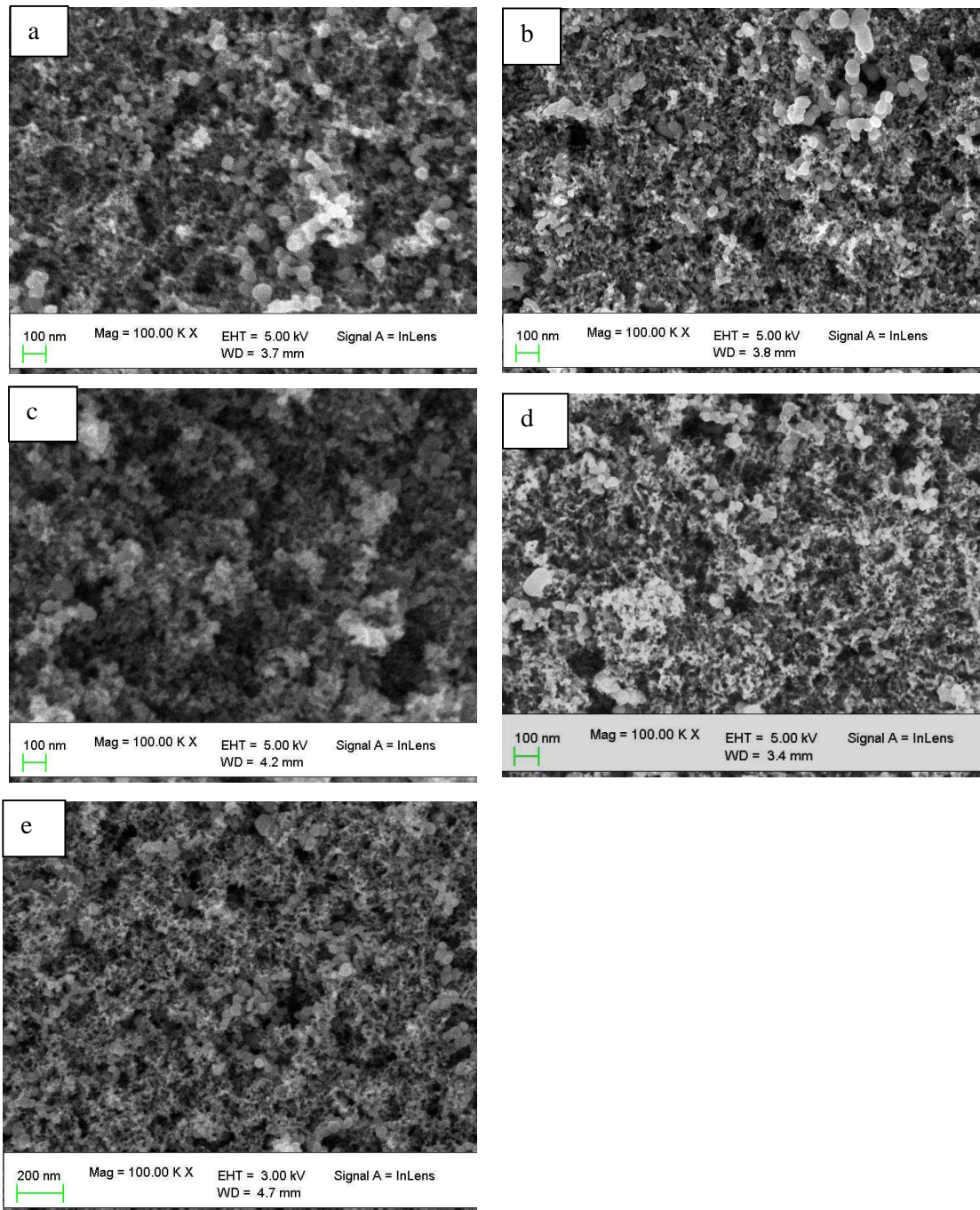


Figure 3.17 Images MEB des électrodes poreuses frittées élaborées à partir des poudres (a) OCTi310R, (b) OCTi306R-0,1N, (c) OCTi304R-0,2N, (d) OCTi305R-0,3N (e)OCTi315R-0,6N (après le traitement $TiCl_4$).

Des structures homogènes et relativement poreuses sont obtenues pour les cinq échantillons. Les morphologies obtenues sont très similaires et il est visuellement difficile de les différencier. On note que des estimations de porosité par des méthodes optiques [280] n'ont pas permis de quantifier avec une incertitude raisonnable les dimensions des pores ou les porosités de chacune des couches. Cette mesure n'a pas non plus été possible par adsorption/désorption de gaz, en raison des limites de détection des appareils nécessitant des dépôts sur de grandes surfaces, incompatibles avec notre procédé actuel. Les morphologies observées par MEB pour tous les échantillons doivent permettre une sensibilisation efficace par le colorant, ainsi qu'un remplissage adapté par le verre moléculaire de

référence spiro-OMeTAD. Dans tous les cas, une minorité de grandes particules (de l'ordre 50nm) sont observées à la surface des couches. Ces particules ont aussi été observées par microscopie électronique en transmission (MET), néanmoins, la majorité des particules correspond à des petites nanoparticules de l'ordre de la dizaine de nanomètres de diamètre. Cette taille est compatible avec l'application en tant que cellules de type DSSC [86].

3.2.2 Propriétés optiques des photo-électrodes

Les couches poreuses de TiO_2 non dopées et dopées aux différents teneurs en azote ont ensuite été examinées par spectroscopie d'absorption UV-visible afin d'évaluer leurs propriétés optiques (Figure 3.18).

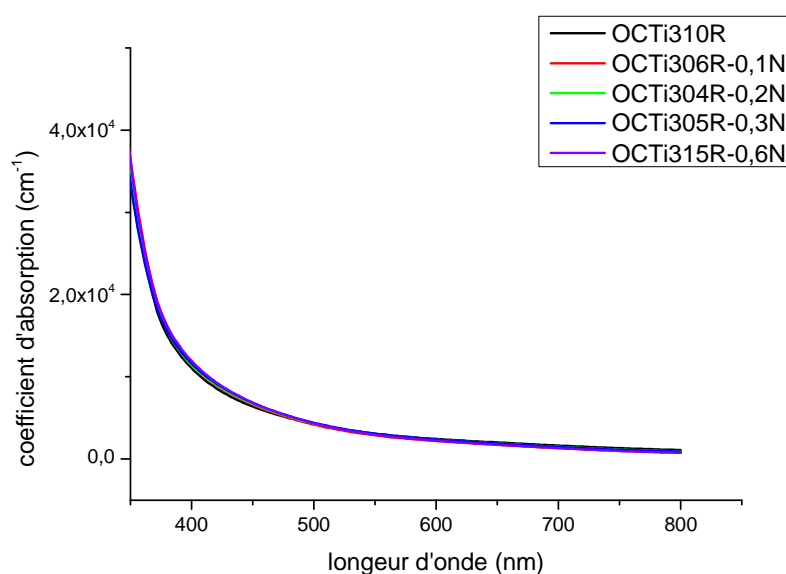


Figure 3.18 Spectres d'absorbance des couches poreuses de TiO_2 pures et dopées avec différents teneurs en azote.

Les cinq échantillons présentent des profils très similaires dans toute la gamme étudiée, compatibles avec la signature optique de l'oxyde métallique de TiO_2 , même si les poudres N-TiO_2 présentent des absorptions supplémentaires dans le domaine visible (Figure 3.10). Cet effet est attribué à la faible épaisseur des couches poreuses qui ne facilitent pas la mise en évidence de la bande d'absorption supplémentaire induite par le dopage.

Les couches poreuses frittées et traitées au TiCl_4 sont ensuite plongées dans une solution du colorant dissout (colorant organique D102) pendant 8 heures (procédure détaillée au chapitre 2). Les spectres d'absorption UV-visible des couches sensibilisées sont présentés Figure 3.19.

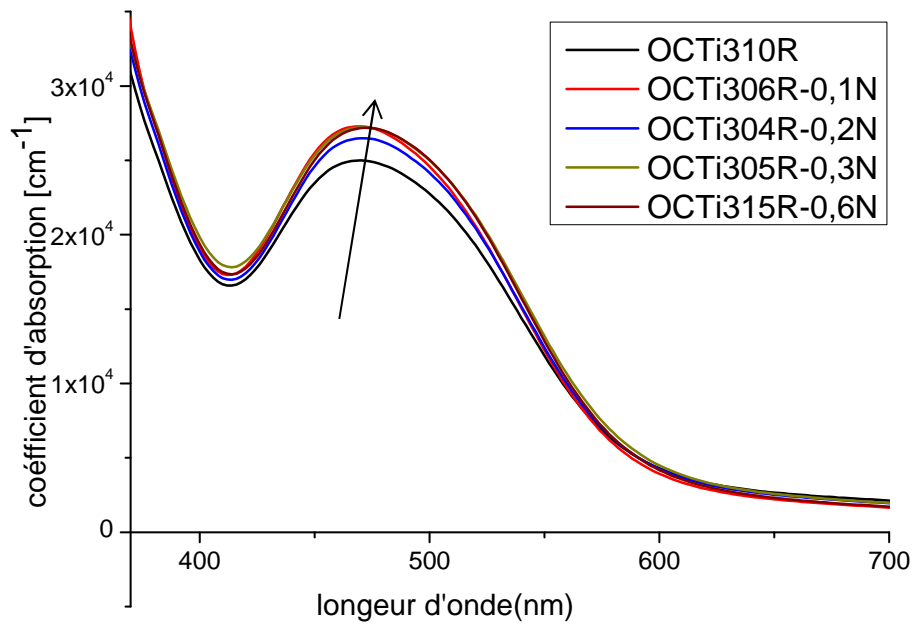


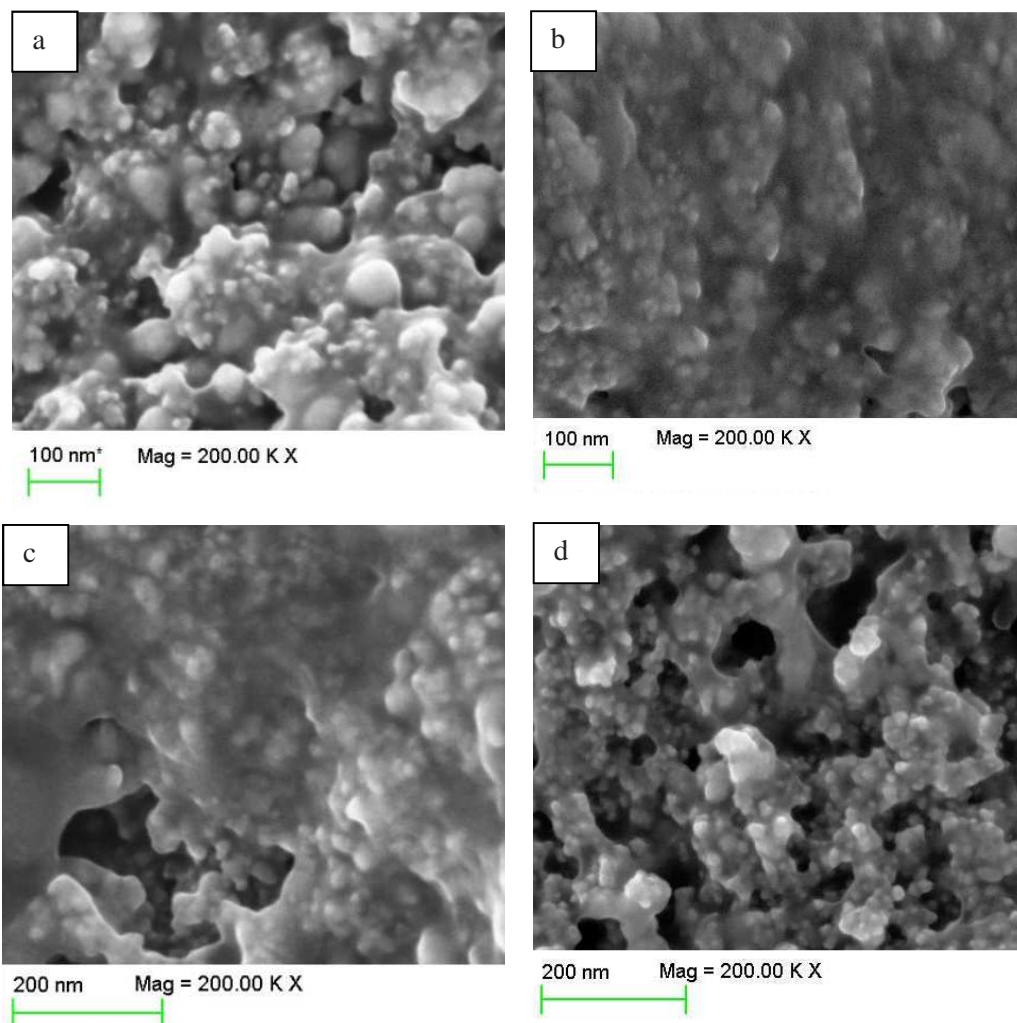
Figure 3.19 Spectres d'absorption optique des couches poreuses sensibilisées avec le colorant D102

Comme on l'a vu Figure 3.18, il n'y a pas de différence très claire entre 400 et 450 nm pour les échantillons basés sur le TiO_2 pur et dopé avec les différents teneurs en azote. Par contre, le coefficient d'absorption des couches dopées est amélioré dans toute la gamme d'analyse, notamment dans le domaine situé entre 450 et 550 nm. Cette zone couvre la zone d'absorption supplémentaire induite par la présence d'azote, ainsi que la bande d'absorption du colorant D102 centrée normalement à 480 nm. Il est donc raisonnable de penser que la réduction du gap associé au dopage à l'azote contribue légèrement à cette augmentation d'absorption. Néanmoins, il est communément admis qu'un effet majeur du dopage à l'azote concerne en parallèle la meilleure sensibilisation des électrodes par le colorant [204]. Ce greffage de colorant amélioré peut être attribué au changement sensible de potentiel de surface induit par le dopage [210]. Dans notre cas, il est probable que la localisation préférentielle des atomes d'azote en surface, associés à la présence de défauts électroniques plus nombreux que pour la poudre non dopée, conduisent à une passivation favorisée des sites par les molécules de colorants. Un autre point important concerne la taille moyenne des nanoparticules des poudres dopées à l'azote qui est légèrement inférieure à celle de la poudre non dopée (Tableau 3.3), conduisant à une surface spécifique plus élevée. Une plus grande surface spécifique peut potentiellement augmenter la quantité de colorant à la surface du TiO_2 . La combinaison de ces trois facteurs va dans le sens de l'augmentation de l'absorption optique des couches dopées à l'azote par rapport à celle des couches non dopées. Comme montré par la littérature concernant les cellules DSSC liquides, cette augmentation peut permettre une photo-génération de courant plus efficace dans les cellules dopées.

3.2.3 Morphologie de coupes transversales de cellules solaires entières

Après la sensibilisation par le colorant, les couches poreuses ont été infiltrées par l'électrolyte solide (Spiro-OMeTAD) via un dépôt à la tournette, puis la contre-électrode d'or a été déposée par évaporation sous vide. Le remplissage du verre moléculaire est un facteur crucial qui peut limiter l'efficacité de génération des charges et favoriser les recombinaisons interfaciales [159]. En conclusion, des cellules ssDSSC efficaces requièrent un taux de remplissage élevé et un bon contact électronique à l'interface $\text{TiO}_2/\text{D102}/\text{spiro-OMeTAD}$.

Le Figure 3.20 présente les images MEB de coupes transversales effectuées sur les cellules solaires entières basées sur les poudres non dopées et dopées à l'azote. Une infiltration efficace du verre moléculaire Spiro-OMeTAD jusqu'à la base de la couche poreuse est clairement observée sur les images de tous les échantillons (des agrandissements sont proposés à la Figure 3.20 par souci de clarté). Les nanoparticules semblent présenter un bon contact avec l'électrolyte solide. Aucune différence significative (quantitative) n'est observable entre les cinq échantillons.



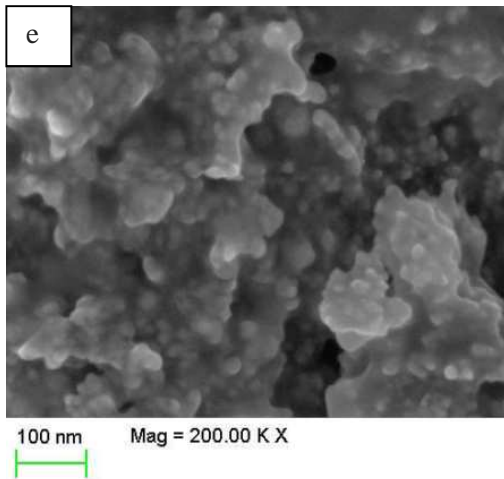


Figure 3.20 : Images MEB des coupes transversales des cellules entières basées sur les poudres non dopées et dopées avec différentes quantités d'azote. (a) OCTi310R, (b)OCTi306R, (c) OCTi304R, (d)OCTi305R, (e)OCTi315R

3.2.3 Performances photovoltaïques

La Figure 3.21 représente les caractéristiques J(V) des cellules basées sur les poudres non dopées et dopées à différentes quantités d'azote sous éclairment solaire standard (AM 1,5G, 100mW/cm²).

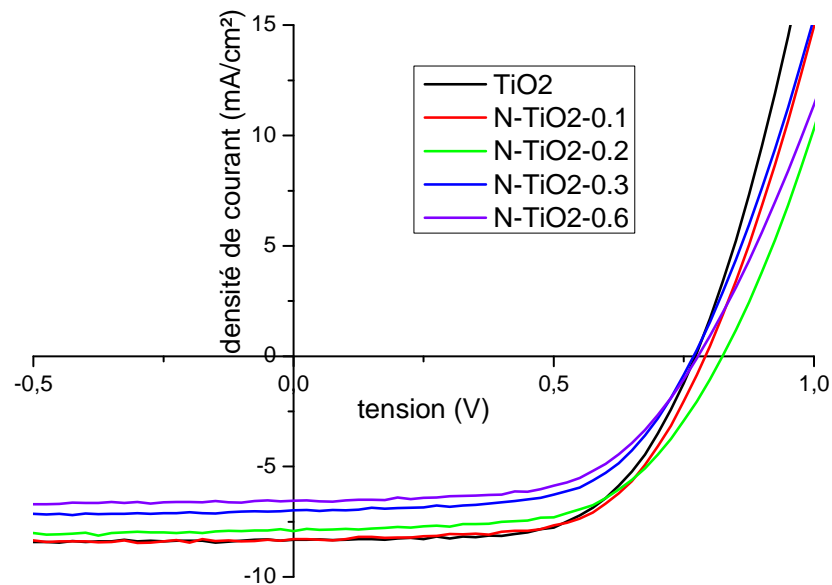


Figure 3.21 : Caractéristiques J(V) des cellules ssDSSC basées sur les poudres non dopées et dopées à différentes quantités d'azote sous éclairment solaire standard (AM 1,5G, 100mW/cm²).

Le Tableau 3.8 présente les paramètres photovoltaïques des cellules non dopées et dopées à l'azote caractérisées sous simulation solaire. Les caractéristiques J(V) correspondantes sont données dans la Figure 3.21.

Tableau 3.8 Paramètres photovoltaïques correspondants aux cellules basées sur les poudres non-dopées et dopées à différentes teneur d'azote.

	η (%)	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)
OCTi310R	3.97	0.77	8.31	62
OCTi306R-0,1N	4.07	0.79	8.31	62
OCTi304R-0,2N	3.88	0.82	7.86	60
OCTi305R-0,3N	3.27	0.77	7.00	61
OCTi315R-0,6N	3.03	0.78	6.55	60

**Incertitudes sur h et $J_{sc} \approx 10\%$; Incertitudes sur V_{oc} et $FF < 5\%$*

Compte-tenu des faibles teneurs en dopant dans les poudres et de leur influence sur les performances des cellules, nous prenons soin ici de ne discuter que les tendances générales et reproductibles observées sur plusieurs séries de composants réalisées avec les mêmes conditions.

Notre cellule de référence, basée sur l'électrode poreuse d'OCTi310R de TiO₂ pur, possède un rendement de conversion de puissance comparable aux meilleurs résultats présentés dans la littérature pour le système de TiO₂/D102/Spiro-OMeTAD [139], [281]. Le rendement des cellules avec un faible dopage (0,1 et 0.2 wt%) est comparable à celui de la cellule non dopée. La cellule avec la plus faible teneur en azote (0,1 wt%) présente toujours le meilleur rendement parmi les échantillons dopés. Quand le niveau de dopage atteint 0,3 wt%, le rendement commence à diminuer significativement. Xie *et al.* ont également publié cette tendance, bien que le seuil en concentration n'ait pas été clairement précisé [282]. Dans des systèmes similaires mais pour des cellules à l'état liquide, Guo *et al.* ont suggéré que le niveau de dopage optimal est d'environ 0.4 at% [210], qui permet d'augmenter remarquablement la quantité de colorant adsorbé (augmentation de 300% par rapport la poudre non dopée). Cette concentration est de l'ordre de grandeur de nos données expérimentales, car la fraction molaire en azote N correspondant à notre meilleure performance est évaluée à 0.24 at% (correspond à 0.1wt%).

Si nous regardons les paramètres photovoltaïques des cellules, la densité de courant de court-circuit diminue quand la quantité en N augmente. Le courant de la cellule OCTi306R est identique à celui de la cellule de référence. Habituellement, un courant de court-circuit plus élevé est mis en évidence pour les dispositifs dopés à l'azote lorsque le niveau de dopage est proche de la concentration optimale [83], [223], [269]. Ceci s'explique par l'apport bénéfique de l'azote sur l'absorption optique dans le visible, qui peut contribuer à la génération de charges. Nous l'avons-nous-même observé lors d'études préliminaires non systématiques [83]. Toutefois, un courant plus faible a aussi été observé dans certains cas [211]. Dans ce travail, nous pensons que les courants plus faibles observés systématiquement pour les cellules dopées à l'azote sont associés à la localisation préférentielle des atomes de N dans les sites substitutionnels et à la surface des nanoparticules de TiO₂, comme détectés par XPS et RPE. Ces spécificités peuvent en effet conduire à une recombinaison de charges intenses. Cette hypothèse sera discutée plus largement dans les sections suivantes.

La tension de circuit ouvert des cellules dopées à l'azote est légèrement améliorée par rapport au celle de la cellule non dopée, comme habituellement observé dans la littérature [204], [253]. Cette augmentation est probablement due à un léger décalage du quasi-niveau de Fermi des électrons dans les N-TiO₂ [222], qui parvient à compenser les éventuelles recombinaisons de charges induites par le dopage.

3.2.4 Mesures de rendement quantique externe

Pour mieux comprendre la contribution des effets d'absorption supplémentaire des poudres dopées à l'azote sur le photo-courant de cellule, nous présentons les spectres d'IPCE des cellules non dopées et dopées à l'azote (Figure 3.22).

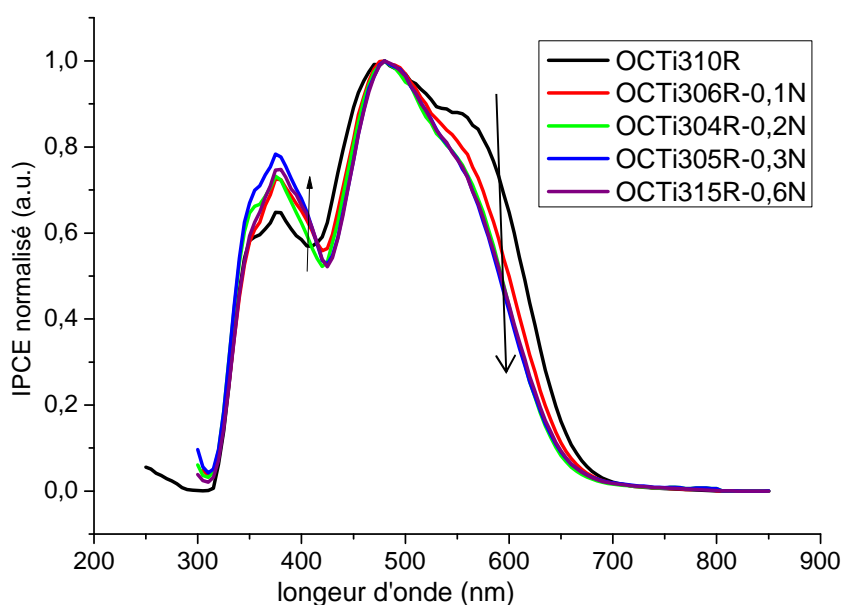


Figure 3.22 Spectres d'IPCE normalisés des cellules non dopées et dopées à l'azote

La forme de l'IPCE des cellules est globalement conforme aux données publiées [83] et comporte la contribution nette du colorant D102, ainsi qu'une contribution aux plus faibles longueurs d'onde associée à la fois à des possibles contributions de l'électrode poreuse, et à des contribution du verre moléculaire (dont le seuil d'absorption est sous les 400nm). Le dopage à l'azote semble induire deux évolutions sensibles des spectres d'IPCE. On peut tout d'abord constater qu'il y a une augmentation de l'IPCE dans la zone centrée autour de 400 nm pour les échantillons dopés à l'azote, ce qui est vraisemblablement lié à l'absorption supplémentaire des poudres dopées bien que cette zone soit légèrement décalée vers le bleu.

La deuxième observation concerne l'épaule des spectres IPCE vers les 610 nm. Le rendement quantique externe tend à diminuer en fonction du dopage. Spectralement, cet effet se produit pour des photons incidents possédant une énergie d'environ 2.05 eV, qui correspond exactement à l'émission

de photoluminescence des électrons du TiO_2 piégés en surface des particules en raison de l'existence de défauts (voir la section concernant les analyses de PL, Figure 3.15). On se souvient en effet qu'une émission de PL liées à ces niveaux pièges plus intense a été mise en évidence pour les poudres dopées à l'azote. Il semble donc que la baisse d'IPCE à 610 nm soit d'une façon ou d'une autre liée à l'existence de densités surfaciques de pièges plus importantes dans le cas des poudres dopées à l'azote. Les mécanismes exacts restent à déterminer, mais on peut suggérer qu'une fraction des photons incidents à 610nm est absorbée directement par l'oxyde métallique dopé, et non par le colorant (le colorant n'absorbe que très peu de photons à 610 nm), conduisant au remplissage de ces niveaux pièges. Les quelques photons supplémentaires absorbés par les cellules dopées ne contribuent ainsi pas au photo-courant, comme dans le cas de la cellule non dopée. Cet effet reste néanmoins à nuancer. En effet, les propriétés de diffusion des couches poreuses, qui peuvent différer en fonction du dopage, peuvent aussi contribuer à l'absorption des cellules et à la génération de charge à ces longueurs d'onde.

3.2.5 Cinétiques des photo-charges

Dans la partie dédiée aux analyses par TRMC, nous avons analysé la recombinaison des charges photo-générées dans les poudres non dopées et dopées. Dans le cas de cellules solaires entières, les mécanismes de recombinaison sont plus complexes car il faut tenir compte des interfaces avec le colorant et l'électrolyte solide, ainsi que des propriétés d'extraction des charges qui influencent aussi la durée de vie des porteurs. Afin d'analyser ces cinétiques sur des cellules solaires complètes sous conditions de fonctionnement réalistes, nous utilisons dans ce travail la méthode de mesure des photo-courant/photo-tensions résolues en temps (TPV-TPC) [251]. Le détail de cette méthode est présenté dans le chapitre 2. La cellule à tester est placée sous éclairage constant à l'aide de deux LED blanches dont on peut faire varier l'intensité. Puis, une impulsion lumineuse supplémentaire est utilisée pour générer des photo-charges supplémentaires. En condition de circuit ouvert, le déclin de la tension transitoire aux bornes de la cellule peut nous donner des informations sur la recombinaison des charges, car le retour à équilibre se fait par recombinaison exclusivement. En conditions de court-circuit, les charges supplémentaires voient leur densité diminuer au cours du temps en raison des phénomènes de recombinaison ainsi qu'en raison de leur extraction vers le circuit extérieur.

Le Figure 3.23 présente l'évolution de la durée de vie des charges photo-générés pour les cellules non-dopées et dopées à l'azote, en fonction de l'intensité lumineuse (donc de V_{oc} ou de J_{sc} induits). La durée de vie effective des charges diminue lorsque l'intensité lumineuse constante augmente, donc lorsque la densité des charges dans la couche active augmente, en accord avec la littérature [283].

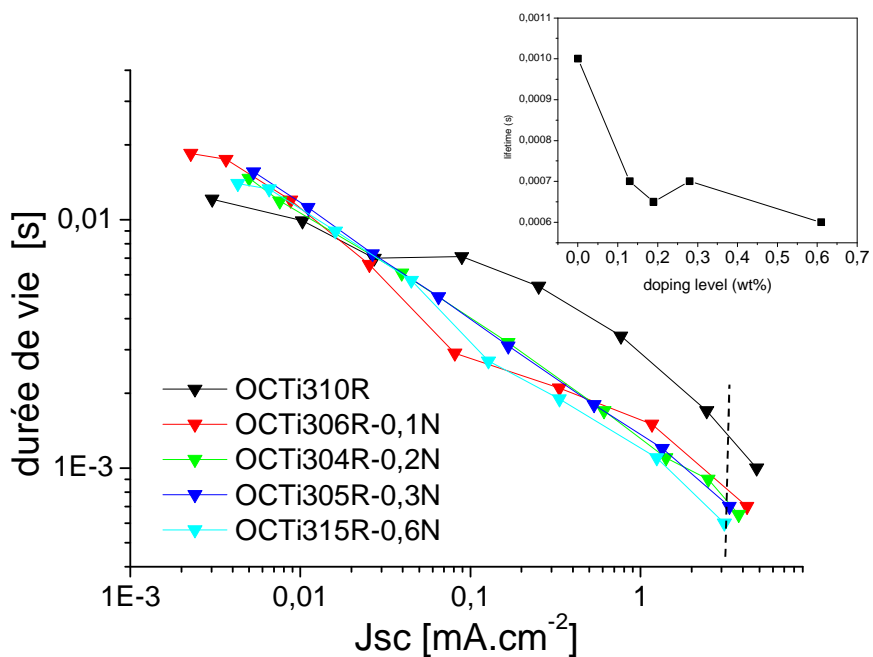


Figure 3.23 : Evolution de la durée de vie des photo-charges estimées en condition de circuit ouvert pour des cellules non-dopées et dopées à l'azote. La Figure en insert présente la durée de vie des charges en fonction du taux de dopage sous fort éclaircissement.

Sur la Figure 3.23, on constate que sous faible éclaircissement, les durées de vie des charges des cellules non dopées et dopées sont comparables. Sous fort éclaircissement (J_{sc} induit supérieur à $0,1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$), la durée de vie des charges des cellules dopées à l'azote est plus faible que celle de la cellule de référence non dopée. Nous avons tracé dans l'insert de la Figure 3.23 l'évolution de la durée de vie en fonction du taux de dopage, pour la plus forte illumination qui correspond environ aux conditions standard d'illumination. On voit clairement que la durée de vie diminue avec le dopage d'azote. Ce résultat confirme encore une fois la tendance constatée dans les résultats obtenus par TRMC (Tableau 3.7). La recombinaison dans la cellule est renforcée lorsque l'azote est présent dans le TiO_2 . Tian *et al.* [211], [253] ont montré que le dopage d'azote peut retarder la recombinaison des charges par rapport à la cellule non-dopée. Néanmoins, cette conclusion s'applique alors que les analyses XPS correspondantes ont montré que l'azote domine sous la forme de liaisons O-Ti-N. Dans notre cas, le recuit favorise la migration des atomes d'azote vers la surface des nanoparticules, notamment dans la poudre fortement dopée (Figure 3.4 et Figure 3.5). Guo *et al.* [210] ont montré que la durée de vie des électrons diminue lorsque le taux de dopage N augmente, en effet, dans son cas, les atomes d'N à la surface (l'énergie de liaison d'XPS=401,3eV) ont été aussi détectés. Nous suggérons, de même que Lindgren *et al.* [269], que des atomes d'azote en surface puissent introduire des sites de recombinaison. Cette hypothèse est en accord avec les travaux de Nakade *et al.* [284] qui relie la densité de pièges en surface à la dimensionnalité des grains qui présentent un rapport surface/volume important. Un autre effet pouvant expliquer l'augmentation des recombinaisons en cellules concerne la présence dans nos poudres d'atomes d'azote substitutionnel, notamment pour les poudres fortement

dopées. Ces atomes en substitution peuvent réduire l'énergie de formation de lacunes d'oxygène [200]. La présence de telles lacunes peut renforcer la vitesse de recombinaison à l'interface $\text{TiO}_2/\text{D102}/\text{Spiro-OMeTAD}$.

D'autres auteurs ont aussi observé comme nous que la durée de vie des électrons est réduite dans des électrodes dopées à l'azote [41], [223]. Cependant, cette réduction est attribuée à un effet de taille des nanoparticules. Une diminution de la durée de vie des charges avec le grossissement des particules a été démontrée par Nakade *et al.* [284]. Quand la taille des particules de TiO_2 augmente, le coefficient de diffusion des électrons augmente aussi. Les électrons ont donc plus de chances de rencontrer des pièges. Ce n'est pas le cas dans notre étude puisque les particules dopées sont légèrement plus petites que les particules non dopées. Il semble que dans notre cas, la plus faible durée de vie des porteurs soit principalement liée à l'introduction de site de recombinaison par le dopage à l'azote.

Le Figure 3.24 présente le temps de transport calculé à partir de l'équation 2.1 pour des cellules non-dopées et dopées à l'azote.

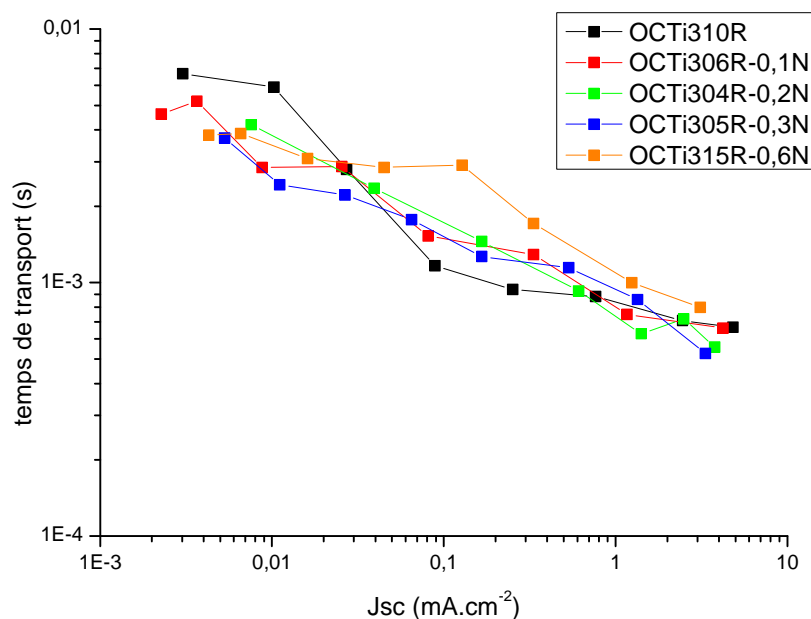


Figure 3.24 Temps de transport estimé par TPV-TPC dans les cellules non-dopées et dopées à l'azote

Cette estimation tient compte de l'hypothèse selon laquelle la cinétique de recombinaison est identique en conditions de court-circuit ou de circuit ouvert. Cette hypothèse peut généralement est une bonne première approximation des cinétiques de transport, même si elle n'est pas complètement rigoureuse, la mesure de la durée de recombinaison en condition de court-circuit nécessitant une adaptation du montage expérimental.

Dans le système des cellules à l'état liquide, le transport des charges devient plus rapide avec le dopage, permettant une augmentation remarquable du courant de court-circuit des cellules[41]. Dans notre cas, cette tendance n'est pas très nette. En effet, les cinétiques estimées peinent à s'extraire des incertitudes expérimentales et les mesures ne permettent pas de mettre en évidence d'effet significatif du dopage sur la durée d'extraction des charges

Pour conclure, les mesures de cinétiques des charges par TPV-TPC mettent en évidence une recombinaison de charges plus intense pour les cellules dopées à l'azote. Ces observations semblent révéler l'influence de l'introduction des atomes d'azote à la surface des nanoparticules.

3.2.6 Caractérisations préliminaires des propriétés de transport des couches poreuses

Pour terminer cette partie, nous présentons quelques données préliminaires concernant les propriétés de transport de charges dans les couches poreuses non dopées et dopées à l'azote, évaluées par spectroscopie d'impédance au laboratoire XLIM au cours des mois de Juin et Juillet 2014 (mesures effectuées par B. Louahem M'Sabah, B. Lucas, et J. Bouclé). Ces données, encore très préliminaires, sont en effet très pertinentes pour discuter l'influence du dopage à l'azote sur les performances des cellules, dans la mesure où peu d'informations directes sur le transport ont pu être extraites dans les sections précédentes.

Les mesures ont été effectuées sur les couches poreuses frittées déposées sur verre (épaisseur de 2 μm), sur lesquelles deux électrodes métalliques en argent de 5 mm de large ont été déposées, définissant un canal de 0,35 mm de longueur (voir Figure 3.25). En appliquant une tension sinusoïdale $U(t) = A\cos(\omega t)$ d'amplitude A et de pulsation $\omega = 2\pi f$, aux électrodes, et à l'aide d'un pont analyseur d'impédance HP fonctionnant sur la gamme de fréquence f comprise entre 20 Hz et 1 MHz, il est possible de mesurer l'admittance du système définie par :

$$Y(\omega) = \frac{\underline{I}}{\underline{U}} = G(\omega) + jB(\omega)$$

Avec \underline{U} la tension sinusoïdale appliquée en représentation complexe, \underline{I} la représentation complexe du courant circulant dans le circuit, G la conductance (exprimée en siemens) et B la susceptance (exprimée en siemens). En fait, G et B possède une composante continue (pour les très basses fréquences par exemple) et une composante alternative. Dans le cas de cellules solaires fonctionnant en régime permanent, la composante continue de la conductance est un paramètre pertinent pour quantifier les propriétés de transport des électrodes poreuses. Plusieurs paramètres supplémentaires sont aussi à prendre en compte : la polarisation continue qu'il est possible d'appliquer entre les deux électrodes, la température, ou encore l'illumination. L'ensemble de ces analyses est en cours,

néanmoins, nous présentons à la Figure 3.25b l'évolution de la composante continue de la conductance pour les couches poreuses prises dans le noir et polarisée sous une tension continue de 5V.

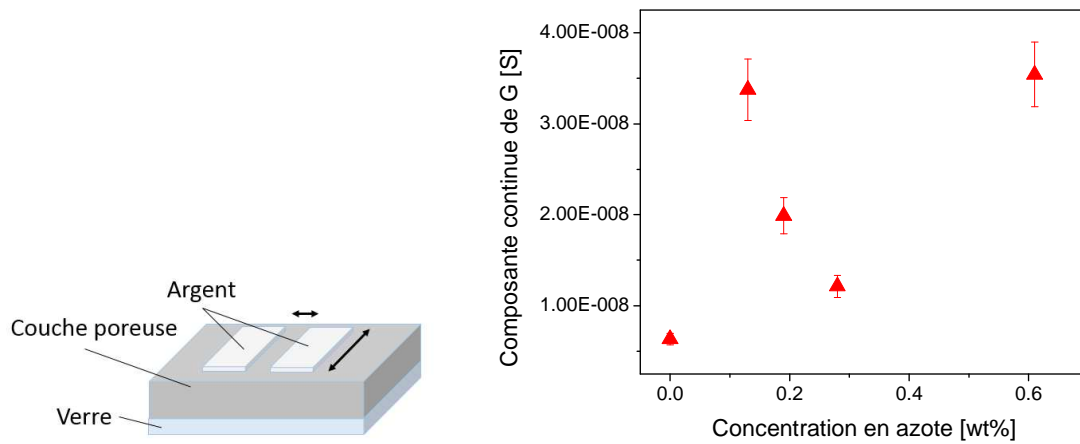


Figure 3.25 (a) Structure des échantillons pour les mesures de conductance. (b) Partie continue de la conductance des couches poreuses de TiO₂ en fonction du taux de dopage en azote (polarisation des échantillon 5V, mesure effectuée dans le noir)

On constate que la conductance des couches poreuses dopées augmente avec le dopage en azote. Ce résultat est en accord avec un dopage efficace du semi-conducteur TiO₂ par l'azote. On constate que la conductance maximale est obtenue pour les faibles taux de dopage (0.1 à 0.2 wt%). La tendance pour les taux d'azote supérieurs est plus délicate à interpréter : une chute importante de conductance pour la teneur à 0.3wt% d'azote, puis une nouvelle augmentation pour le taux de dopage maximal utilisé dans cette étude. Compte-tenu du manque de points expérimentaux, il est difficile de discuter cet aspect.

Néanmoins, pour des faibles taux de dopage, il apparaît que l'extraction des charges est favorisée par rapport à l'électrode non dopée. On note que ces tendances sont conservées sous illumination (lumière blanche), avec et sans polarisation. Ces tendances préliminaires sont cohérentes avec les performances des cellules solaires observées, et avec les analyses par TRMC et par TPV : pour des faibles taux de dopage, la meilleure conductivité de l'électrode poreuse permet de compenser efficacement les recombinaisons légèrement plus rapides observées. Pour les taux de dopage supérieurs, les recombinaisons induites par la présence de fortes densités de pièges en surface introduits par l'azote ne sont pas compensées par de meilleures propriétés de transport, conduisant à une baisse de rendement significative.

L'analyse par spectroscopie d'impédance doit être complétée afin d'extraire les mécanismes de transport des électrodes poreuses, et pour rationaliser l'influence de l'azote sur la mobilité des porteurs notamment.

3.3. Conclusions du chapitre

Ce chapitre est consacré à l'étude de l'influence du dopage à l'azote sur les propriétés électroniques et optiques des nanoparticules de TiO_2 synthétisées par pyrolyse laser, ainsi que ses effets sur les propriétés physiques des cellules solaires sensibilisées à colorant à l'état solide élaborées à partir des poudres. En contrôlant les conditions de synthèse, différents niveaux de dopage ont été obtenus, et la caractérisation systématique des poudres a été effectuée en utilisant des techniques complémentaires afin d'obtenir des informations pertinentes sur la localisation des atomes d'azote au sein de la structure du TiO_2 et sur leurs propriétés physiques. Des mesures optiques par DRS ont montré qu'une bande d'absorption supplémentaire dans le domaine visible est présente pour toutes les poudres N- TiO_2 , son intensité augmente légèrement avec la teneur en azote. Des Analyses XPS ont montré que les atomes d'azote sont insérés principalement dans des sites interstitiels de la structure cristalline de l'anatase quand le niveau de dopage est faible (<0,2% en masse). Lorsque le niveau de dopage augmente, des contributions supplémentaires d'azote substitutionnel ainsi qu'en surface des particules sont clairement mises en évidence. En particulier, la densité des atomes situés en surface augmente fortement avec la teneur en N. En outre, des radicaux paramagnétiques N^* (dans les sites de substitution ou interstitiels) et NO^* (à la surface) sont détectés par RPE pour les échantillons dopés. Des simulations par DFT suggèrent que la présence de lacunes d'oxygène est le facteur le plus critique pour la réduction du gap optique des poudres de TiO_2 dopées à l'azote.

Dans un second temps, nous avons élaboré des cellules solaires sensibilisées à colorant à l'état solide en utilisant les poudres pour réaliser les électrodes poreuses des dispositifs. Les cellules basées sur le TiO_2 dopé avec de faibles teneurs en azote (<0.2 wt%) présentent des performances légèrement améliorées par rapport aux cellules de référence non dopées. Cette observation semble être liée à l'absorption supplémentaire du N- TiO_2 dans le domaine visible, qui contribue à la conversion des photons solaires incidents. Cependant, pour des niveaux de dopage plus élevés, les performances ont tendance à diminuer, principalement au travers d'une diminution sensible du photo-courant. Des mesures par TRMC montrent que seules les poudres dopées sont susceptibles de produire des charges sous illumination dans le visible à 450 nm, et que cette génération augmente avec le taux de dopage. Le TRMC montre aussi une diminution de la durée de vie des électrons photo-générés dans les poudres est observée lorsque le taux de dopage augmente.

Les études de PL confirment que la présence des atomes d'azote induit une augmentation de la densité de pièges à la surface des particules. Les mesures de cinétiques des charges démontrent que le dopage induit bien une recombinaison plus rapide en cellules, sous conditions de fonctionnement standards. En parallèle, bien que la conductivité des électrodes poreuses soit améliorée par le dopage, les fortes recombinaisons de charges induites dans les cellules présentant un fort taux de dopage ne permettent pas de collecter un courant important, elles semblent être le facteur prépondérant permettant d'expliquer la baisse de performances des composants dopés. Seuls les faibles taux de dopage sont

susceptibles, a priori, d'exploiter l'amélioration des propriétés de transport des électrodes, permettant d'observer l'effet bénéfique de la bande d'absorption supplémentaire dans le visible sur la génération de courant.

Il faut noter que, l'élaboration des cellules met en jeu un traitement des photoanodes avec TiCl_4 qui est connu pour fortement modifier l'état de surface des nanoparticules de TiO_2 . Cette modification de l'état de surface pourrait masquer l'influence des atomes d'azote de surface. Cependant, les résultats en cellules présentent un bon accord avec les résultats des poudres non traitées et ne semble donc pas aller dans ce sens.

Un autre paramètre qui pourrait modifier les conclusions est le pourcentage de phase rutile dans la poudre. Même si nous avons essayé de synthétiser les poudres avec même cristallinité, la poudre dopée avec 0,2% N contient une proportion de phase rutile plus élevée que les autres poudres. Cette différence peut également influencer légèrement les performances photovoltaïques des cellules.

Chapitre 4 Résultats expérimentaux : nano composites TiO₂/MWNTC

Table des matières

Chapitre 4 Résultats expérimentaux : nano composites TiO ₂ /MWNTC	111
4.1. Synthèse et caractérisations des MWNTC utilisés	113
4.1.1. Morphologie des tapis de MWNTC	113
4.1.2. Traitements effectués sur les NTC et ses effets.....	114
4.2. Composites TiO ₂ /NTC <i>ex situ</i>	117
4.2.1. Morphologie de la cellule	118
4.2.2. Propriétés optiques des photo-électrodes	119
4.2.3. Performances photovoltaïques.....	120
4.2.4. Rendement quantique externe	122
4.2.5. Cinétiques des photo-charges	122
4.3. Composites TiO ₂ /NTC <i>in situ</i>	126
4.3.1. Conditions de synthèse	126
4.3.2. Analyse thermogravimétrique (ATG)	126
4.3.3. Propriétés physiques des poudres <i>in situ</i>	127
4.3.4. Propriétés optiques	129
4.3.5. Analyses par diffusion Raman.....	131
4.3.6. Propriétés de photoluminescence des composites	134
4.3.7. Application photovoltaïque	135
4.4. Conclusion.....	144

Ce chapitre est consacré au développement de nanocomposites $\text{TiO}_2/\text{MWNTC}$ et à leur utilisation en cellules ssDSSCs. Comme nous l'avons vu dans le chapitre 1, l'incorporation de nanotubes de carbones (NTC) au sein des couches poreuses de TiO_2 peut s'avérer bénéfique au fonctionnement des composants, notamment en raison d'un drainage des charges amélioré aux électrodes. Dans ce travail, des MWNTC synthétisés par la méthode CCVD sont d'abord traités à l'acide pour ajouter des groupes organiques à la surface de MWNTC afin d'avoir un meilleur contact entre les MWNTC et les nanoparticules de TiO_2 . Ensuite, les MWNTC traités sont mélangés avec une nanopoudre de TiO_2 déjà synthétisée par pyrolyse laser, formant un nanocomposite « *ex situ* » utilisé dans les cellules solaires. En parallèle, nous proposons d'introduire une suspension de MWNTC traités directement dans le précurseur TTIP lors d'une synthèse par pyrolyse laser, pour obtenir des nanopoudres composites qualifiées de « *in situ* ». Toutes les caractérisations des poudres *ex situ* et *in situ*, ainsi que les caractéristiques des cellules solaires associées sont présentées dans ce chapitre (pour des raisons de simplification, les cellules élaborées avec des poudres *ex situ* sont appelées « cellules *ex situ* », et il en sera de même pour le cas *in situ*).

4.1. Synthèse et caractérisations des MWNTC utilisés

4.1.1. Morphologie des tapis de MWNTC

Les nanotubes de carbone multi-feuillets (MWNTC) utilisés dans ce travail sont synthétisés dans notre laboratoire par la méthode CCVD en utilisant les conditions standard (détaillées dans le chapitre 2)[285]. Dans les textes suivants, le mot MWNTC va être remplacé par NTC, car nous n'avons utilisé que ce type de NTC. La Figure 4.1 présente les images MEB des tapis de NTC synthétisés.

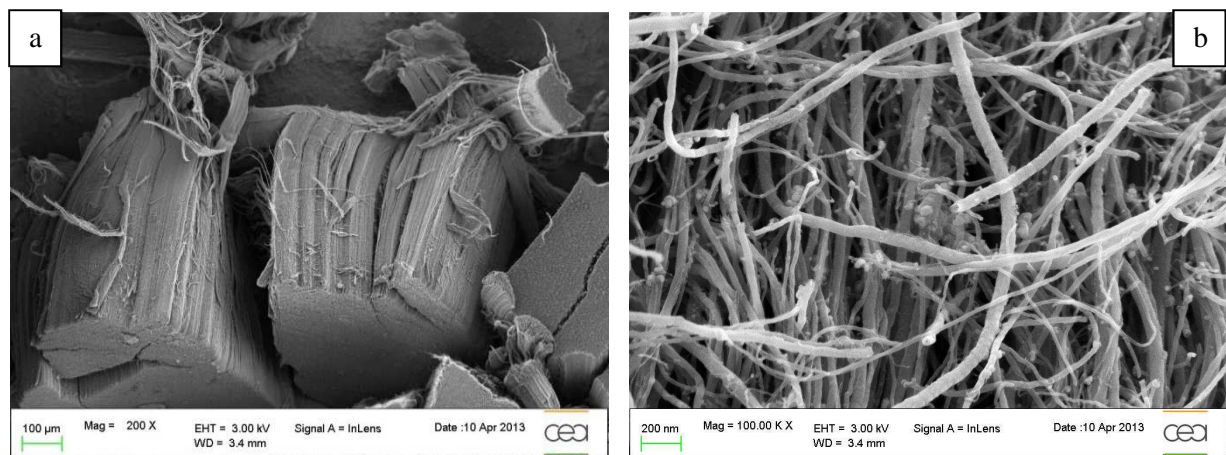


Figure 4.1 Clichés MEB des tapis de NTC synthétisés

Des NTC alignés sont bien obtenus après la synthèse, leur longueur est d'environ 500 µm. Si on regarde le centre des tapis de NTC (Figure 4.1b), on voit des nanoparticules de fer, venant de la décomposition du ferrocène (catalyseur de la synthèse). Un traitement thermique à 1200°C pendant 2h

sous Ar permet d'éliminer ces traces métalliques, connues pour éventuellement introduire des sites de recombinaison [86].

4.1.2. Traitements effectués sur les NTC et ses effets

Comme nous avons vu, les NTC synthétisés sont sous forme « tapis », donc avant de les utiliser, ils doivent être cassés et dispersés afin d'obtenir des NTC séparés et ayant la longueur correcte adaptée à l'épaisseur de la couche active d'une cellule ssDSSC. Le procédé de dispersion est détaillé dans le chapitre 2. Après traitement, la suspension des NTC dispersés montre sous microscope optique peu d'agglomération dans la solution (images non présentées ici), ce qui est favorable pour l'obtention de nanocomposites TiO_2/NTC homogènes. La longueur des NTC est aussi un facteur critique, car les NTC très longs peuvent créer des court-circuits au sein des couches actives des cellules solaires. La longueur moyenne des NTC dispersés évolue en fonction du temps au cours du traitement ultrasonique. Ceci est illustré pour des durées de 40 minutes, 1 heure 20 minutes, et 2 heures dans le Tableau 4.1. On voit que la longueur moyenne diminue régulièrement quand le temps de traitement augmente. De plus, les histogrammes de la distribution des longueurs sont présentés en Figure 4.2.

Tableau 4.1 Longueur moyenne des NTC dispersés en fonction du temps de la dispersion

Temps de dispersion	40 min	1h20 min	2h
Longueurs (μm)	1.6	1.2	0.9

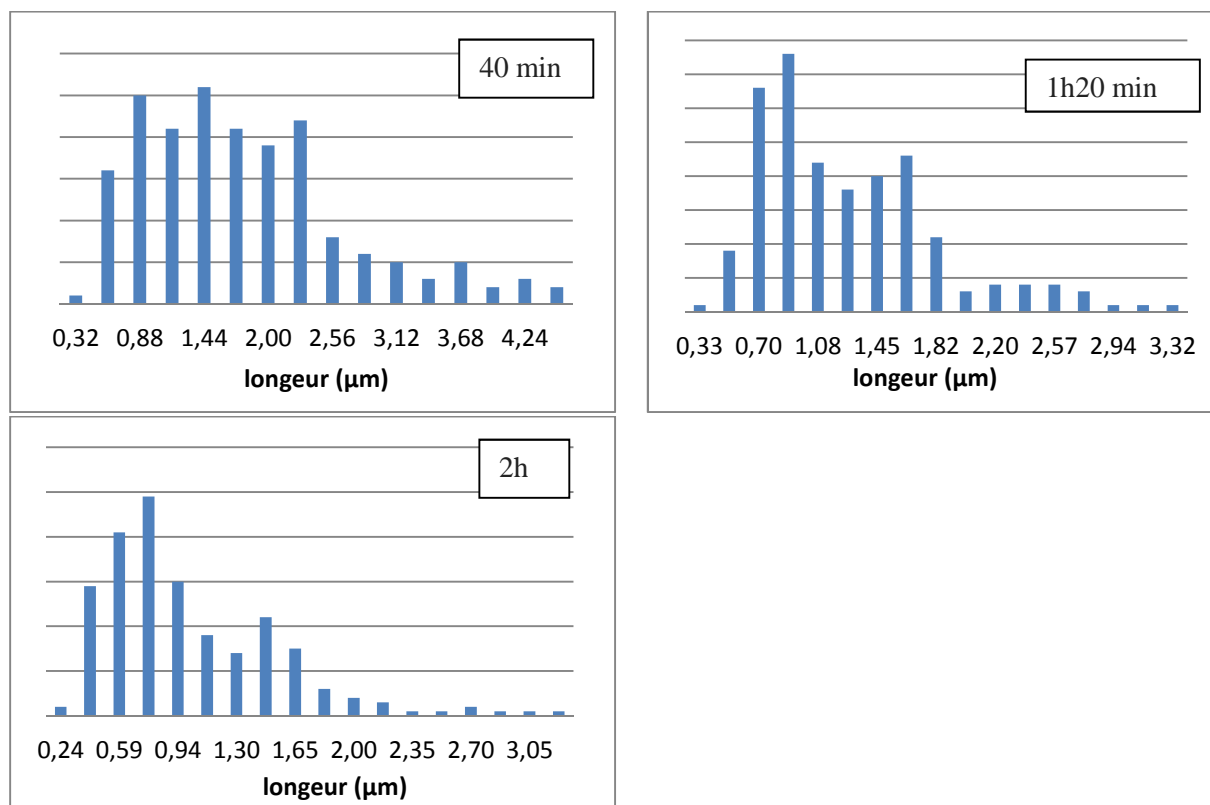


Figure 4.2 Distribution des longueurs des NTC en fonction du temps de la dispersion : 40min, 1h20min, 2h.

En considérant l'épaisseur de la couche poreuse utilisée en cellule ssDSSC (environ $1.8\mu\text{m}$), les NTC dispersés pendant 2 heures sont finalement choisis pour l'application photovoltaïque car la majorité des NTC présente une longueur de moins de $2\mu\text{m}$ (Figure 4.2). Les NTC dispersés sont ensuite traités dans un mélange d'acide sulfurique et d'acide nitrique à 50°C pendant 2 heures. La Figure 4.3 montre les spectres infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) des NTC non traités et traités à l'acide.

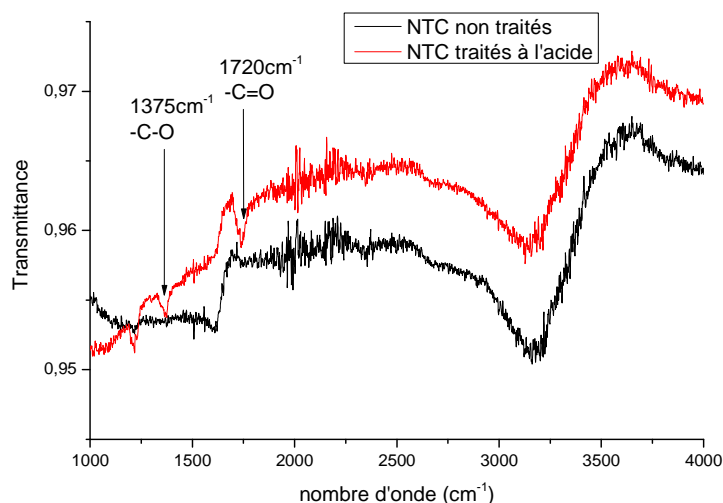


Figure 4.3 Spectres FTIR des NTC non traités et traités à l'acide

Par rapport aux échantillons non traités, les échantillons traités présentent des pics supplémentaires à 1375 et 1720 cm^{-1} , attribués respectivement aux liaisons $-\text{C}-\text{O}$ et $-\text{C}=\text{O}$ [191], [286], [287]. Ces liaisons sont caractéristiques de groupes $-\text{COOH}$ présents à la surface des NTC traités et peuvent améliorer l'accrochage des nanoparticules de TiO_2 à la surface des NTC [231]. Les deux échantillons sont également analysés par diffusion Raman (Figure 4.4), qui permet de révéler très directement les caractéristiques des échantillons de nanotubes.

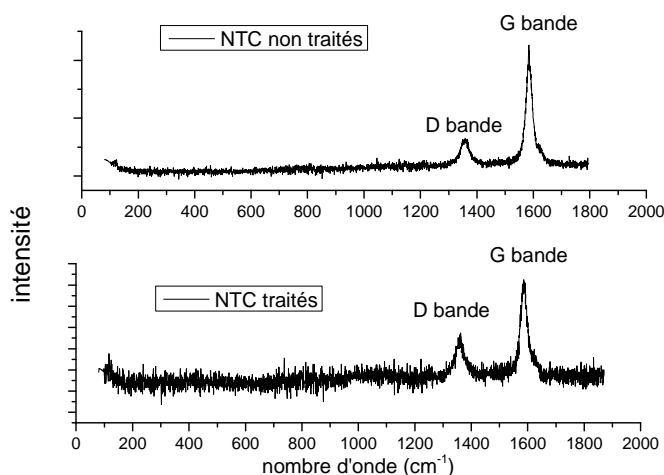


Figure 4.4 spectres Raman des NTC non traités et traités

Deux pics situés à 1354 et 1580 cm^{-1} , associés respectivement à la bande D et la bande G, sont détectés. D'après la littérature [288], la bande G correspond aux modes de vibration tangentiel dans le plan des atomes de carbone. La bande D est un mode à double résonance, lié principalement à des défauts dans la structure du réseau d'atomes de carbone. Le rapport entre des intensités de la bande D et de la bande G ($\frac{I_D}{I_G}$) est 0.27 pour les NTC non traités et 0.51 pour les NTC traités. Le traitement acide a donc créé des défauts à la surface des tubes, conduisant à l'augmentation de l'intensité de la bande D. Ce phénomène est bien connu dans la littérature, comme l'a montré par exemple Le *et al.* [287].

En outre, lorsque des groupements organiques sont ajoutés à la surface des NTC après le traitement à l'acide, la quantité d'oxygène présente dans l'échantillon doit augmenter. Dans ce travail, les quantités d'oxygène dans les NTC non traités et traités ont été dosées par XPS et par analyse chimique élémentaire (Figure 4.5 et Tableau 4.2).

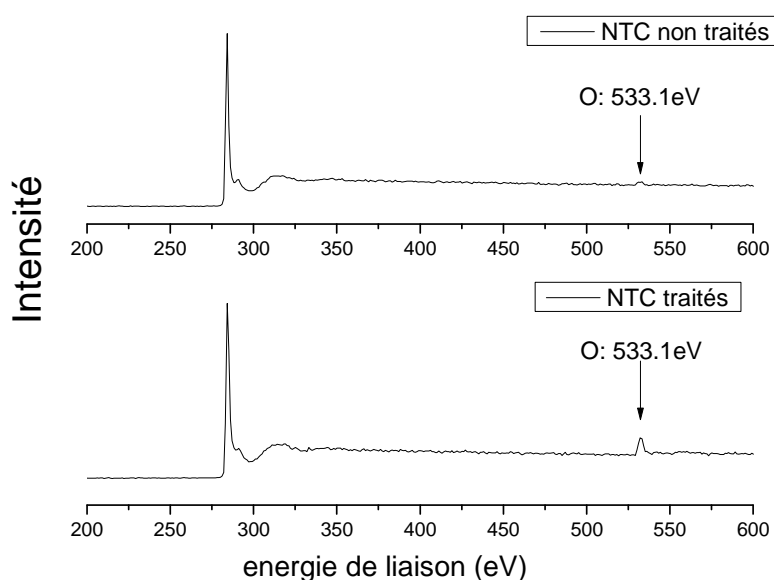


Figure 4.5 spectres XPS des NTC non traités et traités

Tableau 4.2 pourcentage en oxygène obtenue par l'analyse élémentaire et XPS

	wt.%O obtenue par analyse élémentaire	wt.%O obtenue par XPS
NTC non traités	2.4	1.3
NTC traités	4.8	7.0

On voit clairement que la quantité d'oxygène dans les NTC traités augmente. Les valeurs obtenues par les deux méthodes sont assez comparables. La présence des groupes organiques à la surface des NTC traités est donc confirmée.

Ces groupes organiques, ainsi que les défauts à la surface des NTC permettent d'améliorer l'adsorption ou le greffage de nanoparticules de TiO_2 à leur surface [191], [231], [289]. La Figure 4.6 présente les images MET des nanoparticules de l'échantillon OCTi310R (nanoparticules de TiO_2 pur) mélangé *ex situ* avec des NTC non traités et traités à l'acide.

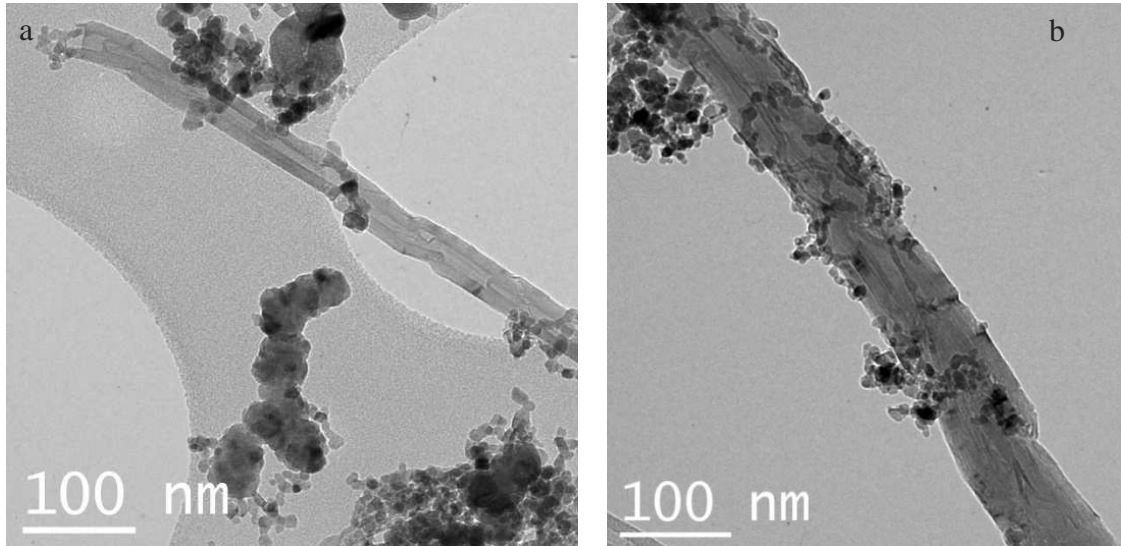


Figure 4.6 Images MET de (a) TiO_2 +NTC non traités (b) TiO_2 +NTC traités à l'acide

Très clairement, la densité de nanoparticules attachées à la surface des NTC augmente significativement pour les NTC traités. Sans traitement, il n'y a quasiment pas de nanoparticules à la surface des tubes. Suite à ces observations, nous choisissons d'utiliser les NTC traités pour réaliser les cellules à base de composites TiO_2 /NTC, afin de les interactions NTC- TiO_2 soient favorisées.

Pour conclure, les analyses FTIR, Raman, XPS, ainsi que les analyses chimiques montrent la présence de groupements organiques (en particulier $-\text{COOH}$) à la surface des nanotubes traités à l'acide. Ces groupes organiques permettent d'améliorer l'accroche des nanoparticules de TiO_2 sur la surface des tubes, et sont susceptibles d'induire de meilleures interactions en configuration de cellules solaires.

4.2. Composites TiO_2 /NTC *ex situ*

Les NTC traités sont d'abord mélangés *ex situ* avec la poudre TiO_2 pour obtenir le nano composite TiO_2 /NTC *ex situ*, nommé ensuite la poudre *ex situ* en raison de la simplification. Dans cette section, la poudre OCTi310R, dont les propriétés physico-chimiques sont détaillées dans le chapitre 3, est utilisée comme le poudre non dopés. D'après la littérature, la concentration optimale de NTC dans la couche active varie de 0.01wt% [232] à 0.3wt% [191], selon les différents types de NTC utilisés et la méthode de la préparation de nano composite (détaillé dans le chapitre 1). Différentes concentrations de NTC (de 0.01wt% à 2wt%) sont donc choisies pour chercher d'abord notre concentration optimale.

4.2.1. Morphologie de la cellule

Les couches poreuses élaborées avec les échantillons *ex situ* sont caractérisées par MEB. Seul le cliché de l'échantillon dopé à 0.1wt% en NTC est présenté ici (Figure 4.7a), les autres concentrations présentent des morphologies similaires.

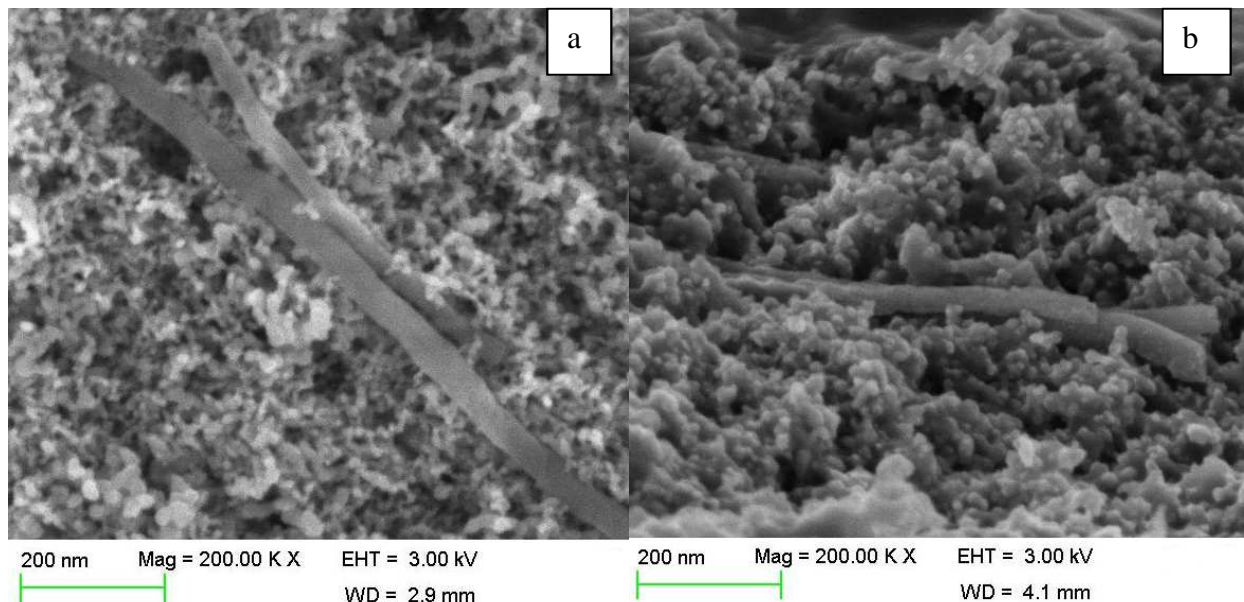


Figure 4.7 clichés MEB de échantillon dopé *ex situ* avec 0.1% NTC (a) la couche poreuse (b) la coupe transversale de la cellule complète.

L'image MEB montre que les NTC sont bien insérés dans la couche poreuse de TiO_2 . Néanmoins, la distribution en NTC dans la couche ne semble pas très homogène (même dans le cas où les NTC sont d'abord dispersés dans l'eau puis mélangés pendant 8 heures avec la poudre de TiO_2). On observe souvent plusieurs NTC « collés » ensemble (Figure 4.10a). Sachant que le taux de dopage est très faible (0.1wt%), ces observations témoignent d'une mauvaise qualité de dispersion. De plus, on observe que les NTC présentent une surface « nue » dans le cas des composites *ex situ*. Comme l'a montré l'image MET (Figure 4.6), seule une faible portion de la surface des NTC est couverte par les particules, ceci même si des traitements chimiques sont utilisés pour améliorer le greffage du TiO_2 . Ce faible taux de recouvrement NTC- TiO_2 est susceptible de jouer un rôle important sur la recombinaison des charges au sein de la couche active, cet aspect sera détaillé dans les sections suivantes.

La coupe transversale de la cellule solaire entière (TiO_2 -NTC/D102/spiro-OMeTAD) est également présentée (Figure 4.7b). Une nouvelle fois, on observe l'insertion de NTC dans la couche active. De plus, l'électrolyte solide semble clairement s'infiltrer dans les pores. Une agglomération de NTC est néanmoins aussi constatée, indiquant encore une fois la mauvaise distribution des nanotubes dans la couche poreuse.

4.2.2. Propriétés optiques des photo-électrodes

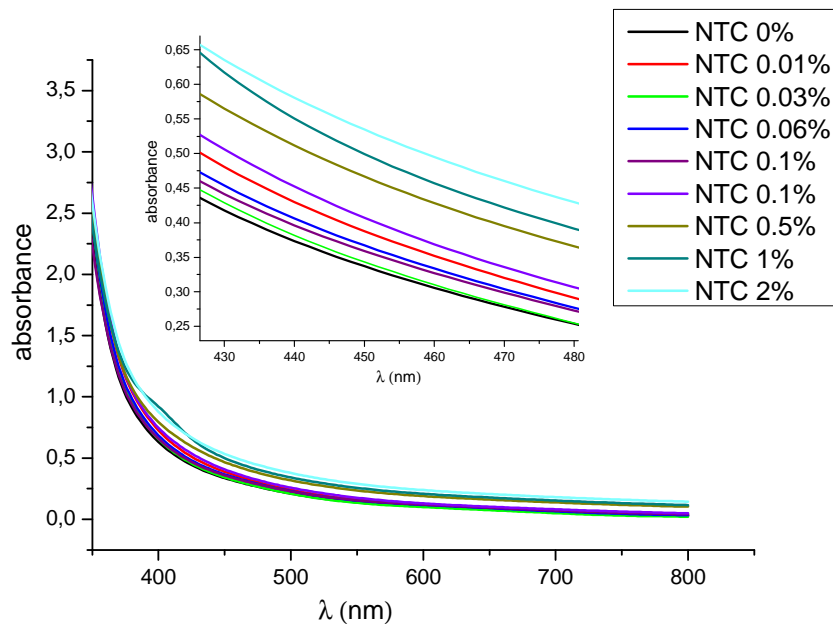


Figure 4.8 Absorption UV-visible des couches poreuses de TiO_2 dopées avec différentes quantités de NTC. L'encadré présente un agrandissement de la zone entre 420 nm et 480 nm.

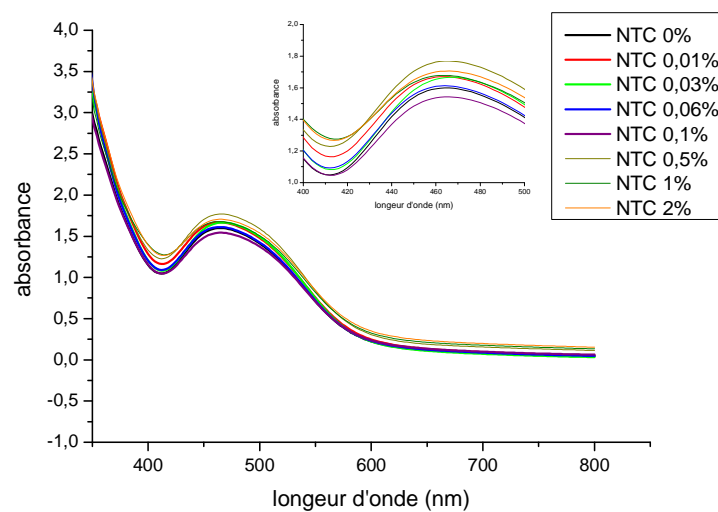


Figure 4.9 Absorption UV-visible des couches poreuses sensibilisées à colorant. L'encadré présente un agrandissement de la zone entre 400 nm et 500 nm.

Les spectres d'absorption UV-vis des couches poreuses de composites *ex situ* sont présentés en Figure 4.8 pour différentes quantités de NTC. On voit que l'absorption UV-visible des couches poreuses augmente linéairement avec la quantité de NTC dans toute la zone d'analyse (de 350nm à 800nm). Les NTC purs sont très noirs, car ils possèdent une absorption dans toute la gamme 200-800 nm [290], ce

qui couvre la zone d'absorption du colorant D102. Il est ainsi possible que leur absorption réduise celle du colorant, et donc induise une diminution du photo-courant généré. L'absorption optique des couches poreuses sensibilisées avec le colorant (Figure 4.9) présente la même tendance que celle des couches poreuses seules (Figure 4.8)

4.2.3. Performances photovoltaïques

Le Tableau 4.3 regroupe les paramètres photovoltaïques des cellules *ex situ*, issus de leurs caractéristiques J(V) mesurées sous éclairage standard (Figure 4.10).

Tableau 4.3 performances photovoltaïques des cellules solaires dopées *ex situ* avec différentes concentrations de NTC.

	$V_{oc}(V)$	$J_{sc} (mA/cm^2)$	FF (%)	$\eta(\%)$
NTC 0%	0.78	6.93	0.70	3.78
NTC 0.01%	0.79	6.71	0.70	3.69
NTC 0.03%	0.78	6.92	0.70	3.74
NTC 0.06%	0.79	5.87	0.72	3.37
NTC 0.1%	0.77	5.62	0.73	3.19
NTC 0.5%	0.76	6.07	0.57	2.61
NTC 1%	0.77	4.60	0.47	1.68
NTC 2%	0.76	3.96	0.53	1.61

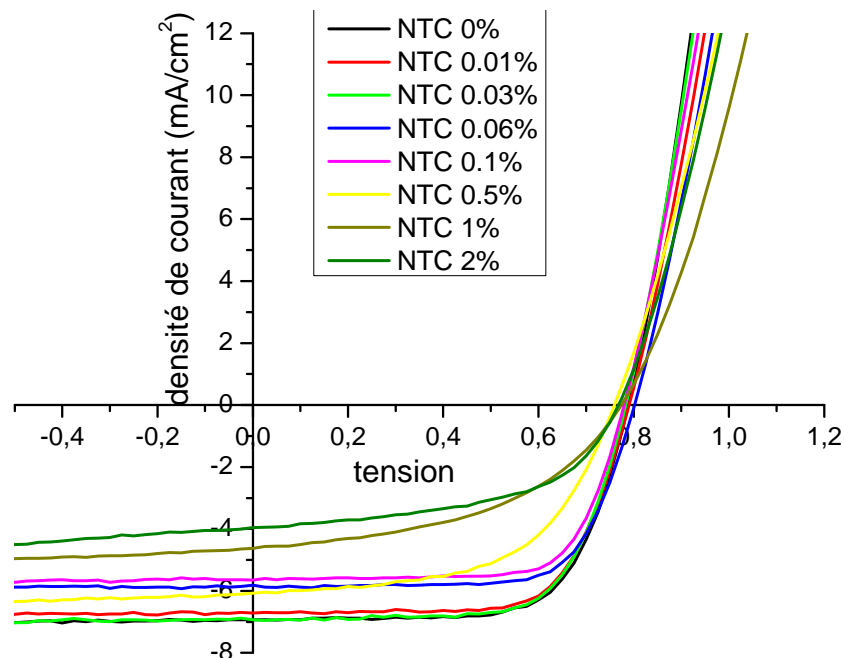


Figure 4.10 Densité de courant en fonction de la tension pour des cellules dopées *ex situ* avec différentes concentrations de NTC sous illumination standard (AM 1.5G, 100mW/cm²)

La cellule de référence (TiO_2 pur) présente des performances photovoltaïques assez différentes de celles de la cellule de référence du chapitre 3 (rendement = 3.97%). En effet, il est important de noter que les conditions ambiantes (humidité, température, etc.) lors de l'élaboration et la caractérisation des cellules ont été différentes en raison d'un déménagement complet de la plateforme technologique dans de nouveaux locaux. Dans ce chapitre dédié aux composites à base de NTC, nous ne considérons donc comme référence que la cellule élaborée au cours des mêmes séries. .

Quand la quantité de NTC est inférieure à 0.03wt%, le rendement de conversion, le courant de court-circuit, et la tension de circuit ouvert de la cellule *ex situ* sont comparables avec ceux de la cellule de référence. Lorsque la concentration en NTC dépasse 0.03wt%, la tension de circuit ouvert baisse légèrement, comme observé dans la littérature [230], [232], [233]. Cette diminution peut être due à la diminution de la valeur du potentiel de surface [231], ou une augmentation de la recombinaison des charges dans la cellule [233]. Cette baisse de V_{oc} peut aussi être due à un changement du niveau de Fermi du TiO_2 vers les potentiels plus positifs car le bord de la bande de conduction E_{CB} des NTC ($\sim 0\text{eV}$ vs. NHE) est généralement plus faible que celui du TiO_2 (-0.5eV vs. NHE) [227]. Le rendement photovoltaïque de la cellule *ex situ* diminue avec l'augmentation de la quantité de NTC, à cause d'une forte diminution du courant de court-circuit et du facteur de forme. Notamment quand la quantité de NTC est au-delà de 0.5%, le rendement chute dramatiquement. Concernant la densité de photocourant, l'absorption UV-visible des couches poreuses entre 350 et 800 nm augmente linéairement avec la quantité de NTC incorporés (cf. Figure 4.8). Cette absorption supplémentaire peut écranter partiellement l'absorption du colorant qui présente un maximum d'absorption à 480 nm. Néanmoins, cette évolution de l'absorption ne peut expliquer à elle seule la perte de courant observé dans les cellules, notamment pour les couches fortement dopées (1% ou 2%). En revanche, vu l'intensité relative, la perte du courant est beaucoup plus importante que la perte de l'absorption optique, notamment pour les couches fortement « dopées » (1% ou 2%). L'absorption supplémentaire par NTC n'est pas la seule raison de la diminution de rendement. Il doit exister des autres mécanismes. En conséquence, d'autres mécanismes physiques limitent vraisemblablement les performances des cellules. Cette observation sera à mettre en relation avec la recombinaison des charges, discutée dans les sections suivantes.

4.2.4. Rendement quantique externe

La Figure 4.11 présente les spectres IPCE des cellules dopées *ex situ* avec différentes quantités de NTC.

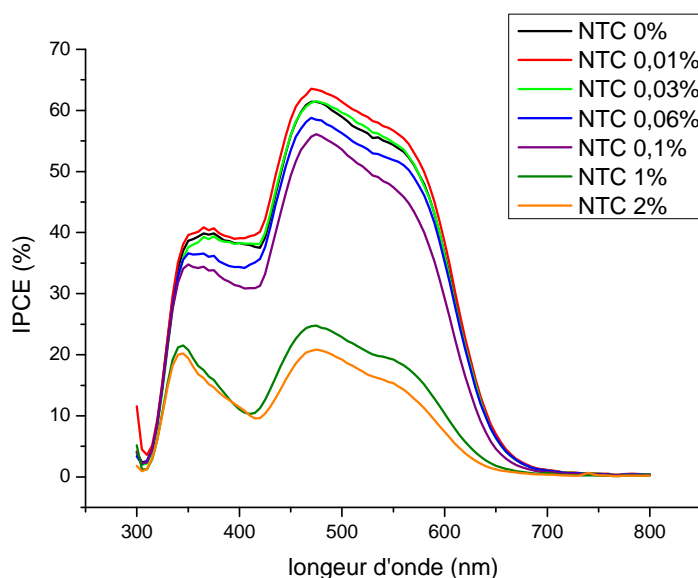


Figure 4.11 spectres de rendements quantiques externes (IPCE) des cellules dopées *ex situ* avec différentes quantités de NTC

On constate que la forme des spectres est similaire à celle du spectre d'absorption de la molécule de colorant D102. Les valeurs absolues d'IPCE suivent globalement les tendances révélées par les caractéristiques $J(V)$. Quelques différences peuvent néanmoins apparaître (notamment sur la valeur du courant de court-circuit déduite de l'IPCE par rapport à celle mesurée expérimentalement) car l'IPCE est mesuré sous faible éclaircissement (μW) alors que les performances photovoltaïques sont estimées sous forte illumination (100 mW.cm^{-2}). Le maximum d'IPCE augmente légèrement quand le teneur en NTC est inférieur à 0,03wt%. Compte-tenu de l'effet positif des NTC sur toute la gamme d'analyse de l'IPCE, il semble ainsi que l'incorporation des NTC améliore la collecte des charges pour de faibles teneurs en nanotubes

Lorsque la quantité de NTC dépasse 0,06 wt%, le signal d'IPCE baisse. Il chute même dramatiquement pour des teneurs supérieures à 1%, en accord avec la tendance discutée précédemment.

4.2.5. Cinétiques des photo-charges

Nous avons vu au travers de l'absorption UV-visible que l'insertion des NTC dans la couche active peut induire une augmentation de l'absorption de lumière par la couche poreuse, et donc réduire le

nombre de photoélectrons créés par le colorant. En revanche, ce seul phénomène ne permet pas d'expliquer la diminution du courant photo-généré en fonction de la concentration en NTC. Pour identifier des causes complémentaires, les durées de vie des charges dans les cellules *ex situ* ont été mesurées par la méthode TPV-TPC. Les résultats sont présentés sur la Figure 4.12, qui présente l'évolution de la durée de vie des porteurs en fonction de la tension de circuit ouvert (V_{oc}) établie sous illumination constante.

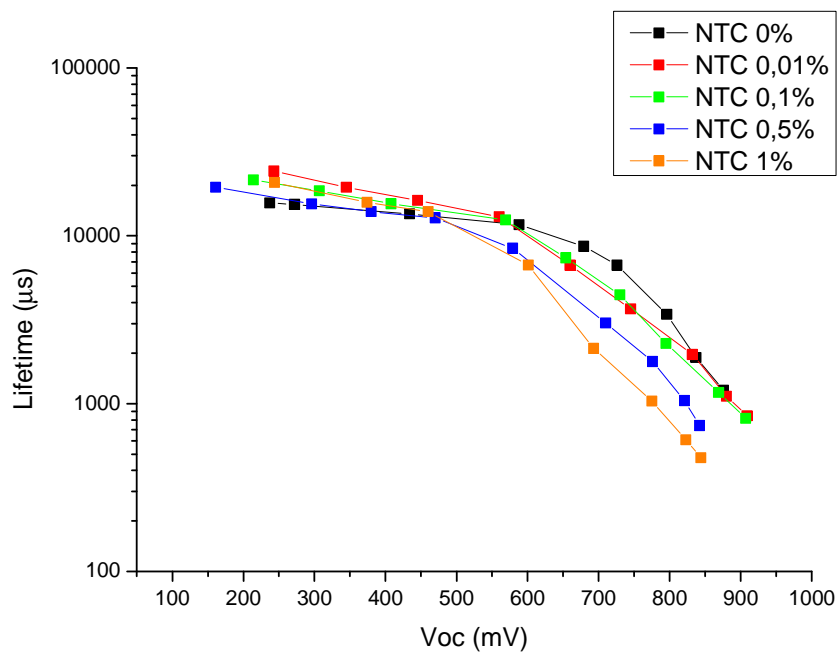


Figure 4.12 Durée de vie des électrons estimée en condition de circuit ouvert pour des cellules dopées avec différentes quantités de NTC.

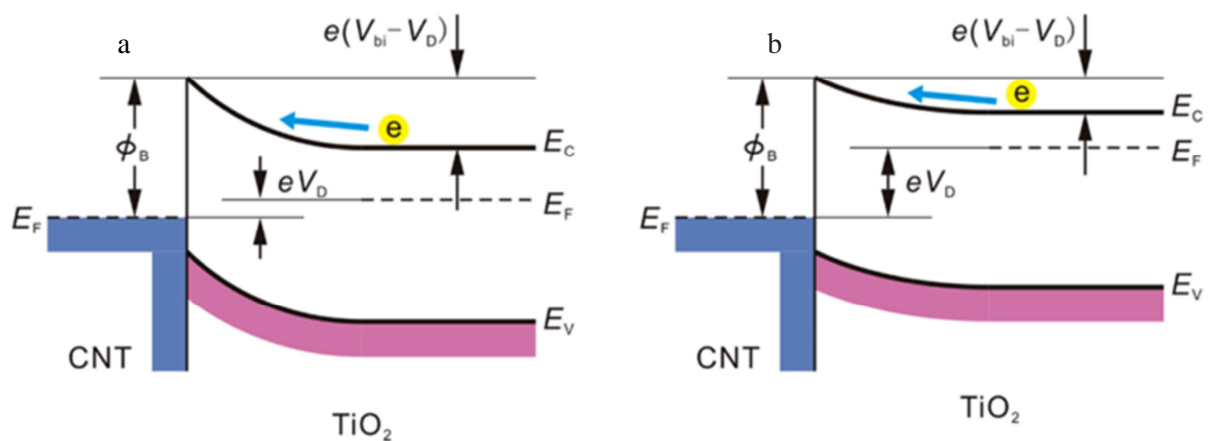


Figure 4.13 diagrammes de bande d'énergie pour les diodes Schottky de ssDSSC en condition de (a) faible illumination. (b) forte illumination [230]

Ces résultats peuvent être distingués en deux régimes : une partie sous faible illumination ($V_{oc} < 600\text{mV}$) et une partie sous forte illumination ($V_{oc} > 600\text{mV}$). Dans la partie sous faible illumination, c'est-à-dire pour de faibles valeurs de V_{oc} , les durées de vie des charges dans les cellules dopées avec les différentes quantités de NTC sont comparables. Il est possible de comprendre cette observation en considérant les propriétés énergétiques des composites. Le TiO_2 est un semi-conducteur de type n et les NTC utilisés ici sont métalliques. Le contact entre les deux matériaux est donc de type Schottky. Le diagramme de bandes d'énergie correspondant est schématisé Figure 4.13. $\phi_B = W_m - \chi$ est la hauteur de barrière Schottky,

Où, W_m est le travail de sortie des NTC et χ l'affinité électronique du TiO_2 .

La barrière de potentiel intrinsèque à la jonction eV_{bi} est donnée par $\phi_B - \phi_n$ où $\phi_n = E_C - E_F$.

eV_D est la différence de niveaux de Fermi entre le TiO_2 et les NTC, qui est modulée par des facteurs externes, comme par exemple l'injection par le colorant sous illumination.

La valeur estimée de ϕ_B est seulement de 0.2eV pour le contact de FTO- TiO_2 , mais peut atteindre 0.75eV pour le contact NTC- TiO_2 [230]. Le transport des électrons par la jonction TiO_2 -NTC est donc défavorable par rapport à la jonction TiO_2 -FTO sous faible illumination. De ce fait, le comportement, donc la durée de vie des électrons dans les cellules dopées est similaire à celle de la cellule non dopée.

Par contre, sous forte illumination, la valeur de eV_D augmente et la hauteur de la barrière pour faire passer un électron de la BC du TiO_2 vers le E_F des NTC ($e(V_{bi} - V_D)$) baisse (Figure 4.13b). Le transit des électrons via les jonctions TiO_2 -NTC devient beaucoup plus probable. Les durées de vie des électrons deviennent donc dépendantes de la concentration en NTC dans le TiO_2 . Elle diminue fortement lorsque la concentration en NTC augmente (Figure 4.12). Plusieurs hypothèses peuvent être émises. Premièrement, la liaison entre les nanoparticules de TiO_2 et les NTC est en principe assez faible (Figure 4.6 et Figure 4.7), et il peut exister de nombreux défauts à l'interface. D'autre part, comme nous l'avons observé à la Figure 4.7, une grande partie de la surface des NTC est nue dans le composite *ex situ*. Les électrons injectés dans les NTC peuvent très facilement se recombiner avec des « trous » (ou polarons positifs pour être plus précis) localisés dans l'électrolyte solide via cette surface [230](Figure 4.14). Cette fuite des électrons est d'autant plus grande que le nombre de NTC est élevé. Cette augmentation de la recombinaison des charges est ainsi la principale cause de diminution du courant et du rendement pour les cellules *ex situ* fortement dopées.

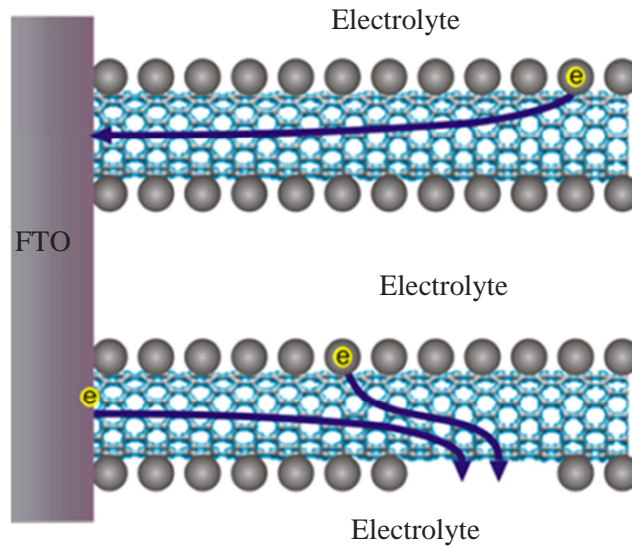


Figure 4.14 Diagramme schématique de fuite des électrons photo générés du TiO_2 aux accepteurs d'électrons dans l'électrolyte solide par la partie nue des NTC.[230]

Le temps de transport des électrons dans les cellules non dopées et dopées *ex situ* a aussi été estimé (Figure 4.15).

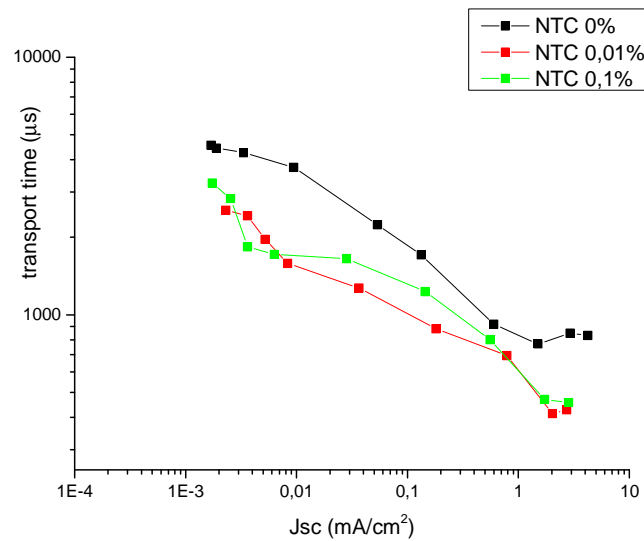


Figure 4.15 Temps de transport estimé par la méthode TPV-TPC pour des cellules non dopées et dopées *ex situ*.

Pour toutes les cellules, la cinétique associée au transport des charges augmente en fonction de l'intensité lumineuse (donc en fonction du courant débité par la cellule placée sous condition d'illumination d'intensité croissante), ce qui est attendue en théorie. En présence des NTC, ce temps de transport est légèrement réduit, en accord avec un meilleur drainage des charges par les tubes métalliques au sein de la couche poreuse de TiO_2 [226], [231], [289]. Cette observation est compatible avec une amélioration du courant et du rendement des cellules, tant que la recombinaison des charges n'est pas dominante.

4.3. Composites TiO₂/NTC *in situ*

La section précédente a montré qu'un faible recouvrement des nanotubes de carbone par le TiO₂ observé au sein des composites *ex situ* (mélange direct entre des nanoparticules de TiO₂ et des NTC, après synthèse) était susceptible d'induire de fortes recombinaisons de charges dans les couches actives des cellules hybrides réalisées, limitant les performances des composants. Afin de réduire ce phénomène, nous proposons dans cette section une stratégie originale basée sur l'introduction directe de NTC dans le précurseur utilisé pour la synthèse des nanopoudres de TiO₂. Le nanocomposite TiO₂/NTC obtenu, qualifié de composite *in situ*, est pour la première fois utilisé en cellules solaires de type ssDSSC. Les cellules correspondantes sont qualifiées de cellules *in situ* dans la suite du chapitre.

4.3.1. Conditions de synthèse

Le processus de synthèse des poudres *in situ* est détaillé dans le chapitre 2. Les conditions des synthèses sont présentées dans le Tableau 4.4.

Tableau 4.4 Conditions de synthèse des poudres non dopées et dopées *in situ*.

Poudre	Réactif		Entrainement		laser puissance (w)	$\frac{m_{\text{NTC}}}{m_{\text{TTIP}}}$	$\frac{m_{\text{toluène}}}{m_{\text{TTIP}}}$	Taux de production (g/h)
	Gaz	Débit (cm ³ /min)	Gaz	Débit (cm ³ /min)				
OCTi317	C ₂ H ₄	355	Ar	2000	640	0%	0%	9
OCTi318	C ₂ H ₄	355	Ar	2000	640	0,056%	6%	5
OCTi321	C ₂ H ₄	355	Ar	2000	640	0.28%	8%	0,7

Trois poudres, incluant une poudre de référence à base de TiO₂ pur (OCTi317), ont été synthétisées en faisant varier la quantité de NTC dans le précurseur de synthèse. Du C₂H₄ a été ajouté dans le mélange pour jouer le rôle de gaz sensibilisateur vis-à-vis du faisceau laser infrarouge utilisé. On note que lorsque la concentration en NTC dans le précurseur est importante (comme dans le cas de la poudre OCTi321), le taux de production chute de façon importante en raison du changement de viscosité induit par la présence des nanotubes dans le mélange liquide, conduisant à un aérosol moins dense que pour des concentrations en NTC limitées.

4.3.2. Analyse thermogravimétrique (ATG)

Comme on l'a vu dans le chapitre 3, les poudres synthétisées par pyrolyse laser contiennent des phases de carbone amorphe qui sont éliminées par traitement thermique. Ce traitement risque d'éliminer une fraction des NTC de la poudre. Aussi, nous avons analysé les NTC par ATG en utilisant un palier à 430°C pendant 3 heures sous air (Figure 4.16).

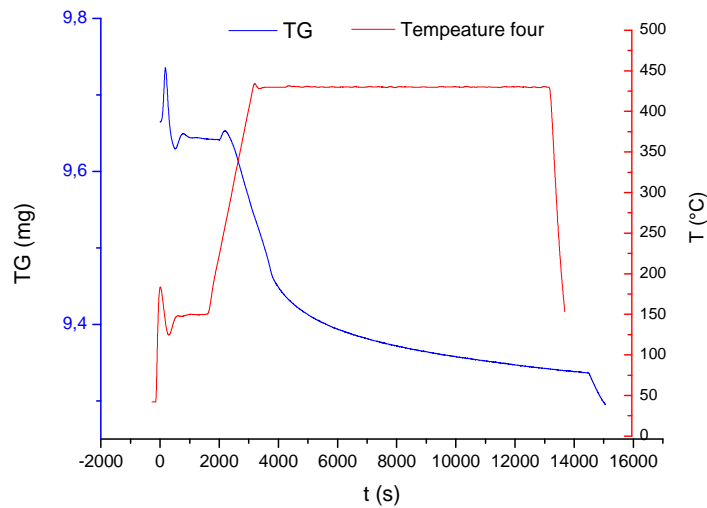


Figure 4.16 Courbe ATG des NTC chauffé à 430°C pendant 3 heures sous air

La figure montre que les NTC ont perdu environ 2% de leur masse après le traitement thermique. En conséquence, le recuit à 400°C pendant 3 heures ne devrait pas influencer significativement les NTC au sein de la poudre lors de l'élimination du carbone amorphe libre. Dans ce travail, toutes les poudres *in situ* ont donc été recuites dans ces conditions pour l'application photovoltaïque.

4.3.3. Propriétés physiques des poudres *in situ*

La Figure 4.17 présente les diffractogrammes des poudres *in situ* recuites.

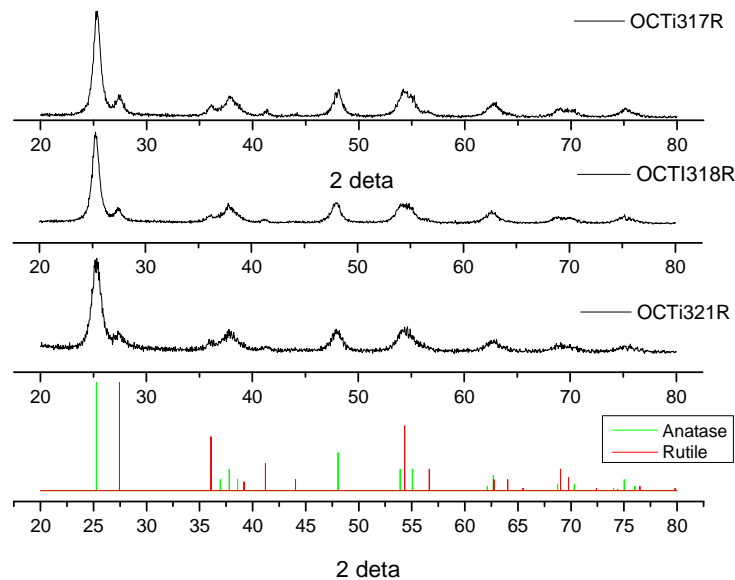


Figure 4.17 Diagrammes de diffraction des rayons X pour les 3 poudres *in situ*

Elles sont toutes constituées d'un mélange de phases anatase et rutile, la phase anatase demeurant la phase dominante (>80%) pour les trois poudres (Tableau 4.5)

Tableau 4.5 bilan des résultats XRD et BET

	% anatase	Taille de cristallites (anatase) (nm)	Surface spécifique (m ² /g)	Diamètre BET (nm)
OCTi317R	83%	10	122,2	12
OCTi318R	90%	11	115,9	13
OCTi321R	85%	8	153,5	10

.De plus, les tailles de cristallites estimées à partir des diffractogrammes sont très similaires entre les différentes poudres (8-10 nm). Les mesures de surface spécifique par la méthode BET confirment aussi cette tendance (Tableau 4.5). Encore une fois, les tailles estimées par BET sont légèrement plus grandes que les tailles des cristallites, en raison de la présence de zones amorphes à la surface des grains. Les poudres ont été ensuite observées par microscopie électronique à transmission (Figure 4.18).

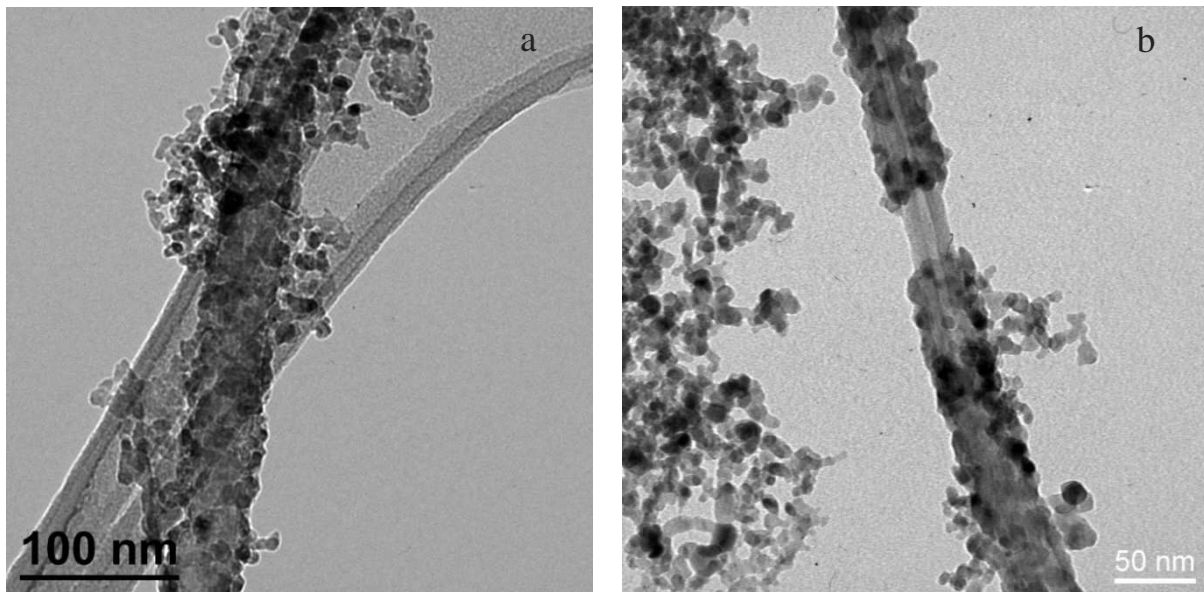


Figure 4.18 Clichés MET des poudres *in situ* (a) OCTi318R (b) OCTi321R

La poudre de référence OCTi317R présente la morphologie typique d'une poudre obtenue par pyrolyse laser (non présentée ici), c'est-à-dire qu'une forme de « chaînette ». Concernant les poudres *in situ* OCTi318R et OCTi321R, on observe bien la présence de nanotubes au sein des poudres, ces derniers étant couverts de façon très efficace par les nanoparticules de TiO₂. Cette morphologie est ainsi très différente de celle de la poudre *ex situ* (Figure 4.6). Rappelons que dans le cas *ex situ*, seulement quelques particules de TiO₂ sont observées sur la surface des NTC. Ici, les nanoparticules

de TiO₂ couvrent quasiment toute la surface des NTC, avec une densité importante. Ces observations de microscopie sont menées après une étape de dispersion utilisant une sonde à ultrason pendant 15 minutes. Le fait d’observer des nanoparticules de TiO₂ encore largement collées à la surface des NTC suggère que la liaison TiO₂–NTC est très forte, peut-être déjà proche d’une liaison covalente (par exemple C-O). Une telle caractéristique peut s’avérer prometteuse pour l’application visée.

Les poudres *in situ* ont été analysées chimiquement afin de doser la teneur en NTC. Comme on l’a vu dans la partie dédiée aux N-TiO₂ (chapitre 3), la poudre de référence recuite contient toujours environ 0.15% de carbone qui s’avère être proche de la limite de détection des équipements ou qui peut être due à des contaminants organiques. Afin d’obtenir une estimation pertinente de la quantité de NTC dans les poudres *in situ*, cette valeur a été soustraite à toutes les mesures présentées dans le Tableau 4.6.

Tableau 4.6 Teneurs en C pour les poudres *in situ*

	wt% C mesuré par analyse chimique	wt% C estimé
OCTi317R	0.15%	0%
OCTi318R	0.18%	0.03%
OCTi321R	0.24%	0.09%

On voit que plus il y a de NTC dans la suspension de précurseur, plus il y a NTC dans la poudre. La poudre OCTi318R possède environ 0,03wt% de NTC. Cette concentration est identique à la concentration optimale observée pour les cellules *ex situ* (Tableau 4.3). On note cependant que la concentration finale dans la poudre est différente de la concentration initiale dans le précurseur (si on fait l’hypothèse que tout le TTIP se transforme en TiO₂, la concentration initiale en NTC dans le précurseur est de 0.2wt% et 1wt% pour OCTi318R et OCTi321R respectivement). Cette différence provient très probablement de la difficulté à entrainer les NTC solides vers la zone de réaction à l’aide des gouttelettes de l’aérosol, qui entraînent préférentiellement le TTIP.

4.3.4. Propriétés optiques

Les poudres *in situ*, OCTi318R et OCTi321R, présentent une couleur légèrement bleutée, comme le montrent les mesures de chromaticités déduites des mesures de réflectivité sur les poudres (Figure 4.19).

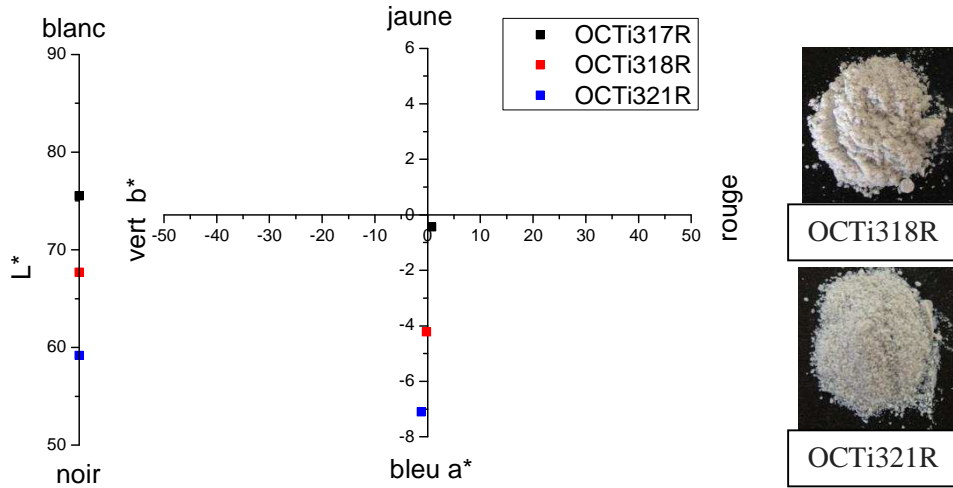


Figure 4.19 Couleur des poudres *in situ* dans les coordonnées de chromaticité (estimée par mesure de réflectivité sur poudre)

Cette couleur est plus marquée pour la poudre OCTi321R par rapport à la poudre OCTi318R, conformément aux concentrations en NTC employées. Les spectres de réflexion UV-visible sont présentés Figure 4.20.

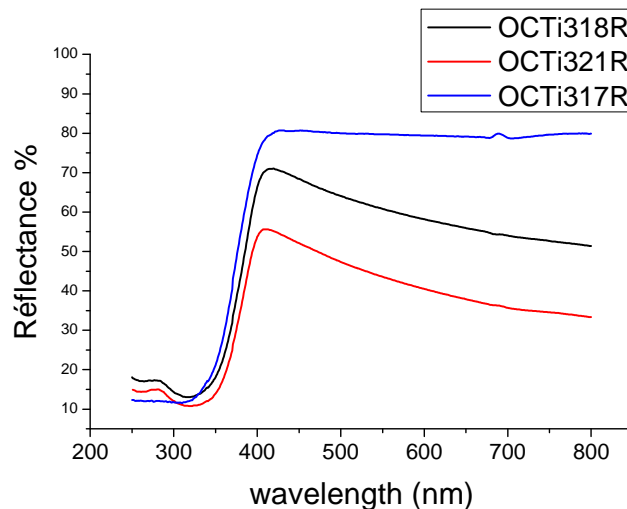


Figure 4.20 Spectres de réflexion UV visible des poudres *in situ*

Les poudres dopées avec les NTC réfléchissent moins de lumière entre 400 nm et 800 nm comparé à la poudre de référence. Les mesures étant effectuées sur des préparations d'échantillons épaisses et compactes similaires pour toutes les poudres, j'ai considéré que la lumière non réfléchi est absorbée par la poudre. Les composites TiO_2/NTC absorberaient donc plus de lumière que la poudre non dopée. Ce phénomène est aussi constaté dans la littérature pour les couches épaisses ($>10\mu\text{m}$) [233]. Il peut être dû à un effet plasmonique associé aux NTC métalliques [290].

4.3.5. Analyses par diffusion Raman

Comme vu en section 4.1.2, le spectre Raman des NTC purs présente deux bandes caractéristiques centrées à 1354cm^{-1} (bande D) et 1580cm^{-1} (bande G) (Figure 4.21a). Le TiO_2 pur (anatase ou rutile) ne présente aucune signature dans cette gamme (Figure 4.21b).

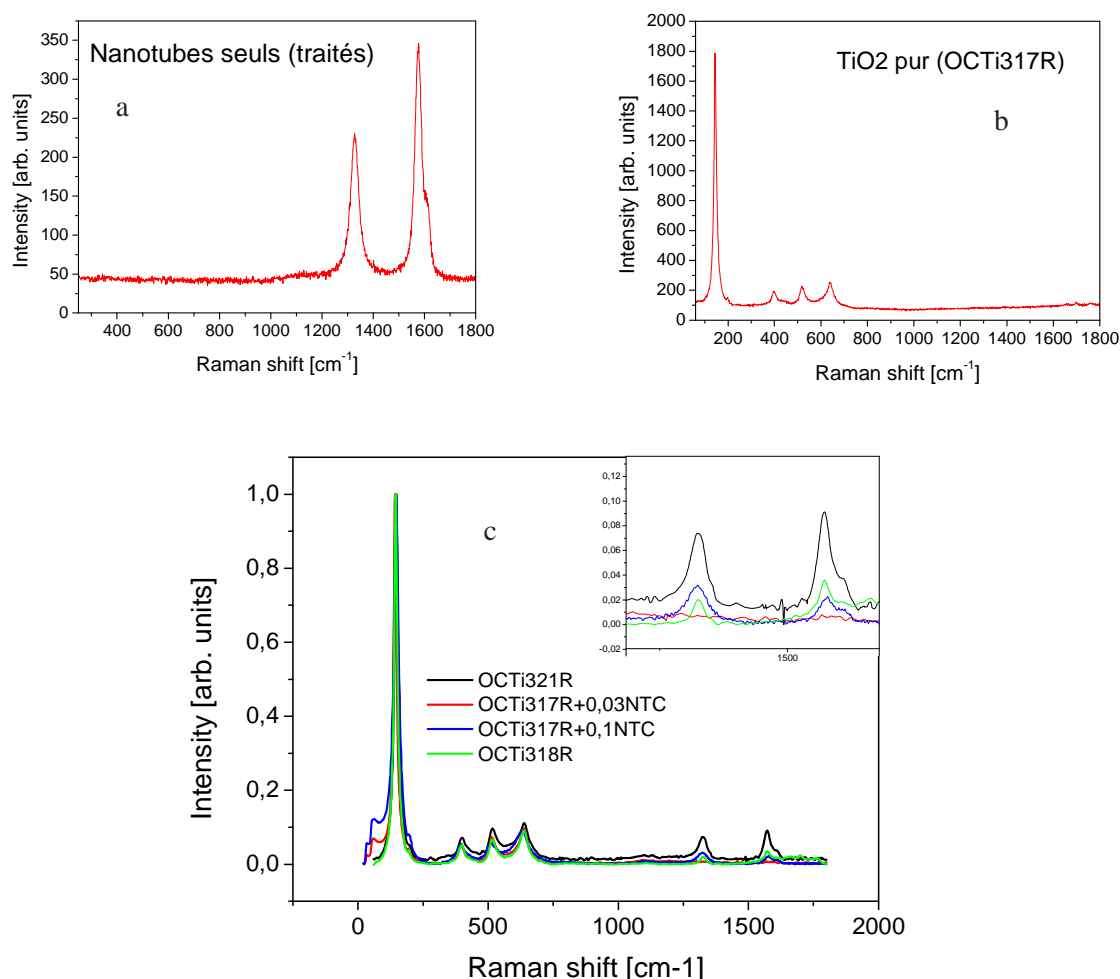


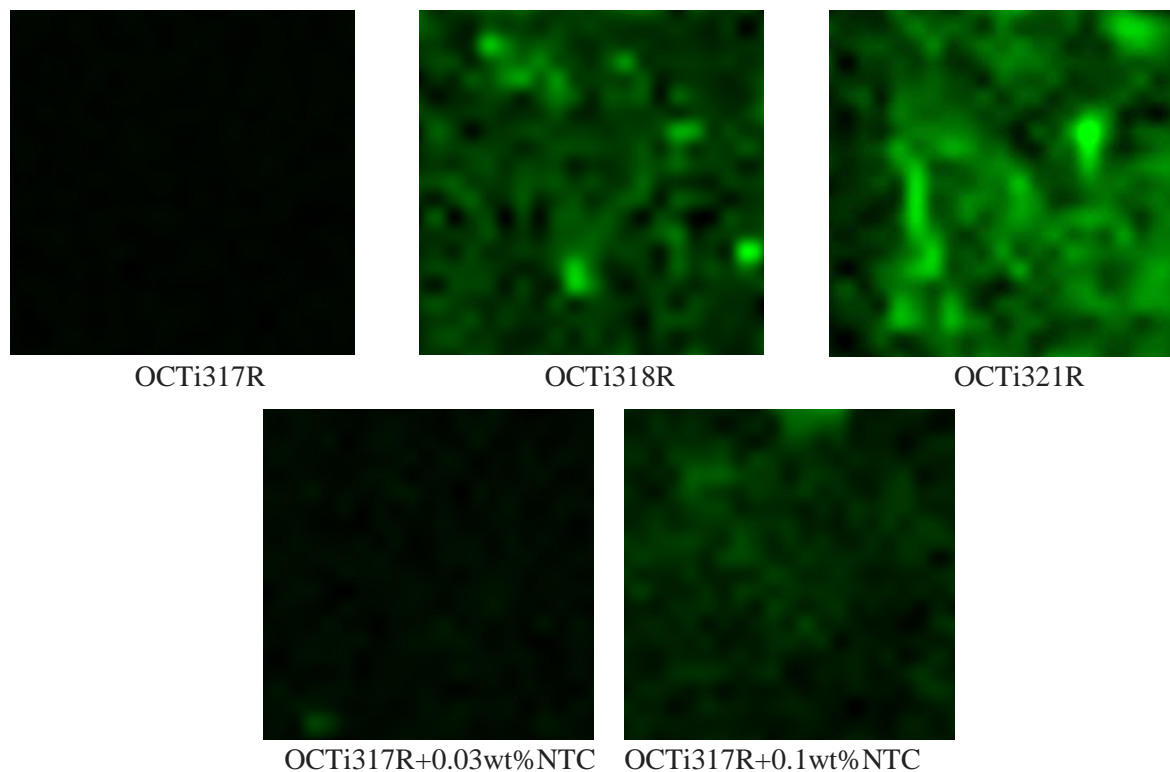
Figure 4.21 Spectres Raman de (a) NTC seuls, (b) du TiO_2 pur (poudre OCTi317R), (c) des poudres OCTi318R, OCTi321R, OCTi317R+0.03wt%NTC, OCTi317R+0.1%NTC. Un zoom des signaux associés aux NTC est présenté dans l'encadré.

On trouve en revanche les contributions très communes des phases cristallines présentes (principalement anatase) à 145cm^{-1} (mode E_g), 400cm^{-1} (mode B_{1g}), 518cm^{-1} (mode B_{1g}), et 639cm^{-1} (mode E_g)[291] [292]. Grâce à cette excellente séparation des deux signaux, la diffusion Raman est ici une méthode efficace pour révéler la présence de NTC dans le nanocomposite TiO_2/NTC , comme cela a été plusieurs fois reporté dans la littérature [191], [192]. En revanche, le plus souvent, les analyses sont effectuées sur une zone restreinte d'un échantillon, là où un signal propre au NTC est révélé. Dans ce travail, nous avons souhaité évaluer les distributions en NTC dans les poudres *in situ* et *ex situ* en effectuant des cartographies Raman centrées sur le signal propre aux NTC. Pour ce faire, les poudres *in situ* OCTi318R et OCTi321R, ainsi que les composites *ex situ* OCTi317R+0.03wt%NTC (teneur en NTC similaire à celle de la poudre OCTi318R)

OCTi317R+0.1wt% (teneur similaire à celle de OCTi321R), de même que la poudre référence TiO₂ pur (OCTi317R) ont été déposées sur une lame de verre sous microscope Raman et l'analyse a été effectuée sur une zone de 40×40μm.

Dans un premier temps, la Figure 4.21c présente le spectre Raman typique de chacun des échantillons. Les spectres Raman des poudres *in situ* sont presque systématiquement composés des deux contributions du TiO₂ et des NTC. La signature de ces derniers est en général très claire par rapport à la ligne de base. En revanche, les composites *ex-situ* montrent seulement ponctuellement des spectres combinant les deux contributions : plus souvent, les spectres sont composés seulement des contributions du TiO₂ anatase (par exemple la poudre OCTi317R+0.03wt%NTC). Pour certaines régions, la signature des NTC est néanmoins observable. Ces indications témoignent d'une faible homogénéité de la répartition des NTC au sein de la poudre dans le cas des composites *ex situ* alors que les composites *in situ* semblent montrer une répartition plus homogène des nanotubes.

Par suite, nous avons enregistré et tracé les cartographies Raman en associant les niveaux de gris (représentés ici sur le canal vert de façon arbitraire) avec l'intensité de la bande à 1354 cm⁻¹ caractéristique des NTC. Les cartographies des cinq échantillons sont présentées à la Figure 4.22.



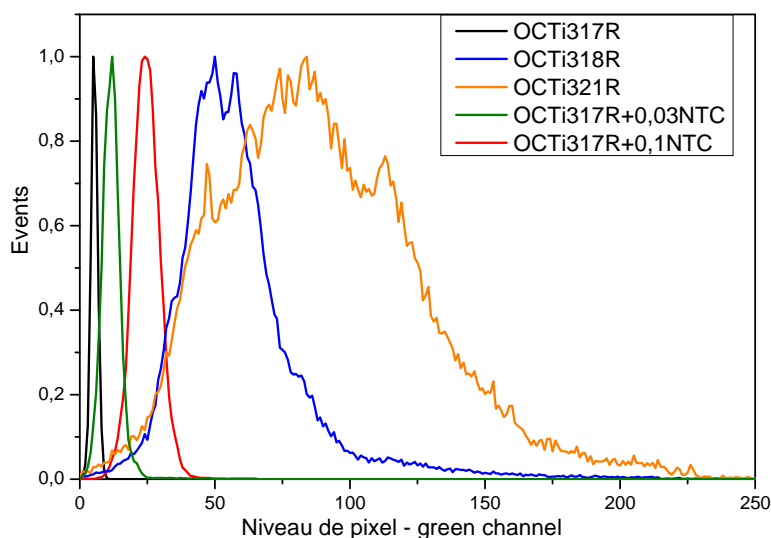


Figure 4.22 Cartographies Raman des poudres OCTi317R, OCTi318R, OCTi321R, OCTi317R+0.03wt%NTC, OCTi317R+0.1wt%NTC sur $20\mu\text{m} \times 20\mu\text{m}$. Le diagramme présente les histogrammes de niveaux de vert (associés au signal des NTC) des échantillons.

Plus la teinte tend vers les tons blancs, plus la signature Raman des NTC détectée est importante. Une normalisation arbitraire des différentes cartographies a été réalisée par rapport à l'intensité maximale de la bande à 1354 cm^{-1} détectée pour l'échantillon OCTi318R. On constate premièrement que les poudres avec les plus forts taux de NTC possèdent le plus grand nombre de pixels clairs : OCTi321R pour les composites *in situ* et OCTi317R+0.1wt%NTC pour le cas *ex situ*. Ce résultat quantitatif confirme les valeurs obtenues par analyse chimique et illustre donc la relation directe existant avec les conditions de synthèse. Dans un second temps, on constate que la distribution en NTC est beaucoup plus homogène pour les poudres *in situ* que pour les poudres *ex situ*. Pour la même concentration en NTC, par exemple OCTi321R et OCTi317R+0.1wt%NTC, la poudre *in situ* possède un signal Raman beaucoup plus intense sur toute la surface analysée. Dans le cas des échantillons *ex situ*, le choix de la zone analysée est néanmoins important. Il est en effet possible d'imager des zones montrant une très faible densité en NTC ainsi que des zones montrant une forte densité locale en NTC (non présenté ici). Ces observations témoignent une nouvelle fois de la forte inhomogénéité des échantillons *ex situ* par rapport aux composés *in situ*. Les histogrammes de niveaux de vert (image 8 bits, donc canaux de 1 à 256, Figure 4.22c) indiquent clairement qu'une meilleure distribution est observée dans le cas des échantillons *in situ*, même pour des concentrations très faibles (0.03wt%), alors que le niveau de signal associé au NTC est très faible pour tous les composites élaborés *ex situ* (vrai pour les concentrations de 0.03% et de 0.1%).

De façon plus fine, on constate un léger décalage Raman entre la bande G (1580 cm^{-1}) des NTC des composites et celle des nanotubes seuls. Ce décalage, qui est généralement dû à la contrainte résiduelle à l'interface TiO_2/NTC [289], est plus marqué dans la poudre *in situ*, suggérant une meilleure interaction locale entre les particules d'oxydes et les nanotubes que dans le cas *ex situ*.

En conclusion de ces analyses, une meilleure distribution des NTC au sein des poudres est mise en évidence pour les composites *in situ*.

4.3.6. Propriétés de photoluminescence des composites

Les cinq poudres (OCTi317R, OCTi318R, OCTi321R, OCTi317R mélangé *ex situ* avec 0.03wt% NTC et avec 0.1wt% NTC) ont été aussi analysés La spectroscopie de Photoluminescence (PL). Les conditions d'expérience sont identiques que celles des poudres dopées à l'azote. Les spectres de photoluminescence des échantillons mesurés entre 320 et 870 nm (soit environ de 1.6 à 3.6 eV) sont présentés dans Figure 4.23.

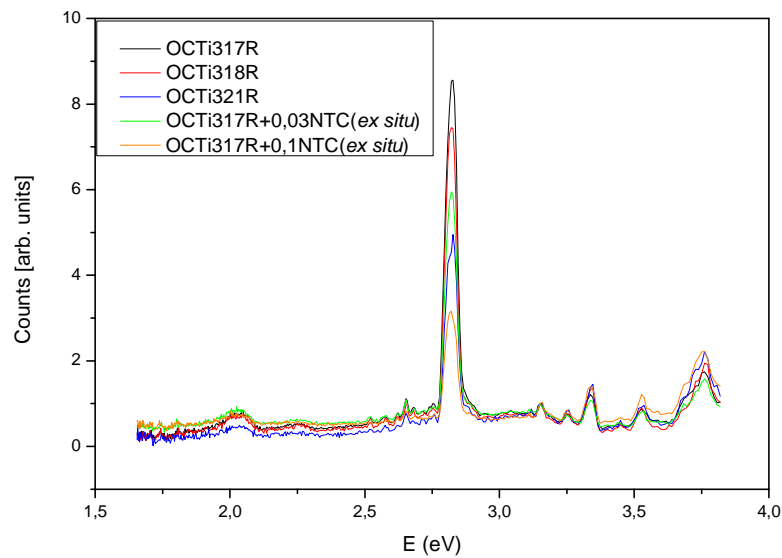


Figure 4.23 Spectres de photoluminescence complets normalisés à 3.15 eV des poudres *in situ* et *ex situ*.

Comme vu dans le chapitre 3, tous les spectres ont ainsi été normalisés par rapport à la raie à 3.15eV. Suite à cette normalisation, un agrandissement sur les pics centrés sur 2.03 eV est présenté à la Figure 4.24.

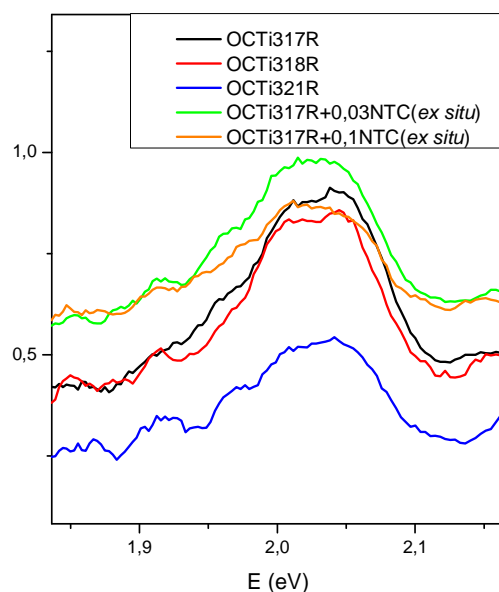


Figure 4.24 Spectres de photoluminescence des poudres *in situ* et *ex situ* centrés sur la contribution à 2.03 eV.

La bande de PL centrée à 610 nm (2.03 eV) est réduite en intensité pour les échantillons OCTi318R et OCTi321R comparés à la référence OCTi317R (TiO₂). L'extinction de l'émission est plus marquée pour l'échantillon OCTi321R, qui comporte plus de NTC (0.09wt%). Cette observation est cohérente avec un transfert de charge entre les nanoparticules de TiO₂ et les NTC qui réduisent la recombinaison des électrons photo-générés piégés sur des sites de surface avec les trous de la bande de valence de l'anatase. Cette conclusion est compatible avec plusieurs études de la littérature [271], [293]. Aucune extinction n'est visible sur les échantillons OCTi317 mélangés *ex situ* avec 0.03wt% et 0.1wt% NTC. On observe même une légère augmentation de l'émission. Des mesures effectuées sur plusieurs zones, montrent que les deux échantillons (OCTi317R seul et avec 0.03% et 0.1% NTC ajouté *ex situ*) possèdent globalement la même signature en émission. L'influence des NTC sur les propriétés d'émission des échantillons n'est pas significative. Ceci peut être lié à la faible liaison observée entre les particules de TiO₂ et les NTC pour les échantillons *ex situ* (Figure 4.6). En conclusion, la stratégie « *in situ* » permet a priori de faciliter les interactions électroniques TiO₂-NTC, au travers d'un contact plus marqué et d'un recouvrement plus dense des nanotubes. Nous allons maintenant évaluer la pertinence des matériaux pour l'application photovoltaïque.

4.3.7. Application photovoltaïque

Les poudres *in situ* (OCTi318R et OCTi321R), ainsi que la poudre de référence (OCTi317R) ont été ensuite utilisées pour élaborer les ssDSSCs. La fabrication des cellules a été faite de la même façon que pour les cellules *ex situ* et les cellules dopées à l'azote (chapitre 2). Dans cette section, les résultats sur des performances photovoltaïques des cellules *in situ* seront présentés.

4.3.7.1. Morphologie des couches poreuses composite *in situ*

La Figure 4.25 présente les clichés MEB (vues de dessus) des couches poreuses élaborées avec les poudres OCTi318R et OCTi321R.

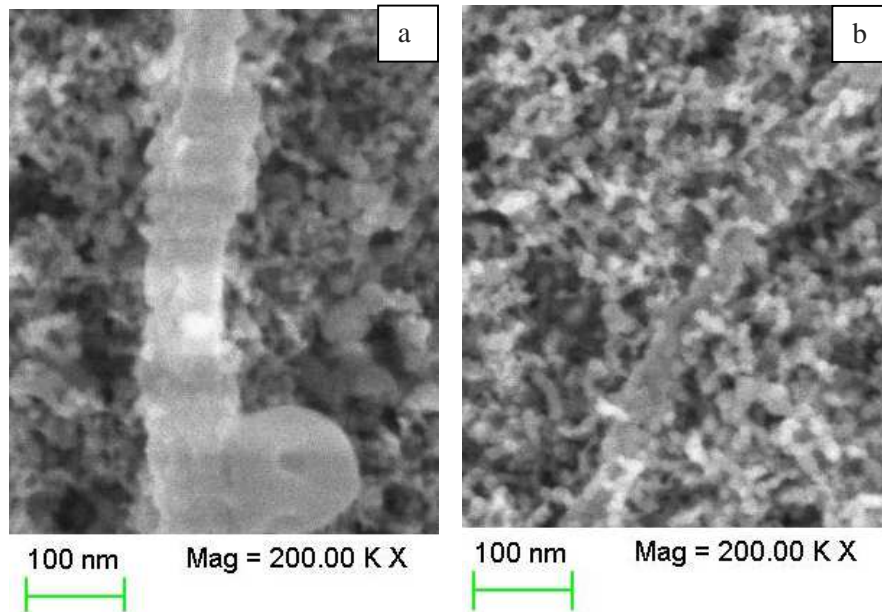


Figure 4.25 Images MEB des couches poreuses *in situ* élaborées avec (a) OCTi318R (b) OCTi321R

On constate encore la présence de NTC après le traitement thermique à 450°C effectué sur les couches poreuses (détails donnés dans le chapitre 2). De plus, comme nous l'avons vu dans le cas des poudres (Figure 4.18), les NTC sont largement couverts par une couche de nanoparticules de TiO₂. Cette morphologie est ainsi très différente de celle de la couche *ex situ* (Figure 4.7) où les NTC sont quasi totalement nus. Les contacts directs entre les NTC et le spiro-OMeTAD sont donc moins probables, réduisant la probabilité des fuites de courant (Figure 4.14). De plus, l'existence de la couche de nanoparticules de TiO₂ peut aider à l'insertion des NTC au sein de la couche poreuse. Lors du traitement thermique, une fraction de cette couche peut être recristallisée autour des nanoparticules. De plus, la liaison entre les NTC et le TiO₂ est plus forte dans le cas *in situ* que dans le cas *ex situ*. Il est donc possible que la densité de défauts associée soit réduite dans ce cas. On constate aussi, qu'à la différence des composites *ex situ*, nous n'avons jamais observé l'association de plusieurs NTC associés entre eux. Ceci confirme que la distribution en NTC est beaucoup plus homogène dans le cas *in situ* que dans le cas *ex situ*.

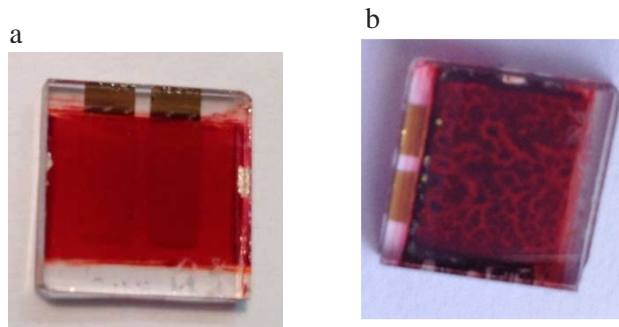


Figure 4.26 Photos des cellules (a) OCTi318R (b)OCTi321R

La cellule OCTi321R présente optiquement une couche beaucoup plus rugueuse que celle de la cellule OCTi318R (Figure 4.26). Ça peut être parce que l'augmentation de la quantité de NTC dans la poudre change les propriétés du mélange (de la formulation). Il faudrait probablement adapter la formulation de la couche pour tenir compte et optimiser le dépôt. Les couches poreuses obtenues avec ce type de poudre sont donc beaucoup moins homogènes que d'habitude (Figure 4.26). Les raisons plus précises restent à discuter.

La coupe transversale des cellules solaires complète OCTi317R et OCTi318R est donnée en Figure 4.27 (illustration de la couche poreuse sensibilisée infiltrée par le verre moléculaire solide).

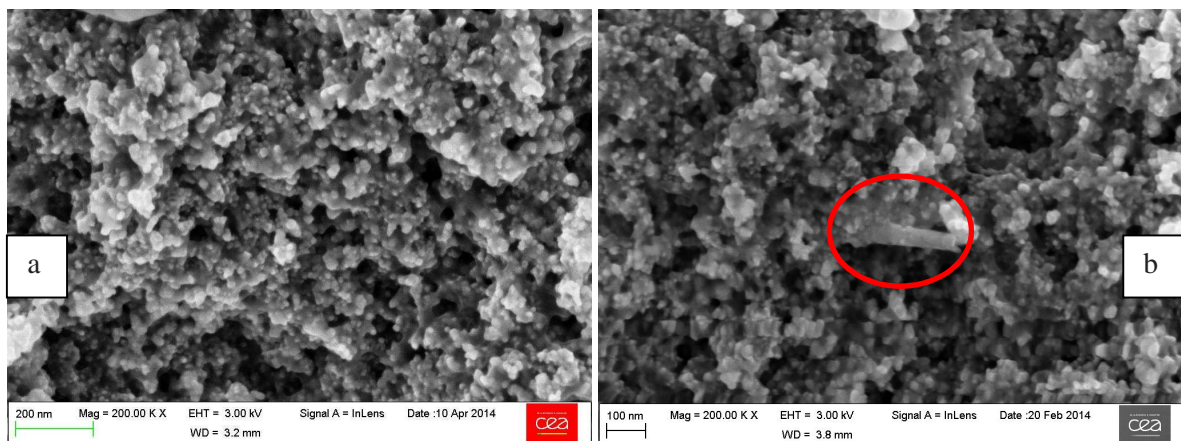


Figure 4.27 cliché MEB de la coupe transversale de la cellule (a) OCTi317R (b)OCTi318R

On voit bien sur la photo que les NTC sont introduits au cœur de la couche poreuse, et nous n'observons pas des NTC agrégés. Les coupes transverses des deux cellules reflètent toujours une morphologie typique de cellule ssDSSC, où le verre moléculaire solide infiltre de façon a priori complète les pores de l'électrode en présence des NTC.

4.3.7.2. Absorption UV-visible des couches poreuses *in situ*

Dans la section 4.2.2, une absorption optique renforcée a été identifiée pour les couches fortement dopées *ex situ*. Cette absorption supplémentaire par les NTC peut s'avérer néfaste pour la génération

de charges par le colorant, réduisant le courant de court-circuit. Les spectres d'absorption UV-visible des couches poreuses *in situ* sont présentées à la Figure 4.28a. Les données associées à la couche OCTi321R ne sont pas présentées en raison de sa grande inhomogénéité.

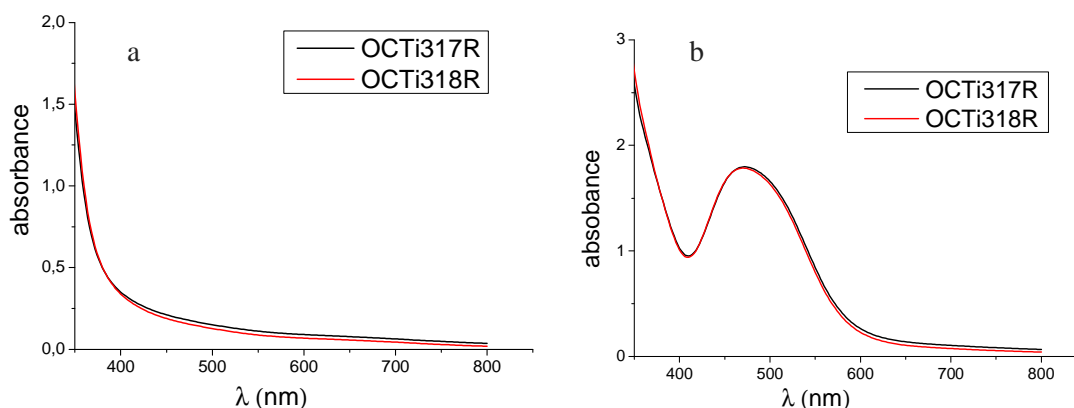


Figure 4.28 absorption UV visible des (a) couches poreuses *in situ*, (b) couches poreuses *in situ* sensibilisées par D102

La couche OCTi318R présente une absorption quasiment similaire à celle de la couche référence (OCTi317R). Bien que la poudre OCTi318R présente une plus forte absorption dans le visible (Figure 4.20), la faible épaisseur des couches poreuses ($2\mu\text{m}$) rend difficile l'observation d'un effet significatif sur l'absorption des couches poreuses. L'ajout des NTC ne semble pas non plus influencer significativement le greffage du colorant à la surface du TiO_2 (Figure 4.28b).

4.3.7.3. Performances photovoltaïques des cellules *in situ*

Les poudres *in situ* ont été utilisées pour élaborer les cellules *in situ* en utilisant le même protocole que dans les chapitres précédents (détaillé dans le chapitre 2). Les caractéristiques J(V) des cellules sous illumination solaire standard sont présentées à la Figure 4.29. Les paramètres photovoltaïques associés sont résumés dans le Tableau 4.7. On note que ces paramètres photovoltaïques sont représentatifs de plusieurs séries indépendantes de cellules réalisées au laboratoire.

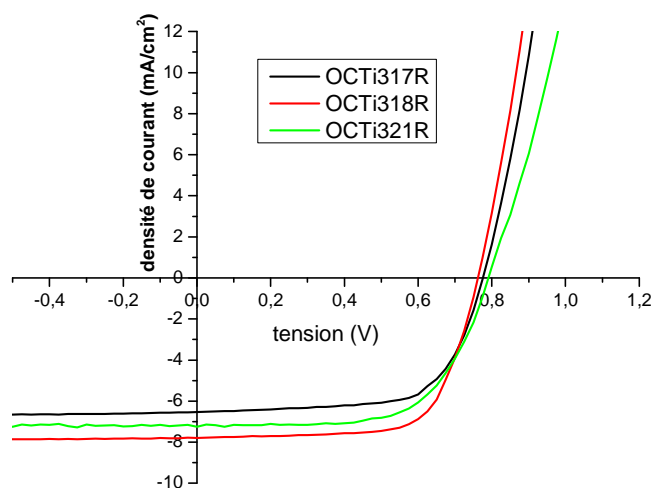


Figure 4.29 Caractéristiques J(V) des cellules *in situ* sous éclairage standard (AM 1.5G, 100 mW/cm²)

Tableau 4.7 : Paramètres photovoltaïques des cellules *in situ*.

	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	η(%)
OCTi317R	0,77	6,52	0,68	3,41
OCTi318R	0,76	7,78	0,70	4,13
OCTi321R	0,78	7.19	0.64	3.66

La cellule élaboré avec la poudre OCTi318R montre une augmentation nette (de l'ordre de 20%) du courant de court-circuit en comparaison avec la cellule de référence basée sur du TiO₂ pur (OCTi317R). Cette augmentation semble une conséquence logique des caractérisations physiques menées précédemment. En effet, la poudre OCTi318R contient environ 0.03wt% de NTC, cette concentration s'étant déjà révélée optimale pour la série des cellules *ex situ* (Tableau 4.3). De plus, la distribution des NTC au sein de la couche poreuse a été observée très homogène dans la poudre *in situ*, conduisant aussi à un meilleur recouvrement de la surface des NTC par les nanoparticules de TiO₂. Les interactions électroniques (transfert électronique) qui se sont révélées efficaces entre les particules et les nanotubes sont susceptibles de conduire à une meilleure extraction des charges, tout en réduisant les cinétiques de recombinaison aux interfaces. On note que les tensions de circuit ouvert des cellules évoluent peu avec le dopage *in situ*. Le meilleur rendement (4.13%) est obtenu pour la cellule OCTi318R. Par rapport à celui de la cellule de référence (3.41%), cette valeur montre une augmentation significative d'environ 20%, même en considérant les incertitudes expérimentales. Cette augmentation est principalement associée à une augmentation du courant de court-circuit pour la cellule *in situ*. Compte-tenu des absorptions optiques très similaires observées pour les couches poreuses sensibilisées avec et sans NTC (Figure 4.28), cette augmentation de courant est la conséquence directe de la présence de NTC sur les propriétés de collecte des charges des couches (à quantité de charges photo-générée égale dans les deux cas).

La cellule OCTi321R présente un rendement réduit par rapport à celui de la cellule OCTi318R. Ceci peut être relié à une couche d'électrode TiO₂ beaucoup plus inhomogène pour la cellule OCTi321R que pour la cellule OCTi318R (Figure 4.26). Cette modification de morphologie peut expliquer en partie la diminution des performances des cellules *in situ* pour des taux de NTC élevés.

4.3.7.4. Rendement quantique externe

Afin de clarifier les raisons pour lesquelles le photo-courant est plus élevé dans les cellules *in situ*, nous avons mesuré les spectres de rendement quantique externe (IPCE) des composants (Figure 4.30).

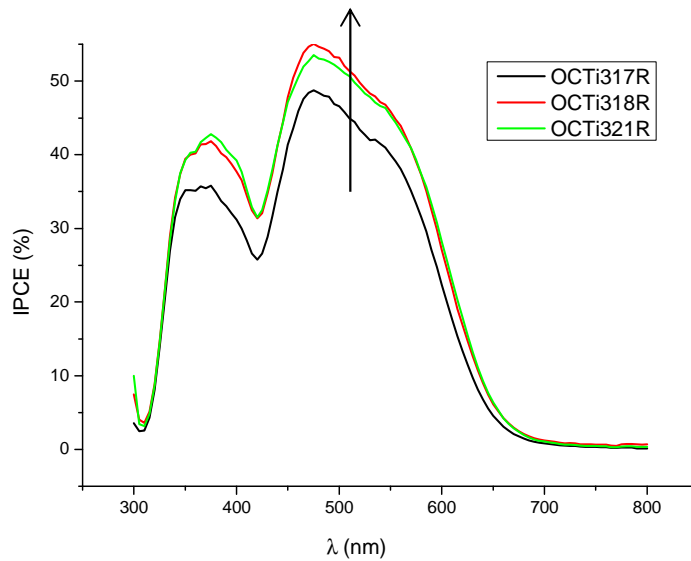


Figure 4.30 Spectres IPCE pour les cellules de référence et *in situ*

La forme des spectres reprend globalement celle des spectres d'absorption UV-visible des couches poreuses, avec une contribution nette du colorant D102 entre 450 nm et 600 nm. Les IPCE suivent globalement les tendances révélées au travers des caractéristiques J(V). La cellule *in situ*, OCTi318R, montre les valeurs d'IPCE les plus élevées. Cette augmentation de l'IPCE sur toute la gamme d'analyse (de 350nm à 650nm) démontre que l'amélioration du courant provient d'une meilleure collecte des charges par l'électrode ou d'une recombinaison de charge réduite. Les cinétiques des charges des cellules *in situ* sont analysées dans les sections suivantes.

4.3.7.5. Cinétique des charges photo-générées

La caractérisation des cellules *in situ* a suggéré indirectement que les meilleures performances photovoltaïques des composants sont la conséquence d'une meilleure collecte des charges et/ou d'une recombinaison plus lente en présence des NTC. Dans cette partie, nous présentons les mesures des cinétiques des charges évaluées en cellule par la méthode TPV-TPC.

La Figure 4.31 présente les durées de vie des électrons estimées en condition de circuit ouvert pour les cellules de référence et dopé *in situ*.

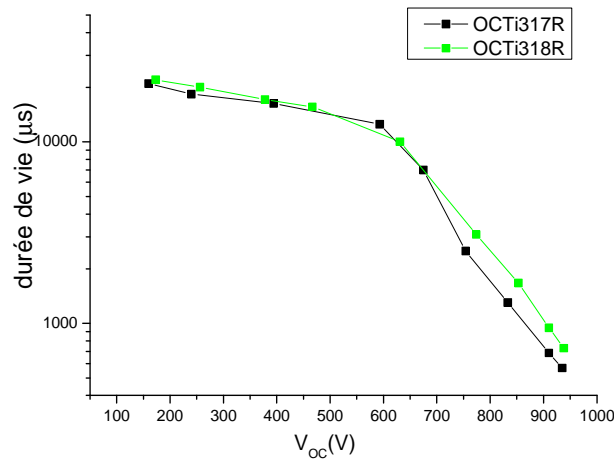


Figure 4.31 Durée de vie des charges estimée par la méthode TPV, en fonction de la tension de circuit ouvert induite pour différentes conditions d'éclairement constant.

On peut constater que comme dans le cas *ex situ* (Figure 4.12), deux régimes de fonctionnement sont observés: une zone en conditions de faible éclairage (donc faible tension de circuit ouvert, soit un régime de faible photo-génération) et une zone sous fort éclairage (grande tension V_{oc}).

Dans la première zone (intensité lumineuse incidente faible), la durée de vie des électrons dans la cellule OCTi318R est proche de celle de la cellule TiO_2 référence (OCTi317R), car la barrière Schottky entre le TiO_2 et les NTC est importante (Figure 4.13)[230] et le transfert des électrons photo-injectés dans le TiO_2 vers les NTC est défavorable. Le comportement des électrons dans la cellule *in situ* est similaire à celui des électrons de la cellule de référence.

En revanche, en conditions de fonctionnement plus proche de celles rencontrées sous illumination solaire (pour de fortes valeurs de V_{oc}), la barrière Schottky diminue et des électrons de la bande de conduction de TiO_2 peuvent être transférés vers les NTC. La différence entre le comportement des deux cellules commence à être visible. Le transport des électrons dans la cellule *in situ* s'effectue toujours en partie par diffusion dans l'électrode poreuse de TiO_2 vers l'électrode de FTO, mais il est maintenant assisté par le drainage au sein des NTC. Les électrons impliqués traversent beaucoup moins d'interfaces que dans la cellule de référence. Par exemple, le nombre moyenne de joints de grains que doit traverser un électron dans une couche poreuse non dopée de $10\mu m$ d'épaisseur est estimé à environ 10^6 [229], tandis que pour une couche dopée avec 0.1wt% de NTC, le parcours libre moyen « d » correspond à environ seulement 35 nanoparticules. [230]. Des pièges étant souvent localisés à l'interface entre nanoparticules, ce phénomène de drainage par les NTC est susceptible d'expliquer la réduction sensible du taux de recombinaison observé pour la cellule *in situ*.

De plus, rappelons que les images MET (Figure 4.18) et MEB (Figure 4.25) de la poudre *in situ* OCTi318R montrent des NTC très largement couverts par les nanoparticules de TiO₂, laissant peu de surface nue (Figure 4.14). Cette morphologie particulière tend à diminuer les contacts directs avec l'électrolyte, conduisant à une résistance de fuite importante des cellules *in situ*, compatible avec le maintien, voire l'augmentation légère, de la tension de circuit-ouvert des cellules.

Ce travail suggère que la combinaison de ces deux facteurs principaux permet d'expliquer la plus grande durée de vie des charges photo-générées dans les cellules *in situ* par rapport à la cellule de référence.

Nous avons de plus estimé le temps de transport effectif des charges à partir des données mesurées en conditions de court-circuit (détails donnés au chapitre 2). Bien que ces estimations soient entachées d'une certaine incertitude comme nous l'avons déjà mentionné, elles dressent un premier bilan des propriétés de transport des couches poreuses relativement les unes par rapport aux autres. La Figure 4.32 représente le temps de transport en fonction du courant de court-circuit (lié à l'intensité lumineuse incidente). Les courbes comportent aussi les deux régimes observés précédemment.

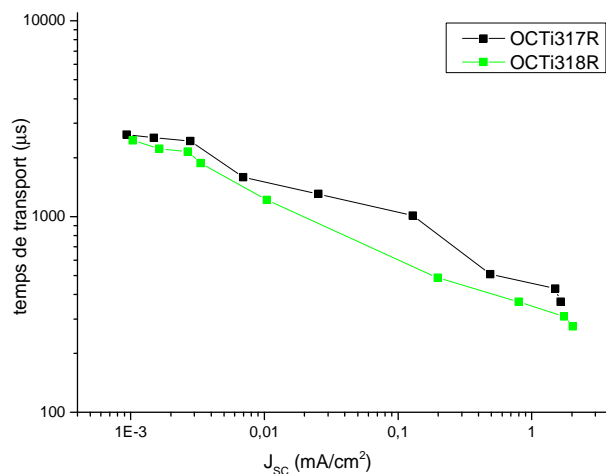


Figure 4.32 Temps de transport des électrons dans les cellules de référence et *in situ*.

Dans le régime de faibles intensités lumineuses (donc de faibles valeurs de J_{sc} induites), les temps de transport sont comparables en raison de la barrière Schottky existant entre le TiO₂ et les NTC. Dans le deuxième régime, un transit des charges sensiblement plus rapide est observé pour la cellule dopée *in situ*, en raison de la contribution des propriétés électroniques des NTC au drainage des charges. Cette observation, bien qu'aux limites des incertitudes expérimentales, a été vérifiée sur plusieurs séries de cellules indépendantes. Cette cinétique favorisée peut permettre d'extraire plus rapidement les charges photo-générées de l'interface, augmentant l'efficacité de la séparation des paires électron/trou (diminution de la densité d'électrons dans le TiO₂ en présence des NTC).

Pour conclure, ces études démontrent que la présence des NTC dans la couche poreuse pour les cellules *in situ* permet à la fois d'augmenter la collecte des charges dans la cellule tout en diminuant le taux de recombinaison des charges. Ces résultats sont compatibles avec les tendances observées dans la littérature, bien qu'un procédé *in situ* soit à notre connaissance très original [228], [289], [294].

4.4. Conclusion

En conclusion, des tapis de MWNTC ont tout d'abord été synthétisés par la méthode CCVD dans notre laboratoire. Les NTC isolés, dont la longueur moyenne est de $0,9\mu\text{m}$, ont ensuite été obtenus par dispersion sous ultrasons. Un traitement chimique de fonctionnalisation de surface a ensuite été utilisé afin d'ajouter des groupements organiques à la surface des NTC. Ces groupements se sont avérés propices pour le greffage efficace des nanoparticules de TiO_2 à la surface des tubes.

Dans un second temps, des nanocomposites TiO_2/NTC *ex situ* ont été obtenus en mélangeant directement une poudre référence de TiO_2 préalablement synthétisée par pyrolyse laser avec les NTC traités, formant les composites *ex situ*. Les cellules solaires élaborées à partir des poudres *ex situ* pour différentes quantités de NTC ont montré un rendement optimal pour une concentration en nanotubes de 0.03wt%. Au-delà de cette concentration, le courant de court-circuit et le rendement commence à diminuer. L'augmentation de l'absorption UV-visible des couches poreuses dopées permet d'expliquer en partie cette diminution du courant photo-généré. En parallèle, la diminution de rendement est aussi associée à des cinétiques de recombinaison de charges plus rapides dans les cellules *ex situ* par rapport à une cellule référence à base de TiO_2 pur. Ce phénomène est à mettre en relation avec l'observation d'un recouvrement incomplet des nanotubes par les particules de TiO_2 , conduisant à la création de fuites d'électrons entre les NTC et l'électrolyte solide. Ce phénomène est d'autant plus marqué que la densité de défauts à l'interface NTC- TiO_2 est grande (liaison faible entre les deux entités).

En parallèle, nous avons présenté une stratégie originale basée sur l'introduction directe des NTC traités dans le précurseur de TTIP utilisé lors de la synthèse des poudres de TiO_2 par pyrolyse laser. En variant la quantité de NTC, deux poudres composites *in situ* dopées à 0.03 et 0.09wt% en NTC ont été synthétisées. Au contraire des composites *ex situ*, les poudres *in situ* sont associées à des NTC largement couverts par une couche dense de nanoparticules de TiO_2 , ne laissant quasiment plus de surfaces de nanotubes nues. Cette morphologie originale s'avère être à l'origine d'une réduction sensible des recombinaisons de charges et une meilleure collecte aux électrodes. Les analyses spectroscopiques menées sur les composites ont montré une distribution en NTC beaucoup plus homogène dans la poudre *in situ* que dans la poudre *ex situ*. De plus, l'injection des électrons du TiO_2 vers les NTC est favorisée dans le cas *in situ*. Tous ces éléments ont permis de démontrer une amélioration très significative (de l'ordre de 20%) des performances des cellules solaires sensibilisées à colorant à l'état solide réalisées, illustrant les fortes potentialités de cette approche.

Conclusion générale et perspectives

Dans ce travail concernant la synthèse et la caractérisation des deux types de nanoparticules basées sur le dioxyde de titane (TiO_2) par pyrolyse laser (TiO_2 dopé à l'azote ou nanocomposite TiO_2/NTC) et leurs applications dans le domaine des cellules solaires sensibilisées à colorant à l'état solide, j'ai essayé de montrer comment la pyrolyse laser pouvait être une technique bien adaptée pour la fabrication de nanoparticules bien contrôlées, originales dans leurs propriétés et pertinentes pour l'application visée

Au niveau des poudres N- TiO_2 , j'ai synthétisé en une étape des nanoparticules avec des taux de dopage contrôlés dans la gamme de 0,1wt.% à 0,6wt. La localisation des atomes d'azote évolue en fonction de leur teneur dans le matériau. En effet, les analyses XPS ont montré que les atomes d'azote sont principalement présents dans des sites interstitiels de la structure cristalline d'anatase quand le niveau de dopage est faible (< 0,2% en masse). Lorsque le niveau de dopage augmente, des contributions supplémentaires de l'azote substitutionnel et à la surface sont clairement mises en évidence. En particulier, la proportion d'atomes N situés à la surface augmente fortement avec l'augmentation de la teneur en N.

En parallèle, les analyses RPE nous ont permis de détecter des radicaux paramagnétiques associés à l'azote au sein des N- TiO_2 : d'une part des radicaux N^* attribués à des atomes d'azote dans les sites substitutionnels ou interstitiels ; et d'autre part des radicaux NO^* attribués aux atomes d'N localisés à la surface. Ces derniers sont visibles dans les échantillons dopés avec des teneurs en azote supérieures à 0.1wt%. On met ainsi en évidence un bon accord entre les tendances observées par XPS et RPE. Les caractéristiques révélées par les deux techniques sont particulièrement importantes pour comprendre l'influence des dopants sur le fonctionnement des cellules solaires. De plus, on montre par TRMC que la durée de vie des charges tend à diminuer quand la teneur en azote augmente.

Les mesures optiques dans le domaine UV-visible ont montré une absorption supplémentaire dans le domaine visible pour les nanopoudres dopées par rapport au TiO_2 . Cette absorption est attribuée En particulier, à la présence de nouveaux états électroniques dans le gap et son intensité augmente légèrement avec la teneur en azote. Des simulations par DFT suggèrent de façon originale que la présence de lacunes d'oxygène est le facteur le plus critique pour la réduction effective du gap.

Des cellules solaires hybrides de type ssDSSC ont été élaborées à partir de ces poudres dopées N. Les performances photovoltaïques s'améliorent sensiblement pour les faibles teneurs en azote (<0.2wt%), par rapport à une cellule de référence au TiO_2 pur. Cette observation pourrait être liée à l'absorption supplémentaire du N- TiO_2 dans le domaine visible. Cependant, à des niveaux de dopage plus élevés, les performances sont clairement limitées par une forte diminution du photo-courant. Pour expliquer ces observations, des mesures photo-physiques par PL, et TPV-TPI ont été réalisées. En accord avec

les mesures de TRMC sur poudres, ces mesures montrent que la présence des atomes N dans le réseau de TiO₂ augmente la recombinaison des photo-charges non seulement dans la poudre mais aussi dans la cellule. Cette forte recombinaison, attribuée principalement aux atomes d'azote à la surface des nanoparticules, conduit à la diminution de photo courant dans les cellules fortement dopées à l'azote, et réduit donc le rendement de la cellule. A contrario, des mesures préliminaires des propriétés de transport dans les couches poreuses de TiO₂ suggèrent que le dopage améliore le transport des électrons. Ce transport amélioré permet d'expliquer l'augmentation du photo-courant pour les faibles taux de dopage, lorsque les recombinaisons induites par l'azote restent modérées. Il est probable que le transport amélioré soit lié à la présence d'atomes d'azote au sein de la structure cristalline du TiO₂ (en substitution ou en interstitiel). Notre étude révèle ainsi certains aspects critiques du dopage des couches de TiO₂ pour l'application photovoltaïque, où un compromis subtil doit être obtenu entre effets bénéfiques (bande d'absorption complémentaire, transport amélioré) et limitations (recombinaisons intenses).

Dans ce travail, nous avons aussi développé une approche originale pour la synthèse de composites TiO₂/nanotubes de carbone visant à améliorer les propriétés d'extraction des charges dans les couches poreuses de cellules solaires sensibilisées à colorant à l'état solide. Dans ce contexte, la technique de pyrolyse laser s'avère un outil bien adapté, qui a permis la synthèse en une seule étape et de façon « *in situ* » des nanomatériaux hybrides TiO₂/NTC. Notre démarche systématique s'est appuyée sur la comparaison entre les composites élaborés *in situ* et des composites préparés *ex situ* par un mélange *a posteriori* entre une nanopoudre de TiO₂ déjà synthétisée et les NTC. Au contraire des composites *ex situ*, les poudres *in situ* sont associées à des NTC largement couverts par une couche dense de nanoparticules de TiO₂, ne laissant quasiment plus de surfaces de nanotubes nues. Les caractérisations nous ont ensuite permis de montrer plusieurs caractéristiques très originales associées aux composites *in situ* : une distribution beaucoup plus homogène des NTC au sein de la poudre est clairement établie par rapport au matériau *ex situ* ; de même, les analyses optiques indiquent que les interactions électroniques entre nanoparticules de TiO₂ et NTC sont largement favorisées dans le cas du procédé *in situ*.

Par suite, nous avons réalisé les premières cellules solaires sensibilisées à colorant à l'état solide basées sur ces composites TiO₂/NTC, *in situ* et *ex situ*. Dans le cas des composites *ex situ*, une baisse des performances a été observée au-delà d'une concentration en NTC de 0.03 wt%. Cette concentration « optimale » a été mise en relation avec les fortes recombinaisons observées pour les hautes teneurs en NTC, ainsi que par un possible écrantage de l'absorption du colorant par les NTC. Concernant les recombinaisons, nos analyses suggèrent qu'elles sont induites par la présence de zones de contact directes entre les surfaces nues des NTC (non recouvertes par des particules de TiO₂) et l'électrolyte solide.

Au contraire, les cellules solaires réalisées à partir des composites *in situ* dopés à 0.03wt% en NTC ont montré des performances photovoltaïques très significativement améliorées (20% environ) par rapport aux cellules de référence à base de TiO₂ pur. Une forte amélioration du photo-courant est notamment observée. Cette amélioration s'accompagne d'une diminution sensible du taux de recombinaison. Ces observations sont compatibles avec l'existence de transferts d'électrons entre les particules de TiO₂ et les NTC. Ces derniers permettent donc d'augmenter la durée de vie des électrons en les drainant efficacement vers les électrodes. Des mesures complémentaires de transport sont en cours de réalisation, néanmoins, ces résultats très prometteurs illustrent les fortes potentialités de l'approche.

Plusieurs perspectives peuvent être envisagées suite à ce travail.

Il pourrait avant tout être intéressant de mener des mesures complémentaires : Par exemple, les mesures d'impédance sur les couches poreuses de la série TiO₂ dopé à l'azote, qui nous permettent d'obtenir les informations sur la conductance de la couche poreuse, devraient être poursuivies.

Pour clarifier l'effet du traitement TiCl₄, on pourrait également traiter les poudres N-TiO₂ puis les caractériser (XPS, REP, TRMC, etc.) et comparer les résultats d'une part aux poudres non traitées, d'autre part aux couches poreuses. En effet, comme il est déjà mentionné dans le chapitre 3, ce traitement peut modifier l'état de surface. Même si les résultats des poudres non traitées présentent un bon accord avec les résultats des cellules entières, notre démonstration sera plus convaincante avec ces mesures complémentaires.

Concernant les cellules issues des composites avec nanotubes, il est possible d'optimiser la géométrie de la cellule *in situ*, notamment l'épaisseur de la couche poreuse. En effet, j'ai utilisé la même épaisseur de la cellule de référence (2 μm). Mais, on peut tirer parti de la nature plus conductrice de ces échantillons et augmenter l'épaisseur de la couche, en vue d'améliorer encore le rendement de la cellule entière.

Il faudrait aussi étudier le comportement électrique des interfaces de NTC/électrode, car ce contact n'est a priori pas ohmique.

Au niveau des perspectives à du point de vue des poudres de TiO₂ dopées à l'azote, il est possible d'envisager d'exploiter une poudre sous-stœchiométrique de type Ti(O,N). Ce matériau présente en effet une absorption optique sur une très large gamme de longueurs d'onde incluant le domaine visible (seuil d'absorption situé autour du 2 eV). Il est possible d'envisager alors de nouveaux mécanismes de génération de charges au sein des cellules solaires hybrides, via une contribution directe de l'absorption de l'électrode poreuse. De plus, il pourrait être possible d'envisager d'utiliser cette poudre dans une configuration de cellule hybride non sensibilisée, donc sans colorant. Le matériau pourrait en

effet jouer les rôles d'absorbeur de photons et de transporteur de charge, d'une façon similaire (bien que probablement moins efficace) à celle des matériaux pérovskites hybrides.

Cependant, ce matériau n'est que partiellement organisé et la partie amorphe semble agir comme un piège qui conduit à la recombinaison des charges. Pour remédier à ce problème, on peut envisager des recuits sous atmosphère non oxydante afin d'aller vers une meilleure organisation et évaluer alors le matériau obtenu. Une autre probabilité serait d'utiliser les précurseurs qui ne contiennent pas les carbonés. En effet, on a déjà essayé le TiCl_4 , par contre, il se réagit avec NH_3 , conduisant à boucher le tuyau.

Au niveau des composites TiO_2/NTC , il est possible d'envisager d'utiliser d'autres types de nanotubes comme les nanotubes azotés. De même, la teneur optimale en NTC dans la nanopoudre *in situ* n'est pas encore complètement connue. De nombreux paramètres expérimentaux restent à explorer (épaisseurs des couches poreuses, conditions de frittage, etc).

Il est aussi possible d'envisager d'utiliser des procédures d'orientation sous champ électrique, afin d'aboutir à un composite présentant une direction préférentielle pour le drainage des charges. Des procédés d'alignement des couches poreuses par di-électrophorèse, lors de leur dépôt, seraient probablement exploitables. Un alignement préférentiel des NTC pourraient en effet exalter les propriétés de transport dans la direction d'alignement, conduisant à des photo-courants encore supérieurs.

D'autres perspectives concernent l'utilisation d'autres types de matériaux carbonés à insérer par la méthode *in situ* au sein de nanopoudres d'oxyde de titane, comme par exemple des nanotubes de carbone azotés ou du graphène. Notamment, depuis sa découverte en 2004, le graphène a suscité de nombreuses études ou un grand intérêt dans le domaine du photovoltaïque en raison de ses excellentes propriétés physiques, en particulier, c'est le matériau le plus conducteur au monde. L'insertion du graphène peut éventuellement permettre d'améliorer la collecte des charges photo-générées au sein des dispositifs. De plus, notre méthode de synthèse par pyrolyse laser peut permettre d'obtenir un bon contact électronique entre le graphène et le TiO_2 . Pour ce faire, il faudra bien sûr que la méthode de dispersion et d'introduction du graphène au sein du précurseur de TiO_2 soit étudiée.

Finalement, il serait intéressant d'étudier d'autres types de composites élaborés *in situ* par pyrolyse laser. On peut notamment citer les composites $\text{TiO}_2/\text{nanoparticules métalliques}$. Les nanostructures d'or présentent en effet de fortes potentialités dans le domaine photovoltaïque en raison d'effets plasmoniques pouvant permettre d'exalter les propriétés d'absorption des couches actives. Quelques travaux préliminaires ont été effectués au cours de cette thèse. Les premières données ont montré que les performances photovoltaïques des cellules basées sur des composites Au-TiO_2 diminuent avec la présence de l'or. Cette diminution peut être associée à un mauvais choix de morphologie des particules métalliques utilisées. La surface nue de l'or peut aussi être le siège de recombinaisons de charges. Il

est donc possible d'envisager de nouvelles pistes de recherche en synthétisant par exemple des nanoparticules d'or de 50 nm de diamètre, enrobées par une couche de TiO_2 (système cœur-coquille).

Annexe

A.1. Simulations basées sur la méthode DFT

Dans cette simulation, des matrices cristallines de TiO_2 anatase sont construites à l'aide du logiciel « Material Studio program package ». Les paramètres utilisés sont $a = b = 3.782 \text{ \AA}$, $c = 9.502 \text{ \AA}$ and $\gamma = 90^\circ$ [295]. Les propriétés électroniques sont calculées par la suite « Cambridge serial total energy package (CASTEP) program[296] ». Des agrégats de N- TiO_2 sont construits sur la base d'agrégats $(\text{TiO}_2)_{49}$ avec 2 atomes d'oxygène remplacés par des atomes d'azote, ce qui représente un dopage en azote d'environ 0.7wt% (Figure A.26) compatible avec les données expérimentales. La taille de ces agrégats est ainsi de l'ordre de 1.48 nm. L'approximation des gradients généralisée (GGA) dans la forme de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) est choisie pour la simulation.

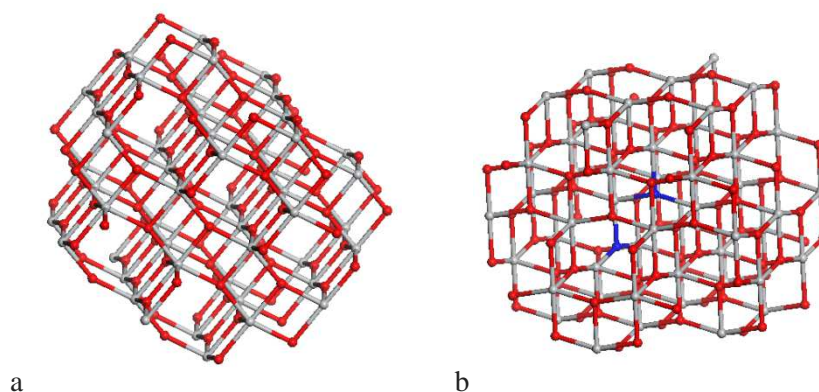


Figure A.26 Représentation schématique d'un agrégat de $(\text{TiO}_2)_{49}$ (a) sans (b) avec atomes d'azotes substitutionnels (atomes bleus)

La valeur de $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ calculée pour l'agrégat de $(\text{TiO}_2)_{49}$ d'anatase pure est de 2,47eV. Cette valeur montre un décalage important vers le bleu par rapport à la valeur obtenue avec le modèle du réseau infini $(\text{TiO}_2)_\infty$ (2.14eV), dû au effet de confinement quantique dans les nano-agrégats. De plus, et de façon très claire, les valeurs de gap électronique obtenues par simulation DFT sont largement sous-estimées, comme le reporte la littérature[297]. La valeur obtenue ici pour le réseau infini est comparable avec celle publiée par Li *et al.*[298]. Conscient de cet écart, nous discuterons seulement des évolutions relatives des énergies entre échantillons, afin de révéler des tendances sur l'influence de l'incorporation de l'azote sur les propriétés électroniques des matériaux étudiés. De plus, dans cette section, nous ne discutons que des résultats obtenus sur l'agrégat $(\text{TiO}_2)_{49}$.

Le Figure A.27 présent la densité partielle des états (PDOS) de l'agrégat $(\text{TiO}_2)_{49}$ pur. Les niveaux d'énergie HOMO et LUMO sont composés respectivement par des orbitales O 2p et Ti 3d. Par suite, les agrégats comportant des atomes d'azote en substitution, sans ou en présence de lacunes de titane et

d'oxygène, ont été modélisés. Les valeurs de gap électronique déduites sont regroupées dans le Tableau A.1. On constate que la substitution des atomes d'oxygène par des atomes d'azotes ne change pas significativement la valeur de $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$. La PDOS correspondante est présentée

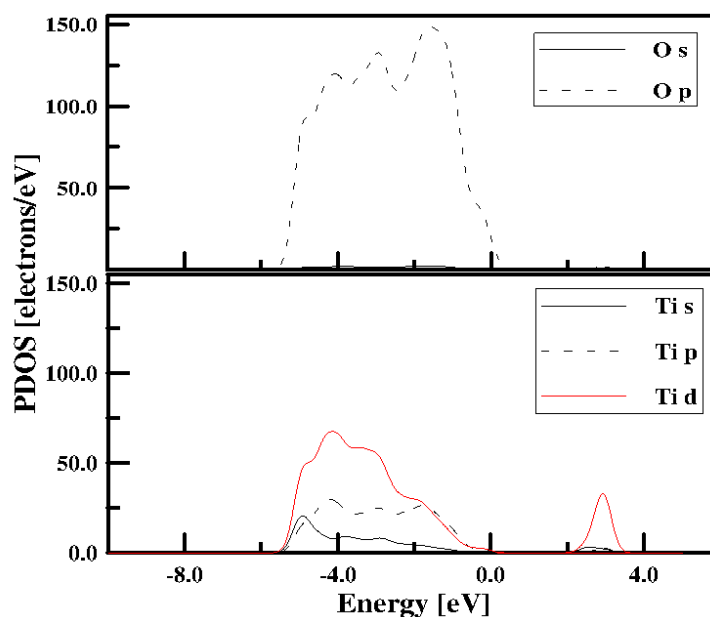


Figure A.27 PDOS calculée par la méthode DFT/PBE pour l'agrégat $(\text{TiO}_2)_{49}$ pur

Tableau A.1 $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ et énergie totale du système calculés par simulations DFT/PBE pour l'agrégat $(\text{TiO}_2)_{49}$ pur et dopé à l'azote. Les données associées à des des agrégats N- $(\text{TiO}_2)_{49}$ comportant des lacunes d'oxygène ou de titane sont aussi présentées.

Agrégat	$\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ [eV]	Energie du système [kcal/mol]
$(\text{TiO}_2)_{49}$	2.47	-26412.43
N- $(\text{TiO}_2)_{49}$	2.42	-26325.94
N- $(\text{TiO}_2)_{49}$ V_{O}	1.83	-26176.28
N- $(\text{TiO}_2)_{49}$ V_{Ti}	2.04	-25975.42
Bulk TiO_2	$E_g = 2.14$ eV	_____

Figure A.28. Les densités d'électrons de l'oxygène et du titane restent identiques à celles de l'agrégat de $(\text{TiO}_2)_{49}$ pur. En outre, comme dans le cas de l'agrégat $(\text{TiO}_2)_{49}$ pur, le niveau HOMO se compose des orbitales O 2p et le niveau LUMO (l'approche est une approche « cluster » qui permet de déterminer les orbitales moléculaires associées) est formé par des orbitales Ti 3d. La contribution des orbitales N 2p ne semble pas avoir d'influence significative sur l'énergie du niveau HOMO (Figure A.28).

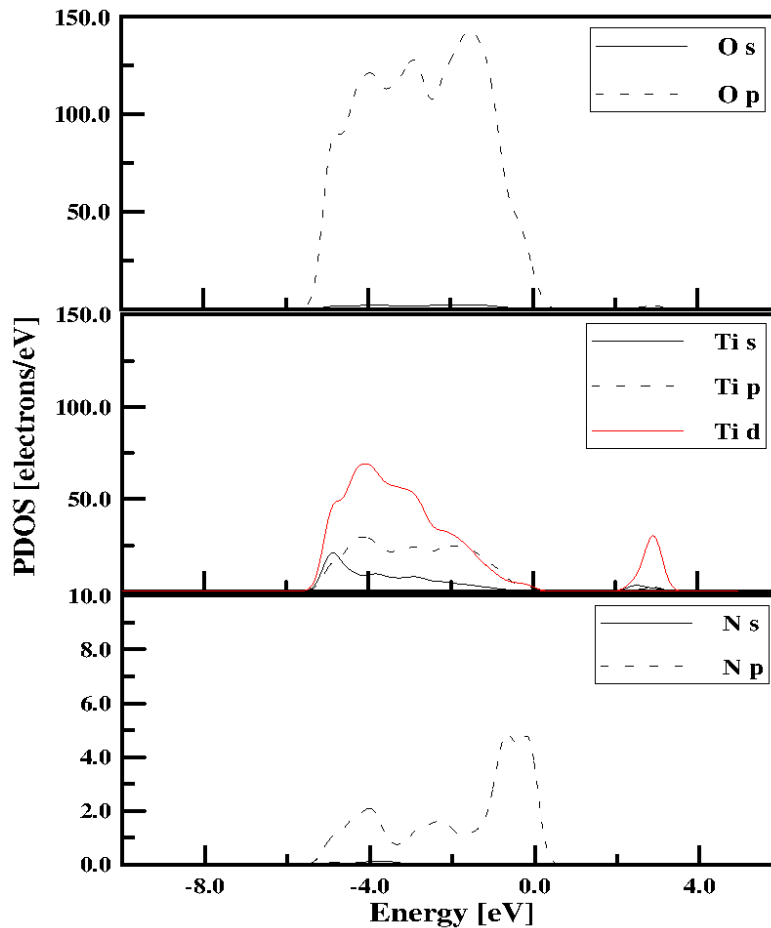


Figure A.28 PDOS calculées par la méthode DFT/PBE pour l'agrégat $(\text{TiO}_2)_{49}$ dopé à l'azote

En conséquence, afin de reproduire la réduction de gap observé dans la poudre de N-TiO₂, des lacunes d'oxygène ou de titane ont été introduites dans la simulation (Tableau A.1). Du point de vue expérimental, les conditions de la synthèse de TiO₂ conduisent souvent à obtenir des échantillons sous stœchiométrique en oxygène [299]. De plus, des études récentes démontrent la présence de lacunes de titane dans des nano poudres. Ces modélisations sont donc pertinentes pour tenter de comprendre la relation entre l'évolution des propriétés optiques et la configuration locale des atomes d'azote introduits, en relation avec les défauts (lacunes) présents au sein des nanoparticules.

On observe que la création de la lacune d'oxygène (6.49eV) ($\text{N}-(\text{TiO}_2)_{49}\text{V}_\text{O} - \text{N}-(\text{TiO}_2)_{49}$ Tableau A.) est plus facile que la lacune de titane (15.18eV) ($\text{N}-(\text{TiO}_2)_{49}\text{V}_\text{Ti} - \text{N}-(\text{TiO}_2)_{49}$). Cette observation est cohérente avec les données publiées par Pan *et al.* [300]. De plus, on constate que la présence de lacunes d'oxygène et de titane conduit à une diminution l'énergie du gap, celle-ci étant beaucoup plus marquée dans le cas de la lacune d'oxygène (Tableau A.1).

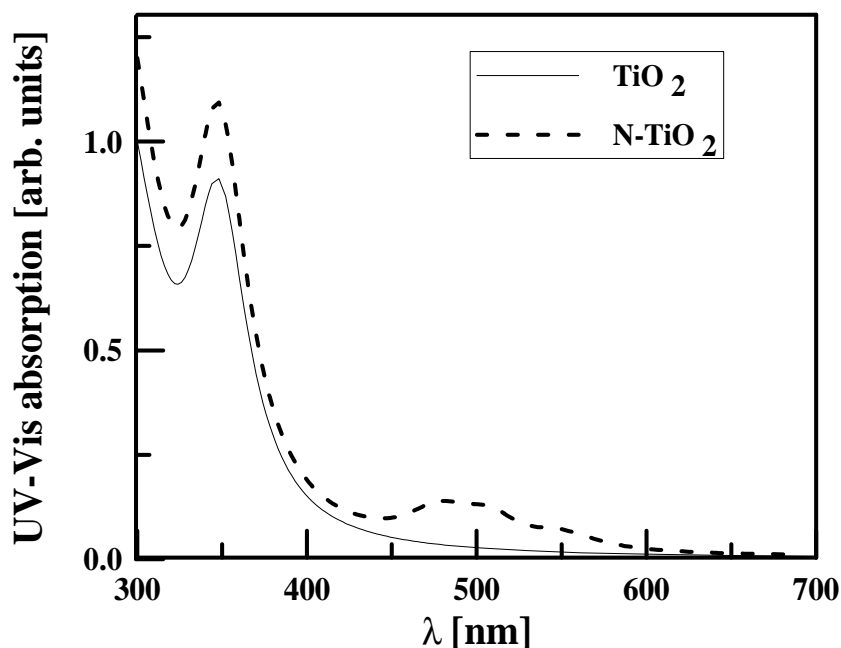


Figure A.29 Spectres d'absorption UV-visible calculés par la méthode DFT/PBE pour les agrégats $(\text{TiO}_2)_{49}$ pur et dopé à l'azote en présence de lacunes d'oxygène.

Finalement, les spectres d'absorption UV-visible calculés pour les agrégats $(\text{TiO}_2)_{49}$ pur et dopé à l'azote en présence de lacunes d'oxygène sont présentés en Figure A.29. Les spectres obtenus sont dans ce cas très cohérents avec les résultats expérimentaux (Figure 3.10). Par rapport à l'échantillon non dopé, l'échantillon N- TiO_2 possède en effet une absorption supplémentaire dans le domaine situé entre 450 et 550 nm. A partir d'une analyse des DOS, Asahi *et al.*[256] avait conclu que le dopage substitutionnel d'azote dans le site d'une lacune d'oxygène pouvait conduire à une diminution du gap en raison d'un mélange des états N 2p et O 2p. Afin de tester cette hypothèse, la PDOS de l'agrégat $(\text{TiO}_2)_{49}$ dopé à l'azote en présence de lacunes d'oxygène a été calculé (Figure A.30). La figure montre que la présence des états N 2p près du bord de la bande de valence du TiO_2 peut induire une diminution du gap optique. En revanche, nos résultats semblent contredire l'étude menée par Lindgren *et al.* [269] qui indiquait que le niveau LUMO, correspondant à la partie inférieure de la bande de conduction, restait inchangé. Dans la Figure A.30, une comparaison avec la PDOS du Ti 3d présenté à la Figure A.27 ou à la Figure A.28 montre très clairement que les orbitales associées Ti 3d sont décalées, ce qui conduit à une réduction de valeur de $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$.

En conclusion, nos résultats démontrent que la réduction du gap du TiO_2 est induite par la présence simultanée d'atomes d'azote substitutionnels et de lacunes d'oxygène. Ceci explique aussi que les signaux expérimentaux ne soient pas très sensibles à la quantité d'azote dopée (Figure 3.10).

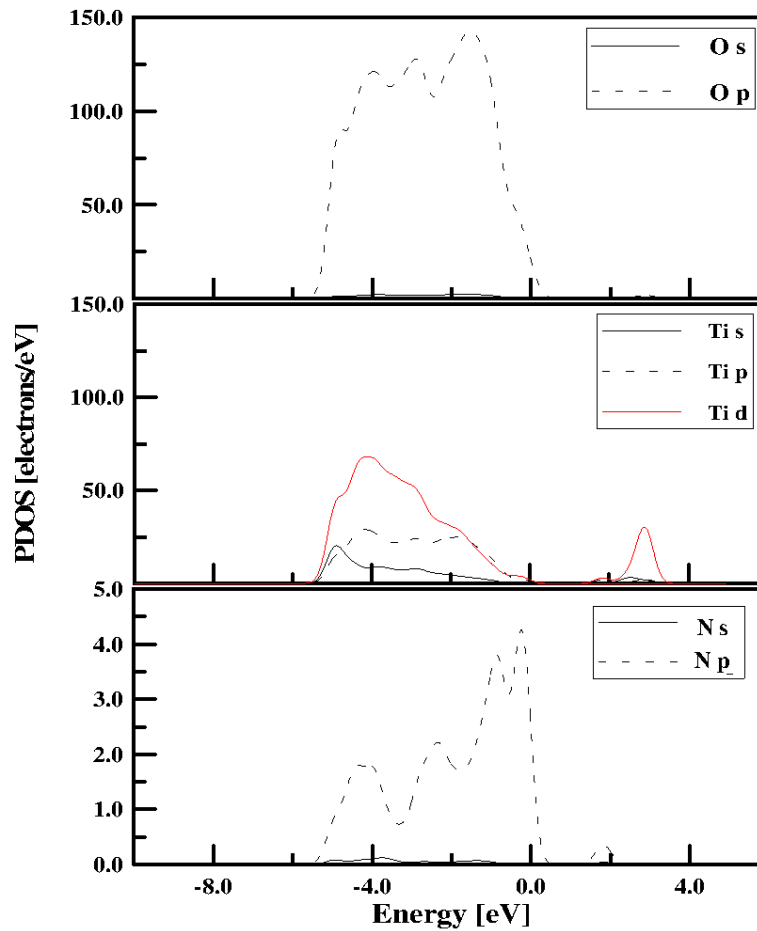


Figure A.30 PDOS calculées par la méthode DFT/PBE pour l'agrégat de $(\text{TiO}_2)_{49}$ dopé à l'azote en présence de lacunes d'oxygène

A.2. Caractérisations par spectroscopie d'impédance

La dynamique des charges dans la cellule peut être aussi étudiée à l'aide de la spectroscopie d'impédance qui s'avère être un outil puissant pour discriminer les différents processus opérant au sein des couches actives. Dans ce cas, on mesure l'impédance complexe du composant placé en régime de fonctionnement (dans le noir ou sous illumination, sous une polarisation constante ajustable) sous l'action d'une excitation sinusoïdale électrique. L'impédance expérimentale est ajustée par la réponse simulée d'un modèle électrique équivalent. Il est alors possible de déterminer les paramètres du modèle et d'en déduire des informations importantes quant au fonctionnement de la cellule. Un exemple de circuit équivalent pour une cellule solaire sensibilisée à colorant à l'état solide est proposé dans la littérature (Figure A.12)[88].

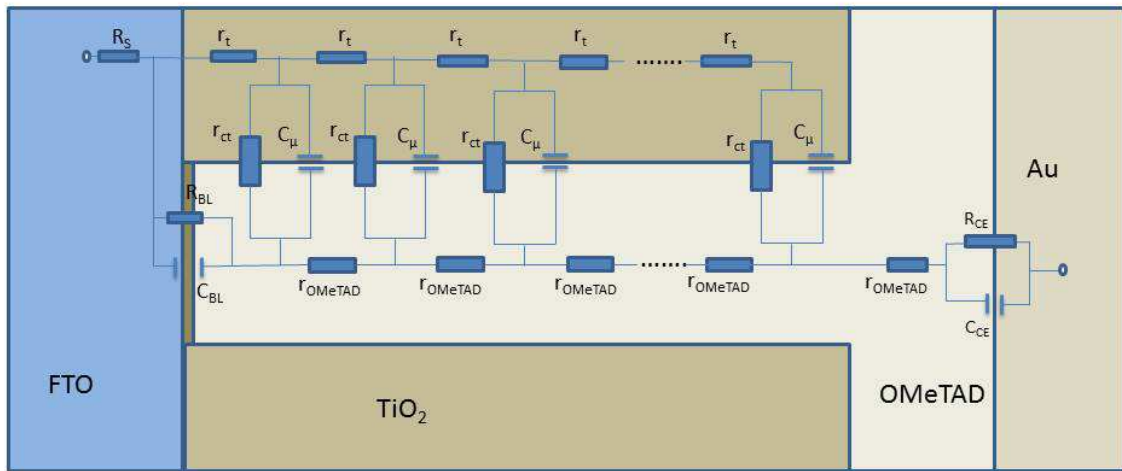


Figure A.12 Circuit équivalent d'une ssDSSCs

R_S est la résistance de l'électrode transparente de FTO. R_{BL} et C_{BL} sont respectivement la résistance et la capacité des interfaces de FTO/ TiO_2 dense/ TiO_2 poreuse. r_t est la résistance de transport des électrons dans la couche active. r_{ct} est la résistance de transfert de charge à l'interface TiO_2 /colorant/Spiro-OMeTAD. C_μ est la capacité chimique associée, et r_{OMeTAD} est la résistance de transport des trous dans le verre moléculaire solide. R_C et C_C sont respectivement la résistance et la capacité de l'interface entre l'électrolyte solide et la contre électrode. La difficulté repose sur l'ajustement des courbes expérimentales à l'aide de paramètres ayant un sens physique. Cette étape nécessite donc la caractérisation fine de chaque sous-élément de la cellule. Nous nous appuyons dans notre cas sur une littérature riche concernant la structure de cellule étudiée dans ce travail (voir le chapitre 3 pour les interprétations expérimentales).

Sous l'action de la tension sinusoïdale $U(t) = A\cos(\omega t)$ d'excitation, un courant sinusoïdal traverse la cellule. Ce dernier oscille à la même fréquence (ω) que la tension appliquée, mais possède une amplitude et une phase différente telle que $I(t) = B\sin(\omega t + \varphi)$. On mesure alors l'impédance $Z(\omega) = \frac{\hat{U}}{\hat{I}} = Z'(\omega) + jZ''(\omega)$ où $Z'(\omega)$ et $Z''(\omega)$ sont respectivement les parties réelle et imaginaires.

C'est l'impédance $Z(\omega)$ qui doit alors être modélisée. Dans la pratique, on la trace souvent dans le diagramme de Nyquist $Z''(\omega) = f(Z'(\omega))$ qui permet une représentation synthétique relativement explicite pour un œil exercé. Un exemple typique reporté par M.Adachi *et al.*[301] pour une DSSC liquide est représenté Figure A.13.

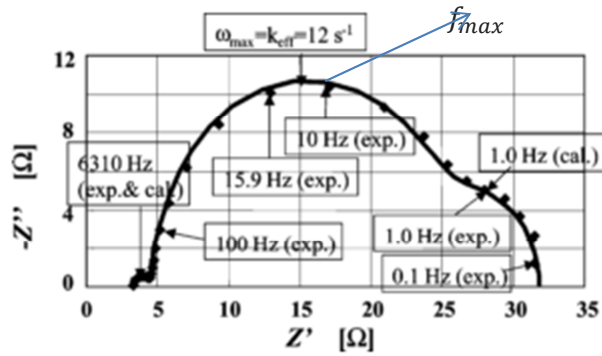


Figure A.13 Exemple d'un mesure d'impédance de DSSCs[301]

De façon typique, le diagramme de Nyquist d'une cellule DSSC sous éclaircissement et polarisée près de la tension V_{oc} comporte 3 zones distinctes. A basses fréquences (donc à droite dans le diagramme), une première contribution sous la forme d'un arc de cercle est caractéristique de la diffusion de Nernst de l'électrolyte. Aux fréquences intermédiaires (au milieu), la contribution visible concerne l'interface de génération des charges, modélisée par la capacité chimique du TiO_2 mise en parallèle avec une résistance de transfert de charge qui modélise les recombinaisons à l'interface (= fuites). Le transport des charges dans la couche de TiO_2 peut donner ou non des contributions dans cette zone, en fonction des conditions de fonctionnement. Pour les hautes fréquences, une contribution (arc de cercle) due aux réactions d'oxydoréduction sur le contre électrode est généralement observée.

Au cours de ce travail, les spectres d'impédance ont été enregistrés sur les cellules solaires finales à l'aide d'un pont d'impédance HP dans la gamme 20Hz-1Mhz, dans le noir ou sous illumination, et pour différentes tensions de polarisation variant entre -1.2 à 1.2V. L'amplitude de la modulation alternative a été fixée à 50mV. Les données expérimentales ont été ajustées numériquement par un modèle électrique équivalent implémenté sous le logiciel ADS 2011 d'Agilent. Plusieurs circuits équivalents ont été utilisés en fonction des conditions de fonctionnement des cellules, et l'ajustement a été mené simultanément sur la partie réelle et imaginaire de l'impédance (voir Chapitre 3 qui décrit les résultats expérimentaux associés). Globalement, l'ajustement vise à minimiser la quantité :

$$S = \sum_i^n \{ [Z'_{simu}(\omega_i) - Z'_{data}(\omega_i)]^2 + [Z''_{simu}(\omega_i) - Z''_{data}(\omega_i)]^2 \}$$

Les quantités notées « simu » sont les quantités estimées par la modélisation sur le circuit équivalent ; celles notées « data » sont les quantités expérimentales mesurées sur les cellules.

Les mesures d'impédance (IS) constituent une moyenne puissante pour étudier les phénomènes dynamiques de transfert de charges dans les cellules sensibilisées à colorant [301]–[303]. Les détails de cette mesure sont présentés dans le chapitre 2. Figure A.31 présente les spectres d'impédance des échantillons non dopés et dopés à l'azote. Les mesures ont été effectuées dans des conditions

d'éclairement solaire standard (AM 1,5G, 100mW/cm²) avec une tension de polarisation 0.8V. Les spectres ont été enregistrés dans le gramme de 20Hz à 1000KHz.

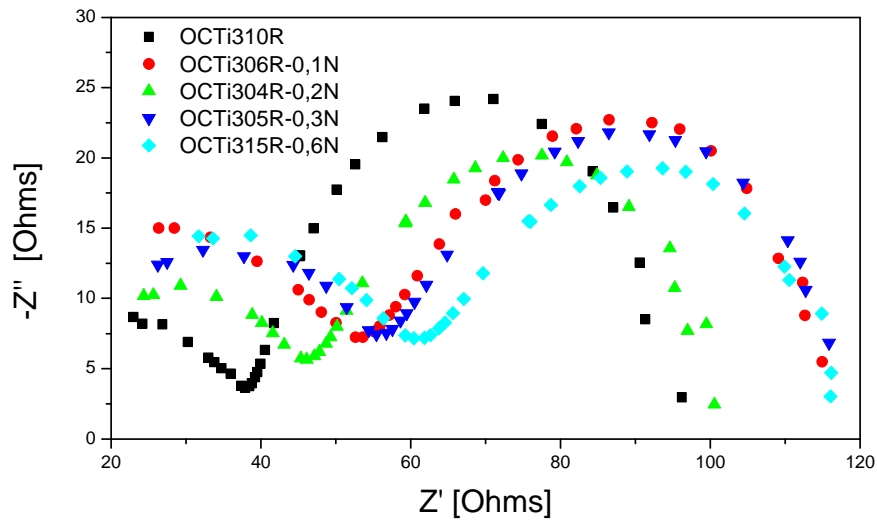


Figure A.31 Spectres d'impédance des échantillons non-dopés et dopés à l'azote mesurés sous éclairage solaire standard avec 0.8V de

Pour modéliser ces courbes, un modèle de circuit équivalent (Figure A.32) a été proposée :

Où, R_s : est la résistance de transport des électrons dans la couche active + la résistance de FTO .

R_{rec} : l'ensemble de: 1. La résistance des recombinaisons de e^-/h^+ entre TiO_2 poreux et spiro-OMeTAD

2. La résistance des recombinaisons de e^-/h^+ entre TiO_2 dense et spiro-OMeTAD

3. La résistance des recombinaisons d'électron e^- avec le colorant oxydé

Quand la tension de polarisation égale 0.8V (valeur de V_{oc}), le R_{rec} est dominé par la résistance de la recombinaison dans l'interface de TiO_2 /colorant /spiro-OMeTAD.

C_μ : la capacité chimique.

R_{CE} et C_{CE} sont respectivement la résistance et la capacité de l'interface entre électrolyte solide et le contre électrode.

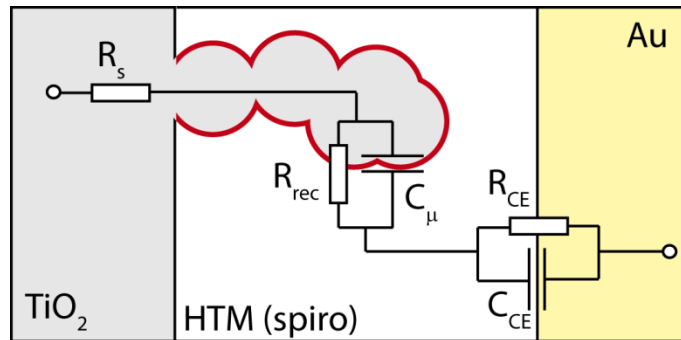


Figure A.32 modèle simplifié de circuit équivalent de la cellule solaire sensibilisé à colorant à l'état solide

Ce modèle est un modèle simplifié du modèle complet de chapitre 2. En plus, dans ce modèle, en considérant la réalité, les capacités C sont remplacé par des éléments de phase constant (CPE), dont l'expression est $Y_{CPE} = Q(j\omega)^n$ ($0 < n < 1$). Parce que, en réal, le système n'est pas idéal. Beaucoup de facteurs, par exemple, la rugosité de l'interface, le désordre énergétique à la surface, la distribution de courant non uniforme, peuvent influencer les valeurs de « n ». La simulation se fait par le logiciel « Advance Design System 2012 Platform (AGILENT) ». Un exemple de la simulation est présenté dans le Figure A.33, la courbe simulé correspondre parfaitement aux données expérimentaux.

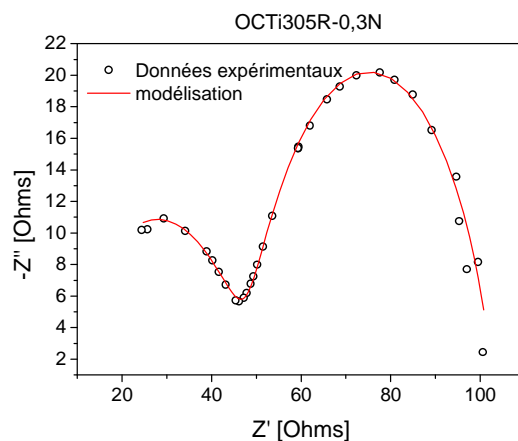


Figure A.33 exemple de la simulation d'échantillons OCTi305R

Les valeurs obtenues par la simulation pour des composants du circuit équivalent des cellules non dopées et dopées à l'azote sont présentés dans le Tableau A.2.

Tableau A.2 : valeurs obtenues par la simulation pour des composants du circuit équivalent des cellules non dopées et dopées à l'azote.

wt%N	0	0.1	0.2	0.3	0.6
R_s (Ohms)	5	3	6	11	10
R_{CE} (Ohms)	34	53	43	46	53
C_{CE}	6 nF	4 nF	7 nF	10 nF	6 nF
R_{rec} (Ohms)	56	63	54	61	56
C_μ	12 μ F	6 μ F	9 μ F	7 μ F	9 μ F
τ (ms)	0.66	0.35	0.47	0.44	0.50

R_s augmente légèrement quand le taux de dopage dépasse à 0.2wt%. Par contre comme notre mesure est avec une tension de polarisation de 0.8V, qui est proche de V_{oc} , la courant initiale est très faible, ça n'est pas évidant de conclure que le fort dopage est préjudiciable pour le transport des électrons.

R_{CE} augmente quand il y en a la présence de l'azote, mais ne change pas selon la quantité de dopage. Ça peut être parce que les atomes N influencent des propriétés d'interface de TiO_2 dense et TiO_2 poreuse.

C_{CE} reste constant (entre 6-10nF) avec la variation de la quantité de l'azote. Il est logique car des interfaces entre spiro-OMeTAD ne doivent pas être changées.

Lorsque le taux de dopage augmente, il n'y a pas grand changements pour R_{rec} , mais la capacité chimique C_μ baisse. La durée de vie des charges dans la couche active s'exprime par $\tau = R_{rec}C_\mu$, les valeurs calculés sont tracés en fonction du taux de dopage et comparés avec les valeurs mesurés par la méthode de photo-tensions résolues en temps (TPV) (Figure A.34). Les deux groups de valeurs sont très cohérents, et toujours montrent que, généralement, la durée de vie des charges dans la cellule diminue avec l'augmentation du taux de dopage d'azote.

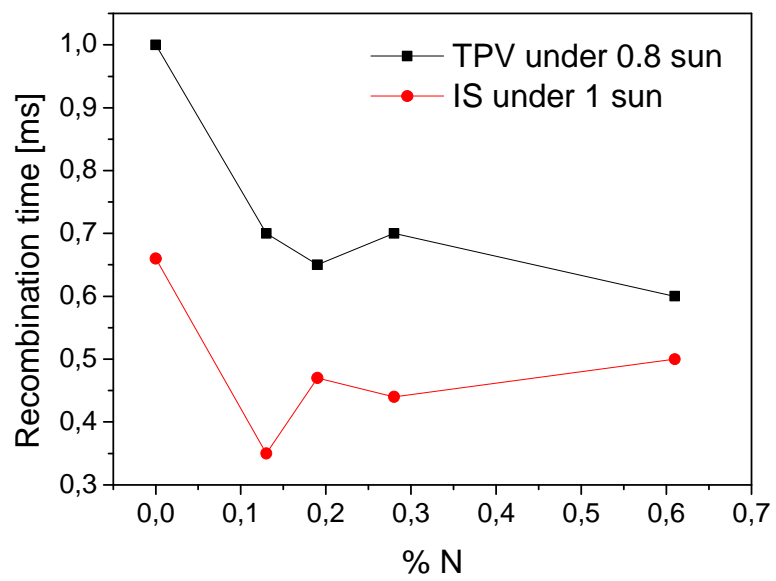


Figure A.34 comparaison des durées de vie calculées par la simulation des résultats d'impédance et mesurées par la méthode de photo-tensions résolues en temps (TPV)

Références Bibliographiques

- [1] “Enerdata.” [Online]. Available: <http://yearbook.enerdata.net/>.
- [2] J. Gong, J. Liang, and K. Sumathy, “Review on dye-sensitized solar cells (DSSCs): Fundamental concepts and novel materials,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 16, no. 8, pp. 5848–5860, Oct. 2012.
- [3] B. O’Regan and M. Grätzel, “A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films,” *Nature*, vol. 353, no. 6346, pp. 737–740, Oct. 1991.
- [4] S. Mathew, A. Yella, P. Gao, R. Humphry-Baker, B. F. E. Curchod, N. Ashari-Astani, I. Tavernelli, U. Rothlisberger, M. K. Nazeeruddin, and M. Grätzel, “Dye-sensitized solar cells with 13% efficiency achieved through the molecular engineering of porphyrin sensitizers.,” *Nat. Chem.*, vol. 6, no. 3, pp. 242–7, Mar. 2014.
- [5] J. Burschka, A. Dualeh, F. Kessler, E. Baranoff, N.-L. Cevey-Ha, C. Yi, M. K. Nazeeruddin, and M. Grätzel, “Tris(2-(1H-pyrazol-1-yl)pyridine)cobalt(III) as p-type dopant for organic semiconductors and its application in highly efficient solid-state dye-sensitized solar cells.,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 133, no. 45, pp. 18042–5, Nov. 2011.
- [6] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, and E. D. Dunlop, “Solar cell efficiency tables (version 44),” *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, vol. 22, no. 7, pp. 701–710, Jul. 2014.
- [7] X. Chen and S. S. Mao, “Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications.,” *Chem. Rev.*, vol. 107, no. 7, pp. 2891–959, Jul. 2007.
- [8] G. Pfaff and P. Reynders, “Angle-Dependent Optical Effects Deriving from Submicron Structures of Films and Pigments,” *Chem. Rev.*, vol. 99, no. 7, pp. 1963–1982, Jul. 1999.
- [9] R. Zallen and M. P. Moret, “The optical absorption edge of brookite TiO₂,” *Solid State Commun.*, vol. 137, no. 3, pp. 154–157, Jan. 2006.
- [10] J. H. Braun, A. Baidins, and R. E. Marganski, “TiO₂ pigment technology: a review,” *Prog. Org. Coatings*, vol. 20, no. 2, pp. 105–138, May 1992.
- [11] S. Yuan, W. Chen, and S. Hu, “Fabrication of TiO₂ nanoparticles/surfactant polymer complex film on glassy carbon electrode and its application to sensing trace dopamine,” *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 25, no. 4, pp. 479–485, Jun. 2005.
- [12] A. FUJISHIMA and K. HONDA, “Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode,” *Nature*, vol. 238, no. 5358, pp. 37–38, Jul. 1972.
- [13] J. Barksdale, “Titanium,” in *The Encyclopedia of the Chemical Elements*, C. A. Hampel, Ed. 1968, pp. 732–738.
- [14] “Société chimique de France.” [Online]. Available: <http://www.societechimiquedefrance.fr/extras/Donnees/metaux/ti/texti.htm>.

- [15] A. M. J. ROMERO, “nanoparticules à base d’oxyde de titane pour la photocatalyse,” Université paris sud, 2013.
- [16] P. Y. Simons and F. Dachille, “The structure of TiO₂ II, a high-pressure phase of TiO₂,” *Acta Crystallogr.*, vol. 23, no. 2, pp. 334–336, Aug. 1967.
- [17] M. Lacroche, L. Brohan, R. Marchand, and M. Tournoux, “New hollandite oxides: TiO₂(H) and K_{0.06}TiO₂,” *J. Solid State Chem.*, vol. 81, no. 1, pp. 78–82, Jul. 1989.
- [18] S. M. Gupta and M. Tripathi, “A review of TiO₂ nanoparticles,” *Chinese Sci. Bull.*, vol. 56, no. 16, pp. 1639–1657, May 2011.
- [19] U. Diebold, “The surface science of titanium dioxide,” *Surf. Sci. Rep.*, vol. 48, no. 5–8, pp. 53–229, Jan. 2003.
- [20] S.-D. Mo and W. Ching, “Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide: Rutile, anatase, and brookite,” *Phys. Rev. B*, vol. 51, no. 19, pp. 13023–13032, May 1995.
- [21] A. Barnard and P. Zapol, “Effects of particle morphology and surface hydrogenation on the phase stability of TiO₂,” *Phys. Rev. B*, vol. 70, no. 23, p. 235403, Dec. 2004.
- [22] A. S. Barnard and P. Zapol, “Predicting the Energetics, Phase Stability, and Morphology Evolution of Faceted and Spherical Anatase Nanocrystals,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, no. 48, pp. 18435–18440, Dec. 2004.
- [23] M. R. Ranade, A. Navrotsky, H. Z. Zhang, J. F. Banfield, S. H. Elder, A. Zaban, P. H. Borse, S. K. Kulkarni, G. S. Doran, and H. J. Whitfield, “Energetics of nanocrystalline TiO₂,” *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, vol. 99 Suppl 2, pp. 6476–81, Apr. 2002.
- [24] R. Asahi, Y. Taga, W. Mannstadt, and A. Freeman, “Electronic and optical properties of anatase TiO₂,” *Phys. Rev. B*, vol. 61, no. 11, pp. 7459–7465, Mar. 2000.
- [25] C. Tian, S. Huang, and Y. Yang, “Anatase TiO₂ white pigment production from unenriched industrial titanyl sulfate solution via short sulfate process,” *Dye. Pigment.*, vol. 96, no. 2, pp. 609–613, Feb. 2013.
- [26] F. Boelter, C. Simmons, and P. Hewett, “Exposure data from multi-application, multi-industry maintenance of surfaces and joints sealed with asbestos-containing gaskets and packing.,” *J. Occup. Environ. Hyg.*, vol. 8, no. 4, pp. 194–209, Apr. 2011.
- [27] A. V Ramanakumar, M.-E. Parent, B. Latreille, and J. Siemiatycki, “Risk of lung cancer following exposure to carbon black, titanium dioxide and talc: results from two case-control studies in Montreal.,” *Int. J. Cancer*, vol. 122, no. 1, pp. 183–9, Jan. 2008.
- [28] C.-H. Yang, S.-M. Chen, T.-L. Wang, and Y.-T. Shieh, “Electrochromic Characteristics of Nitrogen-Doped Graphene/TiO₂ Nanocomposite Electrodes,” *Electrochim. Acta*, vol. 123, pp. 268–277, Mar. 2014.
- [29] D. Di Yao, M. R. Field, A. P. O’Mullane, K. Kalantar-Zadeh, and J. Z. Ou, “Electrochromic properties of TiO₂ nanotubes coated with electrodeposited MoO₃,” *Nanoscale*, vol. 5, no. 21, pp. 10353–9, Nov. 2013.

- [30] A. Hagfeldt, "Fast Electrochromic Switching with Nanocrystalline Oxide Semiconductor Films," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 141, no. 7, p. L82, 1994.
- [31] J. Joo, S. G. Kwon, T. Yu, M. Cho, J. Lee, J. Yoon, and T. Hyeon, "Large-scale synthesis of TiO₂ nanorods via nonhydrolytic sol-gel ester elimination reaction and their application to photocatalytic inactivation of *E. coli*," *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, no. 32, pp. 15297–302, Aug. 2005.
- [32] S. Y. Chae, M. K. Park, S. K. Lee, T. Y. Kim, S. K. Kim, and W. I. Lee, "Preparation of Size-Controlled TiO₂ Nanoparticles and Derivation of Optically Transparent Photocatalytic Films," *Chem. Mater.*, vol. 15, no. 17, pp. 3326–3331, Aug. 2003.
- [33] A. Šuligoj, U. L. Štangar, and N. N. Tušar, "Photocatalytic air-cleaning using TiO₂ nanoparticles in porous silica substrate," *Chem. Pap.*, vol. 68, no. 9, pp. 1265–1272, Feb. 2014.
- [34] A. Fujishima, T. N. Rao, and D. A. Tryk, "Titanium dioxide photocatalysis," *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, vol. 1, no. 1, pp. 1–21, Jun. 2000.
- [35] J. Krýsa, M. Baudys, M. Zlámal, H. Krýsová, M. Morozová, and P. Klusoň, "Photocatalytic and photoelectrochemical properties of sol-gel TiO₂ films of controlled thickness and porosity," *Catal. Today*, vol. 230, pp. 2–7, Jul. 2014.
- [36] R. M. Cámara, E. Crespo, R. Portela, S. Suárez, L. Bautista, F. Gutiérrez-Martín, and B. Sánchez, "Enhanced photocatalytic activity of TiO₂ thin films on plasma-pretreated organic polymers," *Catal. Today*, vol. 230, pp. 145–151, Jul. 2014.
- [37] M. Ni, M. K. H. Leung, D. Y. C. Leung, and K. Sumathy, "A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO₂ for hydrogen production," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 11, no. 3, pp. 401–425, Apr. 2007.
- [38] B. Seger and P. V. Kamat, "Fuel Cell Geared in Reverse: Photocatalytic Hydrogen Production Using a TiO₂ /Nafion/Pt Membrane Assembly with No Applied Bias," *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, no. 43, pp. 18946–18952, Oct. 2009.
- [39] M. H. Abdullah and M. Rusop, "Improved performance of dye-sensitized solar cell with a specially tailored TiO₂ compact layer prepared by RF magnetron sputtering," *J. Alloys Compd.*, vol. 600, pp. 60–66, Jul. 2014.
- [40] S. H. Ahn, D. J. Kim, D. K. Roh, W. S. Chi, and J. H. Kim, "Structural Control of Hierarchically-Ordered TiO₂ Films by Water for Dye-Sensitized Solar Cells.," *Chemphyschem*, May 2014.
- [41] W. Guo, L. Wu, Z. Chen, G. Boschloo, A. Hagfeldt, and T. Ma, "Highly efficient dye-sensitized solar cells based on nitrogen-doped titania with excellent stability," *J. Photochem. Photobiol., A*, vol. 219, no. Copyright (C) 2011 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved., pp. 180–187, Apr. 2011.
- [42] L. Wang, L. Jia, and Q. Li, "A novel sulfur source for biosynthesis of (Ag, S)-modified TiO₂ photoanodes in DSSC," *Mater. Lett.*, vol. 123, pp. 83–86, May 2014.
- [43] S. Lee, C. Jeon, and Y. Park, "Fabrication of TiO₂ Tubules by Template Synthesis and Hydrolysis with Water Vapor," *Chem. Mater.*, vol. 16, no. 22, pp. 4292–4295, Nov. 2004.

- [44] L. Miao, S. Tanemura, S. Toh, K. Kaneko, and M. Tanemura, "Fabrication, characterization and Raman study of anatase-TiO₂ nanorods by a heating-sol-gel template process," *J. Cryst. Growth*, vol. 264, no. 1–3, pp. 246–252, Mar. 2004.
- [45] C. J. Barbé, F. Arendse, P. Comte, M. Jirousek, F. Lenzenmann, V. Shklover, and M. Grätzel, "Nanocrystalline Titanium Oxide Electrodes for Photovoltaic Applications," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 80, no. 12, pp. 3157–3171, Jan. 2005.
- [46] T. Sasaki, Y. Ebina, Y. Kitami, M. Watanabe, and T. Oikawa, "Two-Dimensional Diffraction of Molecular Nanosheet Crystallites of Titanium Oxide," *J. Phys. Chem. B*, vol. 105, no. 26, pp. 6116–6121, Jul. 2001.
- [47] X. D. Wang, E. Graugnard, J. S. King, Z. L. Wang, and C. J. Summers, "Large-Scale Fabrication of Ordered Nanobowl Arrays," *Nano Lett.*, vol. 4, no. 11, pp. 2223–2226, Nov. 2004.
- [48] X. D. Wang, C. Neff, E. Graugnard, Y. Ding, J. S. King, L. A. Pranger, R. Tannenbaum, Z. L. Wang, and C. J. Summers, "Photonic Crystals Fabricated Using Patterned Nanorod Arrays," *Adv. Mater.*, vol. 17, no. 17, pp. 2103–2106, Sep. 2005.
- [49] D. H. Kim, H. S. Park, S.-J. Kim, and K. S. Lee, "Synthesis of Novel TiO₂ by Mechanical Alloying and Heat Treatment-derived Nanocomposite of TiO₂ and NiTiO₃," *Catal. Letters*, vol. 106, no. 1–2, pp. 29–33, Jan. 2006.
- [50] G. Mulas, M. Monagheddu, S. Doppiu, G. Cocco, F. Maglia, and U. Anselmi Tamburini, "Metal-metal oxides prepared by MSR and SHS techniques," *Solid State Ionics*, vol. 141–142, pp. 649–656, May 2001.
- [51] T. Sugimoto, X. Zhou, and A. Muramatsu, "Synthesis of uniform anatase TiO₂ nanoparticles by gel-sol method," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 259, no. 1, pp. 43–52, Mar. 2003.
- [52] T. Moritz, J. Reiss, K. Diesner, D. Su, and A. Chemseddine, "Nanostructured Crystalline TiO₂ through Growth Control and Stabilization of Intermediate Structural Building Units," *J. Phys. Chem. B*, vol. 101, no. 41, pp. 8052–8053, Oct. 1997.
- [53] M. Koelsch, S. Cassaignon, J. F. Guillemoles, and J. P. Jolivet, "Comparison of optical and electrochemical properties of anatase and brookite TiO₂ synthesized by the sol-gel method," vol. 404, pp. 312–319, 2002.
- [54] S. Cassaignon, M. Koelsch, and J.-P. Jolivet, "Selective synthesis of brookite, anatase and rutile nanoparticles: thermolysis of TiCl₄ in aqueous nitric acid," *J. Mater. Sci.*, vol. 42, no. 16, pp. 6689–6695, Apr. 2007.
- [55] D. Zhang, L. Qi, J. Ma, and H. Cheng, "Formation of crystalline nanosized titania in reverse micelles at room temperature," *J. Mater. Chem.*, vol. 12, no. 12, pp. 3677–3680, Nov. 2002.
- [56] K. Do Kim, S. H. Kim, and H. T. Kim, "Applying the Taguchi method to the optimization for the synthesis of TiO₂ nanoparticles by hydrolysis of TEOT in micelles," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 254, no. 1–3, pp. 99–105, Mar. 2005.
- [57] J. Yang, S. Mei, and J. M. F. Ferreira, "In situ preparation of weakly flocculated aqueous anatase suspensions by a hydrothermal technique," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 260, no. 1, pp. 82–88, Apr. 2003.

- [58] J. Xu, J.-P. Ge, and Y.-D. Li, "Solvothermal synthesis of monodisperse PbSe nanocrystals.," *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, no. 6, pp. 2497–501, Mar. 2006.
- [59] K. Wegner, W. J. Stark, and S. E. Pratsinis, "Flame-nozzle synthesis of nanoparticles with closely controlled size, morphology and crystallinity," *Mater. Lett.*, vol. 55, no. 5, pp. 318–321, Aug. 2002.
- [60] W. J. Stark, S. E. Pratsinis, and A. Baiker, "Heterogeneous Catalysis by Flame-Made Nanoparticles," *Chim. Int. J. Chem.*, vol. 56, no. 10, pp. 485–489, Oct. 2002.
- [61] J. D. Casey and J. S. Haggerty, "Laser-induced vapour-phase synthesis of titanium dioxide," *J. Mater. Sci.*, vol. 22, no. 12, pp. 4307–4312, 1987.
- [62] M. Formenti, "Photointeraction between Oxygen and Nonporous Particles of Anatase," *J. Vac. Sci. Technol.*, vol. 9, no. 2, p. 947, Mar. 1972.
- [63] K.-R. Zhu, M.-S. Zhang, J.-M. Hong, and Z. Yin, "Size effect on phase transition sequence of TiO₂ nanocrystal," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 403, no. 1–2, pp. 87–93, Aug. 2005.
- [64] B. Zhao, K. Uchikawa, J. R. McCormick, C. Y. Ni, J. G. Chen, and H. Wang, "Ultrafine anatase TiO₂ nanoparticles produced in premixed ethylene stagnation flame at 1atm," *Proc. Combust. Inst.*, vol. 30, no. 2, pp. 2569–2576, Jan. 2005.
- [65] "evonik." [Online]. Available: <http://corporate.evonik.com/en/Pages/default.aspx>.
- [66] W. R. CANNON, S. C. DANFORTH, J. S. HAGGERTY, and R. A. MARRA, "Sinterable Ceramic Powders from Laser-Driven Reactions: II, Powder Characteristics and Process Variables," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 65, no. 7, pp. 330–335, Jul. 1982.
- [67] M. Cauchetier, O. Croix, M. Luce, M. Michon, J. Paris, and S. Tistchenko, "Laser synthesis of ultrafine powders," *Ceram. Int.*, vol. 13, no. 1, pp. 13–17, Jan. 1987.
- [68] O. Sublemontier, F. Lacour, Y. Leconte, N. Herlin-Boime, and C. Reynaud, "CO₂ laser-driven pyrolysis synthesis of silicon nanocrystals and applications," *J. Alloys Compd.*, vol. 483, no. 1–2, pp. 499–502, Aug. 2009.
- [69] N. Herlin-Boime, J. Vicens, C. Dufour, F. Ténégal, C. Reynaud, and R. Rizk, "Flame Temperature Effect on the Structure of SiC Nanoparticles Grown by Laser Pyrolysis," *J. Nanoparticle Res.*, vol. 6, no. 1, pp. 63–70, Feb. 2004.
- [70] B. Pignon, H. Maskrot, V. Guyot Ferreol, Y. Leconte, S. Coste, M. Gervais, T. Pouget, C. Reynaud, J.-F. Tranchant, and N. Herlin-Boime, "Versatility of Laser Pyrolysis Applied to the Synthesis of TiO₂ Nanoparticles – Application to UV Attenuation," *Eur. J. Inorg. Chem.*, vol. 2008, no. 6, pp. 883–889, Feb. 2008.
- [71] R. Alexandrescu, I. Morjan, M. Scarisoreanu, R. Birjega, E. Popovici, I. Soare, L. Gavrila-Florescu, I. Voicu, I. Sandu, F. Dumitrache, G. Prodan, E. Vasile, and E. Figgemeier, "Structural investigations on TiO₂ and Fe-doped TiO₂ nanoparticles synthesized by laser pyrolysis," *Thin Solid Films*, vol. 515, no. 24, pp. 8438–8445, Oct. 2007.
- [72] V. de Castro, G. Benito, S. Hurst, C. J. Serna, M. P. Morales, and S. Veintemillas-Verdaguer, "One step production of magnetic nanoparticle films by laser pyrolysis inside a chemical vapour deposition reactor," *Thin Solid Films*, vol. 519, no. 22, pp. 7677–7682, Sep. 2011.

- [73] R. Alexandrescu, I. Morjan, F. Dumitrache, R. Birjega, C. Fleaca, I. Morjan, M. Scarisoreanu, C. R. Luculescu, E. Dutu, V. Kuncser, G. Filoti, E. Vasile, and V. Ciupina, "Laser processing issues of nanosized intermetallic Fe–Sn and metallic Sn particles," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 258, no. 23, pp. 9421–9426, Sep. 2012.
- [74] Y. Leconte, S. Veintemillas-Verdaguer, M. P. Morales, R. Costo, I. Rodríguez, P. Bonville, B. Bouchet-Fabre, and N. Herlin-Boime, "Continuous production of water dispersible carbon-iron nanocomposites by laser pyrolysis: application as MRI contrasts.," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 313, no. 2, pp. 511–8, Sep. 2007.
- [75] M. Cauchetier, X. Armand, N. Herlin, R. Alexandrescu, I. Morjan, S. Petcu, and I. Voicu, "Laser Pyrolysis of Hydrocarbons in Synthesis of Soot Containing Fullerenes," *Fuller. Sci. Technol.*, vol. 7, no. 1, pp. 91–110, Jan. 1999.
- [76] L. Boulanger, B. Andriot, M. Cauchetier, and F. Willaime, "Concentric shelled and plate-like graphitic boron nitride nanoparticles produced by CO₂ laser pyrolysis," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 234, no. 1–3, pp. 227–232, Mar. 1995.
- [77] J. A. Kern, H. G. Schwahn, and B. Schramm, "Synthesis of fine chromium(III) oxide powders by laser pyrolysis," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 21, no. 4, pp. 391–408, Apr. 1989.
- [78] M. Govender, L. Shikwambana, B. W. Mwakikunga, E. Sideras-Haddad, R. M. Erasmus, and A. Forbes, "Formation of tungsten oxide nanostructures by laser pyrolysis: stars, fibres and spheres.," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 6, no. 1, p. 166, Jan. 2011.
- [79] F. Curcio, M. Musci, N. Notaro, and G. De Michele, "Synthesis of ultrafine TiO₂ powders by a CW CO₂ laser," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 46, no. 1–4, pp. 225–229, Dec. 1990.
- [80] R. Alexandrescu, I. Morjan, M. Scarisoreanu, R. Birjega, C. Fleaca, I. Soare, L. Gavrilă, V. Ciupina, W. Kylberg, and E. Figgemeier, "Development of the IR laser pyrolysis for the synthesis of iron-doped TiO₂ nanoparticles: Structural properties and photoactivity," *Infrared Phys. Technol.*, vol. 53, no. 2, pp. 94–102, Mar. 2010.
- [81] R. Alexandrescu, M. Scarisoreanu, I. Morjan, R. Birjega, C. Fleaca, C. Luculescu, I. Soare, O. Cretu, C. C. Negriță, N. Lazarescu, and V. Ciupina, "Preparation and characterization of nitrogen-doped TiO₂ nanoparticles by the laser pyrolysis of N₂O-containing gas mixtures," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 255, no. 10, pp. 5373–5377, Mar. 2009.
- [82] R. D'Amato, M. Falconieri, S. Gagliardi, E. Popovici, E. Serra, G. Terranova, and E. Borsella, "Synthesis of ceramic nanoparticles by laser pyrolysis: From research to applications," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 104, pp. 461–469, Nov. 2013.
- [83] H. Melhem, P. Simon, J. Wang, C. Di Bin, B. Ratier, Y. Leconte, N. Herlin-Boime, M. Makowska-Janusik, A. Kassiba, and J. Bouclé, "Direct photocurrent generation from nitrogen doped TiO₂ electrodes in solid-state dye-sensitized solar cells: Towards optically-active metal oxides for photovoltaic applications," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 117, pp. 624–631, Oct. 2013.
- [84] U. Mehmood, S. Rahman, K. Harrabi, I. a. Hussein, and B. V. S. Reddy, "Recent Advances in Dye Sensitized Solar Cells," *Adv. Mater. Sci. Eng.*, vol. 2014, pp. 1–12, 2014.
- [85] B. Li, L. Wang, B. Kang, P. Wang, and Y. Qiu, "Review of recent progress in solid-state dye-sensitized solar cells," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 90, no. 5, pp. 549–573, Mar. 2006.

- [86] A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, and H. Pettersson, "Dye-sensitized solar cells.," *Chem. Rev.*, vol. 110, no. 11, pp. 6595–663, Nov. 2010.
- [87] "european commission." [Online]. Available: http://ec.europa.eu/dgs/jrc/downloads/jrc_20130930_newsrelease_pv_status.pdf.
- [88] K.Kalyanasundaram, *Dye sensitied solar cells*. EPFL press, 2010.
- [89] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, and E. D. Dunlop, "Solar cell efficiency tables (Version 38)," *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, vol. 19, no. 5, pp. 565–572, Aug. 2011.
- [90] W. Shockley and H. J. Queisser, "Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells," *J. Appl. Phys.*, vol. 32, no. 3, p. 510, 1961.
- [91] "NREL." [Online]. Available: <http://www.nrel.gov/ncpv/>.
- [92] "PVEducation." [Online]. Available: <http://pveducation.org/>.
- [93] "PVEDUCATION." [Online]. Available: <http://www.pveducation.org/>.
- [94] "CEXCI." [Online]. Available: <http://www.cexci.com/Air Mass AM0 AM1 AM1 5 AM1 5G AM2.html>.
- [95] H. Melhem, "nouvelles électrodes poreuses de TiO₂ à base de nanocristaux synthétisés par pyrolyse laser pour cellules solaires sensibilisées à colorant à l'état solide," université de limoges, 2011.
- [96] M. A. Green, "Solar cell fill factors: General graph and empirical expressions," *Solid. State. Electron.*, vol. 24, no. 8, pp. 788–789, Aug. 1981.
- [97] B. E. Hardin, H. J. Snaith, and M. D. McGehee, "The renaissance of dye-sensitized solar cells," *Nat. Photonics*, vol. 6, no. 3, pp. 162–169, Feb. 2012.
- [98] R. Jose, V. Thavasi, and S. Ramakrishna, "Metal Oxides for Dye-Sensitized Solar Cells," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 92, no. 2, pp. 289–301, Feb. 2009.
- [99] G. Ramakrishna, D. A. Jose, D. K. Kumar, A. Das, D. K. Palit, and H. N. Ghosh, "Strongly coupled ruthenium-polypyridyl complexes for efficient electron injection in dye-sensitized semiconductor nanoparticles.," *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, no. 32, pp. 15445–53, Aug. 2005.
- [100] J. B. Asbury, R. J. Ellingson, H. N. Ghosh, S. Ferrere, A. J. Nozik, and T. Lian, "Femtosecond IR Study of Excited-State Relaxation and Electron-Injection Dynamics of Ru(dcbpy)₂ (NCS)₂ in Solution and on Nanocrystalline TiO₂ and Al₂O₃ Thin Films," *J. Phys. Chem. B*, vol. 103, no. 16, pp. 3110–3119, Apr. 1999.
- [101] D. Kuang, S. Ito, B. Wenger, C. Klein, J.-E. Moser, R. Humphry-Baker, S. M. Zakeeruddin, and M. Grätzel, "High molar extinction coefficient heteroleptic ruthenium complexes for thin film dye-sensitized solar cells.," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 128, no. 12, pp. 4146–54, Mar. 2006.
- [102] A. Hagfeldt and M. Grätzel, "Molecular Photovoltaics," *Acc. Chem. Res.*, vol. 33, no. 5, pp. 269–277, May 2000.

- [103] M. Grätzel, "Dye-sensitized solar cells," *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, vol. 4, no. 2, pp. 145–153, Oct. 2003.
- [104] A. J. Frank, N. Kopidakis, and J. van de Lagemaat, "Electrons in nanostructured TiO₂ solar cells: transport, recombination and photovoltaic properties," *Coord. Chem. Rev.*, vol. 248, no. 13–14, pp. 1165–1179, Jul. 2004.
- [105] L. Peter, "'Sticky electrons' transport and interfacial transfer of electrons in the dye-sensitized solar cell.," *Acc. Chem. Res.*, vol. 42, no. 11, pp. 1839–47, Nov. 2009.
- [106] C. Sima, C. Grigoriu, and S. Antohe, "Comparison of the dye-sensitized solar cells performances based on transparent conductive ITO and FTO," *Thin Solid Films*, vol. 519, no. 2, pp. 595–597, Nov. 2010.
- [107] S. Ito, N.-L. C. Ha, G. Rothenberger, P. Liska, P. Comte, S. M. Zakeeruddin, P. Péchy, M. K. Nazeeruddin, and M. Grätzel, "High-efficiency (7.2%) flexible dye-sensitized solar cells with Ti-metal substrate for nanocrystalline-TiO₂ photoanode.," *Chem. Commun. (Camb)*, no. 38, pp. 4004–6, Oct. 2006.
- [108] T. N. Murakami, Y. Kijitori, N. Kawashima, and T. Miyasaka, "Low temperature preparation of mesoporous TiO₂ films for efficient dye-sensitized photoelectrode by chemical vapor deposition combined with UV light irradiation," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 164, no. 1–3, pp. 187–191, Jun. 2004.
- [109] H. C. Weerasinghe, F. Huang, and Y.-B. Cheng, "Fabrication of flexible dye sensitized solar cells on plastic substrates," *Nano Energy*, vol. 2, no. 2, pp. 174–189, Mar. 2013.
- [110] Y. Jun, J. Kim, and M. G. Kang, "A study of stainless steel-based dye-sensitized solar cells and modules," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 91, no. 9, pp. 779–784, May 2007.
- [111] J. An, W. Guo, and T. Ma, "Enhanced Photoconversion Efficiency of All-Flexible Dye-Sensitized Solar Cells Based on a Ti Substrate with TiO₂ Nanoforest Underlayer.," *Small*, Aug. 2012.
- [112] P. J. Cameron and L. M. Peter, "Characterization of Titanium Dioxide Blocking Layers in Dye-Sensitized Nanocrystalline Solar Cells," *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, no. 51, pp. 14394–14400, Dec. 2003.
- [113] B. Peng, G. Jungmann, C. Jäger, D. Haarer, H.-W. Schmidt, and M. Thelakkat, "Systematic investigation of the role of compact TiO₂ layer in solid state dye-sensitized TiO₂ solar cells," *Coord. Chem. Rev.*, vol. 248, no. 13–14, pp. 1479–1489, Jul. 2004.
- [114] S. Thomas, T. G. Deepak, G. S. Anjusree, T. a. Arun, S. V. Nair, and a. S. Nair, "A review on counter electrode materials in dye-sensitized solar cells," *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, no. 13, p. 4474, 2014.
- [115] Y.-L. Lee, C.-L. Chen, L.-W. Chong, C.-H. Chen, Y.-F. Liu, and C.-F. Chi, "A platinum counter electrode with high electrochemical activity and high transparency for dye-sensitized solar cells," *Electrochem. commun.*, vol. 12, no. 11, p. 1662, 2010.
- [116] C.-M. Chen, C.-H. Chen, and T.-C. Wei, "Chemical deposition of platinum on metallic sheets as counterelectrodes for dye-sensitized solar cells," *Electrochim. Acta*, vol. 55, p. 1687, 2010.

- [117] G. Calogero, P. Calandra, A. Irrera, A. Sinopoli, I. Citro, and G. Di Marco., “A new type of transparent and low cost counter-electrode based on platinum nanoparticles for dye-sensitized solar cells,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 4, no. 5, p. 1838, 2011.
- [118] K.-C. Huang, Y.-C. Wang, R.-X. Dong, W.-C. Tsai, K.-W. Tsai, C.-C. Wang, Y.-H. Chen, R. Vittal, J.-J. Lin, and K.-C. Ho, “A high performance dye-sensitized solar cell with a novel nanocomposite film of PtNP/MWCNT on the counter electrode,” *J. Mater. Chem.*, vol. 20, no. 20, p. 4067, 2010.
- [119] H. Jeong, Y. Pak, Y. Hwang, H. Song, K. H. Lee, H. C. Ko, and G. Y. Jung, “Enhancing the charge transfer of the counter electrode in dye-sensitized solar cells using periodically aligned platinum nanocups,” *Small*, vol. 8, no. 24, pp. 3757–61, Dec. 2012.
- [120] A. Kay and M. Grätzel, “Low cost photovoltaic modules based on dye sensitized nanocrystalline titanium dioxide and carbon powder,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 44, no. 1, pp. 99–117, Oct. 1996.
- [121] T. N. Murakami, S. Ito, Q. Wang, M. K. Nazeeruddin, T. Bessho, I. Cesar, P. Liska, R. Humphry-Baker, P. Comte, P. Péchy, and M. Grätzel, “Highly Efficient Dye-Sensitized Solar Cells Based on Carbon Black Counter Electrodes,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 153, no. 12, p. A2255, 2006.
- [122] M. E. Plonska-Brzezinska, A. Lapinski, A. Z. Wilczewska, A. T. Dubis, A. Villalta-Cerdas, K. Winkler, and L. Echegoyen, “The synthesis and characterization of carbon nano-onions produced by solution ozonolysis,” *Carbon N. Y.*, vol. 49, no. 15, pp. 5079–5089, Dec. 2011.
- [123] L. Kavan, J. H. Yum, and M. Grätzel, “Optically transparent cathode for dye-sensitized solar cells based on graphene nanoplatelets,” *ACS Nano*, vol. 5, no. 1, pp. 165–72, Jan. 2011.
- [124] G. Wang, S. Zhuo, and W. Xing, “Graphene/polyaniline nanocomposite as counter electrode of dye-sensitized solar cells,” *Mater. Lett.*, vol. 69, pp. 27–29, Feb. 2012.
- [125] R. Bajpai, S. Roy, N. Kulshrestha, J. Rafiee, N. Koratkar, and D. S. Misra, “Graphene supported nickel nanoparticle as a viable replacement for platinum in dye sensitized solar cells,” *Nanoscale*, vol. 4, no. 3, pp. 926–30, Feb. 2012.
- [126] D. Noureldine, T. Shoker, M. Musameh, and T. H. Ghaddar, “Investigation of carbon nanotube webs as counter electrodes in a new organic electrolyte based dye sensitized solar cell,” *J. Mater. Chem.*, vol. 22, no. 3, p. 862, 2012.
- [127] K. S. Lee, H. K. Lee, D. H. Wang, N.-G. Park, J. Y. Lee, O. O. Park, and J. H. Park, “Dye-sensitized solar cells with Pt- and TCO-free counter electrodes,” *Chem. Commun. (Camb)*, vol. 46, no. 25, pp. 4505–7, Jul. 2010.
- [128] Q. Tang, H. Cai, S. Yuan, and X. Wang, “Counter electrodes from double-layered polyaniline nanostructures for dye-sensitized solar cell applications,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, no. 2, p. 317, 2013.
- [129] S. Ahmad, E. Guillén, L. Kavan, M. Grätzel, and M. K. Nazeeruddin, “Metal free sensitizer and catalyst for dye sensitized solar cells,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 6, no. 12, p. 3439, 2013.

- [130] Z.-S. Wang, H. Kawauchi, T. Kashima, and H. Arakawa, "Significant influence of TiO₂ photoelectrode morphology on the energy conversion efficiency of N719 dye-sensitized solar cell," *Coord. Chem. Rev.*, vol. 248, no. 13–14, pp. 1381–1389, Jul. 2004.
- [131] A. Mishra, M. K. R. Fischer, and P. Bäuerle, "Metal-free organic dyes for dye-sensitized solar cells: from structure: property relationships to design rules.," *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, vol. 48, no. 14, pp. 2474–99, Jan. 2009.
- [132] Y. Ooyama and Y. Harima, "Molecular Designs and Syntheses of Organic Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells," *European J. Org. Chem.*, vol. 2009, no. 18, pp. 2903–2934, Jun. 2009.
- [133] A. Mishra, M. K. R. Fischer, and P. Bäuerle, "Metal-free organic dyes for dye-sensitized solar cells: from structure: property relationships to design rules.," *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, vol. 48, no. 14, pp. 2474–99, Jan. 2009.
- [134] C. Olivier, F. Sauvage, L. Ducasse, F. Castet, M. Grätzel, and T. Toupance, "Fine-tuning of triarylamine-based photosensitizers for dye-sensitized solar cells.," *ChemSusChem*, vol. 4, no. 6, pp. 731–6, Jul. 2011.
- [135] W. Zeng, Y. Cao, Y. Bai, Y. Wang, Y. Shi, M. Zhang, F. Wang, C. Pan, and P. Wang, "Efficient Dye-Sensitized Solar Cells with an Organic Photosensitizer Featuring Orderly Conjugated Ethylenedioxythiophene and Dithienosilole Blocks," *Chem. Mater.*, vol. 22, no. 5, pp. 1915–1925, Mar. 2010.
- [136] 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, and M. Grätzel, "Porphyrin-sensitized solar cells with cobalt (II/III)-based redox electrolyte exceed 12 percent efficiency.," *Science*, vol. 334, no. 6056, pp. 629–34, Nov. 2011.
- [137] T. Le Bahers, T. Pauporté, G. Scalmani, C. Adamo, and I. Ciofini, "A TD-DFT investigation of ground and excited state properties in indoline dyes used for dye-sensitized solar cells.," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 11, no. 47, pp. 11276–84, Dec. 2009.
- [138] M. Xu, G. Liu, X. Li, H. Wang, Y. Rong, Z. Ku, M. Hu, Y. Yang, L. Liu, T. Liu, J. Chen, and H. Han, "Efficient monolithic solid-state dye-sensitized solar cell with a low-cost mesoscopic carbon based screen printable counter electrode," *Org. Electron.*, vol. 14, no. 2, pp. 628–634, Feb. 2013.
- [139] H. Melhem, P. Simon, L. Beouch, F. Goubard, M. Boucharef, C. Di Bin, Y. Leconte, B. Ratier, N. Herlin-Boime, and J. Bouclé, "TiO₂ Nanocrystals Synthesized by Laser Pyrolysis for the Up-Scaling of Efficient Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells," *Adv. Energy Mater.*, vol. 1, no. 5, pp. 908–916, Oct. 2011.
- [140] M. a. Green, A. Ho-Baillie, and H. J. Snaith, "The emergence of perovskite solar cells," *Nat. Photonics*, vol. 8, no. 7, pp. 506–514, Jun. 2014.
- [141] M. M. Lee, J. Teuscher, T. Miyasaka, T. N. Murakami, and H. J. Snaith, "Efficient hybrid solar cells based on meso-superstructured organometal halide perovskites.," *Science*, vol. 338, no. 6107, pp. 643–7, Dec. 2012.
- [142] T. Baikie, Y. Fang, J. M. Kadro, M. Schreyer, F. Wei, S. G. Mhaisalkar, M. Graetzel, and T. J. White, "Synthesis and crystal chemistry of the hybrid perovskite (CH₃NH₃)PbI₃ for solid-state sensitised solar cell applications," *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, no. 18, p. 5628, 2013.

- [143] J. Burschka, N. Pellet, S.-J. Moon, R. Humphry-Baker, P. Gao, M. K. Nazeeruddin, and M. Grätzel, "Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells.," *Nature*, vol. 499, no. 7458, pp. 316–9, Jul. 2013.
- [144] M. Liu, M. B. Johnston, and H. J. Snaith, "Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition.," *Nature*, vol. 501, no. 7467, pp. 395–8, Sep. 2013.
- [145] H. Kusama and H. Arakawa, "Influence of pyrazole derivatives in I⁻/I₃⁻ redox electrolyte solution on Ru(II)-dye-sensitized TiO₂ solar cell performance," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 85, no. 3, pp. 333–344, Jan. 2005.
- [146] G. Boschloo and A. Hagfeldt, "Characteristics of the iodide/triiodide redox mediator in dye-sensitized solar cells.," *Acc. Chem. Res.*, vol. 42, no. 11, pp. 1819–26, Nov. 2009.
- [147] Z.-S. Wang, K. Sayama, and H. Sugihara, "Efficient eosin y dye-sensitized solar cell containing Br⁻/Br₃⁻ electrolyte.," *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, no. 47, pp. 22449–55, Dec. 2005.
- [148] B. V Bergeron, A. Marton, G. Oskam, and G. J. Meyer, "Dye-sensitized SnO₂ electrodes with iodide and pseudohalide redox mediators.," *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, no. 2, pp. 937–43, Jan. 2005.
- [149] M. K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Mueller, P. Liska, N. Vlachopoulos, and M. Graetzel, "Conversion of light to electricity by cis-X₂bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate)ruthenium(II) charge-transfer sensitizers (X = Cl-, Br-, I-, CN-, and SCN-) on nanocrystalline titanium dioxide electrodes," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 115, no. 14, pp. 6382–6390, Jul. 1993.
- [150] N. Mohmeyer, P. Wang, H.-W. Schmidt, S. M. Zakeeruddin, and M. Gratzel, "Quasi-solid-state dye sensitized solar cells with 1,3:2,4-di-O-benzylidene-d-sorbitol derivatives as low molecular weight organic gelators," *J. Mater. Chem.*, vol. 14, no. 12, p. 1905, 2004.
- [151] J. Wu, Z. Lan, S. Hao, P. Li, J. Lin, M. Huang, L. Fang, and Y. Huang, "Progress on the electrolytes for dye-sensitized solar cells," *Pure Appl. Chem.*, vol. 80, no. 11, Jan. 2008.
- [152] G. R. R. . Kumara, A. Konno, G. K. . Senadeera, P. V. . Jayaweera, D. B. R. . De Silva, and K. Tennakone, "Dye-sensitized solar cell with the hole collector p-CuSCN deposited from a solution in n-propyl sulphide," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 69, no. 2, pp. 195–199, Sep. 2001.
- [153] Q.-B. Meng, K. Takahashi, X.-T. Zhang, I. Sutanto, T. N. Rao, O. Sato, A. Fujishima, H. Watanabe, T. Nakamori, and M. Uragami, "Fabrication of an Efficient Solid-State Dye-Sensitized Solar Cell," *Langmuir*, vol. 19, no. 9, pp. 3572–3574, Apr. 2003.
- [154] U. Bach, D. Lupo, P. Comte, J. E. Moser, F. Weissörtel, J. Salbeck, H. Spreitzer, and M. Grätzel, "Solid-state dye-sensitized mesoporous TiO₂ solar cells with high photon-to-electron conversion efficiencies," *Lett. to Nat.*, vol. 395, no. October, pp. 583–585, 1998.
- [155] S. Colella, E. Orgiu, I. Bruder, A. Liscio, V. Palermo, B. Bruchmann, P. Samorì, and P. Erk, "Titanium Dioxide Mesoporous Electrodes for Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells: Cross-Analysis of the Critical Parameters," *Adv. Energy Mater.*, vol. 4, no. 9, p. n/a–n/a, Jun. 2014.
- [156] U. Bach, "Solid-state dye-sensitized mesoporous TiO₂ solar cells," Ecole Polytechnique Fédéral De Lausanne, 2000.

- [157] F. Fabregat-Santiago, J. Bisquert, E. Palomares, S. A. Haque, and J. R. Durrant, "Impedance spectroscopy study of dye-sensitized solar cells with undoped spiro-OMeTAD as hole conductor," *J. Appl. Phys.*, vol. 100, no. 3, p. 034510, 2006.
- [158] G. Kron, T. Egerter, J. H. Werner, and U. Rau, "Electronic Transport in Dye-Sensitized Nanoporous TiO₂ Solar Cells Comparison of Electrolyte and Solid-State Devices," *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, no. 15, pp. 3556–3564, Apr. 2003.
- [159] I.-K. Ding, N. Tétreault, J. Brilllet, B. E. Hardin, E. H. Smith, S. J. Rosenthal, F. Sauvage, M. Grätzel, and M. D. McGehee, "Pore-Filling of Spiro-OMeTAD in Solid-State Dye Sensitized Solar Cells: Quantification, Mechanism, and Consequences for Device Performance," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 19, no. 15, pp. 2431–2436, Aug. 2009.
- [160] J. Melas-Kyriazi, I.-K. Ding, A. Marchioro, A. Punzi, B. E. Hardin, G. F. Burkhard, N. Tétreault, M. Grätzel, J.-E. Moser, and M. D. McGehee, "The Effect of Hole Transport Material Pore Filling on Photovoltaic Performance in Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells," *Adv. Energy Mater.*, vol. 1, no. 3, pp. 407–414, May 2011.
- [161] C. D. Bailie, E. L. Unger, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, and M. D. McGehee, "Melt-infiltration of spiro-OMeTAD and thermal instability of solid-state dye-sensitized solar cells.," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, no. 10, pp. 4864–70, Mar. 2014.
- [162] J. E. Kroeze, N. Hirata, L. Schmidt-Mende, C. Orizu, S. D. Ogier, K. Carr, M. Grätzel, and J. R. Durrant, "Parameters Influencing Charge Separation in Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells Using Novel Hole Conductors," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 16, no. 14, pp. 1832–1838, Sep. 2006.
- [163] H. J. Snaith, S. M. Zakeeruddin, Q. Wang, P. Péchy, and M. Grätzel, "Dye-sensitized solar cells incorporating a 'liquid' hole-transporting material.," *Nano Lett.*, vol. 6, no. 9, pp. 2000–3, Sep. 2006.
- [164] Y. Zhao, W. Chen, J. Zhai, X. Sheng, Q. He, T. Wei, F. Bai, L. Jiang, and D. Zhu, "Solid-state dye-sensitized photovoltaic device with newly designed small organic molecule as hole-conductor," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 445, no. 4–6, pp. 259–264, Sep. 2007.
- [165] M. Juozapavicius, B. C. O'Regan, A. Y. Anderson, J. V. Grazulevicius, and V. Mimaite, "Efficient dye regeneration in solid-state dye-sensitized solar cells fabricated with melt processed hole conductors," *Org. Electron.*, vol. 13, no. 1, pp. 23–30, Jan. 2012.
- [166] M. Planells, A. Abate, D. J. Hollman, S. D. Stranks, V. Bharti, J. Gaur, D. Mohanty, S. Chand, H. J. Snaith, and N. Robertson, "Diacetylene bridged triphenylamines as hole transport materials for solid state dye sensitized solar cells," *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, no. 23, p. 6949, 2013.
- [167] G. Puckyte, B. Schmaltz, A. Tomkeviciene, M. Degbia, J. V. Grazulevicius, H. Melhem, J. Bouclé, and F. Tran-Van, "Carbazole-based molecular glasses for efficient solid-state dye-sensitized solar cells," *J. Power Sources*, vol. 233, pp. 86–92, Jul. 2013.
- [168] N. Kopidakis, N. R. Neale, K. Zhu, J. van de Lagemaat, and A. J. Frank, "Spatial location of transport-limiting traps in TiO₂ nanoparticle films in dye-sensitized solar cells," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 87, no. 20, p. 202106, 2005.

- [169] M. J. Cass, F. L. Qiu, A. B. Walker, A. C. Fisher, and L. M. Peter, "Influence of Grain Morphology on Electron Transport in Dye Sensitized Nanocrystalline Solar Cells," *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, no. 1, pp. 113–119, Jan. 2003.
- [170] H. J. Snaith and M. Grätzel, "Electron and Hole Transport through Mesoporous TiO₂ Infiltrated with Spiro-MeOTAD," *Adv. Mater.*, vol. 19, no. 21, pp. 3643–3647, Nov. 2007.
- [171] S. Ito, P. Liska, P. Comte, R. Charvet, P. Péchy, U. Bach, L. Schmidt-Mende, S. M. Zakeeruddin, A. Kay, M. K. Nazeeruddin, and M. Grätzel, "Control of dark current in photoelectrochemical (TiO₂/I⁻/I₃⁻) and dye-sensitized solar cells.," *Chem. Commun. (Camb)*, no. 34, pp. 4351–3, Sep. 2005.
- [172] B. C. O'Regan, J. R. Durrant, P. M. Sommeling, and N. J. Bakker, "Influence of the TiCl₄ Treatment on Nanocrystalline TiO₂ Films in Dye-Sensitized Solar Cells. 2. Charge Density, Band Edge Shifts, and Quantification of Recombination Losses at Short Circuit," *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, no. 37, pp. 14001–14010, Sep. 2007.
- [173] M. Boucharef, C. Di Bin, M. S. Boumaza, M. Colas, H. J. Snaith, B. Ratier, and J. Bouclé, "Solid-state dye-sensitized solar cells based on ZnO nanocrystals.," *Nanotechnology*, vol. 21, no. 20, p. 205203, May 2010.
- [174] L. Cojocar, C. Olivier, T. Toupance, E. Sellier, and L. Hirsch, "Size and shape fine-tuning of SnO₂ nanoparticles for highly efficient and stable dye-sensitized solar cells," *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, no. 44, p. 13789, 2013.
- [175] Z. Tebby, T. Uddin, Y. Nicolas, C. Olivier, T. Toupance, C. Labrugère, and L. Hirsch, "Low-temperature UV processing of nanoporous SnO₂ layers for dye-sensitized solar cells.," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 3, no. 5, pp. 1485–91, May 2011.
- [176] P. Guo and M. A. Aegerter, "RU(II) sensitized Nb₂O₅ solar cell made by the sol-gel process," *Thin Solid Films*, vol. 351, no. 1–2, pp. 290–294, Aug. 1999.
- [177] P. Jayabal, V. Sasirekha, J. Mayandi, K. Jeganathan, and V. Ramakrishnan, "A facile hydrothermal synthesis of SrTiO₃ for dye sensitized solar cell application," *J. Alloys Compd.*, vol. 586, pp. 456–461, Feb. 2014.
- [178] Q. Zhang, C. S. Dandeneau, X. Zhou, and G. Cao, "ZnO Nanostructures for Dye-Sensitized Solar Cells," *Adv. Mater.*, vol. 21, no. 41, pp. 4087–4108, Nov. 2009.
- [179] M. Saito and S. Fujihara, "Large photocurrent generation in dye-sensitized ZnO solar cells," *Energy Environ. Sci.*, vol. 1, no. 2, p. 280, 2008.
- [180] G. Vilaça, B. Jousseume, C. Mahieux, C. Belin, H. Cachet, M.-C. Bernard, V. Vivier, and T. Toupance, "Tin Dioxide Materials Chemically Modified with Trialkynylorganotins: Functional Nanohybrids for Photovoltaic Applications," *Adv. Mater.*, vol. 18, no. 8, pp. 1073–1077, Apr. 2006.
- [181] L. Song, Q. Jiang, P. Du, Y. Yang, J. Xiong, and C. Cui, "Novel structure of TiO₂-ZnO core shell rice grain for photoanode of dye-sensitized solar cells," *J. Power Sources*, vol. 261, pp. 1–6, Sep. 2014.
- [182] T. C. Li, M. S. Góes, F. Fabregat-Santiago, J. Bisquert, P. R. Bueno, C. Prasittichai, J. T. Hupp, and T. J. Marks, "Surface Passivation of Nanoporous TiO₂ via Atomic Layer Deposition of

- ZrO₂ for Solid-State Dye-Sensitized Solar Cell Applications,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, no. 42, pp. 18385–18390, Oct. 2009.
- [183] X. Zhang, “Al₂O₃-coated nanoporous TiO₂ electrode for solid-state dye-sensitized solar cell,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 80, no. 3, pp. 315–326, Nov. 2003.
- [184] Q. Zhang and G. Cao, “Nanostructured photoelectrodes for dye-sensitized solar cells,” *Nano Today*, vol. 6, no. 1, pp. 91–109, Feb. 2011.
- [185] X. Gan, X. Li, X. Gao, F. Zhuge, and W. Yu, “ZnO nanowire/TiO₂ nanoparticle photoanodes prepared by the ultrasonic irradiation assisted dip-coating method,” *Thin Solid Films*, vol. 518, no. 17, pp. 4809–4812, Jun. 2010.
- [186] Y. J. Kim, M. H. Lee, H. J. Kim, G. Lim, Y. S. Choi, N.-G. Park, K. Kim, and W. I. Lee, “Formation of Highly Efficient Dye-Sensitized Solar Cells by Hierarchical Pore Generation with Nanoporous TiO₂ Spheres,” *Adv. Mater.*, vol. 21, no. 36, pp. 3668–3673, Sep. 2009.
- [187] M. Samadpour, N. Taghavinia, A. Irajizad, M. Marandi, and F. Tajabadi, “Charge transport properties in nanocomposite photoanodes of DSSCs: crucial role of electronic structure,” *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, vol. 57, no. 2, p. 20401, Dec. 2011.
- [188] T.-S. Kang, A. P. Smith, B. E. Taylor, and M. F. Durstock, “Fabrication of highly-ordered TiO₂ nanotube arrays and their use in dye-sensitized solar cells,” *Nano Lett.*, vol. 9, no. 2, pp. 601–6, Feb. 2009.
- [189] B. Mandlmeier, J. M. Szeifert, D. Fattakhova-Rohlfing, H. Amenitsch, and T. Bein, “Formation of interpenetrating hierarchical titania structures by confined synthesis in inverse opal,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 133, no. 43, pp. 17274–82, Nov. 2011.
- [190] N. Tétreault, E. Arsenault, L.-P. Heiniger, N. Soheilnia, J. Brillet, T. Moehl, S. Zakeeruddin, G. A. Ozin, and M. Grätzel, “High-efficiency dye-sensitized solar cell with three-dimensional photoanode,” *Nano Lett.*, vol. 11, no. 11, pp. 4579–84, Nov. 2011.
- [191] Y. Chan, C. Wang, B.-H. Chen, and C. Chen, “Dye-sensitized TiO₂ solar cells based on nanocomposite photoanode containing plasma-modified multi-walled carbon nanotubes,” *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, vol. 21, no. 1, pp. 47–57, Jan. 2013.
- [192] X. Dang, H. Yi, M.-H. Ham, J. Qi, D. S. Yun, R. Ladewski, M. S. Strano, P. T. Hammond, and A. M. Belcher, “Virus-templated self-assembled single-walled carbon nanotubes for highly efficient electron collection in photovoltaic devices,” *Nat. Nanotechnol.*, vol. 6, no. 6, pp. 377–84, Jul. 2011.
- [193] Q. Xu, F. Liu, W. Meng, and Y. Huang, “Plasmonic core-shell metal-organic nanoparticles enhanced dye-sensitized solar cells,” *Opt Express*, vol. 20, no. November, pp. 898–907, 2012.
- [194] Y. Duan, N. Fu, Q. Liu, Y. Fang, X. Zhou, J. Zhang, and Y. Lin, “Sn-Doped TiO₂ Photoanode for Dye-Sensitized Solar Cells,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, no. 16, pp. 8888–8893, Apr. 2012.
- [195] X. Feng, K. Shankar, M. Paulose, and C. A. Grimes, “Tantalum-doped titanium dioxide nanowire arrays for dye-sensitized solar cells with high open-circuit voltage,” *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, vol. 48, no. 43, pp. 8095–8, Jan. 2009.

- [196] Q. Liu, "Photovoltaic Performance Improvement of Dye-Sensitized Solar Cells Based on Mg-Doped TiO₂ Thin Films," *Electrochim. Acta*, vol. 129, pp. 459–462, May 2014.
- [197] F. Zhu, P. Zhang, X. Wu, L. Fu, J. Zhang, and D. Xu, "The origin of higher open-circuit voltage in Zn-doped TiO₂ nanoparticle-based dye-sensitized solar cells.," *Chemphyschem*, vol. 13, no. 16, pp. 3731–7, Nov. 2012.
- [198] C.-S. Chou, Y.-H. Huang, P. Wu, and Y.-T. Kuo, "Chemical-photo-electricity diagrams by Ohm's law – A case study of Ni-doped TiO₂ solutions in dye-sensitized solar cells," *Appl. Energy*, vol. 118, pp. 12–21, Apr. 2014.
- [199] F. Huang, Q. Li, G. J. Thorogood, Y.-B. Cheng, and R. a. Caruso, "Zn-doped TiO₂ electrodes in dye-sensitized solar cells for enhanced photocurrent," *J. Mater. Chem.*, vol. 22, no. 33, p. 17128, 2012.
- [200] C. Di Valentin and G. Pacchioni, "Trends in non-metal doping of anatase TiO₂: B, C, N and F," *Catal. Today*, vol. 206, pp. 12–18, May 2013.
- [201] J. Wang, D. N. Tafen, J. P. Lewis, Z. Hong, A. Manivannan, M. Zhi, M. Li, and N. Wu, "Origin of photocatalytic activity of nitrogen-doped TiO₂ nanobelts.," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, no. 34, pp. 12290–7, Oct. 2009.
- [202] D. Li, H. Haneda, S. Hishita, N. Ohashi, and N. K. Labhsetwar, "Fluorine-doped TiO₂ powders prepared by spray pyrolysis and their improved photocatalytic activity for decomposition of gas-phase acetaldehyde," *J. Fluor. Chem.*, vol. 126, no. 1, pp. 69–77, Jan. 2005.
- [203] X. Cheng, X. Yu, Z. Xing, and L. Yang, "Enhanced Visible Light Photocatalytic Activity of Mesoporous Anatase Codoped with Nitrogen and Chlorine," *Int. J. Photoenergy*, vol. 2012, pp. 1–6, 2012.
- [204] T. Ma, M. Akiyama, E. Abe, and I. Imai, "High-efficiency dye-sensitized solar cell based on a nitrogen-doped nanostructured titania electrode.," *Nano Lett.*, vol. 5, no. 12, pp. 2543–2547, 2005.
- [205] Q. Sun, J. Zhang, P. Wang, J. Zheng, X. Zhang, Y. Cui, J. Feng, and Y. Zhu, "Sulfur-doped TiO₂ nanocrystalline photoanodes for dye-sensitized solar cells," *J. Renew. Sustain. Energy*, vol. 4, no. 2, p. 023104, 2012.
- [206] J. C. Zhang, Z. Y. Han, Q. Y. Li, X. Y. Yang, Y. Yu, and W. L. Cao, "N, S-doped TiO₂ anode effect on performance of dye-sensitized solar cells," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 72, no. 11, pp. 1239–1244, Nov. 2011.
- [207] A. Subramanian and H.-W. Wang, "Effects of boron doping in TiO₂ nanotubes and the performance of dye-sensitized solar cells," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 258, no. 17, pp. 6479–6484, Jun. 2012.
- [208] J. Yu, Y. Yang, R. Fan, L. Li, and X. Li, "Rapid Electron Injection in Nitrogen- and Fluorine-Doped Flower-Like Anatase TiO₂ with {001} Dominated Facets and Dye-Sensitized Solar Cells with a 52% Increase in Photocurrent," *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, no. 17, pp. 8795–8802, May 2014.

- [209] C. K. Lim, H. Huang, C. L. Chow, P. Y. Tan, X. Chen, M. S. Tse, and O. K. Tan, "Enhanced Charge Transport Properties of Dye-Sensitized Solar Cells Using TiN_xO_y Nanostructure Composite Photoanode," *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, no. 37, pp. 19659–19664, Sep. 2012.
- [210] W. Guo, Y. Shen, L. Wu, Y. Gao, and T. Ma, "Effect of N Dopant Amount on the Performance of Dye-Sensitized Solar Cells Based on N-Doped TiO_2 Electrodes," *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, no. 43, pp. 21494–21499, Nov. 2011.
- [211] H. Tian, L. Hu, C. Zhang, W. Liu, Y. Huang, L. Mo, L. Guo, J. Sheng, and S. Dai, "Retarded Charge Recombination in Dye-Sensitized Nitrogen-Doped TiO_2 Solar Cells," *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, no. 3, pp. 1627–1632, Jan. 2010.
- [212] J. Qi, X. Dang, P. T. Hammond, and A. M. Belcher, "Highly efficient plasmon-enhanced dye-sensitized solar cells through metal@oxide core-shell nanostructure.," *ACS Nano*, vol. 5, no. 9, pp. 7108–16, Sep. 2011.
- [213] S. Muduli, O. Game, V. Dhas, K. Vijayamohan, K. a. Bogle, N. Valanoor, and S. B. Ogale, " TiO_2 -Au plasmonic nanocomposite for enhanced dye-sensitized solar cell (DSSC) performance," *Sol. Energy*, vol. 86, no. 5, pp. 1428–1434, May 2012.
- [214] A. Primo, A. Corma, and H. García, "Titania supported gold nanoparticles as photocatalyst.," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 13, no. 3, pp. 886–910, Jan. 2011.
- [215] S. Chang, Q. Li, X. Xiao, K. Y. Wong, and T. Chen, "Enhancement of low energy sunlight harvesting in dye-sensitized solar cells using plasmonic gold nanorods," *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, no. 11, p. 9444, 2012.
- [216] T. Kawawaki, Y. Takahashi, and T. Tatsuma, "Enhancement of Dye-Sensitized Photocurrents by Gold Nanoparticles: Effects of Plasmon Coupling," *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, no. 11, pp. 5901–5907, Mar. 2013.
- [217] H. Choi, W. T. Chen, and P. V Kamat, "Know thy nano neighbor. Plasmonic versus electron charging effects of metal nanoparticles in dye-sensitized solar cells.," *ACS Nano*, vol. 6, no. 5, pp. 4418–27, May 2012.
- [218] R. D. Costa, F. Lodermeier, R. Casillas, and D. M. Guldi, "Recent advances in multifunctional nanocarbons used in dye-sensitized solar cells," *Energy Environ. Sci.*, vol. 7, no. 4, p. 1281, 2014.
- [219] R. Nakamura, T. Tanaka, and Y. Nakato, "Mechanism for Visible Light Responses in Anodic Photocurrents at N-Doped TiO_2 Film Electrodes," *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, no. 30, pp. 10617–10620, Jul. 2004.
- [220] Z. Lin, A. Orlov, R. M. Lambert, and M. C. Payne, "New insights into the origin of visible light photocatalytic activity of nitrogen-doped and oxygen-deficient anatase TiO_2 ," *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, no. 44, pp. 20948–52, Nov. 2005.
- [221] M. Batzill, E. Morales, and U. Diebold, "Influence of Nitrogen Doping on the Defect Formation and Surface Properties of TiO_2 Rutile and Anatase," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 96, no. 2, p. 026103, Jan. 2006.

- [222] C. Di Valentin, E. Finazzi, G. Pacchioni, A. Selloni, S. Livraghi, M. C. Paganini, and E. Giamello, "N-doped TiO₂: Theory and experiment," *Chem. Phys.*, vol. 339, no. 1–3, pp. 44–56, Oct. 2007.
- [223] W. Guo, Y. Shen, G. Boschloo, A. Hagfeldt, and T. Ma, "Influence of nitrogen dopants on N-doped TiO₂ electrodes and their applications in dye-sensitized solar cells," *Electrochim. Acta*, vol. 56, no. 12, pp. 4611–4617, Apr. 2011.
- [224] S. Iijima, "Helical microtubules of graphitic carbon," *Nature*, vol. 354, no. 6348, pp. 56–58, Nov. 1991.
- [225] C. Castro, M. Pinault, S. Coste-Leconte, D. Porterat, N. Bendiab, C. Reynaud, and M. Mayne-L'Hermite, "Dynamics of catalyst particle formation and multi-walled carbon nanotube growth in aerosol-assisted catalytic chemical vapor deposition," *Carbon N. Y.*, vol. 48, no. 13, pp. 3807–3816, Nov. 2010.
- [226] W.-J. Lin, C.-T. Hsu, and Y.-C. Tsai, "Dye-sensitized solar cells based on multiwalled carbon nanotube-titania/titania bilayer structure photoelectrode.," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 358, no. 2, pp. 562–6, Jul. 2011.
- [227] P. Du, L. Song, J. Xiong, N. Li, L. Wang, Z. Xi, N. Wang, L. Gao, and H. Zhu, "Dye-sensitized solar cells based on anatase TiO₂/multi-walled carbon nanotubes composite nanofibers photoanode," *Electrochim. Acta*, vol. 87, pp. 651–656, Jan. 2013.
- [228] W. Guo, Y. Shen, L. Wu, Y. Gao, and T. Ma, "Performance of Dye-Sensitized Solar Cells Based on MWCNT/TiO₂-xNx Nanocomposite Electrodes," *Eur. J. Inorg. Chem.*, no. 11, pp. 1776–1783, Apr. 2011.
- [229] K. D. Benkstein, N. Kopidakis, J. van de Lagemaat, and A. J. Frank, "Influence of the Percolation Network Geometry on Electron Transport in Dye-Sensitized Titanium Dioxide Solar Cells," *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, no. 31, pp. 7759–7767, Aug. 2003.
- [230] J. Chen, B. Li, J. Zheng, J. Zhao, and Z. Zhu, "Role of Carbon Nanotubes in Dye-Sensitized TiO₂-Based Solar Cells," *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, no. 28, pp. 14848–14856, Jul. 2012.
- [231] M. R. Golobostanfard and H. Abdizadeh, "Hierarchical porous titania/carbon nanotube nanocomposite photoanode synthesized by controlled phase separation for dye sensitized solar cell," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 120, pp. 295–302, Jan. 2014.
- [232] K. T. Dembele, G. S. Selopal, C. Soldano, R. Nechache, J. C. Rimada, I. Concina, G. Sberveglieri, F. Rosei, and A. Vomiero, "Hybrid Carbon Nanotubes–TiO₂ Photoanodes for High Efficiency Dye-Sensitized Solar Cells," *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, no. 28, pp. 14510–14517, Jul. 2013.
- [233] A. de Morais, L. M. D. Loiola, J. E. Benedetti, A. S. Gonçalves, C. a. O. Avellaneda, J. H. Clerici, M. a. Cotta, and A. F. Nogueira, "Enhancing in the performance of dye-sensitized solar cells by the incorporation of functionalized multi-walled carbon nanotubes into TiO₂ films: The role of MWCNT addition," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 251, pp. 78–84, Jan. 2013.
- [234] P. Simon, "synthèse de nanoparticules d'oxydes de titane par pyrolyse laser-étude des propriétés optiques et de la structure électronique," université paris sud, 2011.

- [235] P. Simon, B. Pignon, B. Miao, S. Coste-Leconte, Y. Leconte, S. Marguet, P. Jegou, B. Bouchet-Fabre, C. Reynaud, and N. Herlin-Boime, "N-Doped Titanium Monoxide Nanoparticles with TiO Rock-Salt Structure, Low Energy Band Gap, and Visible Light Activity," *Chem. Mater.*, vol. 22, no. 12, pp. 3704–3711, Jun. 2010.
- [236] P. Simon, "synthèse de nanoparticules d'oxydes de titane par pyrolyse laser-étude des propriétés optiques et de la structure électronique," Université paris sud, 2011.
- [237] P. C. Mathur, P. K. Bhatnagar, I. Singh, L. M. Bharadwaj, and R. Pandey, "Optical characterization of single walled carbon nanotubes dispersed in sodium cholate and sodium dodecyl sulfate," in *2008 2nd IEEE International Nanoelectronics Conference*, 2008, pp. 968–971.
- [238] F. J. Knorr, D. Zhang, and J. L. Mchale, "Influence of TiCl₄ Treatment on Surface Defect Photoluminescence in Pure and Mixed-Phase Nanocrystalline TiO₂," pp. 8686–8690, 2007.
- [239] M. K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Mueller, P. Liska, N. Vlachopoulos, and M. Graetzel, "Conversion of light to electricity by cis-X₂bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate)ruthenium(II) charge-transfer sensitizers (X = Cl-, Br-, I-, CN-, and SCN-) on nanocrystalline titanium dioxide electrodes," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 115, no. 14, pp. 6382–6390, Jul. 1993.
- [240] H. Snaith, L. Schmidt-Mende, M. Grätzel, and M. Chiesa, "Light intensity, temperature, and thickness dependence of the open-circuit voltage in solid-state dye-sensitized solar cells," *Phys. Rev. B*, vol. 74, no. 4, p. 045306, Jul. 2006.
- [241] J. Krüger, R. Plass, L. Cevey, M. Piccirelli, M. Grätzel, and U. Bach, "High efficiency solid-state photovoltaic device due to inhibition of interface charge recombination," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 79, no. 13, p. 2085, 2001.
- [242] H.P.Klug and L.Alexaner, *X-Ray Diffraction procedure*. 1974.
- [243] R. a. Spurr and H. Myers, "Quantitative Analysis of Anatase-Rutile Mixtures with an X-Ray Diffractometer," *Anal. Chem.*, vol. 29, no. 5, pp. 760–762, May 1957.
- [244] E. L. Simmons, "Diffuse reflectance spectroscopy: a comparison of the theories.," *Appl. Opt.*, vol. 14, no. 6, pp. 1380–6, Jul. 1975.
- [245] "Wikipédia." [Online]. Available: http://fr.wikipedia.org/wiki/Réacteur_pressurisé_européen.
- [246] P. Mei, M. Henderson, a. Kassiba, and a. Gibaud, "EPR study of nitrogen-doped mesoporous TiO₂ powders," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 71, no. 1, pp. 1–6, Jan. 2010.
- [247] J. AZEVEDO, "Assemblage contrôlé de graphène et de nanotubes de carbone par transfert de films de tensioactifs pour le photovoltaïque," université de paris sud, 2013.
- [248] V. Shrotriya, G. Li, Y. Yao, T. Moriarty, K. Emery, and Y. Yang, "Accurate Measurement and Characterization of Organic Solar Cells," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 16, no. 15, pp. 2016–2023, Oct. 2006.
- [249] B. C. O'Regan and F. Lenzmann, "Charge Transport and Recombination in a Nanoscale Interpenetrating Network of n-Type and p-Type Semiconductors: Transient Photocurrent and

- Photovoltage Studies of TiO₂ /Dye/CuSCN Photovoltaic Cells,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, no. 14, pp. 4342–4350, Apr. 2004.
- [250] N. Kopidakis, K. D. Benkstein, J. van de Lagemaat, and A. J. Frank, “Transport-Limited Recombination of Photocarriers in Dye-Sensitized Nanocrystalline TiO₂ Solar Cells,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, no. 41, pp. 11307–11315, Oct. 2003.
- [251] P. R. F. Barnes, K. Miettunen, X. Li, A. Y. Anderson, T. Bessho, M. Gratzel, and B. C. O’Regan, “Interpretation of optoelectronic transient and charge extraction measurements in dye-sensitized solar cells.,” *Adv. Mater.*, vol. 25, no. 13, pp. 1881–922, Apr. 2013.
- [252] R. A. Spurr and H. Myers, “Quantitative Analysis of Anatase-Rutile Mixtures with an X-Ray Diffractometer,” *Anal. Chem.*, vol. 29, no. 5, pp. 760–762, May 1957.
- [253] H. Tian, L. Hu, C. Zhang, L. Mo, W. Li, J. Sheng, and S. Dai, “Superior energy band structure and retarded charge recombination for Anatase N, B codoped nano-crystalline TiO₂ anodes in dye-sensitized solar cells,” *J. Mater. Chem.*, vol. 22, no. 18, p. 9123, 2012.
- [254] S.-H. Jung and S.-W. Kang, “Formation of TiO₂ Thin Films using NH₃ as Catalyst by Metalorganic Chemical Vapor Deposition,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 40, no. Part 1, No. 5A, pp. 3147–3152, May 2001.
- [255] S. H. Kang, H. S. Kim, J. Y. Kim, and Y. E. Sung, “Enhanced photocurrent of nitrogen-doped TiO₂ film for dye-sensitized solar cells,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 124, no. 1, pp. 422–426, Nov. 2010.
- [256] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, and Y. Taga, “Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides.,” *Science*, vol. 293, no. 5528, pp. 269–71, Jul. 2001.
- [257] M. Zhang, G. Lin, C. Dong, and K. H. Kim, “Mechanical and optical properties of composite TiO_xN_y films prepared by pulsed bias arc ion plating,” *Curr. Appl. Phys.*, vol. 9, no. 3 SUPPL., pp. S174–S178, May 2009.
- [258] R. Amadelli, L. Samiolo, M. Borsa, M. Bellardita, and L. Palmisano, “N-TiO₂ Photocatalysts highly active under visible irradiation for NO_x abatement and 2-propanol oxidation,” *Catal. Today*, vol. 206, no. 2, pp. 19–25, May 2013.
- [259] R. Asahi and T. Morikawa, “Nitrogen complex species and its chemical nature in TiO₂ for visible-light sensitized photocatalysis,” *Chem. Phys.*, vol. 339, no. 1–3, pp. 57–63, Oct. 2007.
- [260] *NIST/EPA Gas-Phase Infrared Database*. .
- [261] C. Di Valentin, G. Pacchioni, and A. Selloni, “Origin of the different photoactivity of N-doped anatase and rutile TiO₂,” *Phys. Rev. B*, vol. 70, no. 8, p. 085116, Aug. 2004.
- [262] E. A. Reyes-Garcia, Y. Sun, K. R. Reyes-Gil, and D. Raftery, “Solid-state NMR and EPR analysis of carbon-doped titanium dioxide photocatalysts (TiO(2-)(x)C(x)).,” *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, vol. 35, no. 2, pp. 74–81, Apr. 2009.
- [263] J. Soria, J. Sanz, I. Sobrados, J. M. Coronado, F. Fresno, and M. D. Hernández-Alonso, “Magnetic resonance study of the defects influence on the surface characteristics of nanosize anatase,” *Catal. Today*, vol. 129, no. 1–2, pp. 240–246, Nov. 2007.

- [264] G. Yang, Z. Jiang, H. Shi, T. Xiao, and Z. Yan, "Preparation of highly visible-light active N-doped TiO₂ photocatalyst," *J. Mater. Chem.*, vol. 20, no. 25, p. 5301, 2010.
- [265] S. Livraghi, M. C. Paganini, E. Giamello, A. Selloni, C. Di Valentin, and G. Pacchioni, "Origin of photoactivity of nitrogen-doped titanium dioxide under visible light.," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 128, no. 49, pp. 15666–71, Dec. 2006.
- [266] C. Di Valentin, G. Pacchioni, A. Selloni, S. Livraghi, and E. Giamello, "Characterization of paramagnetic species in N-doped TiO₂ powders by EPR spectroscopy and DFT calculations.," *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, no. 23, pp. 11414–9, Jun. 2005.
- [267] M. Makowska-Janusik, O. Gladii, A. Kassiba, J. Bouclé, and N. Herlin-Boime, "Cluster Approach To Model Titanium Dioxide as Isolated or Organic Dye Sensitized Nanoobjects," *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, no. 12, pp. 6009–6018, Mar. 2014.
- [268] R. Katoh, A. Furube, K. Yamanaka, and T. Morikawa, "Charge Separation and Trapping in N-Doped TiO₂ Photocatalysts: A Time-Resolved Microwave Conductivity Study," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 1, no. 22, pp. 3261–3265, Nov. 2010.
- [269] T. Lindgren, J. M. Mwabora, E. Avendaño, J. Jonsson, A. Hoel, C.-G. Granqvist, and S.-E. Lindquist, "Photoelectrochemical and Optical Properties of Nitrogen Doped Titanium Dioxide Films Prepared by Reactive DC Magnetron Sputtering," *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, no. 24, pp. 5709–5716, Jun. 2003.
- [270] J.-G. Yu, H.-G. Yu, B. Cheng, X. Zhao, J. C. Yu, and W. Ho, "The Effect of Calcination Temperature on the Surface Microstructure and Photocatalytic Activity of TiO₂ Thin Films Prepared by Liquid Phase Deposition," *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, no. 50, pp. 13871–13879, Dec. 2003.
- [271] K. Rajasekar, S. Thennarasu, R. Rajesh, R. Abirami, K. Balkis Ameen, and A. Ramasubbu, "Preparation of mesoporous TiO₂/CNT nanocomposites by synthesis of mesoporous titania via EISA and their photocatalytic degradation under visible light irradiation," *Solid State Sci.*, vol. 26, pp. 45–52, Dec. 2013.
- [272] L. Kernazhitsky, V. Shymanovska, T. Gavrilko, V. Naumov, L. Fedorenko, V. Kshnyakin, and J. Baran, "Room temperature photoluminescence of anatase and rutile TiO₂ powders," *J. Lumin.*, vol. 146, pp. 199–204, Feb. 2014.
- [273] N. Serpone, D. Lawless, and R. Khairutdinov, "Size Effects on the Photophysical Properties of Colloidal Anatase TiO₂ Particles: Size Quantization versus Direct Transitions in This Indirect Semiconductor?," *J. Phys. Chem.*, vol. 99, no. 45, pp. 16646–16654, Nov. 1995.
- [274] F. Dong, W. Zhao, Z. Wu, and S. Guo, "Band structure and visible light photocatalytic activity of multi-type nitrogen doped TiO(2) nanoparticles prepared by thermal decomposition.," *J. Hazard. Mater.*, vol. 162, no. 2–3, pp. 763–70, Mar. 2009.
- [275] H. Tang, H. Berger, P. E. Schmid, F. Lévy, and G. Burri, "Photoluminescence in TiO₂ anatase single crystals," *Solid State Commun.*, vol. 87, no. 9, pp. 847–850, Sep. 1993.
- [276] V. Melnyk, V. Shymanovska, G. Puchkovska, T. Bezrodna, and G. Klishevich, "Low-temperature luminescence of different TiO₂ modifications," *J. Mol. Struct.*, vol. 744–747, pp. 573–576, Jun. 2005.

- [277] K. V. Baiju, A. Zachariah, S. Shukla, S. Biju, M. L. P. Reddy, and K. G. K. Warriar, "Correlating Photoluminescence and Photocatalytic Activity of Mixed-phase Nanocrystalline Titania," *Catal. Letters*, vol. 130, no. 1–2, pp. 130–136, Dec. 2008.
- [278] K. Fujihara, S. Izumi, T. Ohno, and M. Matsumura, "Time-resolved photoluminescence of particulate TiO₂ photocatalysts suspended in aqueous solutions," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 132, no. 1–2, pp. 99–104, Mar. 2000.
- [279] S. Ito, T. N. Murakami, P. Comte, P. Liska, C. Grätzel, M. K. Nazeeruddin, and M. Grätzel, "Fabrication of thin film dye sensitized solar cells with solar to electric power conversion efficiency over 10%," *Thin Solid Films*, vol. 516, no. 14, pp. 4613–4619, May 2008.
- [280] P. Docampo, A. Hey, S. Guldin, R. Gunning, U. Steiner, and H. J. Snaith, "Pore Filling of Spiro-OMeTAD in Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells Determined Via Optical Reflectometry," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 22, no. 23, pp. 5010–5019, Dec. 2012.
- [281] L. Schmidt-Mende, U. Bach, R. Humphry-Baker, T. Horiuchi, H. Miura, S. Ito, S. Uchida, and M. Gratzel, "Organic Dye for Highly Efficient Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells," *Adv. Mater.*, vol. 17, no. 7, pp. 813–815, Apr. 2005.
- [282] Y. Xie, N. Huang, Y. Liu, W. Sun, H. F. Mehnane, S. You, L. Wang, W. Liu, S. Guo, and X.-Z. Zhao, "Photoelectrodes modification by N doping for dye-sensitized solar cells," *Electrochim. Acta*, vol. 93, pp. 202–206, Mar. 2013.
- [283] X. Wang, S. Karanjit, L. Zhang, H. Fong, Q. Qiao, and Z. Zhu, "Transient photocurrent and photovoltage studies on charge transport in dye sensitized solar cells made from the composites of TiO₂ nanofibers and nanoparticles," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 98, no. 8, p. 082114, 2011.
- [284] S. Nakade, Y. Saito, W. Kubo, T. Kitamura, Y. Wada, and S. Yanagida, "Influence of TiO₂ Nanoparticle Size on Electron Diffusion and Recombination in Dye-Sensitized TiO₂ Solar Cells," *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, no. 33, pp. 8607–8611, Aug. 2003.
- [285] C. Castro, M. Pinault, D. Porterat, C. Reynaud, and M. Mayne-L'Hermite, "The role of hydrogen in the aerosol-assisted chemical vapor deposition process in producing thin and densely packed vertically aligned carbon nanotubes," *Carbon N. Y.*, vol. 61, pp. 585–594, Sep. 2013.
- [286] H. Fu, Z. Du, W. Zou, H. Li, and C. Zhang, "Simple fabrication of strongly coupled cobalt ferrite/carbon nanotube composite based on deoxygenation for improving lithium storage," *Carbon N. Y.*, vol. 65, pp. 112–123, Dec. 2013.
- [287] V. T. Le, C. L. Ngo, Q. T. Le, T. T. Ngo, D. N. Nguyen, and M. T. Vu, "Surface modification and functionalization of carbon nanotube with some organic compounds," *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 4, no. 3, p. 035017, Jul. 2013.
- [288] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, and a. Jorio, "Raman spectroscopy of carbon nanotubes," *Phys. Rep.*, vol. 409, no. 2, pp. 47–99, Mar. 2005.
- [289] J. Yu, J. Fan, and B. Cheng, "Dye-sensitized solar cells based on anatase TiO₂ hollow spheres/carbon nanotube composite films," *J. Power Sources*, vol. 196, no. 18, pp. 7891–7898, Sep. 2011.

- [290] C. Tang, T. Zhou, J. Yang, Q. Zhang, F. Chen, Q. Fu, and L. Yang, "Wet-grinding assisted ultrasonic dispersion of pristine multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) in chitosan solution.," *Colloids Surf. B. Biointerfaces*, vol. 86, no. 1, pp. 189–97, Aug. 2011.
- [291] D. Bersani, G. Antonioli, P. P. Lottici, and T. Lopez, "Raman study of nanosized titania prepared by sol–gel route," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 232–234, pp. 175–181, Jul. 1998.
- [292] H. C. Choi, Y. M. Jung, and S. Bin Kim, "Size effects in the Raman spectra of TiO₂ nanoparticles," *Vib. Spectrosc.*, vol. 37, no. 1, pp. 33–38, Jan. 2005.
- [293] Y. Yu, J. C. Yu, C.-Y. Chan, Y.-K. Che, J.-C. Zhao, L. Ding, W.-K. Ge, and P.-K. Wong, "Enhancement of adsorption and photocatalytic activity of TiO₂ by using carbon nanotubes for the treatment of azo dye," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 61, no. 1–2, pp. 1–11, Oct. 2005.
- [294] K. Lee, C. Hu, H. Chen, and K. Ho, "Incorporating carbon nanotube in a low-temperature fabrication process for dye-sensitized TiO₂ solar cells☆," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 92, no. 12, pp. 1628–1633, Dec. 2008.
- [295] J. K. Burdett, T. Hughbanks, G. J. Miller, J. W. Richardson, and J. V. Smith, "Structural-electronic relationships in inorganic solids: powder neutron diffraction studies of the rutile and anatase polymorphs of titanium dioxide at 15 and 295 K," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 109, no. 12, pp. 3639–3646, Jun. 1987.
- [296] S. J. Clark, M. D. Segall, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, M. I. J. Probert, K. Refson, and M. C. Payne, "First principles methods using CASTEP," *Zeitschrift für Krist.*, vol. 220, no. 5/6/2005, Jan. 2005.
- [297] C. J. Cramer and D. G. Truhlar, "Density functional theory for transition metals and transition metal chemistry.," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 11, no. 46, pp. 10757–816, Dec. 2009.
- [298] L. Li, W. Yang, Y. Ding, and X. Zhu, "First principle study of the electronic structure of hafnium-doped anatase TiO₂," *J. Semicond.*, vol. 33, no. 1, p. 012002, Jan. 2012.
- [299] I. N. Martyanov, S. Uma, S. Rodrigues, and K. J. Klabunde, "Structural defects cause TiO₂-based photocatalysts to be active in visible light.," *Chem. Commun. (Camb.)*, no. 21, pp. 2476–7, Nov. 2004.
- [300] H. Pan, B. Gu, and Z. Zhang, "Phase-Dependent Photocatalytic Ability of TiO₂: A First-Principles Study," *J. Chem. Theory Comput.*, vol. 5, no. 11, pp. 3074–3078, Nov. 2009.
- [301] M. Adachi, M. Sakamoto, J. Jiu, Y. Ogata, and S. Isoda, "Determination of parameters of electron transport in dye-sensitized solar cells using electrochemical impedance spectroscopy.," *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, no. 28, pp. 13872–80, Jul. 2006.
- [302] J. Bisquert, "Theory of the Impedance of Electron Diffusion and Recombination in a Thin Layer," *J. Phys. Chem. B*, vol. 106, no. 2, pp. 325–333, Jan. 2002.
- [303] F. Li, J. R. Jennings, Q. Wang, J. Chua, N. Mathews, S. G. Mhaisalkar, S.-J. Moon, S. M. Zakeeruddin, and M. Grätzel, "Determining the Conductivities of the Two Charge Transport Phases in Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells by Impedance Spectroscopy," *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, no. 21, pp. 10980–10989, May 2013.