

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MENTOURI CONSTANTINE
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

N° d'ordre:
Série:

THÈSE

PRESENTÉE POUR OBTENIR LE DIPLOME DE DOCTORAT (ÈS) SCIENCES EN PHYSIQUE
SPECIALITE : CRISTALLOGRAPHIE

THÈME

**Réalisation et Caractérisations Optoélectronique
de cellules Solaires Hybrides à Colorants
à base de ZnO**

Par

Mourad Boucharef

Soutenu le : / / 2010

Devant le jury :

Président	: Djemel Amor	Prof. Univ. Mentouri Constantine
Rapporteur	: Boumaza Med Seghir	MC. Univ. 08 Mai 45 Guelma
Co-Rapporteur	: Bouclé Johann	MC. Univ. Limoges(France)
Examineurs	: Ratier Bernard	Prof. Univ. Limoges (France)
	Sahli Salah	Prof. Univ. Mentouri Constantine
	Boudine Boubekeur	MC. Univ. Mentouri Constantine

*A la mémoire de mes parents
A ma Femme et mes Enfants
A toute ma Famille*

REMERCIEMENTS

Le travail présenté dans cette thèse a été effectué conjointement au laboratoire de Cristallographie de l'université Mentouri-Constantine et le laboratoire XLIM-MINACOM de l'Université de Limoges (France).

Je ne saurais entreprendre l'exposé de mon travail sans remercier tous ceux qui m'ont aidé de leur expérience ou simplement soutenue de leur amitié.

J'exprime mes remerciements à Messieurs Bernard Ratier et Johann Bouclé pour m'avoir accueilli et encadré tout au long de ce travail.

Ce travail a été effectué sous la co-direction de M. Johann Bouclé, Maître de Conférence à l'Université de Limoges, auquel je tiens à exprimer tout mes remerciements pour son aide, son expérience et ses connaissances et pour le dynamisme et l'enthousiasme qu'il m'a communiqué tout au long de cette thèse. Je tiens à lui exprime ma sincère reconnaissance pour sa disponibilité et pour ses qualités scientifiques et humaines.

Je tiens à témoigner ma profonde reconnaissance à Mr Med Seghir Boumaza, Maître de Conférence à l'Université de Guelma, qui a assuré la direction scientifique de mes travaux en Algérie. A la fois pour sa grande qualité humaine et sa disponibilité et pour l'aide constante et efficace qu'il m'a apportée jusqu'à l'aboutissement de ce travail.

Je remercie vivement Mr Amor Djemel Professeur à l'université de Constantine pour l'intérêt qu'il a porté à notre travail, et l'honneur qu'il nous a fait en acceptant de présider notre jury de thèse.

Je suis également honoré et reconnaissant à Mrs Salah Sahli et Boubekeur Boudine, Professeur et Maître de Conférence respectivement à l'Université de Constantine d'avoir eu l'obligeance de participer au jury de cette thèse. Qu'il trouve ici l'expression de mes respectueux remerciements

Enfin, mes remerciements s'adressent aussi à tous ceux du laboratoire, chercheurs et techniciens qui ne m'ont jamais privé de leur aide et de leurs conseils.

Sommaire

Introduction Général	7
Chapitre I: La conversion photovoltaïque – Etat de l’art sur les cellules solaires organiques et hybrides.	
I.1 Motivations	11
I.1.1 Contexte énergétique mondial	11
I.1.2 Avantages du photovoltaïque	12
I.2 Historique	12
I.3 Effet photovoltaïque dans les cellules organiques	14
I.4 Mesures des performances des cellules photovoltaïques	15
I.4.1 Rayonnement solaire	15
I.4.2 Caractéristique courant-tension	17
I.4.3 Circuit électrique équivalent	19
I.4.4 Mesure du rendement quantique externe (E.Q.E)	20
I.5. Matériaux organiques pour la réalisation de cellules solaires	20
I.6. Structures des cellules photovoltaïques tout organiques	24
I.6.1. Structure monocouche	24
I.6.2. Structure bicouches	26
I.6. 3. Structure réseau interpénétré	28
I.7 Cellules solaires hybrides à base d’oxyde semi-conducteur photosensibilisé	30
I.7.a Principe de fonctionnement	31
I.7.b. Nature de l’électrode semi-conductrice poreuse	32
I.7.b.i. Nature du substrat	32
I.7.b.ii. Film nanoporeux	33
I.7.c. Nature du sensibilisateur	36
I.7.c.i. Généralités	36
I.7.c.ii. Colorants avec un noyau métallique	36
I.7.c.iii. Colorants organiques	37
I.7.c.iv. Fonction permettant l’adsorption du colorant à la surface de l’oxyde	38
I.7.d. Nature de l’électrolyte	38

I.7.e. Nature de la contre-électrode	40
I.7.f. Avantages des cellules solaires à base d'oxyde photosensibilisé	40
I.7.g. Limitations des cellules solaires à base d'oxyde photosensibilisé	41

Chapitre II: Objectifs de la thèse Cellules sensibilisées à l'état solide à base de nanocristaux de ZnO élaborés en solution

II.1. Choix du verre conducteur pour la cathode	43
II.2. Remplacement de TiO ₂ par ZnO	46
II.3. Les colorants sensibilisateurs	49
II.4. Remplacement de l'électrolyte liquide par le spiro-MeOTAD	50
II.4.1 Propriétés du spiro-MeOTAD	54
II.4.2 Propriétés de transport de charges	56
II.4.3 Interface conducteur de trous anode	57

Chapitre III: Réalisation et Caractérisation des dispositifs

III.1 Synthèse par voie sol-gel de nanoparticules de ZnO	58
III.2 Réalisation des cellules hybrides à colorant (SSDSSC)	61
III.2.1 Structure des cellules hybrides solides à colorant	61
III.2.2 Préparation des substrats et étapes de réalisation des cellules	62
III.2.3 Dépôt de la couche dense de ZnO par pyrolyse en spray	65
III.2.4 Dépôt de la couche poreuse de ZnO par spin-coating	66
III.2.5 Sensibilisation des couches poreuse de ZnO	68
III.2.6 Infiltration des couches poreuse de ZnO	70
III.2.7 Dépôt de l'anode par évaporation sous vide	71
III.3 Moyens de caractérisation des cellules photovoltaïques	73
III.3.1 Spectroscopie d'absorption UV-Visible	73
III.3.2 Profilométrie	73
III.3.3 Diffraction des Rayons X	74
III.3.4 Microscopie électronique à transmission (M.E.T)	75

III.3.5 Diffusion Raman	75
III.3.6 Microscopie électronique à balayage (M.E.B)	75
III.3.7 Caractéristiques courant-tension I-V	76
III.3.8 Mesure du Rendement Quantique Externe (EQE)	76
III.3.9 Caractérisation des cellules par des mesures de Photo-courants/Photo-tensions résolues en temps	79
 Chapitre IV: Résultats expérimentaux 	
IV.1 Propriétés des nanocristaux de ZnO synthétisé par voie sol-gel	83
IV. 2 Dépôt de couches de ZnO dense (pyrolyse en spray)	87
IV. 2.1 Préparation des bicouches de type ITO/ZnOdense/P3HT/Au	87
IV. 2.2 Caractérisation I(V) des bicouches ITO/ZnOdense/P3HT/Au	89
IV. 3 Propriétés des couches de ZnO poreux	92
IV. 3. 1 Utilisation de particules sphériques de faible diamètre (d~6 nm)	93
IV. 3. 2 Utilisation de nanocristaux de ZnO de plus grandes dimensions (6 nm x 22 nm)	95
IV. 3. 3 Influence de l'épaisseur de ZnO et des paramètres de sensibilisation sur les performances des cellules sensibilisées solide	99
IV. 4. Optimisation des couches poreuses de ZnO	107
IV. 4.1. Influence de l'additif polymérique	107
IV. 4.2. Sensibilisation des électrodes poreuses et infiltration par le Spiro-OMeTAD	111
IV. 4.3. Influence de la nature de l'additif polymérique et du colorant sur les performances des SSDSSC	113
IV.4.4. Influence des conditions de recuit des photoélectrodes de ZnO sur les performances des SSDSSC	120
Conclusions Générale	129
Bibliographies	131

Introduction Général

Actuellement, les énergies fossiles sont consommées bien plus rapidement qu'elles ne se forment dans la nature. Il est estimé que les réserves mondiales en pétrole et gaz seront épuisées vers 2030 si la consommation n'est pas profondément modifiée, et au mieux vers 2100 si des efforts sont réalisés sur la production et la consommation. La recherche de sources d'énergie renouvelables et non polluantes constitue un des enjeux technologiques majeurs du XXIème siècle étant donné l'épuisement progressif des réserves d'énergies fossiles, l'augmentation des tarifs et des coûts d'exploitation, et les problèmes environnementaux croissants liés à l'utilisation de celles-ci. La conversion efficace de l'énergie solaire, dont la puissance reçue par la terre représente environ 10 000 fois la puissance consommée dans le monde, en électricité est une solution attrayante qui permettrait de résoudre une grande partie des problèmes énergétiques de la planète [1]. Actuellement, les cellules solaires les plus efficaces sont à base de silicium (99% du marché) avec des rendements atteignant 25% en laboratoire [2]. Cependant, l'énergie photovoltaïque est à ce jour la plus coûteuse et une des moins utilisées, d'où la nécessité de développer de nouveaux matériaux moins coûteux et mettant en œuvre des techniques elles-mêmes peu onéreuses. Parmi les voies possibles, l'utilisation de matériaux organiques semi-conducteurs est une des plus prometteuses. En effet, ces nouvelles approches plastiques permettent d'exploiter des technologies bas coûts, tout en ouvrant la voie à de nouvelles applications exploitant l'utilisation de substrats flexibles par exemple. Dans ce contexte, la photosensibilisation d'oxydes semi-conducteurs par des molécules organiques ou métallo-organiques a initialement démontré son fort potentiel. Ainsi, Grätzel et al. ont montré, en 1991, qu'une cellule photoélectrochimique à base de dioxyde de titane (TiO_2) nanocristallin et nanoporeux photosensibilisé par un complexe polypyridyle de ruthénium permettait de convertir l'énergie solaire en électricité avec un rendement de l'ordre de 8% [3]. Ces cellules ont ensuite été améliorées et les rendements atteignent désormais plus de 11% en laboratoire [4, 5]. Cependant ces systèmes présentent encore certaines limitations en particulier du fait de nombreux phénomènes de recombinaison et de problèmes de stabilité sous lumière UV liés aux propriétés du TiO_2 ; ainsi que des problèmes de fuites et de corrosions liées à l'électrolyte liquide. Certaines de ces limites ont été surmontées par le remplacement de l'électrolyte liquide par des liquides ioniques [6], ou quasi-solide [7] et solide [8]. En ce qui concerne l'approche à l'état solide, divers conducteurs de trous, inorganiques [9] et organiques (polymères) [10] ont été introduits dans les cellules sensibilisées à colorant à base de dioxyde de titane poreux (TiO_2). Néanmoins, le rendement

de ces cellules sensibilisées à colorant à l'état solide ou « solid-state dye-sensitized solar cells (SSDSSC) », reste éloigné des performances des cellules liquides classiques [11, 12]. Ces faibles performances sont principalement imputées à des difficultés d'infiltrer complètement les pores du TiO_2 par des polymères solides d'une part, et aussi à cause de leurs faibles mobilités d'autre part. Pour palier cet inconvénient, l'utilisation de molécules organiques possédant des propriétés de verre moléculaire semble particulièrement prometteur [13, 14]. En effet, dans une configuration de cellule hybride à colorant, les verres moléculaires s'incorporent plus facilement que les polymères conjugués dans la nanostructure de l'oxyde métallique. De plus, leur caractère amorphe favorise la qualité de l'interface avec l'oxyde nanostructuré sensibilisé par rapport à des composés cristallisés. Les dérivés de spirobifluorène font partie des verres moléculaires très majoritairement étudiés [15]. Le plus connu est le 2,2',7,7'-tétrakis(N,N-di-p-méthoxyphényl-amine)-9,9'-spiro-bifluorène nommé spiro-OMeTAD [16, 17]; en raison de sa haute solubilité en solution, et de sa capacité à mouiller efficacement les pores de l'oxyde métallique, allant jusqu'à quelques microns d'épaisseur. De ce fait, le spiro-OMeTAD a été choisi comme conducteur de trou dans le cadre de notre étude sur les cellules solaires hybrides sensibilisées à base de ZnO. En outre, il a été démontré que la régénération du colorant par le spiro-OMeTAD est comparable à celle obtenue par un médiateur liquide pour des électrodes poreuses de TiO_2 de 2 μm d'épaisseur [18]. Ainsi, les efficacités de conversion de puissance de ce type de cellules atteignent aujourd'hui 5,1% [19] des rendements de conversion des cellules à l'état solide (SSDSSC) à base de TiO_2 , et sensibilisées par des colorants dérivés de l'indoline et infiltrés par le spiro-OMeTAD.

Bien qu'à ce jour, le TiO_2 est l'oxyde semi-conducteur conduisant aux meilleures performances [19]; cependant des approches alternatives ont été développées concernant les électrodes poreuses, en utilisant d'autres oxydes métalliques tels que SnO_2 [20, 21], et ZnO [22, 23, 24]. En particulier, Le ZnO est un candidat potentiellement très intéressant, car :

- Il a été étudié de façon très importante pendant la dernière décennie [25]
- Il présente des mobilités intrinsèques supérieures à celle du TiO_2 [26]
- Il est synthétisé en solution de façon souple [25], à basse température, et sous des formes variées [27]

Le but de ce travail, a été le développement d'une cellule solaire nanocristalline à colorant, à base d'une électrode poreuse de ZnO, dans laquelle l'électrode liquide couramment appliquée dans des cellules photo-électrochimiques, est remplacée par le verre moléculaire spiro-OMeTAD et sensibilisé par des colorants commerciaux à base de complexes de ruthénium (N719 et Z907). Plus spécifiquement, de nouvelles électrodes poreuses de ZnO ont été

développées à partir de nanocristaux préalablement synthétisés en solution par la technique sol-gel.

L'obtention de rendements de conversion de puissance significatifs nécessite en particulier un contrôle fin de l'interface ZnO/colorant à l'échelle nanométrique, nécessitant le développement d'électrodes nanoporeuses de ZnO à structure bien contrôlée. Nous avons donc cherché à établir des relations entre la morphologie des électrodes réalisées et les performances des cellules correspondantes, en utilisant les techniques courantes de caractérisations physiques, ainsi que des techniques avancées de mesures de cinétiques de charges au sein des couches actives.

L'ensemble du travail expérimental (synthèse des nanocristaux de ZnO, préparation des cellules sensibilisées à colorants, caractérisations morphologiques, structurales, optiques, photophysiques et photovoltaïques) a été effectué au département MINACOM de l'institut XLIM de Limoges (CNRS UMR 6172) au sein du projet Optoélectronique Plastique dirigé par Bernard Ratier.

Ce mémoire est organisé en quatre chapitres :

Le premier chapitre est un rappel bibliographique sur les cellules photovoltaïques organiques et hybrides. Les mécanismes de fonctionnement de chaque type de cellules ainsi que les phénomènes aux interfaces sont décrits. Les différents matériaux étudiés, les différents types de cellules organiques rencontrés dans la littérature ainsi que les meilleurs travaux publiés à notre connaissance, dans ce domaine sont ensuite présentés. Par la suite, et pour situer le contexte particulier de cette étude, nous exposons le principe, les avantages et les limites des cellules photovoltaïques sensibilisées à colorants à base d'oxydes métalliques.

Le deuxième chapitre introduit les matériaux utilisables pour la réalisation de dispositif hybrides solide à colorants, leurs propriétés optiques, énergétiques...etc.

Le troisième chapitre décrit les procédures expérimentales de synthèse en solution des nanoparticules de ZnO par la méthode sol-gel, de fabrication de cellules solaires sensibilisées, ainsi que les techniques de caractérisations physiques des matériaux et des composants réalisés.

Le dernier chapitre présente l'ensemble des résultats expérimentaux de cette étude. Les performances photovoltaïques des cellules sont ainsi discutées en fonction des paramètres expérimentaux utilisés pour l'élaboration des couches poreuses de ZnO : nature de la

formulation précurseur, la nature du colorant utilisé, influence des traitements réalisées sur les couches, etc.

Enfin nous proposerons quelques perspectives de travail pour une meilleure efficacité des dispositifs hybrides solides à colorants photosensibles.

Chapitre I

La conversion photovoltaïque-Etat de l'art sur les cellules solaires organiques et hybrides

I.1 Motivations

I.1.1 Contexte énergétique mondial [28]

Actuellement, 85 % des besoins énergétiques sont couverts par les combustibles fossiles (charbon, pétrole et gaz), 8 % à partir des énergies renouvelables et 6 % sont d'origine nucléaire. Dans la deuxième moitié du XXI siècle, l'approvisionnement mondial deviendra critique, en particulier en ce qui concerne le pétrole et le gaz.

D'autre part, les ressources fossiles sont principalement responsables de la production de CO₂ relargué dans l'atmosphère, et du changement induit sur le climat. Il en résulte les premières mesures de limitation des émissions qui ont été prises dans le cadre du Protocole de Kyoto, et qui visent l'objectif moyen d'une réduction de 5 % entre 2008 et 2012 par rapport aux émissions de 1990. Ces limites seront difficiles à atteindre du fait de l'accroissement de la demande énergétique, notamment des pays en émergence comme la Chine, l'Inde ou le Brésil, dont les principales réserves sont constituées de charbon. En effet, la consommation moyenne actuelle d'un chinois ou d'un indien est de l'ordre de 1 MWh par an, alors que celles d'un américain et d'un européen sont de 14 MWh et 6 MWh par an respectivement.

Le problème des modes de production d'énergie et leur répartition équitable est donc crucial pour l'humanité. Dans ce cadre, le développement durable implique une approche qui doit viser, en même temps, à :

- réduire la consommation énergétique ;
- développer les énergies non émettrices de CO₂ (énergies renouvelables ou nucléaires) ;
- capturer et stocker le CO₂ lors de l'utilisation des énergies fossiles ;
- accroître l'efficacité énergétique (pour la France, les pertes énergétiques représentaient environ 38 % de l'énergie primaire en 2002).

Dans chacun de ces domaines, la recherche a un rôle clé à jouer afin de proposer de nouvelles solutions et d'identifier les ruptures scientifiques et les verrous technologiques.

Par conséquent, il est nécessaire de procéder avec une approche globale fondée sur un "mix" énergétique afin d'établir de nouvelles technologies qui répondent aux critères d'efficacité économique, d'acceptabilité sociale et de protection de l'environnement.

I.1.2 Avantages du photovoltaïque

Compte tenu des ordres de grandeur, le remplacement des combustibles fossiles par des énergies renouvelables peut être significatif, mais ne peut être que partiel, pour des raisons variées : intermittence, coût...

L'analyse de l'évolution de la consommation finale d'énergie par secteur, montre qu'en Europe, le résidentiel tertiaire en représente environ 40 %, le transport environ 32 % et l'industrie 28 %.

Le photovoltaïque est une bonne alternative dans le premier secteur. Il constitue une réponse bien adaptée pour la production d'électricité décentralisée et, combiné au solaire thermique, pour l'autonomie énergétique du résidentiel tertiaire.

En effet, l'énergie solaire est une ressource relativement bien répartie géographiquement. La puissance moyenne reçue annuellement à la surface du globe varie entre 85 et 290 watts par mètre carré avec des écarts de 1 à 3 selon les régions. De plus, on peut ajuster la taille des systèmes photovoltaïques et les adapter ainsi à de nombreuses applications.

I.2. Historique

L'effet photovoltaïque a été découvert en 1839 par le physicien français Alexandre Edmond Becquerel qui observa qu'une différence de potentiel apparaissait entre deux électrodes plongées dans un électrolyte liquide lorsque le dispositif était éclairé. Il a fallu attendre 1883 pour que le premier dispositif photovoltaïque voie le jour, Fritts fabriquant la première cellule solaire à base de sélénium. Cependant, cette découverte resta plusieurs décennies une curiosité de laboratoire jusqu'à ce que des chercheurs des laboratoires Bell (Bell Telephone Laboratories, Etats-Unis d'Amérique) fabriquent en 1954 la première cellule au silicium cristallin avec un rendement de 6 % [29].

Ensuite, le premier choc pétrolier de 1973 fut un facteur décisif pour le développement des cellules solaires. L'intérêt et le potentiel de ces dispositifs, débattus lors de la conférence de Cherry Hill en 1973 aux Etats-Unis, ont conduit à faire financer leur développement par des fonds gouvernementaux et, dans la foulée, l'Agence Américaine de Recherche et Développement de l'Energie, premier organisme public avec pour mission d'encourager les énergies renouvelables, fut créée. De plus, les deux premiers chocs pétroliers ont poussé de nombreux Etats à promouvoir les énergies renouvelables. Au cours des années, ce rendement

a atteint 24% dans les laboratoires [30]. Aujourd'hui, les piles solaires au silicium représentent 99% du photovoltaïque [31].

Avec l'amélioration du rendement de conversion et la réduction des coûts de production (en \$ rapporté à la puissance maximum (Wp) produite sous une illumination de 1000 W/m²), comme l'indique la Figure I.1 [32], le marché photovoltaïque s'est considérablement développé. Durant ces vingt dernières années, il a progressé de 20 % à 25 % par an atteignant 427 MW en 2002. Néanmoins, le photovoltaïque représente moins de 0,1 % de toute la production énergétique mondiale.

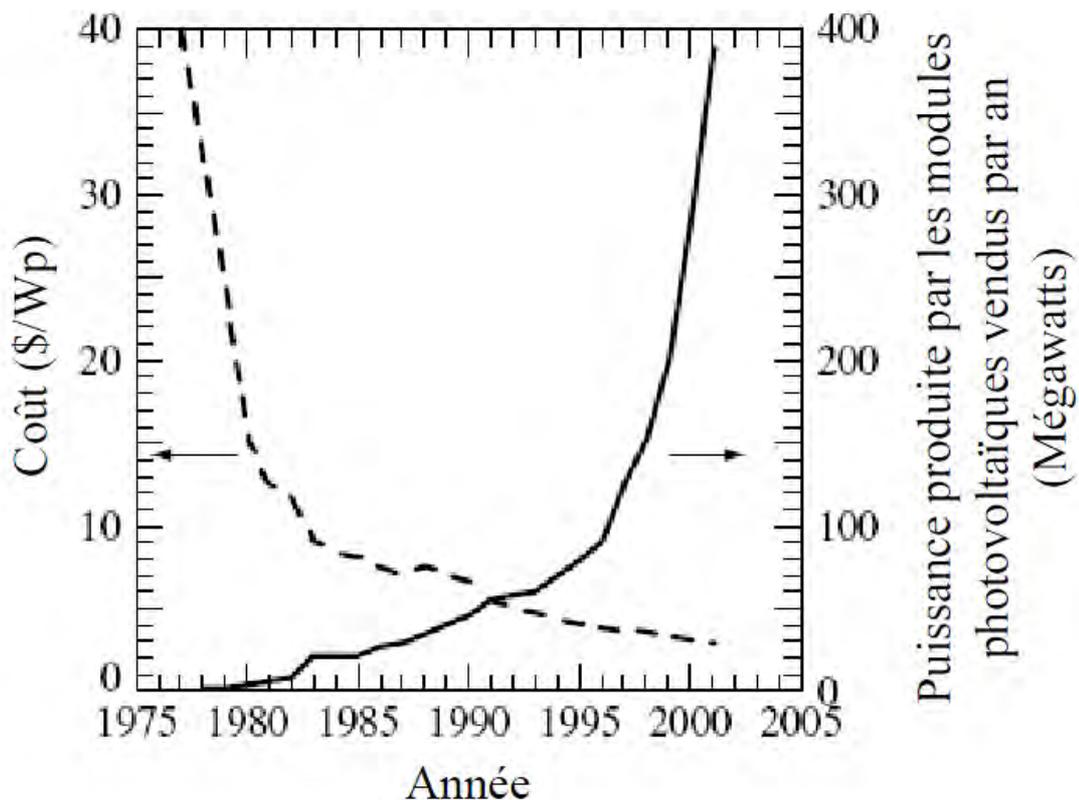


Figure I.1: Evolution du coût et de la puissance produite des cellules solaires [32]

La substitution du silicium par les matériaux organiques est considérée comme une alternative prometteuse pour diverses raisons : faible coût, matière première illimitée, facilite de mise en forme œuvre, technologies de basse température, grandes surfaces, dispositifs souples...

En dépit des progrès rapides, le photovoltaïque organique est encore au stade de recherche en laboratoire. Son avenir industriel n'est pas encore bien établi, mais il pourrait ouvrir la voie à des modules photovoltaïques de très faible cout.

Par ailleurs, au début des années 1990, de nouveaux concepts ont vu le jour, telles que les cellules hybrides à base d'oxyde semi-conducteur nanocristallin sensibilisé par un colorant [3] ou à base de nanoparticules de CdSe dans une matrice polymère [33] ou encore les cellules toute organiques à base de polymères [34, 35, 36] ou de petites molécules [37].

Dans ce qui suit, après une introduction générale sur les cellules solaires, les cellules photovoltaïques à base d'oxyde photo sensibilisé, qui constituent le sujet de ce mémoire, sont présentées de manière plus développée.

I.3 Effet photovoltaïque dans les cellules organiques

L'effet photovoltaïque est basé sur la conversion lumineuse en énergie électrique. Cette conversion implique un ensemble de processus physiques que l'on peut décrire par le diagramme de la Figure I.2.

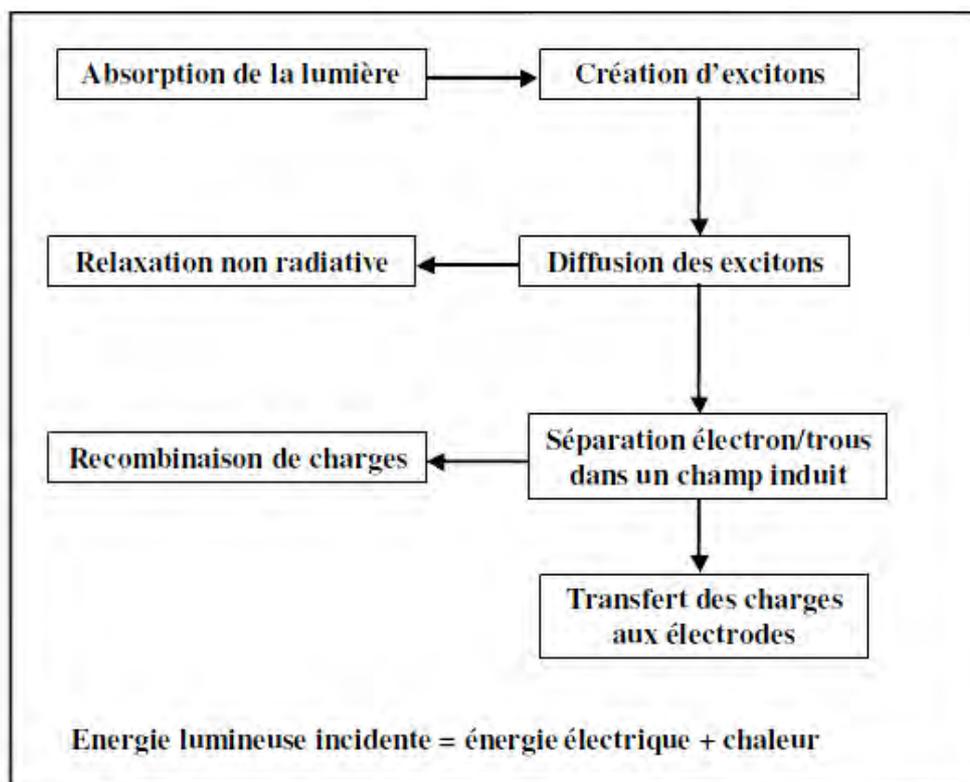


Figure I.2: schéma des processus mis en jeu lors de l'effet photovoltaïque d'après [38]

Absorption des photons incidents et génération d'excitons : l'absorption des photons par le matériau organique, contrairement à l'inorganique, engendre des excitons fortement liés [39].

Un exciton est formé d'une paire électron-trou liée par attraction électrostatique. On peut distinguer deux types d'excitons : exciton petit et fortement lié (approximation de Frenkel) et exciton faiblement lié avec une distance électron-trou importante (approximation de Mott et Wannier). L'énergie de liaison des excitons de type Mott et Wannier varie de 0.1 à 0.5 eV [40].

Diffusion et dissociation des excitons : le mouvement de l'exciton dans le matériau s'effectue par saut d'une molécule ou d'une chaîne de polymère à une autre (transferts de Dexter ou Forster), jusqu'à ce qu'il atteigne un site de dissociation qui permet de séparer les porteurs de charges. Cette séparation nécessite une énergie supérieure à l'énergie de liaison entre le trou et l'électron, qui est de l'ordre de quelques eV pour un exciton de type Frenkel [41]. Elle peut être obtenue suivant divers processus : une excitation thermique, présence d'impuretés, champ électrique généré et selon les structures, par la jonction de deux semi-conducteurs de nature et de type différents (hétérojonction), ou par la barrière de potentiel entre un métal et un semi-conducteur (diode Schottky)...

Transport et collection de charges : le transport de charges vers les électrodes est contrôlé par la mobilité des porteurs dans les couches organiques. Celle-ci est affectée par la recombinaison des charges et les interactions avec les atomes et les charges du milieu. La différence entre les travaux de sortie des électrodes est à l'origine du champ électrique interne permettant la dissociation des excitons et la collection des porteurs de charge sur leurs électrodes respectives (électrons sur la cathode et trous sur l'anode).

I.4 Mesure des performances des cellules photovoltaïques

I.4.1 Rayonnement solaire

Les performances des cellules photovoltaïques sont évaluées au travers de leur caractéristique courant-tension $I(V)$ mesurée sous éclairage solaire standard. Ainsi, pour étudier les cellules photovoltaïques, il est nécessaire de connaître le spectre du rayonnement solaire reçu au sol (figure I.3). Ce spectre est modifié par l'atmosphère à travers trois mécanismes principaux :

- l'absorption par les différents gaz de l'atmosphère, chacun ayant des raies caractéristiques;
- la diffusion moléculaire de Rayleigh ;
- la diffusion par les aérosols, les poussières et les nuages.

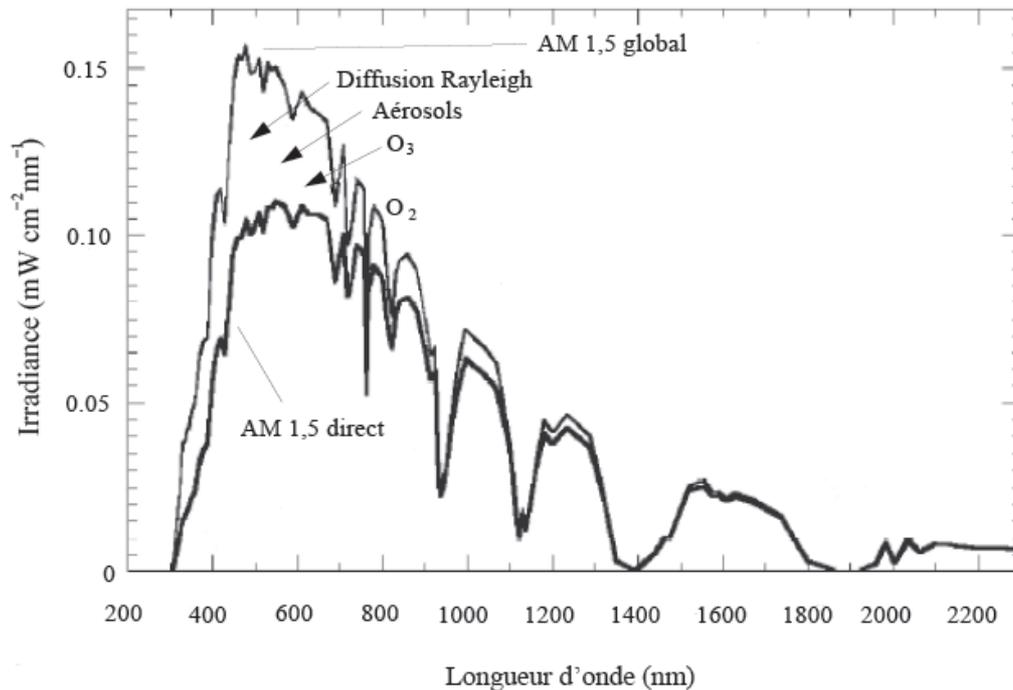


Fig. I.3 – Représentation du spectre solaire AM 1,5. Le spectre AM 1,5 global inclut le spectre direct et la lumière diffusée.

On appelle “masse d’air” AM, la perte de l’énergie solaire par l’absorption atmosphérique. Elle correspond à la longueur relative du parcours à travers l’atmosphère terrestre traversée par le rayonnement solaire.

$$AM \sim 1/\sin$$

θ représente l’angle entre la position du soleil et l’horizon (Figure I.4).

Le spectre solaire AM 0 correspond à une masse d’air nulle pour un rayonnement arrivant au dessus de la couche atmosphérique à incidence normale, AM 1 pour un soleil à l’aplomb et AM 1,5 pour un rayonnement solaire arrivant à 48° sur la surface de la terre.

Le spectre solaire de référence correspond au spectre solaire global AM1.5G, décrit par le standard ASTM G-173-03 (American Standard for Tests and Measurements), et qui correspond à un éclairement de 100 mW/cm^2 .

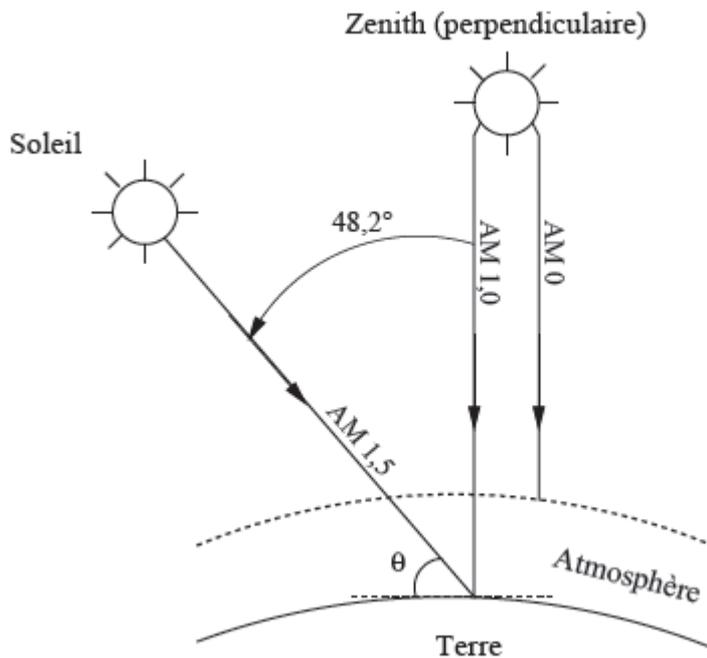


Fig. I.4 – Description du nombre de masse d’air AM.

I.4.2 Caractéristique courant-tension

Les performances d’une cellule photovoltaïque sont caractérisées par un certain nombre de paramètres, extraits de la caractéristique courant-tension (figure I.5) :

- la tension de circuit ouvert (V_{OC}) exprimée en Volts, est la tension mesurée lorsque aucun courant ne circule dans la cellule.
- le courant de court-circuit (I_{SC}) exprimé en mA, est le courant qui circule dans la cellule sous éclairage sans application de tension.
- les valeurs V_{max} et I_{max} sont définies de telle sorte que le produit $|V_{max} \cdot I_{max}|$ soit maximal (figure I.5). Ce produit correspond à la puissance maximale P_{max} pouvant être délivrée par la cellule photovoltaïque sous éclairage ;
- le facteur de forme (FF) est le rapport de la surface du rectangle P_{max} au produit de la tension en circuit ouvert et du courant court-circuit :

$$FF = \frac{P_{max}}{V_{oc} \cdot I_{sc}} = V_{max} \cdot \frac{I_{max}}{V_{oc} \cdot I_{sc}}$$

FF donne donc une mesure de la qualité de la courbe courant-tension caractéristique de la cellule solaire. Ses limites théoriques sont généralement comprises entre 0,25 (comportement ohmique de la cellule solaire) et 1 (comportement rectifiant de la cellule solaire) [42, 43].

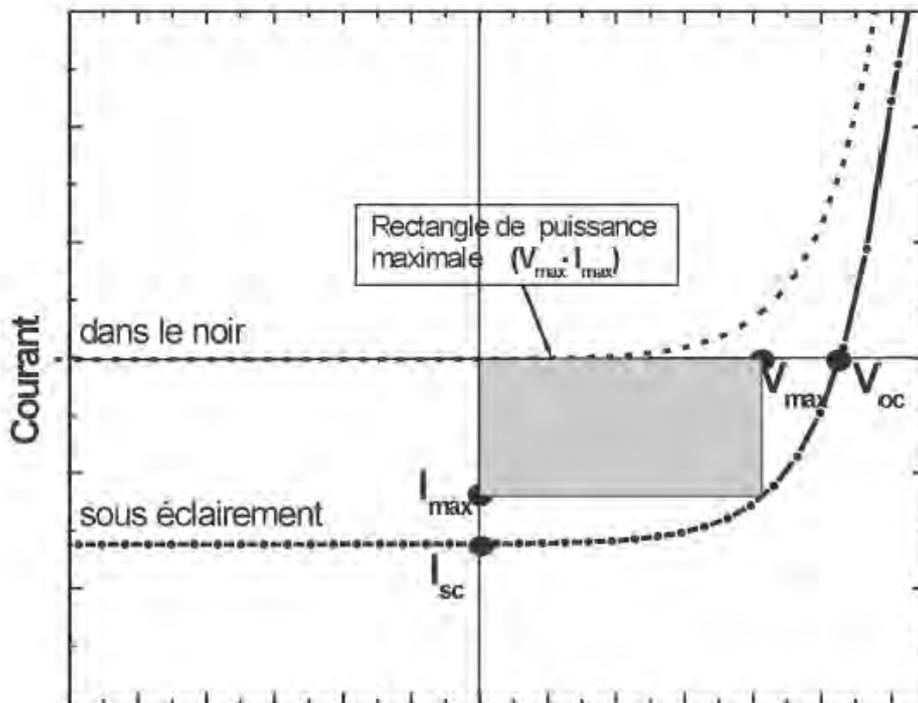


Fig. I.5 Caractéristique courant tension (I-V) d'une cellule photovoltaïque dans le noir et sous éclairement.

- le rendement de conversion η exprimé en pourcentage, est défini comme le rapport de la puissance maximale délivrée par la cellule photovoltaïque et la puissance lumineuse incidente :

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{inc}} = FF \cdot V_{oc} \cdot \frac{I_{sc}}{P_{inc}}$$

Il faut noter que pour les cellules organiques, les V_{oc} dépendent de la différence des travaux de sortie des électrodes [44, 45] et aussi de la différence entre le niveau HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) du donneur et le niveau LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) de l'accepteur [46, 47] ; mais varie peu avec l'éclaircement. Par contre leur I_{sc} est

proportionnel à l'éclairement et dépend principalement de la mobilité des porteurs de charges et des cinétiques de recombinaisons qui sont en compétition avec la collection des charges aux électrodes.

I.4. 3 Circuit électrique équivalent

Sous éclairement, la cellule photovoltaïque peut être représentée par un circuit électrique équivalent schématisé par la figure I.6.

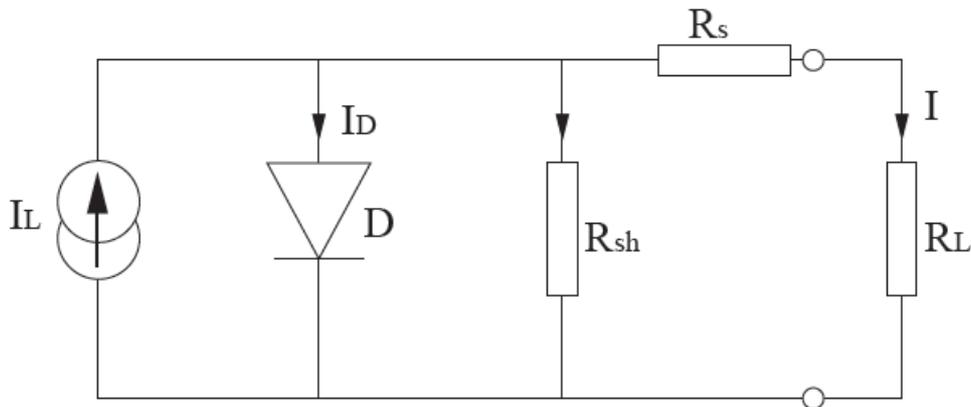


Fig. I.6 – Schéma équivalent d'une cellule photovoltaïque.

- la source de courant I_L produit un courant résultant de la dissociation des excitons.

Ce courant ne tient pas compte des recombinaisons des charges ;

- la résistance série (R_s) est l'inverse de la pente de la courbe courant-tension au point ($V > V_{OC}, 0$); elle tient compte de la mobilité des porteurs de charges dans le matériau, qui est régie par les impuretés et les barrières telles que la charge d'espace. Elle dépend donc de l'épaisseur du matériau, le risque de ralentissement des porteurs de charge augmentant avec le parcours vers les électrodes. R_s présente aussi un facteur lié à la résistance carré des électrodes utilisées.

- la résistance Shunt (R_{SH}) est l'inverse de la pente de la courbe courant-tension au point ($0, I_{SC}$); elle est associée à la recombinaison des charges (électrons et trous) près des sites de dissociation des excitons; R_{shunt} représente aussi les court-circuits pouvant exister entre la cathode et l'anode, due par exemple à la présence d'impuretés (poussières, micro-rayures,) dans la couche active, ou à des effets de bords au niveau du design...

- la diode D représente la conductivité asymétrique dans la cellule solaire et traduit la jonction PN. Elle modélise aussi le contact bloquant à l'interface semi-conducteur/électrode ou au champ induit à l'interface donneur-accepteur ;

- la résistance R_L représente la résistance de charge quand la cellule est connectée à un circuit externe.

La cellule solaire idéale, devrait avoir une résistance shunt R_{sh} infiniment grande et une résistance série R_s la plus faible possible. En réalité, la résistance shunt devrait être supérieure à 1000 ohms et la résistance série au maximum de quelques ohms. Ces valeurs peuvent être sensiblement différentes dans le cas des dispositifs organiques puisque la mobilité est habituellement plus faible ce qui augmente la résistance série.

I.4.4 Mesure du rendement quantique externe

Le rendement quantique externe, note EQE, appelé aussi IPCE (Incident Photon to Current conversion Efficiency), est le rendement d'électrons générés par photon incident. Ce rendement ne prend pas en considération les photons réfléchis et transmis. Il est donné par la relation suivante :

$$IPCE = \frac{h \cdot c}{e} \cdot \frac{J_{sc}}{G \cdot \lambda} = 1,24 \cdot \frac{J_{sc}}{G \cdot \lambda}$$

J_{sc} est la densité de courant de court-circuit ($A \cdot cm^{-2}$), G est l'éclairement reçu par l'échantillon ($W \cdot cm^{-2}$), λ est la longueur d'onde monochromatique (nm), h est la constante de Planck (J·s), c est la vitesse de la lumière ($\mu m \cdot s^{-1}$) et e est la charge électronique (C).

I.5 Matériaux organiques pour la réalisation de cellules solaires

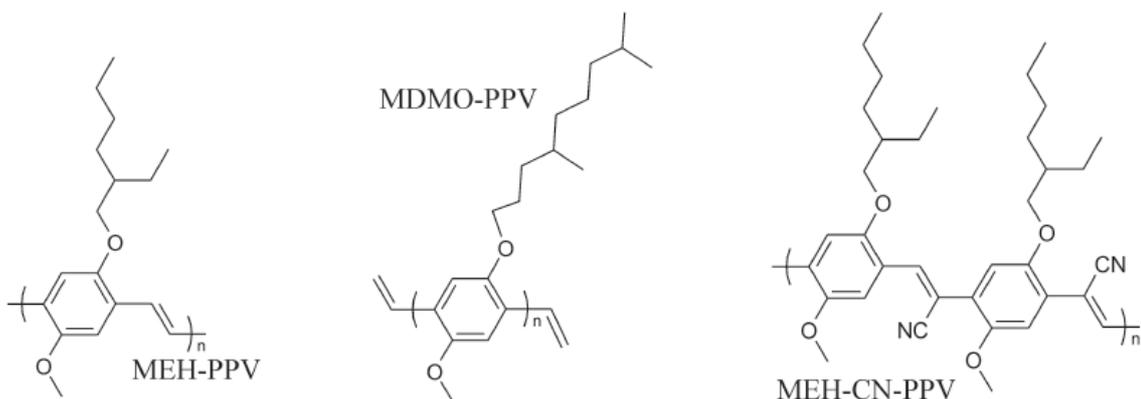
Les matériaux organiques utilisés pour les cellules photovoltaïques sont de deux types: les polymères conjugués et les molécules conjuguées.

Les travaux sur les polymères conjugués ont débuté à la fin des années 70 par Heeger, MacDiarmid et Shirakawa [48] grâce à leurs travaux de recherches sur le polyacétylène. L'ensemble de leurs études leur a d'ailleurs valu le prix Nobel de Chimie en 2000 [49].

Les polymères conjugués sont constitués d'une chaîne principale comportant une alternance de simples et de doubles liaisons permettant une délocalisation des électrons. A l'état neutre, ces polymères conjugués ne sont pas conducteurs électroniques. En effet, pour permettre une mobilité des charges, il faut qu'un électron π puisse occuper une orbitale vide de la bande de conduction (le gap moyen des polymères conjugués est entre 2 et 3 eV). Avec ces valeurs de

gap, la conductivité intrinsèque des polymères conjugués est très faible. Mais, Elle peut atteindre plus de 10^4 S.cm^{-1} après dopage. Lorsqu'ils sont rendus solubles par la présence de substituant, l'utilisation des polymères conjugués présente un grand intérêt en raison de la simplicité des techniques de mise en œuvre employées pour réaliser des dispositifs photovoltaïques. En effet, les films de polymères conjugués sont alors élaborés par voie humide, techniques peu coûteuses: tournette ou sérigraphie [50]. Plusieurs types de polymères ont été utilisés. En raison de ses propriétés de fluorescence, le poly(paraphénylènevinylène) PPV (et ses dérivés) a d'abord été utilisé dans les dispositifs organiques électroluminescentes [51] avant d'être étudié pour la conversion de l'énergie solaire [52]. Pour s'affranchir de la faible solubilité du PPV et de sa mise en forme difficile, des dérivés du PPV substitués par des groupements alkoxy ont été utilisés.

Les poly(alkylthiophènes) (PAT) et leurs dérivés sont également beaucoup utilisés. La synthèse de Mac Cullough ou de Rieke conduit à des (PAT) régioréguliers en couplage tête à queue [53, 54]. Les défauts de structure sont supprimés par rapport à des synthèses oxydatives et la cristallinité du matériau est augmentée [55] par rapport à des voies de synthèse menant à des mélanges de régioisomères (synthèse type Yamamoto, Suzuki ou Stille par exemple) [56]. Une étude effectuée par Brabec et coll. a montré l'influence de la masse molaire du poly(3-hexylthiophène) régiorégulier sur les performances des dispositifs photovoltaïques. Les auteurs ont mis en évidence que la diminution des rendements des cellules solaires lorsque la masse molaire était limitée (M_n inférieur à 10000) était liée à la diminution de la mobilité des porteurs due à une limitation de l'interaction interchaîne (π stacking) [57].



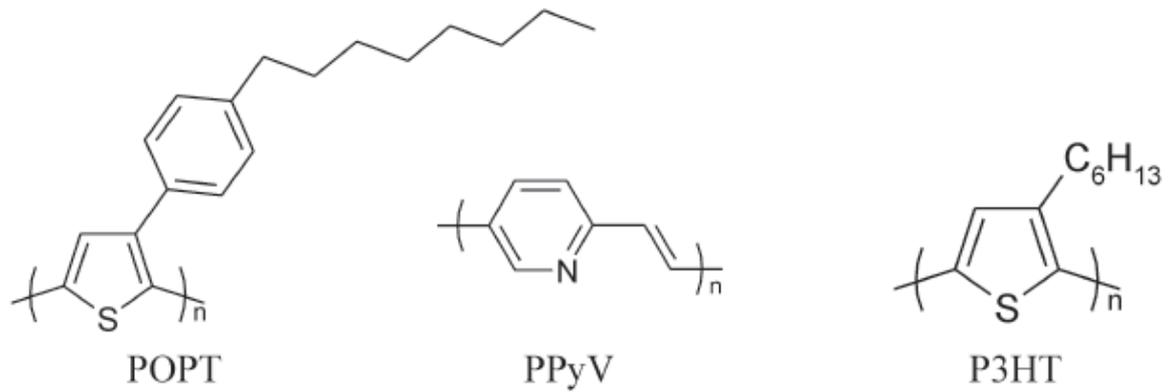


Figure I.7: structures chimiques de quelques polymères semi- conducteurs.

L'influence de la longueur du substituant alkyl sur la mobilité des charges a également été étudiée qui semble tendre d'après Jenekhe et coll. vers un optimum pour une chaîne Hexyle [58].

Par ailleurs, des poly(thiénylènevinylène) ainsi que des copolymères aléatoires poly(thiénylènevinylène-co-phénylènevinylène) et alternés ont été étudiés en association avec du C60 [59].

Pour optimiser l'absorption du spectre solaire par le polymère conjugué, Brabec et coll. ont montré l'intérêt de synthétiser des polymères de faibles gaps.

Pour s'approcher de rendements de l'ordre de 10%, un polymère possédant un gap de 1,8 eV semble particulièrement approprié [60]. Pour atteindre ces faibles valeurs de gap, il est possible d'associer sous forme de copolymère conjugué deux unités donneur et accepteur [61, 62, 63].

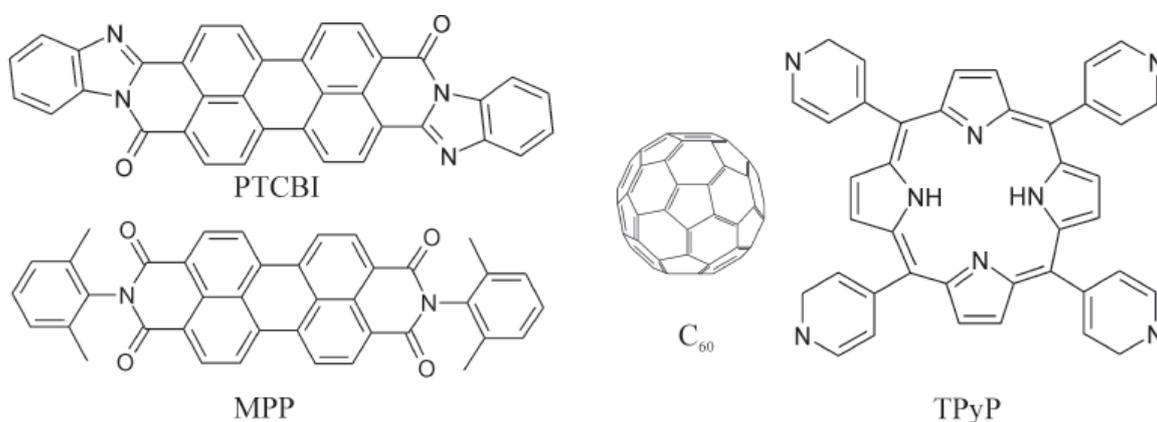
Certaines petites molécules de faible masse moléculaire (dérivés de pérylène, phtalocyanines, pentacène, fullerène et ses dérivés... etc.) se comportent aussi comme des semi-conducteurs [64, 65, 66]. Ces molécules peuvent être de type p ou n suivant que les porteurs majoritaires sont respectivement des trous ou des électrons. Ces molécules ont l'avantage de pouvoir être déposées par évaporation sous vide ou à la tournette (si leur solubilité le permet). Parmi le large éventail de composés organiques disponibles, nous nous sommes limités à quelques familles de molécules que l'on retrouve régulièrement dans la composition des cellules photovoltaïques organiques. Les molécules acceptrices d'électrons les plus connues et utilisées dans le domaine des dispositifs photovoltaïques sont les dérivés de fullerène. En plus d'être de bons accepteurs, ces matériaux possèdent de bonnes mobilités de charge, une grande stabilité, un caractère tridimensionnel et une bonne diffusion

excitonique. Par ailleurs, certains sont commerciaux et peuvent être modifiés chimiquement. Par exemple, la mobilité des électrons du PCBM (phenyl-C61-butyric acid méthyl ester) a été évaluée entre $2 \cdot 10^{-3}$ et $4,5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. [67, 68, 69].

L'inconvénient de ces matériaux est leur faible absorption du spectre solaire ce qui limite leur participation à la génération d'excitons. Pour améliorer l'absorption dans le domaine du spectre solaire, certains auteurs ont étudié des dérivés de C70 [70]. Il a également été envisagé de greffer des molécules de colorant sur le C60 [71]. En particulier Hudhomme et coll. ont modifié des C60 par des molécules de pérylène qui possèdent de bonnes propriétés d'absorption dans le visible et qui servira d'antenne pour l'absorption des photons et assurer un transfert d'énergie quantitatif sur la molécule de C60 [72, 73].

Les molécules à structure plane sont largement utilisées comme matériaux de type p ou n. Les dérivés de pérylène, la chlorophylle (qui participe à la photosynthèse), et les phthalocyanines appartiennent à ce type de molécules. Quelques exemples de structures chimiques sont schématisés sur la figure I.8.

Les dérivés du pérylène sont particulièrement étudiés. Ce sont de bons accepteurs d'électrons et des colorants fortement absorbants dans le visible. Ils sont stables chimiquement et à l'air et peuvent être facilement fonctionnalisés. La mobilité des électrons dans des dérivés de pérylène bisimide a été évaluée à $0,039 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Dans le cas de pérylènes substitués par des atomes de chlore sur les positions latérales, la torsion des cycles pérylène a été décrit comme assurant un caractère bidimensionnel au matériau ce qui est à l'origine d'un meilleur transport de charge: $0,14 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. [74]



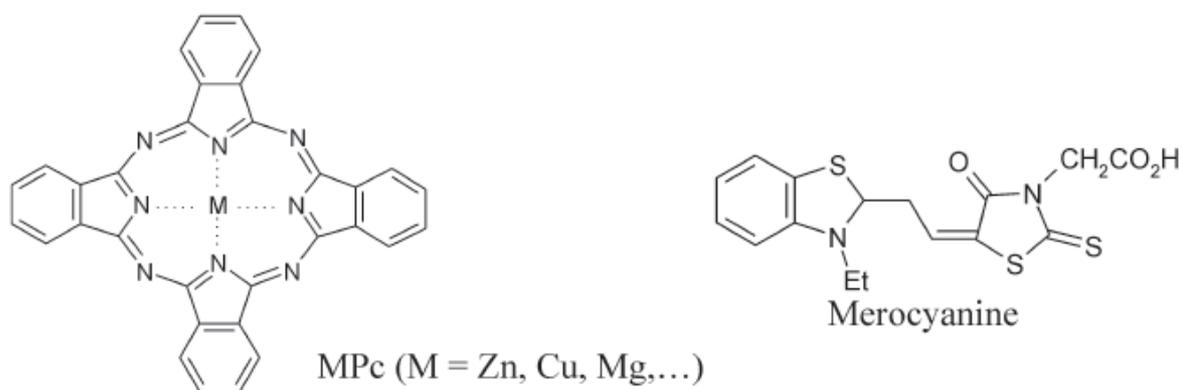


Figure I.8: structure chimique de quelques molécules organiques semi-conductrices.

I.6 Structures des cellules photovoltaïques tout organique

Afin d'améliorer la conversion photons-charges, différentes structures ont été développées dans le passé. En effet, la génération des porteurs de charge ne dépend pas uniquement de l'absorption mais aussi des mécanismes responsables de la dissociation d'excitons.

I.6.1 Structure monocouche

Appelée généralement structure Schottky, elle consiste en un film organique déposé entre deux électrodes métalliques (figure I.9). L'oxyde d'indium et d'étain (noté ITO pour Indium Tin Oxyde) est souvent utilisé pour l'anode et un métal avec un travail de sortie plus faible que l'ITO tel que Al, Ca ou Mg pour la cathode. Le choix des métaux est déterminant pour réaliser un contact ohmique d'un côté du matériau organique et rectifiant de l'autre côté. En effet, le champ électrique généré à l'interface bloquante, forme une barrière de potentiel. Cette barrière est responsable de la dissociation des excitons.

Si l'exciton est créé près de l'interface ohmique, il doit traverser toute l'épaisseur du matériau pour atteindre le site de dissociation. Or, la longueur de diffusion excitonique est faible, de l'ordre de 5 à 30 nm dans les matériaux organiques courants.

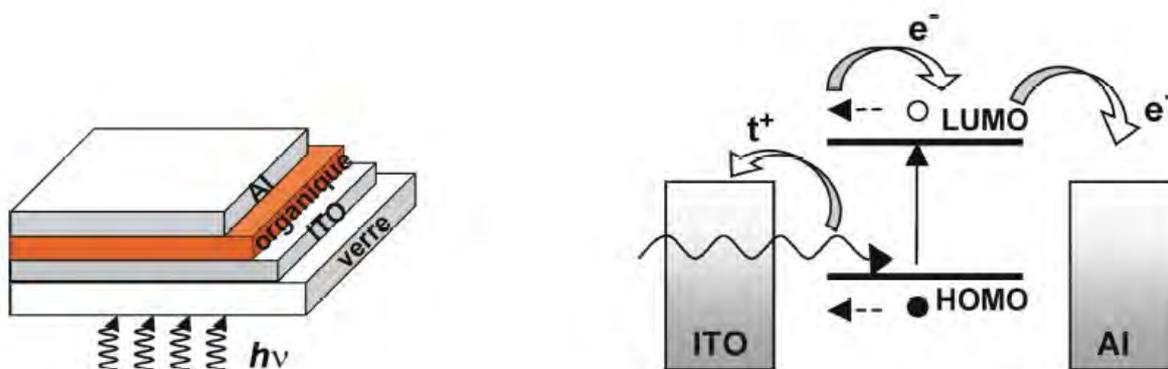


Fig. I.9 Structure d'une cellule de type Schottky (à gauche). Représentation des niveaux d'énergie d'un contact ITO/organique/Al (à droite).

En 1978, A. K. Ghosh et coll. ont présenté une cellule photovoltaïque organique ayant un rendement de 10^{-3} % sous le spectre AM1 [75, 76]. Dans ce travail, une couche de mérocyanine est prise en sandwich entre deux électrodes métalliques d'aluminium et d'argent. A. K. Ghosh et T. Feng ont démontré que le photo courant généré dans cette structure est contrôlé par la diffusion des excitons vers l'interface organique/ aluminium où ils se dissocient en électron et trou [77]. L'électron est alors transporté par l'aluminium et le trou par la couche organique de mérocyanine jusqu'à l'électrode d'argent. Des structures monocouches présentant un rendement de conversion allant jusqu'à 6% (sous illumination avec une lumière monochromatique de faible énergie 60 mW/m^2) ont été reportées [78]. Malheureusement ces cellules étaient instables et leur rendement chutait jusqu'à 0,01% dès qu'on augmentait l'intensité lumineuse jusqu'à 140 mW/cm^2 .

Des dérivés de polythiophène (poly (3-phénylazométhine thiophène) dopés par un colorant et pris en sandwich entre une électrode d'ITO et d'aluminium ont donné un rendement allant jusqu'à 0,74% sous illumination par une lumière blanche [79].

Par ailleurs, des cellules Schottky utilisant des dérivés de phtalocyanine ont permis d'obtenir des rendements de conversion de 10% avec une excitation monochromatique à 633 nm, et une intensité $2,7 \text{ } \mu\text{W/cm}^2$ [80]. Quels que soient les matériaux organiques utilisés et la nature des électrodes, les rendements de conversion restent faibles.

Les faibles performances obtenues avec la structure Schottky sont principalement dues à la faible mobilité des porteurs de charges ainsi qu'à la forte interaction électron-trou des matériaux organiques qui limite la séparation des charges.

Pour améliorer les performances des cellules solaires organiques, l'utilisation de structures bicouches à jonction p-n ou d'hétérojonctions en volume a constitué une solution efficace, comme nous le présentons dans les sections suivantes.

I.6.2. Structure bicouches

Appelée aussi structure hétérojonction ou PN; la structure bicouche est composée de deux matériaux de natures différentes (donneur et accepteur d'électrons) mis en contact entre deux électrodes (figure I.10). L'ITO est souvent utilisé comme anode semi transparente car il présente, d'une part, une transparence de plus de 85% dans le visible et, d'autre part un travail de sortie modéré pouvant permettre l'établissement d'un contact ohmique avec certains matériaux transporteurs de trous. La cathode est quant à elle plutôt constituée de métaux comme l'aluminium ou l'argent qui permettent d'obtenir un contact ohmique avec certains matériaux de type n [81, 82]. Dans ce cas, la zone active pour la conversion photovoltaïque se trouve à l'interface entre le donneur et l'accepteur. Le champ électrique créé à cette interface est dû à la différence entre le potentiel d'ionisation du donneur et l'affinité électronique de l'accepteur, ainsi qu'au potentiel interne induit par la différence des travaux de sortie des électrodes utilisées. Il permet la dissociation des excitons qui atteignent ce site. Ainsi, les charges libres vont migrer séparément vers leurs électrodes respectives : les électrons par l'accepteur vers la cathode et les trous par le donneur vers l'anode (figure I.10).

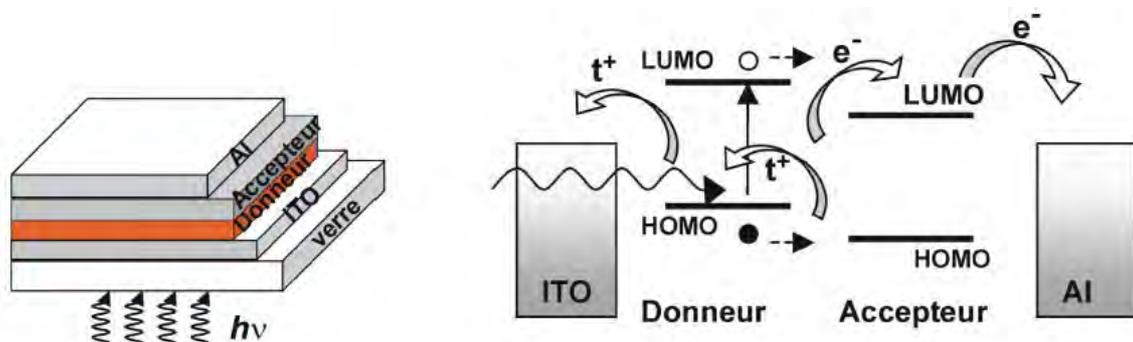


Fig. I.10 Structure d'une cellule hétérojonction (à gauche). Représentation des niveaux d'énergie d'un contact ITO/Donneur/ Accepteur/Al (à droite).

Y. Harima et coll. [81] ont étudié une cellule PV bicouche en utilisant la phtalocyanine de zinc (ZnPc) et la tétrapyridylporphyrine (TpyP) pour réaliser un dispositif de type : Au/ZnPc/TPyP/ Al. Contrairement aux cellules monocouches de type Schottky, cette cellule présente une meilleure correspondance spectrale par rapport au spectre du soleil. Un rendement de 2%

a été mesuré sous illumination par une lumière monochromatique (430 nm) de faible énergie ($10 \mu\text{W}/\text{cm}^2$). C'est en 1986 que C. W. Tang a décrit une cellule PV bicouche composée de dérivés de Phtalocyanine (CuPc) et de dérivés du pérylène (PTCBI) avec la structure suivante ITO/CuPc(30 nm)/PTCBI(50 nm)/Ag . Un rendement de conversion de 0,95 % et un facteur de forme de 0,65 ont été obtenus sous le spectre AM2 de puissance $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$ [83].

Les deux matériaux organiques contribuent à la génération du photocourant avec un maximum d'efficacité qui se situe à l'interface entre les deux couches organiques. Une sensible amélioration du rendement des cellules bicouches par rapport aux cellules monocouches est interprétée par une dissociation plus efficace des excitons à l'interface où règne un important champ électrique.

La première cellule contenant un polymère conjugué et du C60 a été décrite par Sariciftci et coll. [84]. En réalisant une structure bicouche ITO/PPV/C60 (fullerène)/Au, les auteurs ont obtenu un rendement de conversion de 0,04% sous illumination monochromatique à 514 nm avec un courant de court-circuit de $1 \text{ mA}/\text{cm}^2$. L'augmentation du photocourant d'un facteur 20 lors de l'ajout de la couche de C60 confirme le transfert de charge efficace via la molécule acceptrice. La même année, Moriata et coll. firent une cellule similaire en associant un poly(alkylthiophène) et la molécule de fullerène [85].

Des hétérojonctions associant deux polymères donneur et accepteur ont également été étudiées. En particulier, l'association de poly(vinylène-pyridine) et de poly(alkylthiophène) a montré une augmentation de trois ordres de grandeur du photocourant lors de l'association de cette bicouche par rapport à une couche unique du polymère dopable n.

Pour augmenter l'interface de la structure bicouche, un traitement thermique peut permettre l'interdiffusion d'une des deux couches (constituée par exemple de C60) et augmenter ainsi la surface de contact entre le donneur et l'accepteur [86]. Une augmentation du courant de court-circuit et une amélioration du facteur de remplissage engendrent un rendement de conversion de 1,5% sous illumination monochromatique à 470 nm. Récemment des cellules à hétérojonctions p/n à base de poly(benzimidazobenzophénanthroline) accepteur d'électrons et différents polymères donneurs (MEH-PPV, P3HT) ont atteint entre 1,5 et 2% de rendement sous AM1,5 [87].

Enfin, des résultats concernant l'étude de couches autoassemblées par interactions électrostatiques ont été reportées. Cette technique de dépôt couche par couche permet d'obtenir des structures ultrafines par immersions successives du substrat dans des solutions contenant un matériau chargé positivement (un dérivé cationique du PPV par exemple) et négativement (un dérivé anionique du C60) [88].

Aujourd'hui, malgré les avancées publiées sur les propriétés optoélectroniques et structurales des cellules organiques à hétérojonction p/n, leur rendement reste faible par rapport à celui de leurs homologues inorganiques. Le facteur principal qui limite ce rendement n'est pas encore bien défini. Certains auteurs l'attribuent aux faibles longueurs de diffusion des excitons dans ces matériaux [89, 90]. Dans ce cas, seule une faible épaisseur proche de l'interface organique/organique participe à la génération du photo-courant. D'autres auteurs ont considéré que les faibles valeurs des mobilités des porteurs de charges sont responsables des recombinaisons avant leur collecte aux électrodes. Un nouveau, type de cellule contenant le donneur et l'accepteur (hétérojonction en volume) a donc été élaboré visant à diminuer la distance de déplacement des porteurs pour atteindre l'électrode et par conséquent à limiter les recombinaisons des porteurs. De plus l'augmentation de la surface de la jonction p/n va améliorer les performances du dispositif.

I.6. 3. Structure réseau interpénétré

Appelée aussi structure hétérojonction en volume, elle consiste en une couche composite de donneur (D) et d'accepteur (A) déposée entre deux électrodes. Le principal avantage de cette structure est que le mélange des deux matériaux (D et A) permet de multiplier les zones interfaciales entre eux et de réduire ainsi les problèmes de pertes par recombinaison des excitons photogénérés loin de l'interface (recombinaison biomoléculaire).

L'effet photovoltaïque est ici généré par un transfert d'électrons photo induit d'un polymère conjugué SC de type donneur vers un polymère conjugué de type accepteur ou une molécule acceptrice telle que le fullerène (C60) (Figure I.11) le tout contenu dans une seule couche active [91].

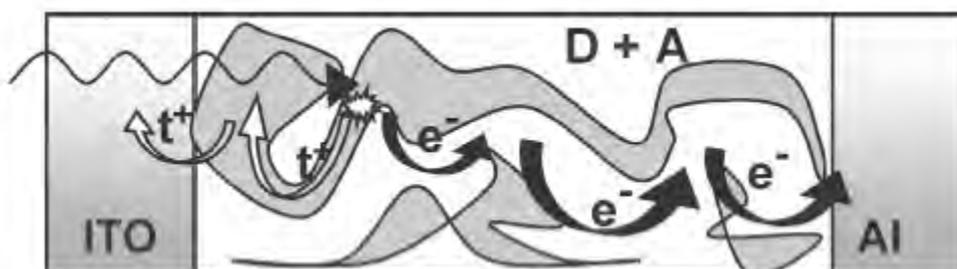


Fig. I.11 Structure d'une cellule à hétérojonction en volume.

Dans la structure à hétérojonction en volume, la multiplication des interfaces entre le donneur et l'accepteur permet une dissociation des excitons dans l'ensemble du volume de la couche active, alors que dans le cas des structures bicouches une seule interface plane intervient entre le donneur et l'accepteur. L'intérêt majeur de l'utilisation des mélanges est d'augmenter la surface de contact entre le donneur et l'accepteur. L'utilisation d'un film mince composé d'un mélange donneur/accepteur en volume a permis d'améliorer significativement les performances des cellules photovoltaïques organiques [92]. Les premiers travaux sur les hétérojonctions volumiques ont été réalisés par Hiramoto et coll. sur des molécules de colorant dispersées [93]. La co-sublimation de molécules à propriétés donneur et accepteur permet d'obtenir des films composés d'un mélange intime de deux matériaux dopables p et n. Par exemple, la co-sublimation de phtalocyanine de cuivre et de C60 a permis d'obtenir des rendements atteignant 2,5% [94, 95, 96, 97]. Des dispositifs constitués d'oligomères de PPV et de C60 co-sublimés ont atteint des rendements de 2,2 % sous AM1,5 [98].

A partir de 1994, Yu et coll. proposèrent d'associer sous forme de mélange le poly-1,4-(2-méthoxy-5-éthylhexyloxy)phénylènevinylène) (MEH-PPV) et le fullerène (C60) [99]. Cette cellule permet d'obtenir un rendement de conversion de 2,9 % sous un éclairage monochromatique de 20 mW/cm² d'intensité.

Des études ont démontré que le mélange d'un polymère conjugué avec le C60 permet un transfert ultrarapide (de l'ordre de 10-12 ps) des électrons du polymère conjugué vers le C60 à l'état solide [100]. Le rendement quantique de séparation des charges photo générées entre le donneur et l'accepteur est proche de l'unité car le temps de transfert de charge dans ces systèmes est mille fois plus rapide que celui d'une recombinaison radiative ou non radiative [69, 101]. Par ailleurs, l'augmentation de la zone interfaciale entre le donneur et l'accepteur représente un bon moyen pour limiter les pertes par recombinaison des excitons photo générés loin de l'interface. D'où l'idée d'élaborer des réseaux interpénétrés en contrôlant la morphologie de séparation de phase. Dans ce cas, la qualité du mélange entre deux matériaux renfermant respectivement un groupement donneur et accepteur joue un rôle clé dans l'efficacité de conversion de la cellule solaire. Les premières études faites par Shaheen, Sariciftci et coll. sur des mélanges de dérivés de polyphénylènevinylène et de C60 ont mis en évidence l'influence de la taille des domaines sur l'efficacité des dispositifs [102]. Ils ont montré qu'une ségrégation de phase limitée pouvait être obtenue en jouant sur la nature du solvant de dépôt. Il est également possible de réaliser un traitement thermique et électrique supplémentaire pour améliorer encore les performances des dispositifs en modifiant la morphologie du mélange [103, 104, 105].

Dans le cas de mélanges P3HT/PCBM, l'augmentation des performances des cellules solaires après traitement thermique ont été attribuées à une modification de la morphologie du polythiophène qui évolue vers des domaines de structure fibrillaire dont la mobilité des trous est augmentée [106]. Des rendements de près de 5% ont été récemment obtenus pour ces mélanges [107, 108, 109]. Par ailleurs, l'association de deux polymères fut introduit en 1995 par Hu, Hall et coll. [110]. Des mélanges de copolymère de fluorène ont également été suggérés pour réaliser des hétérojonctions volumiques [111]. Récemment, des rendements de 1,5% sous AM 1,5 et 100 mW/cm² ont été obtenus pour des mélanges de PPV et de dérivés du polyfluorène [112].

Pour contrôler à l'échelle nanométrique l'interface p/n d'un mélange de donneur et d'accepteur et pour augmenter la mobilité des charges dans chacune des phases transporteur d'électrons et transporteur de trous, Schmidt Mende et coll. ont proposé d'associer des molécules possédant des propriétés de cristaux liquides [113]. Des structures discotiques à base de benzocorrônènes associées à des dérivés de pérylenediimide ont été étudiées dans le but d'optimiser la morphologie de cellules solaires organiques à hétérojonctions volumiques [114, 115, 116, 117, 118, 119].

I.7 Cellules solaires hybrides à base d'oxyde semi-conducteur photosensibilisé

Une alternative prometteuse aux cellules solaires inorganique à base de silicium est le concept de cellules solaires photo électrochimiques développées par O'Regan et Grätzel en 1991 [3]. L'avantage fondamental de ces cellules solaires à colorant (Figure I.12) par rapport aux cellules inorganiques à hétérojonction p-n à base de silicium résulte du fait que la recombinaison des porteurs de charge en volume dans chaque partie du matériau actif (donneur/ accepteur) est supprimée. En effet, seul les porteurs de charge majoritaires sont présents dans chacune des deux phases, confinant la recombinaison à l'interface et non en volume.

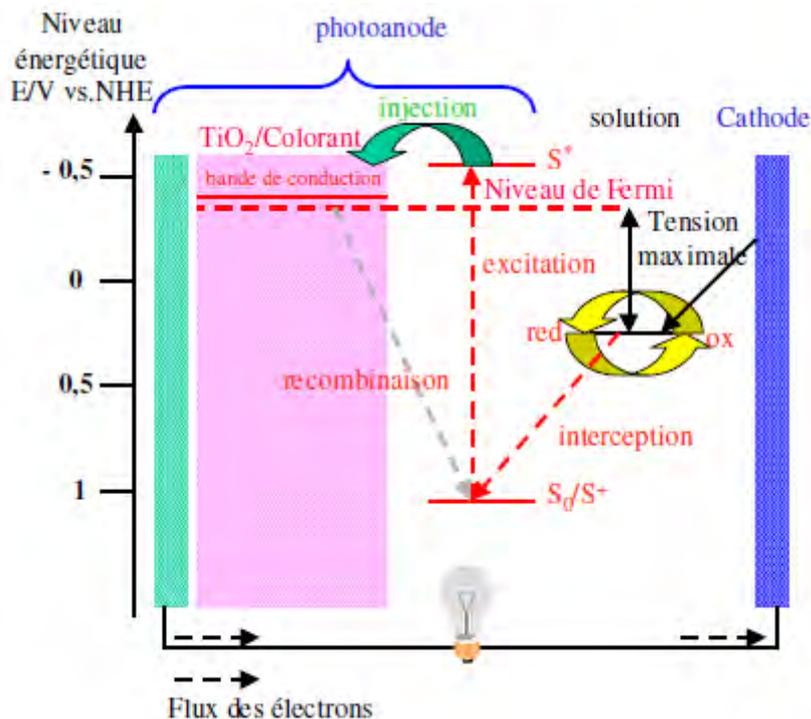


Figure I.12 : schéma de la cellule photo électrochimique dite de Grätzel [4].

Ces cellules présentent des rendements de conversion sous éclairciment allant jusqu'à 11% alors qu'elles sont réalisées avec des produits de base bon marché et des techniques de mise en œuvre simples [3, 4, 5, 120, 121,122].

I.7.a Principe de fonctionnement

Les cellules solaires conventionnelles convertissent la lumière en électricité en exploitant l'effet photovoltaïque qui existe à la jonction p-n des SC. Les cellules photo électrochimiques fonctionnent, de telle manière qu'il y ait séparation des processus d'absorption de la lumière et de séparation de charges. Le principe de fonctionnement de ces cellules photovoltaïque est inspiré du phénomène de photosynthèse dans les plantes.

Une séparation de charges au sein d'un colorant excité par l'énergie solaire absorbée, crée une paire électron-trou dont la séparation puis le transport induit un courant par leur déplacement dans le circuit extérieur. Le principe est illustré sur la figure (figure I.12). Le colorant sensibilisateur (S) est greffé (ou adsorbé) à la surface d'un oxyde semiconducteur poreux nanostructuré (dioxyde de titane TiO_2) sous la forme d'une couche mono moléculaire. Il absorbe les rayons solaires incidents qui le font passer à l'état électroniquement excité (S^*), où il est à même d'injecter un électron dans la bande de conduction de l'oxyde de titane (TiO_2). Les électrons ainsi injectés, traversent la couche de TiO_2 et sont ensuite recueillis par

un collecteur de courant. La régénération du colorant à l'état neutre s'effectue à l'aide d'un système rédox (I_2/I) introduit en solution dans l'électrolyte liquide. L'ion iodure va réduire le colorant oxydé et le transfert de charge dans l'électrolyte se fait alors par saut d'électrons d'un site oxydé à un site réduit. Le retour de l'électron (transféré sur le TiO_2) dans la bande de valence (HOMO) du colorant oxydé S^+ (recombinaison) est beaucoup plus lent que le transport d'électrons dans le TiO_2 . Ceci permet une collecte de charges efficace [123, 124]. Finalement, l'iode formé est réduite à la contre électrode.

Dans les systèmes les plus efficaces, les densités de courant sont de l'ordre de 15 à 20 $mA.cm^{-2}$, les tensions de circuit ouvert de 0,7 à 0,8 V et les facteurs de forme d'environ 0,7, les épaisseurs des films nanoporeux étant de l'ordre de 10 μm [3, 125].

Il convient de remarquer que la performance est fonction de la puissance incidente. En effet, plus l'illumination augmente, plus l'intensité de court-circuit augmente. Mais cette augmentation n'est pas linéaire puisque les performances sont limitées par la diffusion du médiateur [126]. De plus, la densité de photoélectrons augmente, créant plus de recombinaisons [127, 128]. L'illumination standard de 1 soleil est de 100 $mW.cm^{-2}$ avec un spectre d'excitation « AM1.5 » (Figure I.3). Dans la suite de cette partie bibliographique, les performances sont données pour un éclairage de 100 $mW.cm^{-2}$.

I.7.b Nature de l'électrode semi-conductrice poreuse

I.7.b.i Nature du substrat

Généralement, l'oxyde semi-conducteur nanocristallin et nanoporeux est déposé sur un substrat en verre rigide recouvert d'une couche mince d'oxyde conducteur transparent. Les cellules les plus efficaces utilisent des verres conducteurs à base de FTO [129].

Par ailleurs, l'utilisation de substrats souples est actuellement explorée, tels que des substrats polymère conducteur ou des feuillets métalliques [130, 131]. Il est également possible de recouvrir un polymère transparent (comme le PET) d'une couche mince d'oxyde conducteur transparent. Dans ce cas, l'oxyde conducteur utilisé est l'oxyde d'indium et d'étain (ITO), qui peut être produit à basse température. Cependant, cet oxyde présente deux inconvénients majeurs qui expliquent pourquoi il est rarement utilisé pour les cellules sur substrat verre : son coût, plus élevé que celui du FTO, et la faible stabilité thermique de ses propriétés électriques n'autorisant aucun traitement à haute température [4].

I.7.b.ii Film nanoporeux

Le film nanoporeux est constitué de nanoparticules d'oxyde semi-conducteur agrégées et reliées entre elles. Cette morphologie conduit à l'existence d'une surface spécifique importante, permettant l'adsorption d'une grande quantité de chromophore, et d'une porosité, liée à l'espace inter particulaire, dans le domaine des mésopores (2 à 50 nm) régissant la diffusion du médiateur sur l'ensemble de l'épaisseur de la couche, et ainsi, la régénération du colorant. De manière à conserver une bonne diffusion des porteurs de charge dans les couches, il est désormais bien établi qu'il existe un compromis entre l'épaisseur des couches, la taille des particules (ou surface spécifique développée) et la porosité développée par les films. Ainsi, dans le cas du TiO_2 , l'épaisseur optimale est d'une dizaine de microns, puisque la longueur de diffusion des porteurs de charge (électrons), c'est-à-dire la racine carrée du produit de la durée de vie des électrons et du coefficient de diffusion de ces porteurs, est généralement compris entre 10 et 20 μm [4] pour les systèmes conventionnels. Par ailleurs, la porosité optimale est de l'ordre de 40% à 60% [132] avec des pores suffisamment grands pour permettre une bonne diffusion du médiateur. La taille des particules est à optimiser, des particules plus petites défavorisant le transport des électrons du fait de joints de grain plus nombreux, et des particules de plus grande taille, donc de surface spécifique plus faible, diminuant la quantité de colorant adsorbé donc le pouvoir absorbant de la couche poreuse.

Enfin, des développements récents ont concerné l'utilisation d'électrodes constituées de nanotubes de TiO_2 bien alignés et auto-organisés dans le but de créer des chemins de transport des électrons bien définis afin d'améliorer l'efficacité de collecte de ces électrons photogénérés. Bien que les rendements de conversion des cellules correspondantes soient en retrait par rapport à ceux obtenus avec des systèmes à base de nanoparticules, les performances sont respectables. Ainsi, un rendement de 2,9% a été décrit pour une couche composée de nanotubes de 360 nm de longueur [133]. Plus récemment, un film de 35 μm d'épaisseur a permis d'atteindre 7,6% [134].

Méthodes de dépôt

De nombreuses méthodes de dépôt ont été explorées. On peut citer la technique d'étalement en bande (« doctor blade ») [135, 136, 137], par sérigraphie (« screen printing ») [130], par pulvérisation (« spray ») [138] ou à la tournette (« spin coating ») [139].

TiO₂

A ce jour, le TiO₂ est l'oxyde semi-conducteur conduisant aux meilleures performances. Bien que l'origine exacte de l'efficacité du TiO₂ par rapport aux autres oxydes semiconducteurs soit encore mal connue, plusieurs facteurs ont été avancés pour rendre compte de son efficacité. Tout d'abord, il existe un fort couplage entre sa surface et les chromophores métallo-organiques ou organiques du fait du caractère d de la bande de conduction (BC) de TiO₂ favorisant les interactions d- π^* [140]. Ensuite la masse effective élevée des électrons du TiO₂ défavorise le piégeage des électrons dans des états intermédiaires, phénomène favorable aux interactions avec le chromophore ou le médiateur oxydé, et donc limite les phénomènes de recombinaison [141].

Cependant, il a été constaté que la stabilité et l'efficacité de la cellule sont fortement altérées sous irradiation UV du fait des propriétés d'absorption dès 390 nm du TiO₂ entraînant la création de paires électron-trou. Les trous sont alors susceptibles d'oxyder le sensibilisateur et donc de diminuer l'efficacité de la cellule. De plus, une oxydation irréversible du solvant peut aussi avoir lieu, ce qui nuit à la stabilité des cellules [135, 142]. C'est la raison pour laquelle les études de vieillissement sur ces cellules ont été réalisées avec un filtre UV [143].

SnO₂

Le SnO₂ est également un semi-conducteur large bande pouvant être utilisé dans ce type de dispositif. C'est en effet un meilleur accepteur d'électrons que TiO₂ (BC plus basse d'environ 0,5 eV), un oxyde plus stable chimiquement et photochimiquement (du fait de sa plus large bande interdite de ~3,7 eV), et sa conductivité peut être augmentée par dopage. Cependant, en dépit de ces avantages, les performances des cellules à base de SnO₂ sont à ce jour bien inférieure à celles obtenues avec le TiO₂, la majeure partie des travaux rapportant des rendements de l'ordre du pourcent, avec cependant une équipe ayant récemment décrit une performance de 4,4% [144]. Plusieurs raisons peuvent être avancées pour expliquer ce comportement : i) la masse effective des électrons dans SnO₂ est plus faible et permet aux électrons piégés dans des états intermédiaires de se recombiner avec le médiateur oxydé ; ii) le caractère s de la BC de SnO₂ rend moins efficace l'injection depuis un niveau de type π^* des chromophores couramment utilisés, iii) la BC est environ 0,5 eV plus basse que celle du TiO₂, induisant des potentiels de circuit ouvert beaucoup plus faibles [140, 141].

Mélanges d'oxydes

De manière à associer les avantages de différents oxydes en termes d'efficacité et de stabilité des cellules, des mélanges d'oxydes ont été étudiés, en particulier en mettant en oeuvre des méthodes de préparation de particules de type coeur-écorce. Cette configuration est à base de particules d'un oxyde MO_x recouvertes d'une fine couche d'un oxyde $M'O_y$, système noté par $MO_x/M'O_y$.

Cette configuration a été largement étudiée et de nombreuses interprétations ont été évoquées pour expliquer les améliorations constatées.

Dans le cas du SnO_2 , différents oxydes écorce ont été testés (TiO_2 , ZrO_2 , MgO , Al_2O_3 , Y_2O_3 , ZnO ...). Les particules de SnO_2 recouvertes d'oxyde de zinc (ZnO) conduisent aux meilleurs rendements d'après les études effectuées indépendamment par différents groupes. Ainsi, des rendements atteignant 5 à 8% ont été décrits pour des couches nanoporeuses de SnO_2/ZnO sensibilisées par des complexes de coordination de ruthénium [135, 138, 145, 146, 147, 148]. L'origine de cette amélioration, désormais admise après de nombreux débats, est la suivante. Le ZnO ayant une BC de plus haute énergie que celle de SnO_2 , la sur-couche de ZnO forme une barrière énergétique empêchant les électrons injectés dans la BC de SnO_2 de se recombiner avec le médiateur oxydé S^* . La Figure I.13 illustre le principe de la disposition coeur-écorce. La BC du ZnO se trouvant en dessous de l'état excité du colorant, S^* , l'électron peut donc soit traverser la couche de ZnO par effet tunnel soit passer par la BC de ZnO .

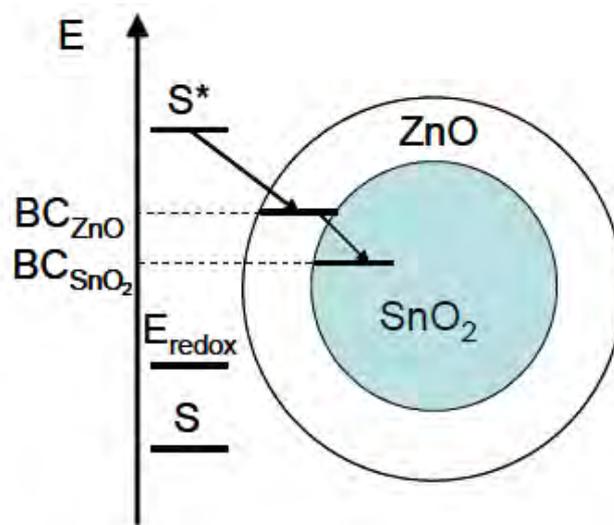


Figure I.13: Niveaux d'énergie dans une particule coeur-écorce de SnO_2/ZnO photosensibilisée

I.7.c Nature du sensibilisateur

I.7.c.i Généralités

Pour être efficace, le photosensibilisateur doit : i) absorber fortement le rayonnement solaire; ii) posséder un premier état excité d'énergie supérieure au bas de la BC de l'oxyde pour permettre l'injection ; iii) avoir un potentiel redox suffisamment positif afin de favoriser une régénération rapide du colorant et d'éviter ainsi les pertes par recombinaison entre le colorant oxydé et l'électron injecté dans l'oxyde ; iv) être suffisamment stable dans ses états fondamental, excité et oxydé afin de pouvoir subir 10⁸ cycles électrochimiques soit potentiellement 20 ans en conditions réelles ; v) être doté de groupements permettant l'adsorption sur la surface de l'oxyde ; vi) être bon marché [131, 136, 142].

I.7.c.ii Colorants avec un noyau métallique

Les complexes polypyridyle de ruthénium II sont actuellement les colorants les plus stables et efficaces connus. Ils présentent des bandes de transfert de charge métal-ligand absorbant une grande fraction de la lumière visible. Ainsi l'absorption de la lumière transfère un électron de ruthénium II vers une orbitale π^* d'un des ligands bipyridine qui est ensuite injecté dans l'oxyde. Le ruthénium III est ensuite réduit par le médiateur [142].

Un des colorants les plus efficaces développé par Grätzel et al. est un complexe bipyridyle de ruthénium II, le cis-RuL₂(NCS)₂ (L=2,2'-bipyridyl-4,4'-acide dicarboxylique), aussi nommé « N3 » (ou Ru535) (Figure I.13), dont les ligands bipyridine portent des groupements acide carboxylique capables de réagir avec les hydroxyles de surface des oxydes pour former une monocouche de colorant à la surface des nanoparticules d'oxyde semiconducteur [149]. Au début des années 2000, un colorant, le « black dye » (Figure I.14), absorbant fortement sur toutes les longueurs d'onde inférieures à 920 nm s'est avéré très efficace associé à TiO₂ avec un rendement de 10,4% [150].

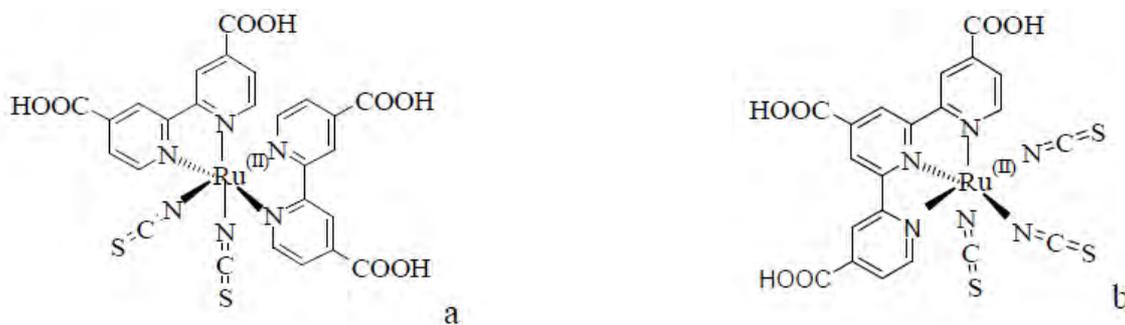


Figure I.14 : Formules développées du colorant a : « N3 »,
et b : « black dye »

I.7.c.iii Colorants organiques

Les colorants organiques possèdent l'avantage de ne pas contenir de métal. Ils sont donc a priori moins chers et plus facilement recyclables. Certains colorants conduisent à des rendements de conversion atteignant 6,8% (à comparer à 7,5-7,7% pour le N3 dans les mêmes conditions), mais ces molécules nécessitent des synthèses multi-étapes longues et coûteuses en temps et énergie [151, 152, 153].

Dans le but d'augmenter le coefficient d'extinction molaire et d'élargir la gamme des chromophores disponibles, de nouveaux chromophores de type « push-pull » à système p délocalisé ont été décrits ces dernières années. Les molécules les plus prometteuses contenant des groupements polyénique [154, 155], indoline [156, 157], ou fluorène [158] ont conduit à des rendements atteignant 9% en présence d'un électrolyte liquide. Des approches par co-photosensibilisation à l'aide de cocktails de chromophores ont aussi été explorées mais sans amélioration notable des performances [159, 160, 161]. Plus récemment, des colorants organiques efficaces avec des voies de synthèse courtes ont été synthétisés [162, 163, 164], un rendement de conversion tout à fait remarquable de 9,1 % ayant été rapporté pour le TA-St-CA (acide 3-(4-(4-(diphénylamino)styryl)phényl)-2-cyanoacrylique) à comparer à 10,1 % pour le N719, dérivé du N3 (Figure I.15).

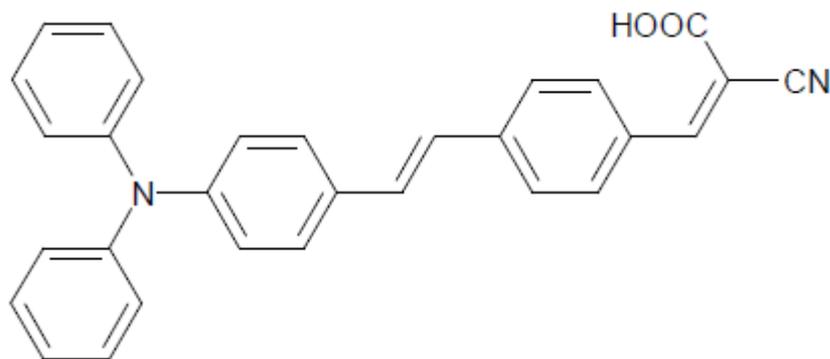


Figure I.15 : Formule développée du TA-St-CA, molécule permettant d'atteindre 9,1% de rendement sous illumination AM1.5

I.7.c.iv Fonction permettant l'adsorption du colorant à la surface de l'oxyde

Comme cela a été mentionné précédemment, le sensibilisateur est habituellement adsorbé à la surface des particules d'oxyde au moyen d'une fonction carboxylate. Cependant, les liaisons créées sont très sensibles aux variations de pH et sont notamment instables en milieu neutre. De nouveaux ancrages ont donc été développés (phosphonates, acétylacétonates, catécholates, etc...) pour augmenter la stabilité d'adsorption et le taux d'injection en jouant sur le couplage électronique, mais sans amélioration notable sur les rendements jusqu'à présent [137, 142, 165, 166].

I.7.d Nature de l'électrolyte

L'électrolyte joue un rôle essentiel dans le fonctionnement de la cellule puisqu'il assure la régénération du chromophore. Il doit remplir un certain nombre de conditions pour que les cellules soient stables. Ainsi il ne doit pas être toxique, il doit avoir une tension de vapeur faible, un point d'ébullition supérieur à 70°C, être peu réactif, stable et peu onéreux. Les systèmes aqueux répondent à ces critères mais l'eau provoque généralement la désorption du colorant et peut réagir avec les médiateurs usuels [130]. Par conséquent des solvants organiques sont généralement utilisés tels que l'acétonitrile [150] ou le carbonate de propylène [125] avec les problèmes de stabilité associés.

Le médiateur le plus couramment employé et le plus efficace est le couple iode/iodure (I_3^-/I^-) [167]. Du fait des problèmes d'absorption liés à la coloration jaune des ions triiodure (I_3^-) d'autres couples redox ont été testés, tels que ferrocène/ferricinium, $(SCN)_2/SCN^-$, Br_3^-/Br^-

[140] ; $\text{SeCN}^-/(\text{SeCN})_2$ [168] ; cobalt (II/III) [169]... Cependant, ces systèmes ne se sont pas révélés aussi efficaces.

Afin de pallier aux problèmes de fuites liés à l'utilisation d'un électrolyte liquide, des électrolytes solides ou quasi-solides à base de polymères ont été développés [170, 171, 172, 173]. La simple gélification de l'électrolyte avec du PEG a permis d'atteindre un rendement de 7,2% [174]. Des liquides ioniques ont aussi été utilisés du fait de leur stabilité, comme le mélange d'iodure de 1-propyl-3-méthyl-imidazolium et de tétracyanoborate de 1-éthyl-3-méthyl-imidazolium, des rendements atteignant 7,8 % ont ainsi été rapportés [4, 130, 168, 175, 176], ainsi que des transporteurs de trous solides comme le CuI ou encore le spiro-MeOTAD (Figure I.16). Ce dernier système a permis d'atteindre 5,1 % de rendement sous illumination AM1.5 à 126 mW.cm^{-2} [177, 178, 179, 19]. Cependant, les performances des cellules contenant ces électrolytes solides ou quasi-solides ne dépassent jamais celles observées avec des électrolytes liquides du fait de la moindre pénétration dans les pores et/ou de la diffusion plus lente du médiateur dans ces systèmes plus visqueux.

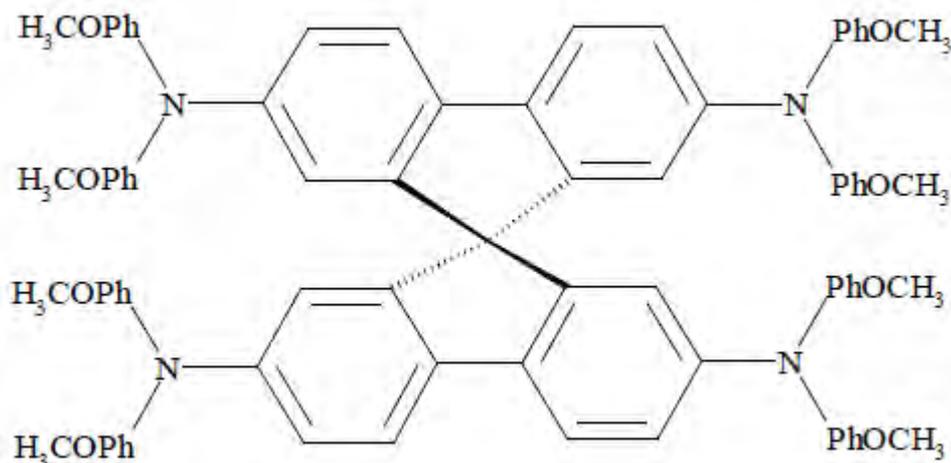


Figure I.16 : Structure du conducteur de trous Spiro-MeOTAD

Afin de permettre une meilleure pénétration de l'électrolyte, de nouvelles morphologies de couches ont été étudiées, avec par exemple la création de micro-canaux entre des agglomérats de nanoparticules, la performance passant dans cet exemple de 5,4 à 6,9% avec un électrolyte liquide ionique [180].

I.7.e Nature de la contre-électrode

La contre-électrode doit être stable mécaniquement et électrochimiquement. En général, cette électrode est constituée de microcristaux de platine (Pt) déposés par différentes méthodes sur un film mince conducteur et transparent de FTO [130, 181]. Il existe aussi d'autres substrats comme le titane ou le NiP/verre recouvert de Pt, qui ont l'avantage d'augmenter le rendement par réflexion de la lumière et par diminution de la résistance série [182]. Le platine est nécessaire pour catalyser la réduction du triiodure dans les cellules employant ce médiateur. Dans le cas des transporteurs de trous solides ou moléculaires, l'or, plus facile à déposer que le platine, est utilisé.

I.7.f Avantages des cellules solaires à base d'oxydes photosensibilisés

Les cellules à base d'oxydes photosensibilisés présentent plusieurs avantages par rapport aux cellules photovoltaïques classiques à base de silicium. Tout d'abord, les oxydes semiconducteurs de type n tels que le TiO_2 , le SnO_2 ou le ZnO sont peu coûteux, abondants et peu toxiques. En revanche, le silicium utilisé dans les cellules photovoltaïques doit être très pur, ce qui augmente notablement les coûts de production.

Par ailleurs, contrairement aux cellules classiques, les fonctions de création de paires électron-trou et de transport des électrons sont clairement séparées dans ce type de cellule, puisque, après injection, les électrons se trouvent dans l'oxyde tandis que les trous sont localisés sur les chromophores. Ces caractéristiques permettent donc de limiter certains processus de recombinaison.

De plus, lorsque les cellules au silicium sont éclairées sous incidence oblique, il y a beaucoup de réflexion, ce qui affecte l'efficacité des cellules. Au contraire, les cellules à base d'oxydes réfléchissent beaucoup moins la lumière solaire, l'épaisseur de la couche traversée et l'absorption augmentant. Ces cellules sont stables jusqu'à des températures de 60°C et leur caractère semi-transparent les rend esthétiques. En outre, elles possèdent des propriétés d'isolation phonique et thermique particulièrement intéressantes pour des applications dans le bâtiment [130].

I.7.g Limitations des cellules solaires à base d'oxyde photosensibilisé

Les principales sources de perte d'efficacité sont liées aux phénomènes de recombinaisons des photoélectrons. Des pertes sont aussi dues aux phénomènes de réflexion et d'absorption de la lumière par le verre transparent conducteur servant de substrat [4].

Il existe différents mécanismes de recombinaison qui diminuent le rendement. Les films étant poreux et donc de grande surface spécifique, les photoélectrons présents dans l'oxyde semi-conducteur peuvent se recombiner soit avec le colorant oxydé soit avec le médiateur redox [4]. Le colorant peut aussi se désexciter avant injection de l'électron dans la BC de l'oxyde par voie radiative (fluorescence) ou non radiative (quenching) [142].

La réaction de recombinaison des photoélectrons avec le colorant oxydé est négligeable pour les cellules à base de TiO_2 . En effet, la recombinaison avec le colorant oxydé est plus lente que la réaction redox avec le médiateur. Les temps d'injection sont de l'ordre de la centaine de femtosecondes (10^{-13} s) alors que les phénomènes de recombinaison se déroulent sur plusieurs microsecondes.

Ces temps d'injection ultrarapides sont également bien supérieurs aux temps de désexcitations des colorants. La plus grande source de recombinaisons est l'interaction entre les photoélectrons et le médiateur oxydé. La régénération du médiateur oxydé est gouvernée par sa diffusion vers la cathode, mécanisme lent. Les recombinaisons avec le médiateur se produisent à la surface des particules.

Afin de diminuer ces recombinaisons, il est nécessaire d'augmenter la séparation de charge spatiale. Différentes approches ont été explorées dans ce contexte. Tout d'abord, des structures coeur-écorce (core-shell) à deux oxydes, mentionnées auparavant, ont été développées. Ce type de structure coeur-écorce permet, en effet, de créer une barrière physique inorganique, cette barrière augmentant la séparation spatiale, modulant les dipôles de surface et passivant les états de surface, centres de recombinaison [183]. Par ailleurs, l'ajout d'ions lithium qui s'adsorbent à la surface de l'oxyde permet d'écranter les électrons injectés du médiateur oxydé [184]. Des composés comme la 4-tert-butylpyridine (TBP) ou la guanidine s'adsorbent également sur les sites non couverts par le colorant créant ainsi une barrière physique. De plus, ces additifs basiques vont augmenter la BC de l'oxyde, augmentant la tension de circuit ouvert. En contrepartie le courant diminue puisque l'injection est moins efficace [149]. Il faut évidemment limiter les recombinaisons, d'une part pour augmenter le rendement quantique et donc l'intensité débitée et, d'autre part, pour augmenter la tension de circuit ouvert (en effet, plus il y a d'électrons dans la BC, plus le quasi-niveau de

Fermi augmente, entraînant une augmentation de la différence de potentiel de la cellule) [185].

Dans cette partie bibliographique nous avons exposé le principe général de fonctionnement des cellules solaires, puis nous nous sommes intéressés aux cellules à base d'oxyde photosensibilisé. La suite du mémoire concerne les cellules hybrides à colorant à base de ZnO et les cellules à l'état solides. Nous nous sommes intéressés plus particulièrement à synthétiser de nanocristaux de ZnO avec des morphologies qui nous permettront de préparer des couches d'oxyde avec une porosité telle, que le remplissage de ces pores avec le conducteur de trou (spiro-MeOTAD) sera optimum, et aussi trouver le colorant qui s'adaptera le mieux avec ces nanocristaux.

Chapitre II

Objectifs de la thèse : cellules sensibilisées à l'état solide à base de nanocristaux de ZnO élaborés en solution

Au cours de ce chapitre, nous présenterons la stratégie développée dans le cadre de ce travail de thèse, afin de réaliser des composants photovoltaïques sensibilisés à l'état solide à base de nanocristaux de ZnO. Nous décrirons pour ce faire les différents matériaux utilisés et la structure des cellules visées. En particulier, le remplacement de l'électrode poreuse de TiO₂ par une électrode de ZnO est proposé (Fig. II.1), afin de démontrer la possibilité d'utiliser des techniques de fabrication souples en solution pour la réalisation de composants solides aux performances intéressantes.

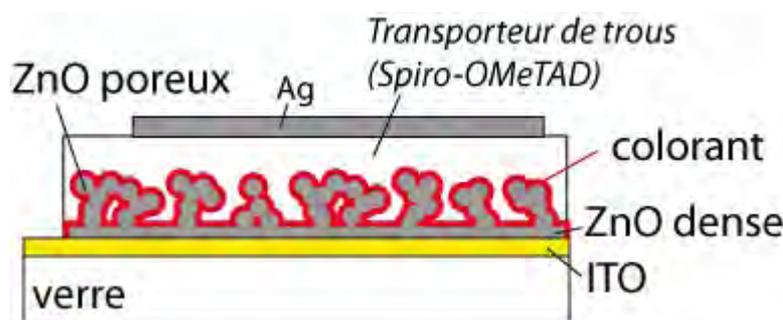


Fig. II.1 : Structure d'une cellule SSDSSC solide à colorant

II.1 Choix du verre conducteur pour la cathode

Un verre est rendu conducteur en le dopant, et il est possible d'exploiter de plus une forte transparence dans le domaine du visible en déposant une fine couche d'oxyde conductrice sur un substrat de verre. Dans ce contexte, les matériaux à grand gap ont été rapidement exploités et utilisés comme électrode transparente en optoélectronique. Pour une application en photovoltaïque, ces TCO (Transparent Conducting Oxide) doivent présenter une conductivité électrique élevée et présenter une faible absorption du spectre solaire. Cependant, l'augmentation de la transparence est corrélée avec une augmentation de la résistivité des oxydes métalliques [186], et un compromis satisfaisant doit être trouvé entre ces deux paramètres.

Plus spécifiquement, le TCO choisi pour ce travail doit pouvoir résister à des traitements thermiques nécessaires à la réalisation des photocathodes poreuses d'oxyde des dispositifs

sensibilisés, et cela sans changement notable de ses propriétés physiques et électriques. L'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO), couramment utilisé en optoélectronique organique, ne satisfait pas à ces différentes contraintes, en raison d'une faible stabilité thermique de sa conductivité. Typiquement, les oxydes d'étain dopés au fluor (FTO) sont eux beaucoup plus stables jusqu'à des températures légèrement supérieures à la température de traitement nécessaire au dépôt d'oxyde de titane (450°C), ce qui les rend bons candidats pour les dispositifs hybrides développés au cours de ce travail. L'ITO, qui présente néanmoins une meilleure transparence dans le visible, reste le matériau de choix pour des dispositifs élaborés à basse température.

Caractéristiques des cathodes utilisées: nous avons utilisé deux types d'électrodes transparentes pour cette étude: cathode de d'oxyde d'étain dopé au fluor ou FTO (SnO_2 :F, Solaronix S.A., Switzerland) et cathode d'oxyde d'indium dopé à l'étain ou (In_2O_3 :Sn, Viontek Inc., UK). Dans les deux cas, ces films de TCO sont déposés sur des substrats en verre de 12 x 12 mm. Les caractéristiques physiques de ces deux oxydes, fournies par les fournisseurs, sont données dans le tableau II.1. Les valeurs des conductivités et des résistances carrées ont été mesurées par la technique des quatre pointes à la température ambiante.

	Epaisseur (nm)	R_{\square} (Ω/\square)	Transmission moyenne (%)	Conductivité (S/cm) à Tamb.
ITO	120	20	88	4200
FTO	30	14	80	24800

Tab. II.1 Caractéristiques physiques des deux types de cathodes utilisées

Notons que la conductivité est donnée par la formule :

$$\sigma = 0,22 \frac{I (A)}{e(cm)*V(V)} (\Omega^{-1}.cm^{-1})$$

où «e» est l'épaisseur du film FTO (ou ITO) et 0,22 est un facteur lié à la géométrie des 4 pointes.

Alors que la résistance carré est donnée par :

$$R_{\square} = \frac{1}{\sigma(\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1})\cdot e(\text{cm})} (\Omega)$$

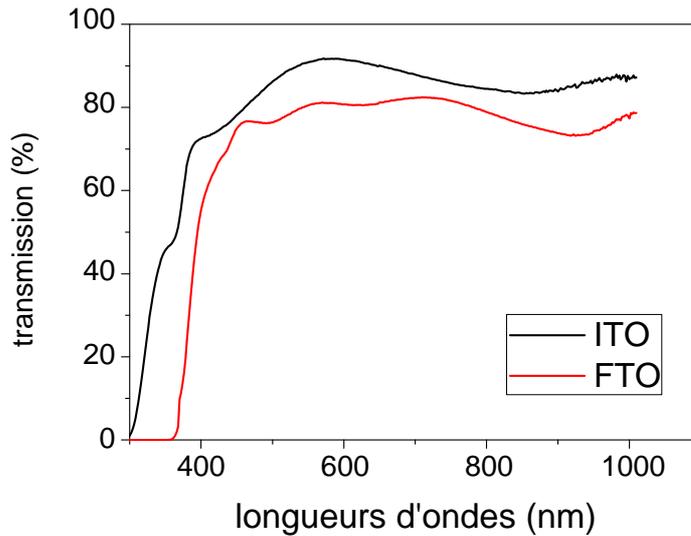


Fig. II.2 : Spectres de transmission des deux types de cathodes utilisées

Stabilité thermique des cathodes : la figure II.3 illustre la stabilité thermique des cathodes, en donnant l'évolution de la conductivité et de la résistance carrée mesurées après différents recuits allant de 100 à 540°C par pas de 50°C pendant 30 min sous air [187].

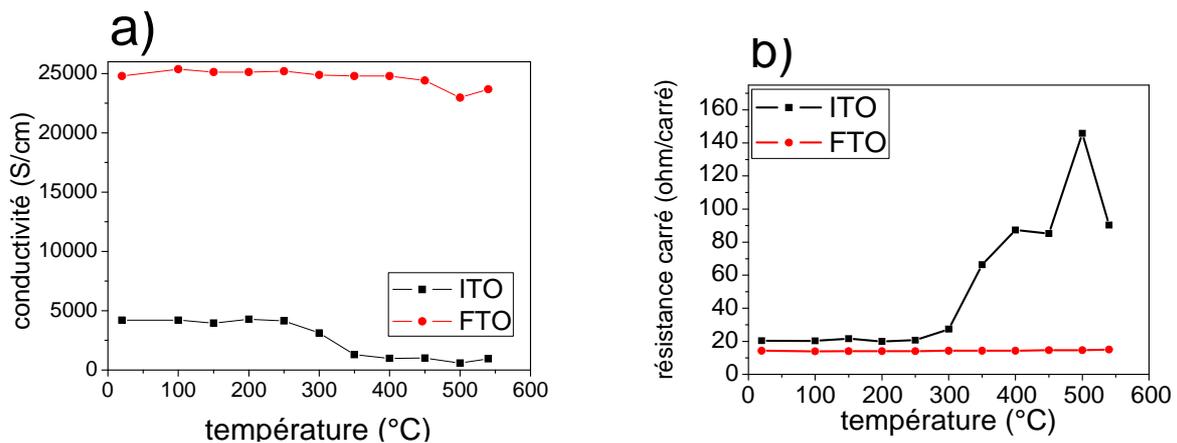


Fig.II.3 : variation de la conductivité a) et de la résistance carré b) en fonction de la température pour les deux cathodes utilisées

Très clairement, une chute notable de la conductivité est observée pour ITO, se traduisant par une forte hausse de sa résistance carrée pour $T > 300^{\circ}\text{C}$. A l'opposé, le FTO présente une bonne stabilité thermique, avec une résistance carrée quasi-constante jusqu'à 540°C. C'est en

raison de cette forte stabilité que les électrodes de FTO sont préférées à ITO pour des applications de cellules sensibilisées à colorants, pour lesquelles des traitements par recuits des cathodes poreuses d'oxydes sont nécessaires au-delà de 300°C.

II.2. Remplacement de TiO₂ par ZnO

Afin d'améliorer la performance SSDSSC, des études approfondies ont porté sur la recherche d'autres substituant approprié pour le TiO₂, tel que ZnO [22, 23, 24], In₂O₃ [188], Nb₂O₅ [189], et SnO₂ [20, 21]. Mais à ce jour, le TiO₂ est l'oxyde semi-conducteur conduisant aux meilleures performances. Ainsi, le rendement de conversion sous irradiation solaire atteint plus de 11% pour le système le plus efficace décrit jusqu'à maintenant (Tableau II.2). Cependant, il a été constaté que la stabilité et l'efficacité de la cellule sont fortement altérées sous irradiation UV du fait des propriétés d'absorption dès 390 nm du TiO₂ entraînant la création de paires électron-trou. Les trous sont alors susceptibles d'oxyder le sensibilisateur et donc de diminuer l'efficacité de la cellule. De plus, une oxydation irréversible du solvant peut aussi avoir lieu, ce qui nuit à la stabilité des cellules [135, 142].

Par ailleurs, les films de TiO₂ présente une limitation importante quant à leurs méthode d'élaboration, nécessitant des synthèses par voie sol gel longue (>10h), ou par pyrolyse en four à très haute température (>1000°C). Par conséquent, une attention considérable a mis l'accent sur la recherche et l'étude d'autres substituant appropriés pour TiO₂ [190, 191]. Parmi ces candidats, le ZnO est potentiellement prometteur, en raison de propriétés physiques comparables voire supérieures à celles TiO₂ : configuration énergétique similaire (grand gap), mobilité électronique supérieure [192, 193]. qui devrait être comparable à TiO₂ en raison de son, mobilité électronique supérieur, une large bande interdite direct similaire au TiO₂ [192], une structure cristalline conductrice du à sa croissance anisotropique [193]. Le ZnO est de plus un matériau polyvalent qui possède un groupe diversifié de morphologies, accessibles par voie synthétique en solution par des méthodes douces et généralement basse température: nanotiges, nanofils, et nanosphères... etc. Dans ce contexte, de nombreux travaux ont été dédiés à la croissance de nanostructures de ZnO, en particulier pour le photovoltaïque. Le tableau II.2 présente un bref état de l'art des rendements photovoltaïques associés à des cellules sensibilisées liquides à base d'oxydes métalliques dont le ZnO, illustrant qu'une efficacité prometteuse de 5% été atteinte par le ZnO.

Oxyde	Colorant	Rendement (%)	Références
TiO ₂	N3	11	[1,2]
TiO ₂	Black dye	10.4	[194]
TiO ₂	N3	10	[195]
TiO ₂	N621	9.57	[194]
TiO ₂	Trimeric ruthenium complex	7.1	[3]
SnO ₂ /ZnO	N3	8	[196]
Nb ₂ O ₅	N3	2	[189]
ZnO	N719	5	[23]
ZnO	N719	4.1	[192]

Tableau II.2 : Certains résultats de performance de SSDSSC avec différents semiconducteurs et leurs colorants correspondant

Black dye: trithiocyanato 4,4'4''-tricarboxy-2,2':6',2''-terpyridine ruthenium(II)

N3 dye: cis-dithiocyanato bis(4, 4'-dicarboxy-2,2'-bipyridine)ruthenium(II)

N621: [Ru(dcbpyH₂)(tdbpy)(NCS)₂], (dcbpyH₂ = 4,4'-dicarboxy-2,2'-bipyridine, tdbpy = 4,4'-tridecyl-2,2'-bipyridine) complexes.

N719: cis-bis(isothiocyanato)bis(2,2'bipyridyl-4,4' dicarboxylato) ruthenium (II) bis-tetrabutylammonium.

Trimeric ruthenium complex: RuL₂(μ(CN)Ru(CN)L₂)₂, (L = 2,2'-bipyridine-4,4'-dicarboxylic acid, L' = 2,2'-bipyridine)

D'un point de vue fondamental, le ZnO est un semiconducteur de type n à large bande interdite, autour de 3,37 eV [196], qui lui permet d'être transparent au spectre solaire dans le visible. Le ZnO, présente une structure hexagonale de type wurtzite (figure II.4) ; sa densité est de 5,606 g/cm³. Le ZnO peut être rendu très conducteur par dopage métallique notamment.

De plus, il possède une énergie de liaison excitonique de l'ordre de 60 meV [197], ce qui en fait un bon candidat pour des dispositifs émissifs. D'autres secteurs d'intérêt du ZnO se sont développés ces dernières années dans des domaines d'applications comme les transducteurs piézoélectriques [198], les guides d'ondes optiques [199], les détecteurs à gaz et plus particulièrement comme les électrodes transparentes [200], utilisé pour la fabrication de cellules solaire hybrides et sensibilisées.

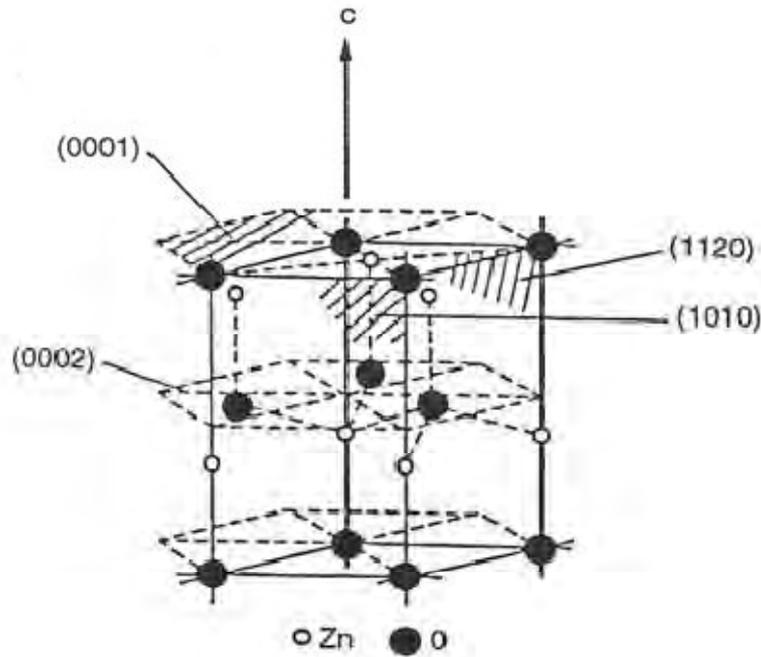


Figure II.4 : Structure d'un mono-cristal de ZnO

L'oxyde de zinc est également utilisé dans les cellules de type Grätzel. Dans les cellules sensibilisées de type « Grätzel », l'oxyde de zinc mésoporeux est utilisé comme substrat d'ancrage pour les molécules de colorant, il permet aussi par son caractère poreux un accès plus important et donc une meilleure absorption de la lumière solaire. Les films réalisés ont généralement une porosité qui varie entre 20 % à 80% par rapport au volume total du film. Ces pores forment un réseau rigide qui peut être rempli par l'électrolyte, dans le cas des cellules électrochimiques ou avec un matériau conducteur de trous, tel que des verres moléculaires organiques, ou par des semi-conducteurs inorganiques, tel que (CuI ou CuSCN), dans le cas des cellules hybrides à électrolyte solide. Une couche de ZnO dense doit être incorporée entre le ZnO poreux et le substrat conducteur transparent (TCO). Cette couche intermédiaire permet d'une part d'éviter les courts-circuits lors du dépôt ultérieur de l'électrode métallique. Par ailleurs, il évite un contact direct entre le conducteur de trou et le TCO qui engendre des recombinaisons importantes à l'interface [11].

Positionnement de la thèse par rapport à la problématique du ZnO:

Ce travail a visé le développement d'électrodes poreuses de ZnO alternatives au TiO_2 dans le but d'élaborer des composants photovoltaïques sensibilisés à colorants à l'état solide. Cette étude vise à exploiter une stratégie préalablement employée pour le développement de

cellules solaires hybrides à hétérojonction en volume ZnO/polymère conjugué [26]. L'originalité de ce travail a consisté pour la première fois à adapter l'approche existante pour une application en tant que cellules sensibilisées, en jouant sur les paramètres expérimentaux permettant d'adapter la morphologie des électrodes, et leur interaction avec le colorant et le conducteur de trous moléculaire solide (Fig. II.5)



Fig. II.5 différentes étapes pour la réalisation d'une SSDSSC

Cette approche vise à utiliser un procédé d'élaboration simple en solution en permettant un contrôle fin des morphologies des nanocristaux de ZnO synthétisés, et donc, des couches poreuses élaborées.

II.3. Les colorants sensibilisateurs

Le colorant est l'élément photo actif du dispositif. En captant la lumière incidente, il permet la création d'une paire électron-trou. Comme l'indique le chapitre précédent, le colorant idéal doit couvrir une grande partie du spectre solaire, et permettre une injection efficace des électrons vers l'oxyde de ZnO, plus une grande stabilité dans temps. Selon Grätzel, les colorants qui se rapprochent le plus de ces conditions sont des colorants à base de ruthénium [201, 202], qui sont d'excellent candidats pour être utilisés dans les cellules photovoltaïques hybrides.

En parallèle aux colorants à base de ruthénium, les recherches actuelles se focalisent sur le développement de colorants tout organique, qui ont démontré récemment des rendements proches des 5%, et des stabilités significatives [203].

Pourtant, bien que les plus fortes potentialités concernent ces nouveaux colorants organiques peu toxiques et synthétisés à moindre coût, les colorants à base de ruthénium restent des références pour valider de nouveaux concepts. Par conséquent notre choix s'est porté sur deux

colorants organométalliques à base de ruthénium disponibles commercialement (Solaronix S. A., Switzerland):

- Z907 : cis-bis(isothiocyanato)(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato) (2,2'-bipyridyl-4,4'-di-nonyl) ruthenium(II)
- N719 : cis-bis(isothiocyanato)bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato)-ruthenium(II)bis-tetrabutyl-ammonium

Leurs coefficients d'extinctions molaires ϵ sont estimés à $14.0 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ pour le N719 et $12.2 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ pour le Z907 [204].

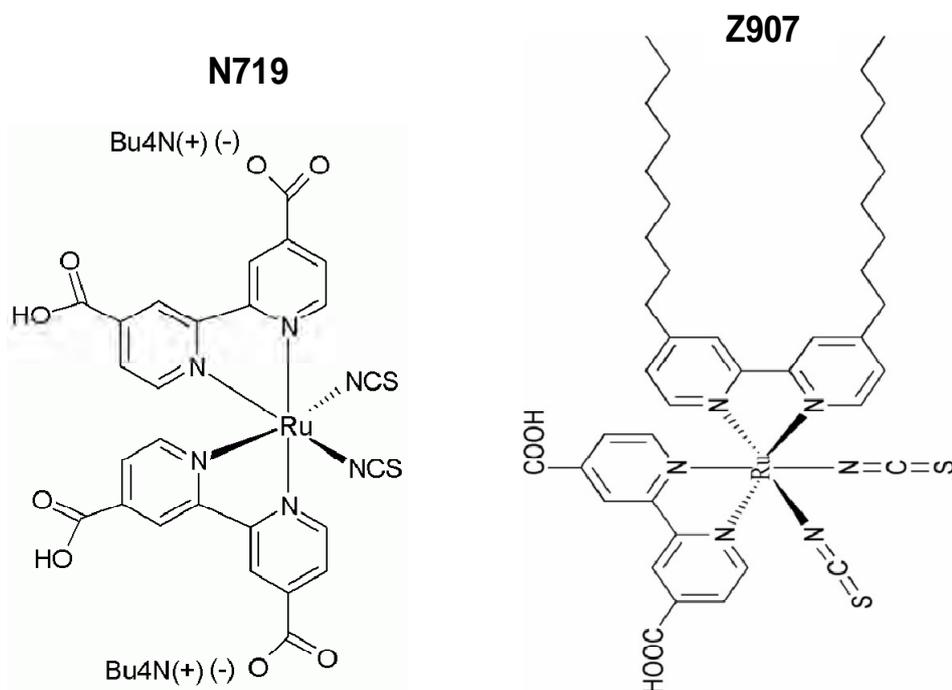


Fig. II.6: structures chimiques des colorants utilisées

II.4. Remplacement de l'électrolyte liquide par le spiro-MeOTAD

Si le rendement de conversion des cellules électrochimiques de type Grätzel peut dépasser 11 % en laboratoire, la présence de l'électrolyte liquide (figure II.7) constitue un inconvénient

majeur de cette technologie avec une faible stabilité dans le temps (évaporation) et une plage de température de fonctionnement limitée [205].

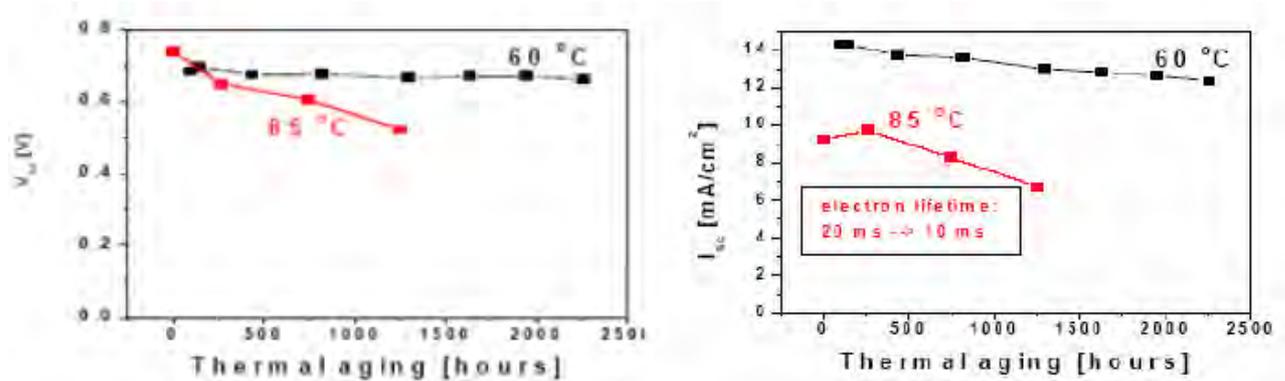


Figure II.7: stabilité en température des cellules de type Grätzel [205].

La substitution de l'électrolyte liquide s'avère nécessaire car des études de vieillissement en fonction de la température (figure II.7) [206] menées par Hinsch et coll. montrent une diminution importante des performances à partir de 85°C, température que peuvent atteindre les panneaux solaires classiques.

Certaines de ces limites ont été surmontées par le remplacement de l'électrolyte liquide par des liquides ioniques [6], ou quasi-solide [7] et solide [8]. En ce qui concerne l'approche à l'état solide, divers conducteurs de trous, inorganiques [9] et organiques (polymères) [10] ont été introduits dans les cellules sensibilisées à colorant à base de dioxyde de titane poreux (TiO_2).

Parmi les polymères conjugués étudiés comme matériau semiconducteur transporteur de trous solides, nous pouvons citer le polypyrrole (avec des rendements photovoltaïques pouvant atteindre 0,2%) [207], la polyaniline (rendement 1,15%) [208] le poly(3-alkylthiophène) régiorégulier (rendement 0,85% sous AM1,5 et 100 mW/cm^2) [209] un dérivé carboxylé du polydiacétylène [210], du polyvinylcarbazole (rendement de 2% sous AM 1,5 et 100 mW/cm^2) [211] ou le poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (rendement 2,6 % sous 100 mW/cm^2) [212].

Lorsque des polymères conjugués sont utilisés comme matériau transporteur de trous, leur incorporation limitée dans la porosité du ZnO diminue la surface de contact avec le colorant photosensibilisé et le rendement de conversion reste limité [213]. La principale contrainte pour l'obtention d'un fonctionnement efficace nécessite l'optimisation simultanée de deux facteurs principaux : la pénétration du matériau dans les pores de l'électrode poreuse

sensibilisées, et la mobilité des trous. La cristallinité est donc un paramètre important à prendre en compte, puisqu'elle intervient sur ces deux aspects, en permettant une forte mobilité, mais en limitant généralement la capacité d'infiltration du matériau découle d'un compromis entre deux facteurs principaux et antagoniste : le degré de cristallinité du conducteur de trou et l'empilement cristallin du matériau dans les pores. La cristallinité est nécessaire pour obtenir des propriétés de transport. Un compromis a été obtenu, par l'utilisation de molécules organiques possédant des propriétés de verre moléculaire (pouvant rester dans un état amorphe métastable) [13, 14]. En effet, dans une configuration de cellule hybride à colorant, les verres moléculaires s'incorporent plus facilement que les polymères conjugués dans la nanostructure du ZnO. De plus, leurs propriétés amorphes favorisent la qualité de l'interface avec le colorant photosensible par rapport à des molécules cristallisées.

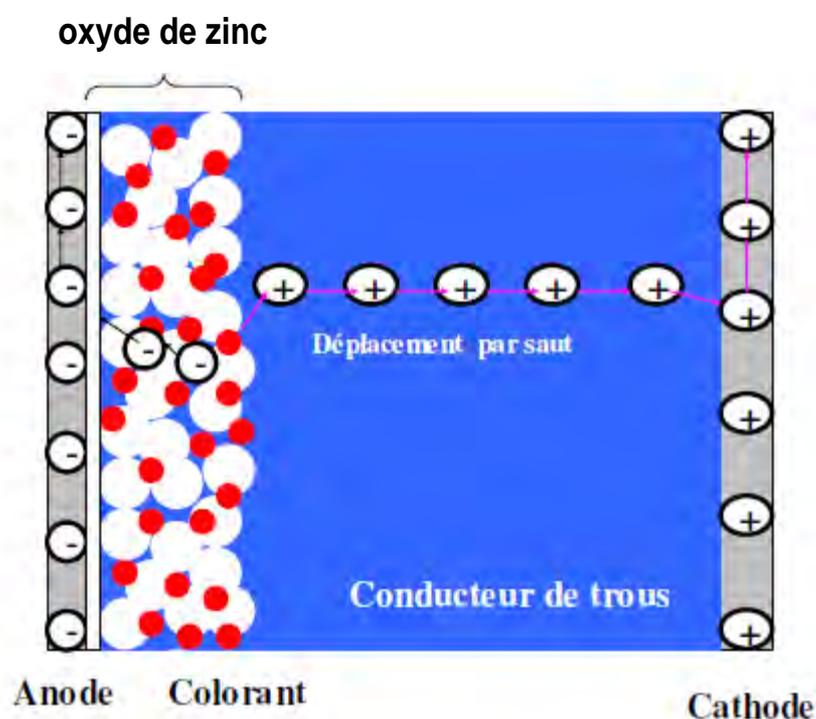


Figure II.8 : schéma d'une cellule photovoltaïque hybride solide.

Les verres moléculaires possèdent une structure chimique et une masse molaire toutes deux bien définies. De plus, leur purification peut se faire par sublimation sous vide ou par chromatographie sur gel de silice conduisant à des matériaux de haute pureté pouvant présenter des mobilités de charges importantes par rapport au polymères. Une des caractéristiques d'un verre moléculaire est sa température de transition vitreuse (T_g). La T_g

du verre moléculaire peut être définie comme la température à partir de laquelle le mouvement moléculaire, dû aux rotations intramoléculaires, entraîne un changement significatif de la position des molécules.

Pour la réalisation de dispositifs photovoltaïques, une bonne stabilité thermique des matériaux est requise. Il est donc nécessaire de développer des verres moléculaires avec des T_g aussi élevées que possible pour limiter la cinétique de relaxation pouvant entraîner la recristallisation du verre, ou le démouillage des pores de l'oxyde.

Les premiers travaux sur les verres moléculaires transporteurs de trous dans des cellules solaires hybrides solide à colorant date de 1997 [214, 215].

Les dérivés de spirobifluorène font partie des verres moléculaires très majoritairement étudiés [15]. Le plus connu est le 2,2',7,7'-tétrakis(N,N-di-p-méthoxyphényl-amine)-9,9'-spiro-bifluorène nommé spiro-OMeTAD.

Les travaux réalisés par Grätzel et coll. [11] sur le spiro-OMeTAD montrent que ces matériaux organiques peuvent être utilisés comme matériaux transporteur de trous et remplacer l'électrolyte liquide dans les cellules photo électrochimiques.

Grace à sa respectable mobilité ($\mu_t \sim 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$) [216], sa nature amorphe, sa bonne transparence dans le visible et sa haute solubilité; le spiro-MeOTAD (Figure II.9) a prouvé qu'il fait partie des meilleurs conducteurs de trou pour cette application. De ce fait, le spiro-MeOTAD (Merck KGaA – Germany) [16, 17] a été choisi comme conducteur de trou dans le cadre de notre étude sur les cellules solaires hybrides sensibilisées à base de ZnO.

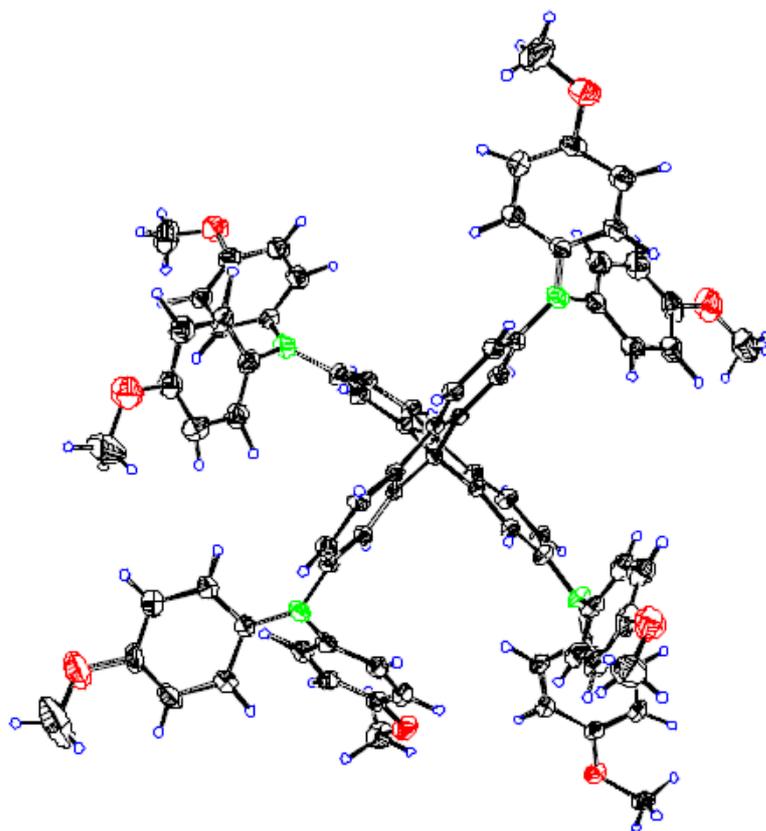


Figure II.9 structure du 2,2',7,7'-tetrakis(N,N-di-p-methoxyphenyl-amine)-9,9'-spirobifluorene (spiro-MeOTAD) à 3D issu de l'analyse de la structure X-ray d'un cristal du spiro-OMeTAD [217]

II.4.1 Propriétés du Spiro-MeOTAD

- **Énergétiques**

Pour permettre la réduction du colorant oxydé, le niveau énergétique HOMO du verre moléculaire (Spiro-MeOTAD) conducteur de trous ($\Phi(D/D^+)$) doit être plus élevé que celui du colorant oxydé ($\Phi(S/S^+)$) (Figure II.10):

$$\Phi(D/D^+) < \Phi(S/S^+)$$

D' autre part, la différence de niveaux entre les deux potentiels (ΔE) doit être suffisamment importante pour fournir le maximum de force d'entraînement pour les trous afin de faciliter la réduction du colorant et donc permettre une régénération optimale du colorant. Il faut aussi que le spiro-MeOTAD oxydé soit capable de se régénérer à la contre électrode ; et ne doit surtout pas compromettre l'état excité du colorant et engendrer des phénomènes de recombinaisons importantes [218].

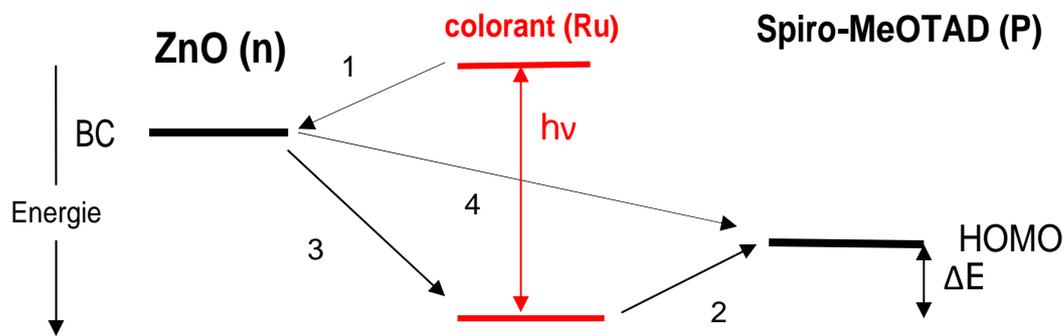


Fig. II.10: Schématisation du diagramme d'énergie avec les différents transferts de charges aux interfaces ZnO/colorant/Spiro-MeOTAD dans une SSDSSC [219]

- **Morphologiques**

La mise en oeuvre du spiro-MeOTAD ne doit pas altérer la couche de colorant déposée sur la couche de ZnO. Cette mise en oeuvre est réalisée par la technique de la tournette (spin-coating). En outre, le spiro-MeOTAD possède une température de transition vitreuse relativement élevée, ce qui lui confèrera une bonne stabilité thermique. Enfin, sa faible masse moléculaire lui permet une grande accessibilité aux pores du réseau de ZnO contrairement aux polymères (Tab. II.3).

μt (cm^2/Vs)	température de transition vitreuse T_g ($^{\circ}\text{C}$)	masse moléculaire M_w	Niveau HOMO (eV)
10^{-4}	120	1230	- 4,77

Tab. II.3: caractéristiques du spiro-MeOTAD [219]

- **Optiques**

Le spectre d'absorption de spiro-OMeTAD en solution dans le chlorobenzène est montré dans la Figure II.11. Ce spectre montre une absorption quasiment nulle dans le visible, c'est-à-dire une bonne transparence, caractéristique importante dans le fonctionnement des cellules sensibilisées.

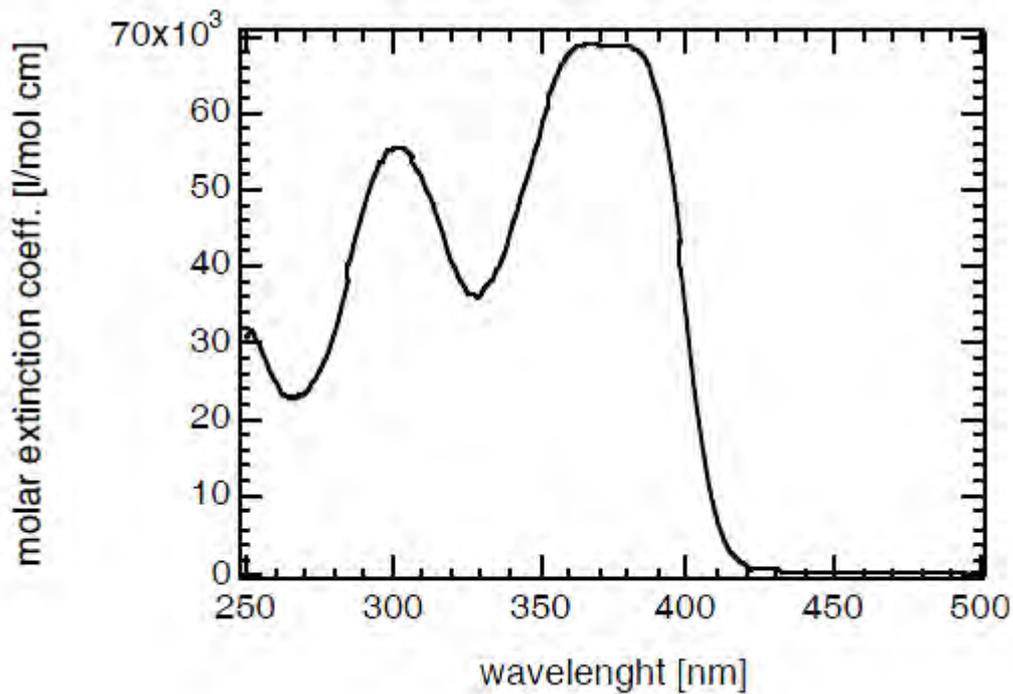


Fig. II.11: absorption optique du spiro-MeOTAD dans le chlorobenzène [217]

II.4.2 Propriétés de transport de charges

Sachant que la mobilité du spiro-MeOTAD à l'état pur est faible (de l'ordre de $10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) [216] par rapport aux semiconducteurs inorganiques, et afin d'augmenter le nombre de ces porteurs de charges, il est possible de le doper. H. Snaith et al., [220] ont montré l'intérêt de doper le spiro-MeOTAD par le sel de lithium $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ (Li-TSFI), avec l'obtention de mobilités supérieures d'un ordre de grandeur par rapport aux mobilités du verre non dopé.

En effet, ce dernier agit comme un écran coulombien et permet de retarder (ou diminuer) la recombinaison entre les électrons de l'oxyde et les trous du spiro-MeOTAD, et par conséquent augmenter le courant de court-circuit [221]. Par ailleurs, l'addition supplémentaire de la tert-butylpyridine (t-BP), permet d'augmenter le potentiel en circuit ouvert [222]. La tertbutylpyridine permet d'augmenter la qualité de l'interface ZnO/verre moléculaire en augmentant la polarité de la solution qui est « spin coaté » sur l'oxyde de zinc. Par ailleurs, elle permet de solubiliser plus facilement le sel de lithium dans le film de verre moléculaire. La qualité du film déposé sur le ZnO est grandement améliorée [223]. En définitive, ces deux additifs limitent la recombinaison des porteurs et améliorent les performances de la cellule solaire tout solide.

II.4.3 Interface conducteur de trous anode

La contre-électrode doit assurer ainsi un bon contact ohmique avec le conducteur de trou, ce qui exige un choix judicieux de la contre-électrode par rapport au travail de sortie du conducteur de trou. Une grande différence entre le travail de sortie du métal et la HOMO du semi-conducteur organique transporteur de trous engendre une diminution significative du potentiel de circuit ouvert de la cellule. Des métaux nobles (l'or ou argent) avec des travaux de sortie élevées, ont été employés pour former un contact ohmique avec le Spirobifluorène pour des cellules hybrides solides [217]. La contre électrode est déposé par évaporation sous vide. L'utilisation d'un métal présente également l'avantage d'assurer une réflexion par effet miroir de la lumière transmise par l'anode qui permet une deuxième sensibilisation du colorant par réflexion augmentant l'absorption de la lumière pour une quantité donnée de colorant. Les métaux nobles ont aussi l'avantage de ne pas réagir chimiquement avec le semi-conducteur organique. L'électrode d'or est généralement la plus utilisée dans ce type de cellules. Les électrodes métalliques servent aussi de barrière d'oxygène et peuvent ainsi protéger tous les composant la cellule et surtout le conducteur de trous [224].

Chapitre III

Moyens de réalisation et de caractérisation de dispositifs hybrides à colorants

Ce chapitre est divisé en trois grandes parties. La première est consacrée à la présentation de la technique de synthèses des nanoparticules de ZnO par voie sol-gel qui rentre dans la réalisation des cellules solaires sensibilisées étudiées au cours de ce travail. La deuxième partie est consacrée aux différentes étapes de réalisation des cellules hybrides à colorant avec un semi-conducteur organique (solide) transporteur de trous en substitution de l'électrolyte liquide. La troisième partie présente les différents moyens de caractérisations utilisés pour caractériser les propriétés physiques des échantillons, ainsi que le fonctionnement et les performances des cellules solaires élaborées.

III.1 Synthèse par voie sol-gel de nanoparticules de ZnO

La synthèse du ZnO est généralement réalisée par voie sol-gel par hydrolyse/condensation d'un précurseur de ZnO en solution.

C'est tout d'abord, la méthode de C. Pacholsky et al. [225] qui a été reproduite pour préparer des nanocristaux de ZnO. Il faut ensuite dire que cette méthode a été complétée par B. Sun et al. pour l'obtention « rapide » de nanofils de ZnO, elle-même adaptée pour contrôler de façon fine la morphologie des nanocristaux synthétisés (soit des fils, soit des sphères) [226]. C'est cette dernière méthode qui a été utilisée dans ce travail. Cette méthode consiste à hydrolyser l'acétate de zinc ($C_4H_6O_4Zn$) (Aldrich) en présence d'hydroxydes de potassium (Aldrich) dans le méthanol anhydre (Aldrich). Le ratio $Zn^{2+}/$ est un paramètre important pour la croissance des cristaux, qui sont initialement formés par poly-condensation en solution. Dans un second temps, il a été montré que les nanosphères de ZnO synthétisés sont susceptibles de coalescer entre elles, pour former des nanofils bien cristallisés suivant une direction privilégiée.

Le dispositif expérimental est représenté schématiquement Figure III.1. Une photographie du montage développé au sein de l'institut XLIM est présentée Figure III.2.

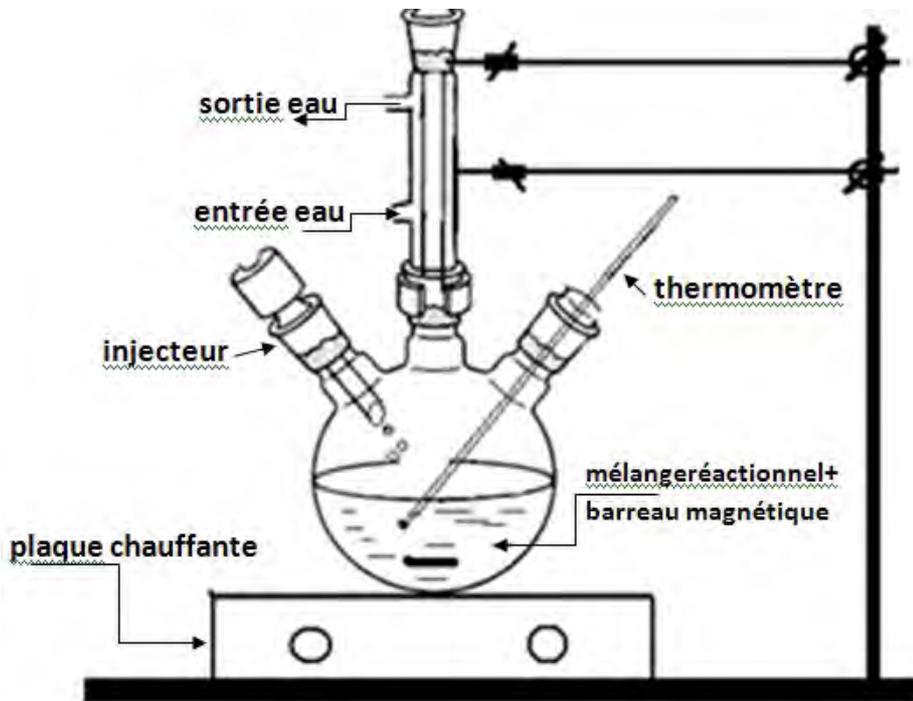


Fig. III.1 : Schéma du dispositif expérimental de synthèse de nanoparticules de ZnO par voie Sol-Gel

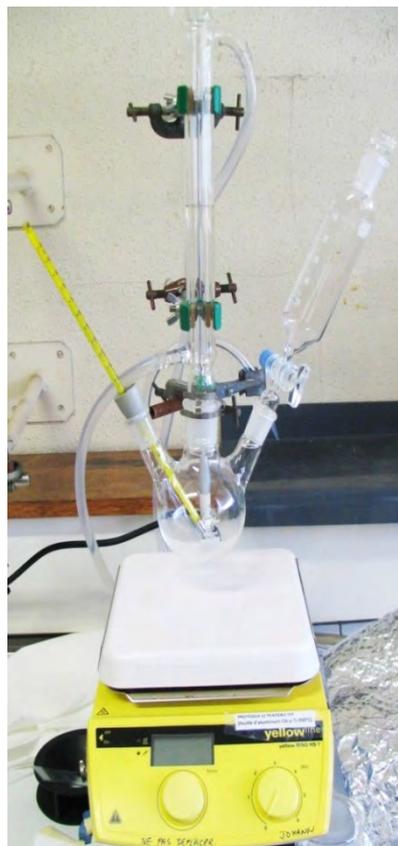


Fig. III.2: Photographie du dispositif expérimental de synthèse des nanoparticules de ZnO par voie Sol-Gel

A la poudre d'acétate de zinc ($\text{Zn}(\text{Ac})_2$, 0,8182 g, 4,46 mmol) et 250 μl d'eau déionisée sont ajoutées dans un flasque contenant 42 ml de méthanol anhydre. La solution est chauffée sous reflux sous agitation magnétique, la température étant alors fixée par la température d'ébullition du solvant (64°C). Au bout de 30 minutes, quand l'équilibre thermique est atteint, l'hydroxyde de potassium (KOH, 0,4499 g, 7,22 mmol) préalablement dissout dans 23 ml de méthanol anhydre est injecté en (8 à 10 mn) au goutte à goutte dans la solution. Le système est alors maintenu sous reflux pour que la réaction d'hydrolyse/condensation se déroule. Après 1heure environ la solution devient opaque témoignant de la réaction en cours. c'est-à-dire que les particules commencent à s'agréger et à cristalliser. Au bout de 2h15min, le chauffage est stoppé on arrête le chauffage et l'agitation ; et la solution se sédimente à la température ambiante pendant 1h à 2h.

Après avec la pipette, on prélève la solution au dessus du sédiment et on rajoute le méthanol anhydre : c'est le lavage des nanoparticules. Ce dernier est répété par deux fois. Par la suite la solution est laissée toute la nuit à la température ambiante. L'étape finale, c'est la dispersion des nanoparticules dans le chloroforme ; on obtient des nanoparticules en suspension dans le chloroforme. Si la solution n'est pas devenue transparente on peut rajouter de la butylamine qui est un ligand qui sert à disperser les nanoparticules davantage. Les premières synthèses ont permis d'obtenir des suspensions stables de particules dispersées dans le chloroforme à des concentrations comprises entre 50 et 100 mg/ml.

Après les nanoparticules en suspension dans le chloroforme sont mit dans un petit flacon au moyen d'une pipette et resteront sous agitation magnétique jusqu'à leur utilisation pour la fabrication des cellules sensibilisées.

Dans le but d'augmenter la taille des nanoparticules ; une étape supplémentaire à été nécessaire après la 1er phase de croissance. Elle consiste a condensée la solution résultante d'un facteur de 2 à 3 par rapport au volume initial, par la circulation d'un courant d'azote suivit d'une 2eme phase croissance à la même température (64 °C) durant différent temps de croissance (1h , 2h, 3h etc...). Les paramètres de chaque synthèse sont résumés dans une fiche pour chaque lot de nanocristaux synthétisés. A chaque synthèse on lui associe une fiche qui est un tableau où sont résumés tout les paramètres expérimentaux.

La concentration des nanoparticules a été estimée par pesée. Pour ce faire, un volume connu de nanoparticules en suspension est mise dans un flacon préalablement taré. Après évaporation du solvant sous circulation d'azote, le résidu solide est pesé, et connaissant le volume initial de suspension, la concentration en particules est déduite.

III.2 Réalisation des cellules hybrides à colorant (SSDSSC)

Cette partie est consacré aux différentes étapes de réalisation des cellules hybrides à colorant avec un semi conducteur organique (solide) transporteur de trous en substitution de l'électrolyte liquide.

La préparation des surfaces, l'environnement d'élaboration et les techniques de dépôt constituent des facteurs essentiels qui peuvent altérer les performances des cellules réalisées ainsi que leur reproductibilité. Les étapes de préparation des substrats ainsi que les techniques de dépôt seront présentées en détail dans les paragraphes suivants.

III.2.1 Structure des cellules hybrides solides à colorant

La structure fondamentale d'une cellule photovoltaïque hybride à colorant est présentée sur la figure III.3. Ce type de cellules est constitué d'un empilement:

FTO/ZnO dense/ZnO poreux (n)/colorant/ spiro-MeOTAD(p)/Au

La couche active est, formée par semi-conducteur de type n (ZnO poreux qui joue le rôle d'accepteur d'électrons) et un semi-conducteur de type p (spiro-MeOTAD), prise en sandwich entre l'anode (FTO, ITO) et la cathode (Au, Ag).

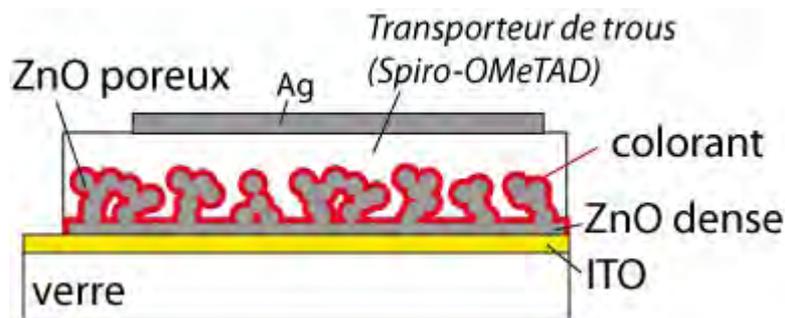


Fig. III.3 : Structure d'une cellule SSDSSC solide à colorant

L'absorption des photons est réalisée par une monocouche de colorants adsorbée à la surface de l'oxyde métallique via des fonctions acides carboxyliques (cf. chapitre 1 et 2). Un diagramme énergétique synthétique illustrant le fonctionnement des cellules est présenté Figure III.4.

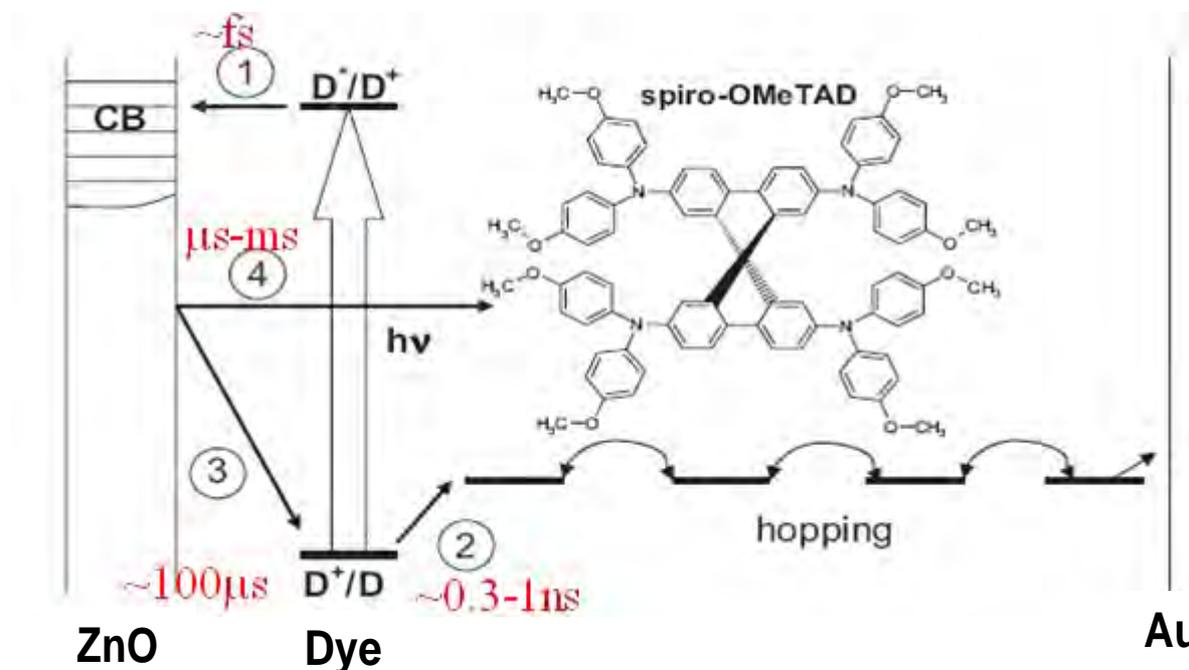


Fig. III.4 : Schématisation du transfert de charge dans une SSDSSC. (1) injection d'électrons, (2) régénération ou transfert de trou du colorant oxydé, (3) recapture des électrons injectés, (4) recombinaison [227]

On note que pour les cellules à électrolytes liquides la régénération du colorant (procédus 2: 10 μ s) et la recombinaison des charges (procédus 4: ~ 1 ms à 1 s) diffèrent de façon significative par rapport aux cellules solides [227].

La taille nanométrique des particules (10 à 30 nm) confère au film de ZnO un facteur de rugosité d'environ 400 par micron d'épaisseur. Ainsi, une couche de 10 μ m nanostructurée présente une surface interne équivalente à 1000 fois celle d'un film compact lisse. Lorsque la lumière pénètre dans le semiconducteur sensibilisé mésoporeux, elle traverse des centaines de monocouches de colorant adsorbé. De plus, la structure nanocristalline permet qu'une certaine fraction de la lumière incidente soit diffusée, contribuant d'autant à la densité optique des cellules. de la radiation. Il en résulte une forte absorption de la lumière, condition nécessaire à une conversion efficace de l'énergie lumineuse en électricité.

III.2.2 Préparation des substrats et étapes de réalisation des cellules

La préparation des substrats est une étape très importante pour la reproductibilité des résultats. Elle est systématiquement appliquée à tous les échantillons.

Gravure des cathodes :

Pour l'ITO (utilisé pour optimiser les couches denses de ZnO), nous avons utilisée une méthode conventionnelle par attaque acide (HCl), en protégeant les zones conductrices à conserver à l'aide de vernis. L'échantillon est ensuite immergé dans un bain d'acide chlorhydrique chaud (90°C) pendant 3 minutes.

Pour graver le FTO, moins soluble dans l'acide chlorhydrique que l'ITO, l'attaque acide est catalysée à l'aide d'une poudre de zinc préalablement déposée sur le substrat. Quelques gouttes d'acide chlorhydrique sont alors déposées à température ambiante directement à la surface du substrat, et la gravure est effectuée en frottant mécaniquement les zones non protégées à l'aide d'un coton ou tissu. Par la suite les substrats sont rincés à l'eau, puis la conductivité des zones non gravées et gravées est vérifiée à l'aide d'un ohm-mètre. Finalement, les substrats sont ensuite nettoyés à l'éthanol pour retirer le vernis (Fig. III.5).

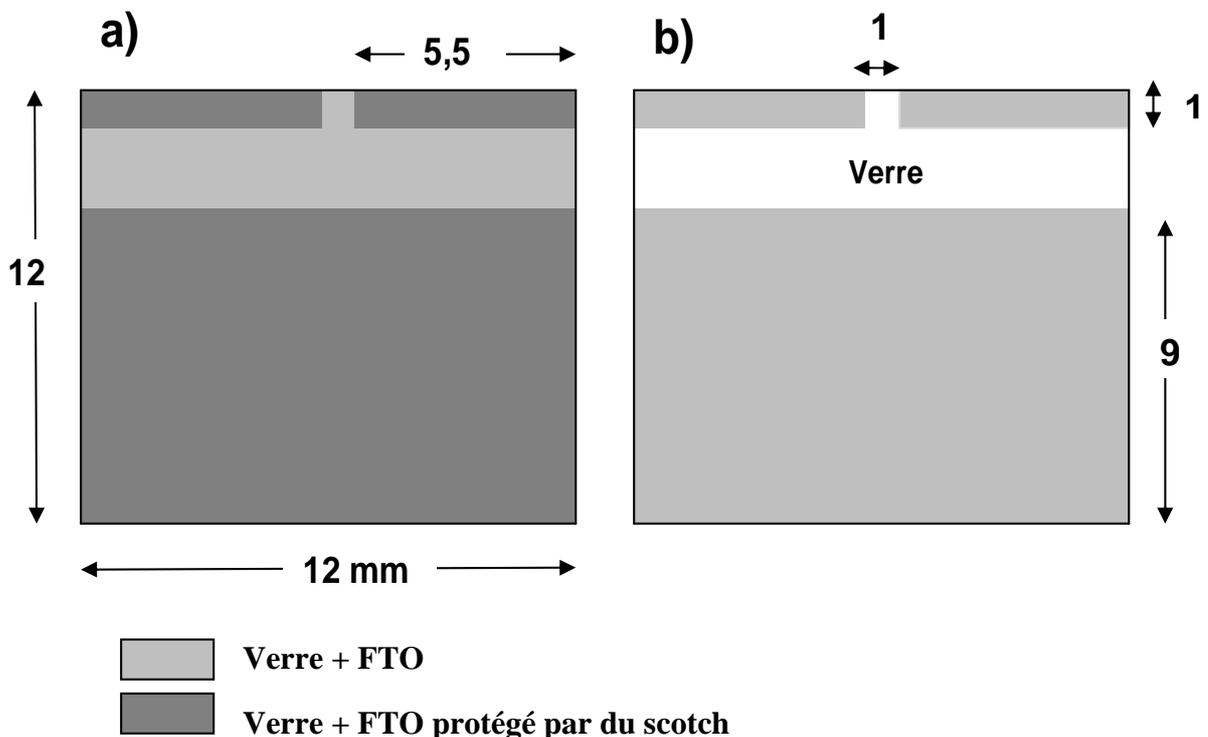


Fig. III.5 Préparation des plaquettes de FTO pour les cellules à colorants.
a) avant gravure de l'FTO et b) après gravure de l'FTO (vues de dessus).

Nettoyage des substrats : une fois gravés, les substrats de FTO et ITO sont nettoyés selon les étapes suivantes :

- bain dans l'acétone sous ultrasons pendant 10 minutes ;
- bain dans l'isopropanole sous ultrasons pendant 10 minutes ;
- rinçage à l'eau déionisée sous ultrasons pendant 10 minutes ;
- étuvage à 100 °C pendant 5 minutes ;
- traitement par UV-Ozone pendant 5 à 10 min, pour éliminer de la surface des substrats toute trace de matière organique.

Les différentes étapes de réalisation des cellules photovoltaïques étudiées sont présentées sur la figure III.6. Elles serviront de trame pour les paragraphes suivants.

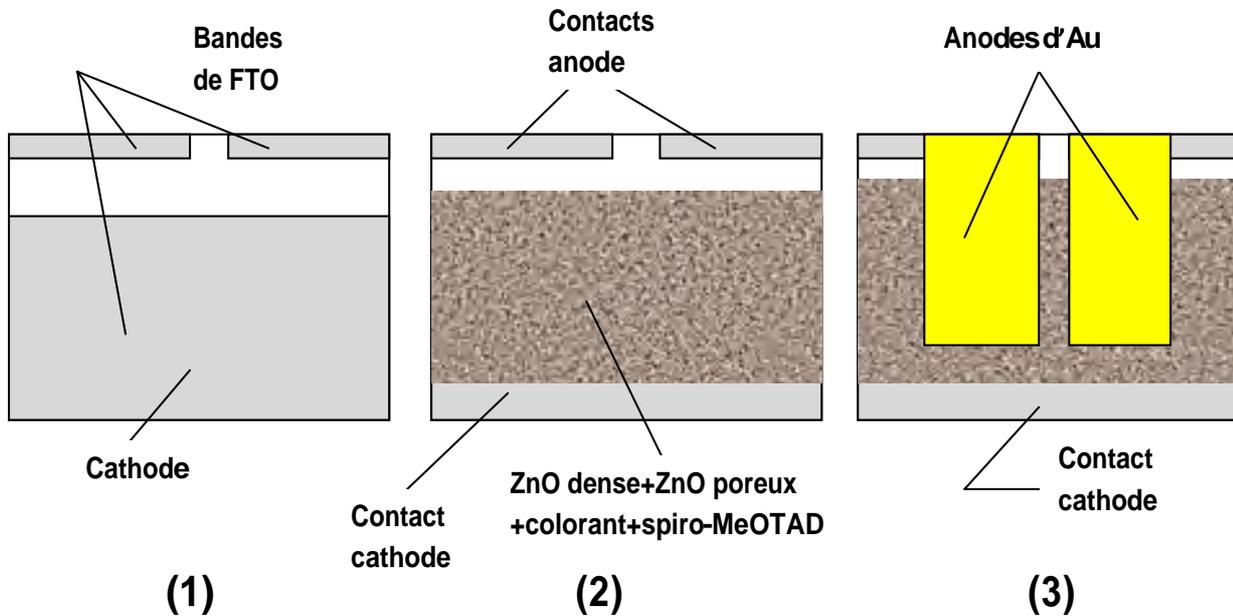


Fig. III.6 Etapes de réalisation des cellules SSDSSC: (1) gravure et nettoyage de l'FTO. (2) dépôt de la couche dense + la couche active. (3) dépôt de l'anode

Le design final de la cellule est présenté dans la figure III.7

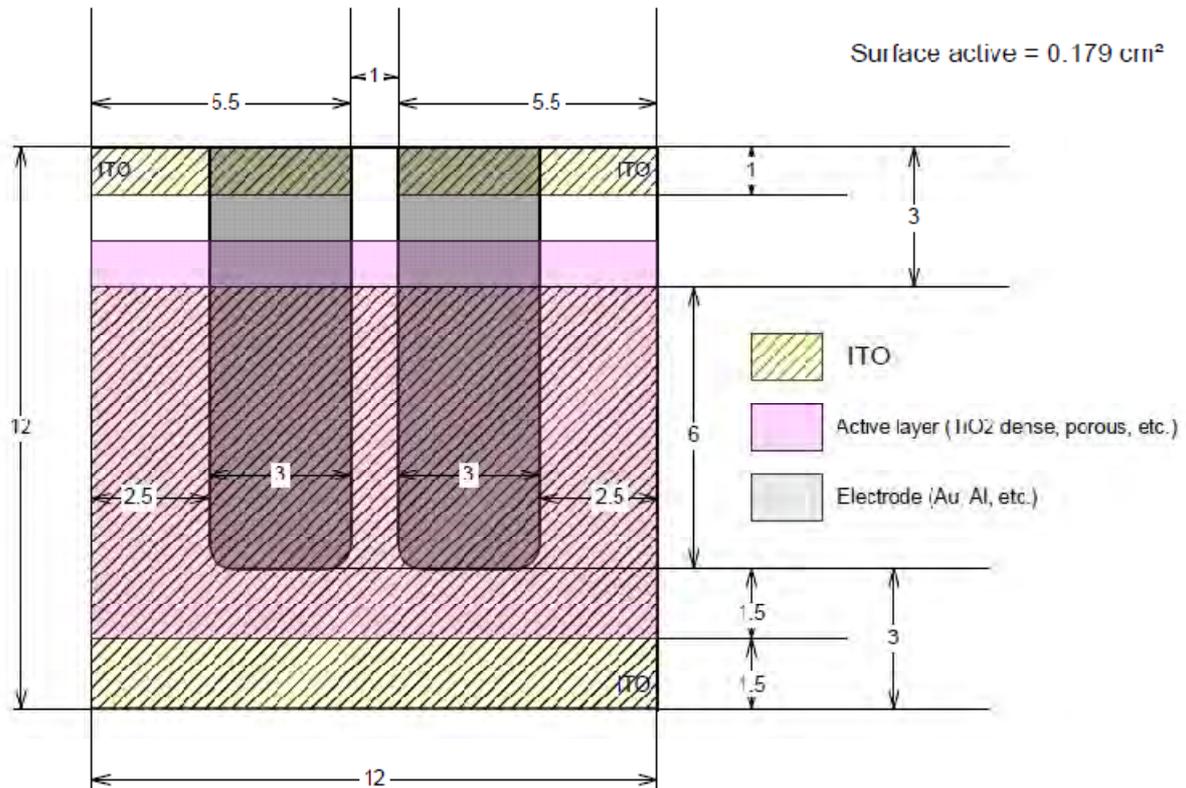


Fig. III.7: design final de la cellule réalisée

III.2.3 Dépôt de la couche dense de ZnO par pyrolyse en spray

Les cellules étudiées nécessitent l'utilisation de couches denses de ZnO déposées sur les substrats transparents de FTO (ITO), et sur lesquelles les couches mésoporeuses de ZnO peuvent être déposées. Ces couches minces de ZnO, qui facilitent l'injection des électrons de la couche poreuse à l'électrode, jouent aussi le rôle de couches bloqueuses de trous, améliorant ainsi les performances des cellules.

La pyrolyse en spray consiste à vaporiser une solution de précurseurs chimiques sur un substrat préalablement chauffé. Suite à la décomposition des précurseurs par pyrolyse en présence d'oxygène, un film mince d'oxyde est formé à la surface du substrat. Le principe est schématiquement illustré à la figure III.8.

Paramètres de dépôt des couches dense de ZnO:

- Précurseurs: acétate de zinc déshydraté dissout dans du méthanol anhydre avec une concentration $C = 80 \text{ mg/ml}$

- Gaz porteur: Azote, sous $P \sim 0.7$ bar.
- La quantité de solution vaporisée: ~ 4 ml [3*(5 balayages)].
- Température des substrats $T_S = 400$ °C

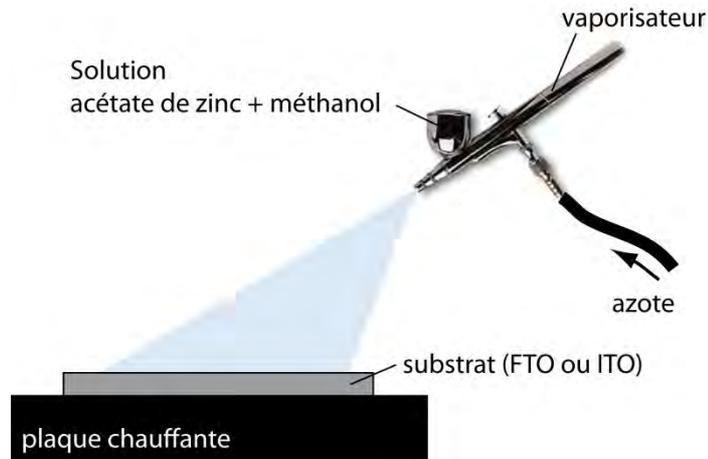


Fig.III.8 technique de la pyrolyse en spray [228]

Par la suite, les échantillons sont recuits pendant 20 min à 400°C, afin d'améliorer la stoechiométrie et la structure cristalline du film. L'épaisseur typique de la couche dense de ZnO est comprise entre 100 et 300 nm.

Dans tout ce qui suit les paramètres de dépôt des couches denses de ZnO indiqués ci-avant seront toujours les mêmes (sauf précision ultérieure).

III.2.4 Dépôt de la couche poreuse de ZnO par spin-coating

Les couches poreuses d'oxyde de zinc ont été déposées à la tournette à partir des suspensions de nanoparticules préalablement synthétisées (cf. section précédente). L'utilisation d'un additif polymérique est nécessaire afin de générer la porosité du film déposé, et pour augmenter sensiblement la viscosité de la solution et permettre le dépôt de films poreux épais. Cette stratégie est analogue aux approches utilisées pour la réalisation de cellules Grätzel liquides [190], et a déjà été utilisée pour le dépôt de couches ZnO poreuses remplies par un polymère conjugué [226].

Deux types d'additifs polymériques ont été utilisés pour cette étude: l'éthyle cellulose (EC) et le poly-éthylène glycol (PEG). Ces derniers de part leur propriétés de viscosité, favorise la porosité et agissent sur la tailles des pores. L'EC et le PEG dissout dans du chloroforme sont ajouté aux particules en suspension avec un rapport massique ZnO:EC(ou PEG) déterminé.

Le dépôt des formulations est réalisé donc à la tournette (spin-coating).

Cette méthode de dépôt, par centrifugation, peut être décomposée en trois grandes phases (figure III.9) :

- la première phase consiste à déposer le ZnO poreux en formulation sur un substrat bien nettoyé à l'aide d'une pipette. Le substrat est fixé sur un plateau par un dispositif d'aspiration. Il est nécessaire de vérifier avant le dépôt la dissolution totale du matériau. Dans le cas contraire, l'utilisation d'un filtre est recommandée. Pendant cette étape, la solution doit couvrir presque entièrement la surface pour ne pas avoir une surface partiellement couverte. Il faut aussi éviter les bulles d'air et déposer rapidement les solutions réalisées avec des solvants très volatils pour éviter d'avoir des auréoles sur les films ;
- la deuxième phase consiste en la mise en rotation et l'accélération du substrat, couvert de solution, jusqu'à la vitesse de rotation désirée. Cette étape permet à la solution de se répartir "uniformément" sur toute la surface du substrat grâce à la force centrifuge. Cette phase déterminera l'épaisseur du film;
- la troisième phase s'effectue à vitesse constante. Elle permet l'évaporation du solvant.

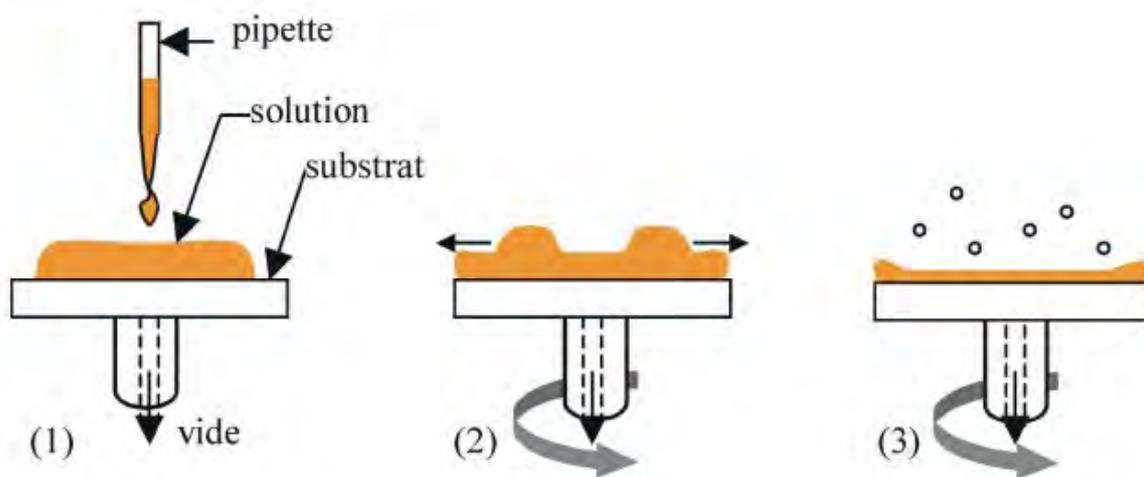


Fig. III.9 Les différentes phases de dépôt à la tournette : (1) dépôt de la solution sur le substrat, (2) accélération du substrat et expulsion du fluide, (3) évaporation du solvant à vitesse constante.

L'épaisseur de la couche déposée à la tournette dépend principalement de l'accélération et la vitesse de rotation Ω et la concentration de la solution c . Elle est donnée par la loi suivante [229] :

$$e \propto c^2/\sqrt{\Omega}$$

D'autres paramètres peuvent influencer l'épaisseur et l'uniformité de la couche déposée tels que le type de solvant utilisé, le volume de la solution versée sur le substrat, la mouillabilité de la surface et la température...

Dans la majorité des cas (sauf précision ultérieure), Les paramètres utilisés pour le dépôt des couches poreuses de ZnO de l'ordre de 1 μm d'épaisseur sont:

Volume dispensé: 70 μl

Accélération : 8000 tr/min/s

Vitesse de rotation : 1000 tr/min

Durée de la rotation : 40 s

Une étape de recuit à l'air sur une plaque chauffante est finalement utilisée afin d'éliminer les résidus organiques et favoriser l'interconnexion des particules au sein du film. Différents types de recuits ont été testés, en utilisant des températures allant de 250 à 450°C et des durée variables, afin d'optimiser les propriétés physiques des couches poreuses de ZnO obtenues. Ces résultats sont présentés dans le chapitre IV.

III.2.5 Sensibilisation des couches poreuse de ZnO

Le colorant constitue l'élément clé de la cellule. Il doit posséder un spectre d'absorption de la lumière le plus large possible, être capable à l'état excité, d'injecter un électron dans la bande de conduction du semiconducteur et, finalement présenter une excellente stabilité qui lui permette d'assurer des dizaines voire des centaines de millions de cycles excitation-oxydation-réduction qu'il sera appelé à subir durant les 20 années requises de fonctionnement d'une cellule solaire. Les colorants à base de complexes de métaux de transition comme le ruthénium sont d'excellent candidats et constituent surtout une référence pour évaluer les performances des couches poreuses de ZnO élaborées; par conséquent notre choix s'est porté sur ces derniers et en particulier le N719 et le Z907 (Fig. III.10). La sensibilisation des couches poreuses de ZnO s'effectue en immergeant les électrodes dans une solution diluée à

0.3 mM de colorants (N719 ou Z907). Le solvant utilisé est un mélange d'acétonitrile : tert-butanol (50 :50) vol % [230].

Les solutions de colorants sont préparées dans des flacons ambrés pour éviter toute dégradation et sont ensuite chauffées à 50°C sous agitation magnétique pour permettre leurs dissolutions complètes avant leur utilisation.

Par la suite, les électrodes poreuses de ZnO, les échantillons sont simplement immergés dans la solution de colorants. Dans la majorité des cas (sauf précision ultérieure), les paramètres de sensibilisations utilisés dans notre cas sont :

T= 80 °C temps= 30 min

Après leurs sensibilisations, les échantillons sont ensuite rincés à l'acétonitrile. Ils paraissent bien colorés (orange-violet), indiquant le greffage effectif du colorant à la surface du ZnO; avant leur infiltration par le conducteur de trou spiro-MeOTAD.

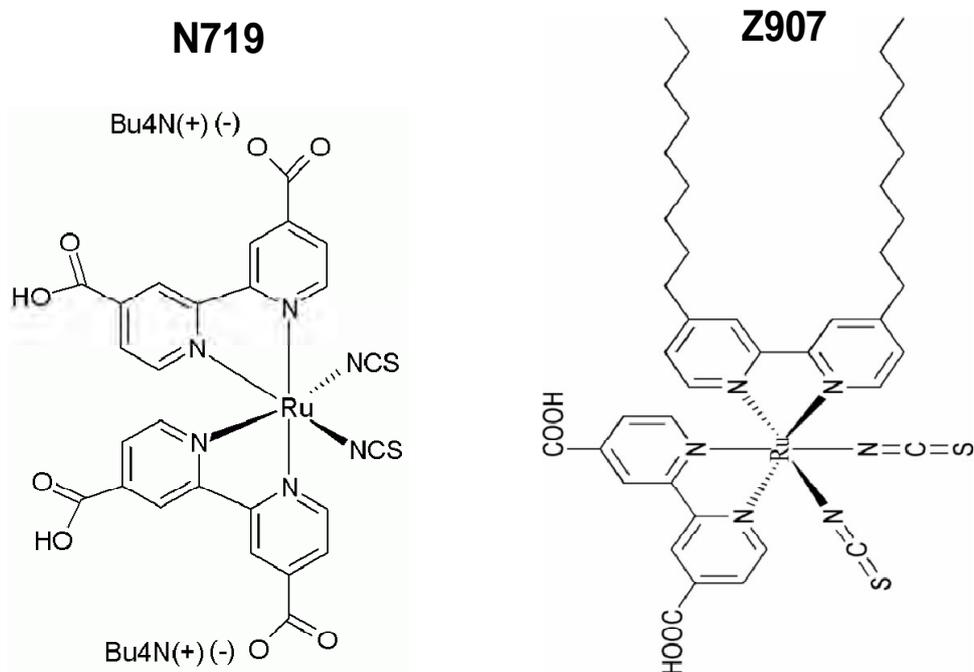


Fig. III.10 : structures chimiques des colorants utilisées

Z907 : cis-bis(isothiocyanato)(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato) (2,2'-bipyridyl-4,4'-di-nonyl) ruthenium(II)

N719 : cis-bis(isothiocyanato)bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato)-ruthenium(II)bis-tetrabutyl-ammonium

III.2.6 Infiltration des couches poreuse de ZnO

Le spiro-MeOTAD se présente également sous forme d'une poudre soluble dans certains solvants organiques. Le solvant utilisé dans notre cas est le chlorobenzène. La procédure d'imprégnation est importante pour assurer une bonne pénétration dans les pores de l'électrode. De même, le dopage du verre moléculaire et l'ajout d'additif est primordial pour améliorer les propriétés de transport du matériau (cf. paragraphe II.4.2). Nous avons ainsi utilisé une procédure courante pour la préparation de la solution de spiro-OMeTAD et pour la phase d'imprégnation.

Préparation de la solution de Spiro-MeOTAD: On dissout 0.17 mmol/L de Spiro-MeOTAD dans le chlorobenzène (soit 180 mg/ml) [220].

On ajoute à cette solution de la tert-butylpyridine dans un rapport volumique de 1:57; par rapport au volume total de chlorobenzène, (t-BP:CB=1 :57) [220].

On ajoute aussi comme dopant un volume de Li(CF₃SO₂)₂N (Li-TSFI) dissout dans l'acétonitrile (ACN) avec un rapport volumique de (1 :27) [220].

Les paramètres utilisés pour le dépôt de la solution de Spiro-MeOTAD à la tournette sont les suivants :

Volume de la goutte : ~ 40 µl
Accélération : 8000 tr/min/s
Vitesse de rotation : 2000 tr/min
Durée de la rotation : 40 s

Un délai de 40 secondes après avoir dispensé la solution de verre moléculaire et avant le début du cycle de tournette est préférable afin de faciliter l'imprégnation.

On note au passage que, les recettes utilisées aussi bien pour la préparation de la solution de colorant que la solution de spiro-MeOTAD avec additif et dopant seront les mêmes pour la suite de cette étude

III.2.7 Dépôt de l'anode par évaporation sous vide

Pour compléter la structure, nous avons utilisé une électrode d'or comme contre électrode en raison d'un travail de sortie élevé, favorisant la collecte des trous.

Le dépôt est effectué par évaporation sous un vide de 10^6 mbar à travers un masque (figure III.11), permettant de définir deux cellules photovoltaïques de $0,179 \text{ cm}^2$ de surface sur le même substrat. La vitesse moyenne de dépôt est 0.2 nm/s . L'épaisseur de l'anode d'or est comprise entre 100 nm et 120 nm .

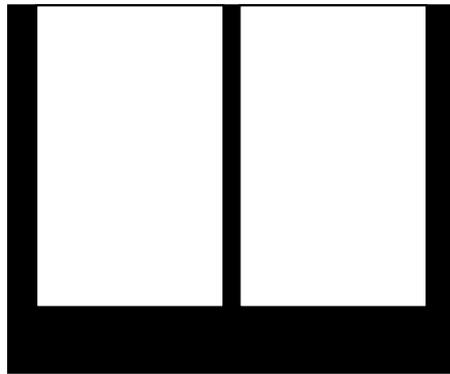


Fig. III.11: Masque pour le dépôt de l'anode

Le schéma de principe d'un bâti d'évaporation est donné sur la figure III.12. L'or, est placé dans un creuset en tungstène chauffé par effet Joule. Après évaporation, le métal se condense sur toutes les surfaces du bâti. Une microbalance à quartz permet, après étalonnage, de contrôler l'épaisseur de la couche à déposée et la vitesse de dépôt.

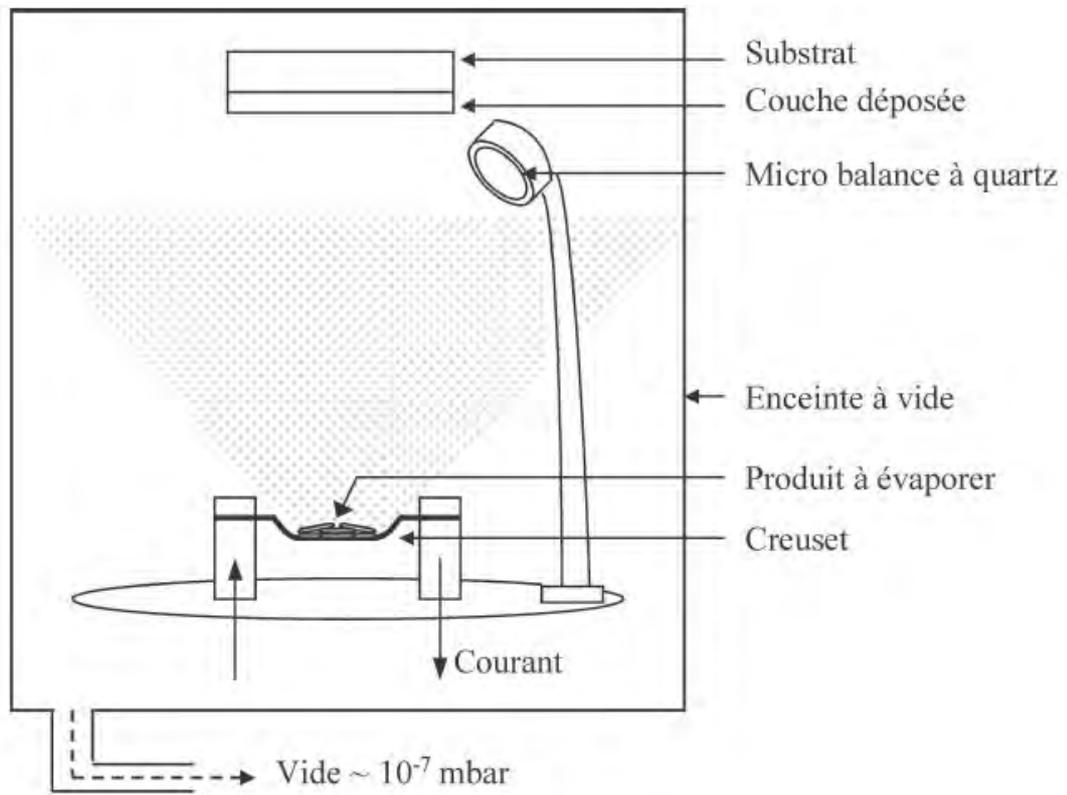


Fig. III.12 – Schéma du bâti d'évaporation sous vide.

Le schéma d'une cellule finale est donné (figure III.13).

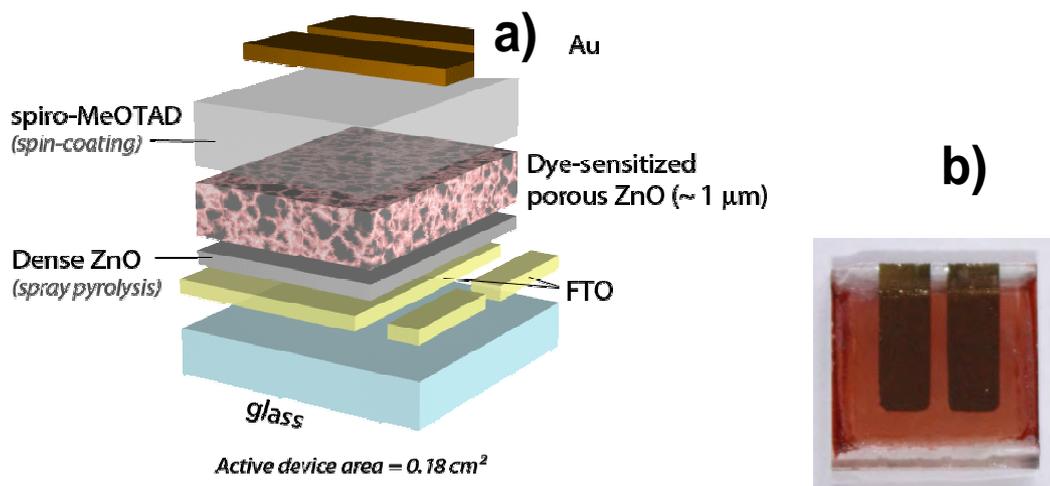


Fig. III.13 : Schéma éclaté d'une SSDSSC et de ses différents constituants a), photographie d'une SSDSSC réalisée b)

III.3 Moyens de caractérisation des cellules photovoltaïques

Les cellules photovoltaïques réalisées, et les différentes couches les constituants, ont été caractérisées par différentes méthodes de caractérisation:

- spectroscopiques: absorption UV-visible
- structurales: mesure d'épaisseur, rayons X, Raman
- morphologiques: mesure d'épaisseur par profilométrie, microscopie électronique à transmission (M.E.T), microscopie électronique à balayage (M.E.B)
- électriques: caractéristiques courant-tension, mesures de décroissance de photo-tensions et photo-courants, spectres de rendement quantique externe (ou incident photon to current efficiency IPCE)

III.3.1 Spectroscopie d'absorption UV-Visible

Les spectres d'absorption et de transmission sont obtenus au moyen d'un spectrophotomètre UV – visible - proche IR (SAFAS 200 DES) à double faisceau couvrant la gamme de longueurs d'ondes de 180 nm à 1010 nm avec une résolution de 1nm à l'air ambient.

III.3.2 Profilométrie

Les épaisseurs des couches sont mesurées à l'aide d'un profilomètre (Dektak II). En pratique, la couche à analyser est mécaniquement rayée à l'aide d'un scalpel. La marche ainsi créée permet d'évaluer l'épaisseur du film mince, en s'assurant que le stylet ne génère pas de rayures sur le matériau à analyser. Le balayage de la surface de l'échantillon permet d'obtenir le profil de la surface observée, et donc l'épaisseur du film, comme illustré sur la figure III.14. Sur certaines couches, ces mesures ont été confirmées au microscope électronique à balayage sur des coupes transversales.

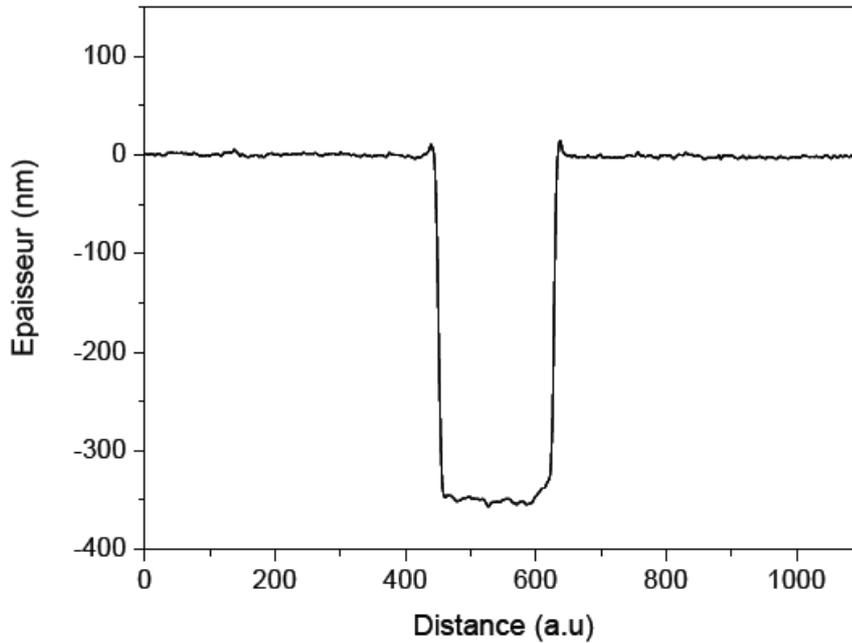


Figure III.14: Exemple de mesure de l'épaisseur d'un film de ZnO-PEG. Paramètres du dépôt: 70 μ l de solution, accélération de 8000 tr/min/s, vitesse de rotation de 1000 tr/min, durée de 40 s. L'épaisseur du film est de 350 nm.

III.3.3 Diffraction des Rayons X

La technique d'analyse par diffraction de rayons X repose sur l'interaction élastique d'un faisceau monochromatique de photons X avec la matière cristallisée. La diffraction résultante aboutit à l'obtention d'un diffractogramme et permet la détermination des distances réticulaires des plans de diffraction. La loi de Bragg définit la relation entre la longueur d'onde du faisceau incident (λ), le paramètre réticulaire repéré par les indices de Miller (d_{hkl}) et l'angle de diffraction (θ), l'entier naturel n représentant l'ordre de diffraction.

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

L'appareillage utilisé est un diffractomètre de type Siemens D5000. Il est couplé à un ordinateur réalisant l'automatisation des balayages angulaires et des enregistrements. La source de rayon X est constituée d'un tube scellé à anticathode de cuivre ($\lambda_{Cu} = 1.5418 \text{ \AA}$) couplé à un monochromateur arrière en graphite afin de filtrer le raie K_{β} du cuivre et éventuellement la fluorescence de l'échantillon.

III.3.4 Microscopie électronique à transmission (M.E.T)

La microscopie électronique à transmission a été uniquement utilisée pour caractériser la morphologie des nanoparticules (nanosphères, nanotiges, . . etc) après leur synthèse. Plus particulièrement, nous avons utilisé une microscopie électronique à transmission de type JOEL (200kV FEI Tecnai) du service commun de microscopie de l'université de Limoges.

Pour ce faire, des grilles d'observations sont préparées en déposant quelques gouttes d'une suspension de nanoparticules de ZnO dans le chloroforme.

III.3.5 Diffusion Raman

Les expériences de diffusion Raman ont été effectuées en utilisant un spectromètre Raman micro confocale (T64000 Jobin-Yvon) couplé à un système CCD de refroidissement à l'azote liquide. Afin de détecter un signal significatif Raman, les films poreux ZnO ont été d'abord rayés du substrat, avant ou après recuit, puis déposés sous forme de poudre sur une lame de microscope. Le volume d'interaction, défini par la taille du spot laser (Ar+ à 514.5 nm), est de l'ordre de $1 \mu\text{m}^3$ environ de l'échantillon. Dans tous les cas, la ligne de base des spectres associés aux films de ZnO poreux a été soustraite et les spectres normalisés par rapport à la contribution intense et étroite observée à environ 439 cm^{-1} (mode E2 associé au ZnO cristallisé dans la structure de type « wurtzite »). Les spectres ont été déconvolués à l'aide de multiples fonctions lorentziennes.

III.3.6 Microscopie électronique à balayage (M.E.B)

La microscopie électronique à balayage a été utilisée pour caractériser la morphologie, l'homogénéité, et surtout la porosité des couches de ZnO poreux. Des observations en coupe transversales ont de plus été effectuées afin d'estimer certaines épaisseurs. Par ailleurs le M.E.B a permis d'estimer la pénétration du spiro-MeOTAD dans les pores de ZnO. Le microscope utilisé est un Philips XL30.

Les échantillons à observer sont collés sur des plots métalliques au moyen de pastilles autocollantes conductrices, en veillant à éviter les effets « de charge » par l'utilisation d'une colle conductrice à l'argent quand cela a été nécessaire. Dans certains cas, une métallisation préalable a été utilisée en déposant une fine couche (10 nm) d'un alliage Or/Palladium à la surface des échantillons préparés (pulvérisation cathodique).

III.3.7 Caractéristiques courant-tension I-V

Les caractéristiques courant-tension ont été mesurées à l'aide d'une source de courant-tension KEITHLEY 2400 piloté par un ordinateur interfacé via Labview (Figure III.15). Le programme de pilotage donne directement accès, via la caractéristique $J(V)$ enregistrée, aux paramètres photovoltaïques (V_{oc} , J_{sc} , FF, rendement, R_s et R_{sh}).

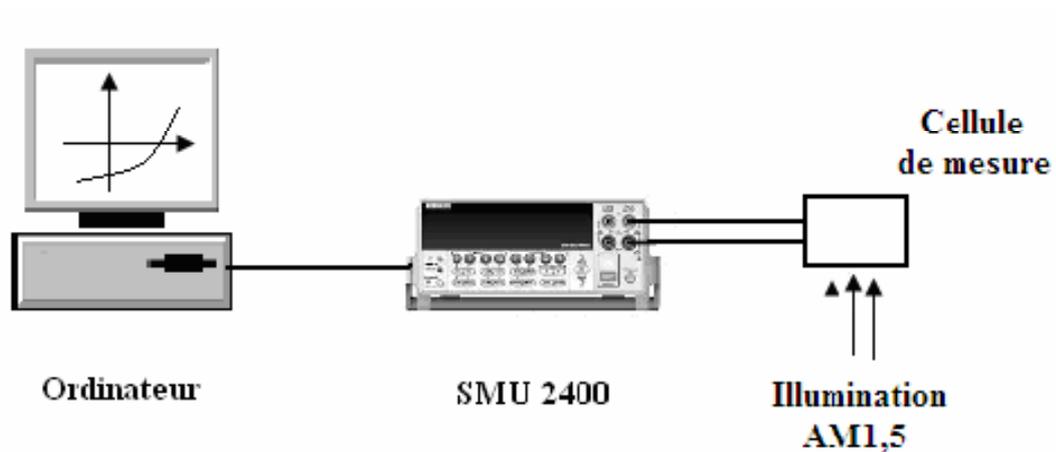


Figure III.15 : Banc de caractérisation I (V)

Les cellules sont fixées sur un boîtier de mesure adapté, comprenant des pointes en cuivre permettant d'assurer les contacts électriques.

Les caractéristiques $J(V)$ sont réalisées dans un premier temps dans l'obscurité, puis sous éclairage à l'aide d'un simulateur solaire SolarConstant PV 575, calibré avec une photodiode au silicium de réponse spectrale connue. Les cellules sont testées sous illumination standard de type AM 1,5 sous une puissance lumineuse variant de 0,17 à 1 sun (soit de 17 mW/cm² à plus de 100 mW/cm²) à l'aide d'un jeu de filtres neutres métalliques (de type « grille »).

III.3.8 Mesure du Rendement Quantique Externe (EQE)

Le spectre d'action d'une cellule photovoltaïque donne la réponse spectrale de la cellule à une excitation lumineuse. Cette réponse correspond au rendement quantique externe (EQE pour « External quantum efficiency ») qui s'exprime comme le rapport du nombre de charges

collectées aux électrodes sur le nombre de photons incidents, pour chaque longueur d'onde analysée. On appelle souvent cette mesure IPCE, selon l'abréviation anglo-saxonne «Incident Photon to Current Efficiency». D'un point de vue formel, l'intégrale du spectre IPCE sur l'irradiance solaire AM 1.5 permet d'évaluer le courant de court-circuit que peut débiter la cellule sous éclairage selon la relation :

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

Avec $b(\lambda)$ le flux de photons incidents déduit de l'irradiance standard du spectre AM 1.5, et q la charge élémentaire.

La figure III.16 représente le schéma du banc de mesure disponible au laboratoire. La mesure repose sur l'utilisation d'une détection synchrone permettant de ne détecter que le signal électrique modulée à la fréquence du signal optique (modulé à l'aide d'un hacheur). Ce type de montage permet d'obtenir un rapport signal sur bruit élevé, compte-tenu des faibles courants pouvant être délivrés à une longueur d'onde donnée par une cellule particulière (de quelques nA pour les régions du spectre où la couche active absorbe peu à quelques μ A pour les régions de forte absorption). Un spectre de calibration de la source lumineuse utilisée est réalisé à l'aide d'une photodiode au silicium de réponse spectrale connue. Dans un second temps, le spectre de photocourant de la cellule à tester est enregistré, et avec le spectre de calibration, permet d'estimer le rendement quantique externe.

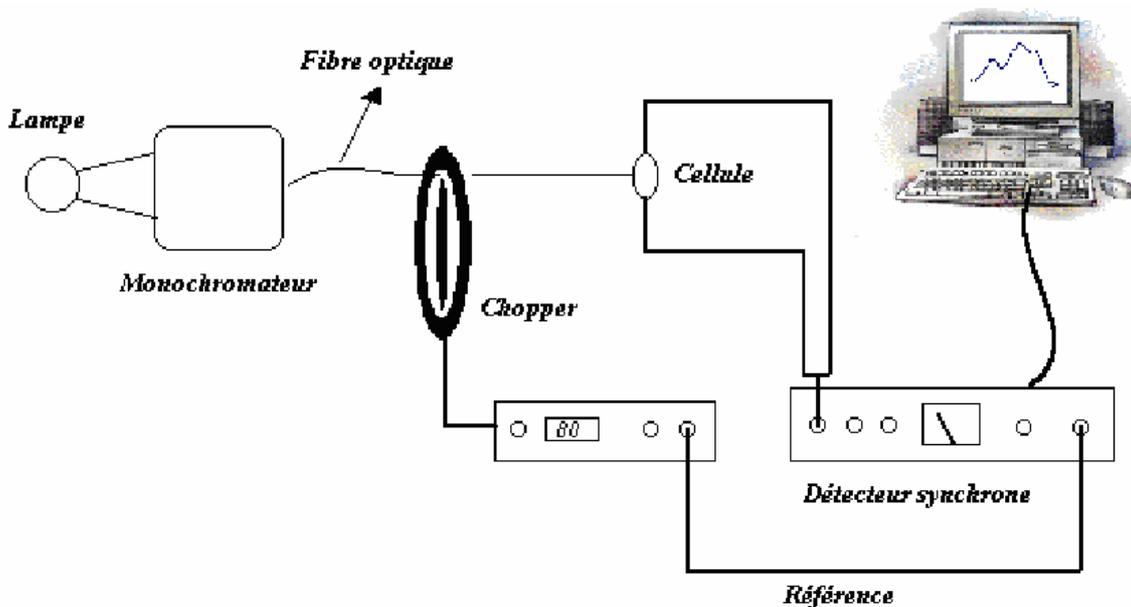


Figure III.16: Schéma du banc de mesure de l'EQE

L'excitation lumineuse est produite par une lampe tungstène-halogène de 250 W. La lumière issue de la lampe est décomposée en un faisceau quasimonochromatique lors de la traversée d'un monochromateur SpectraPro 2150i (ACTON) à double réseau. Les caractéristiques des réseaux et des fentes du monochromateur ne constituent pas un paramètre déterminant du banc, étant donné qu'une résolution de 5 nm près est généralement suffisante pour décrire le spectre d'action d'une cellule solaire organique dont le spectre d'absorption est assez large. Une fibre optique achemine le signal optique à l'intérieur de la boîte à gants.

L'amplificateur à détection synchrone utilisé (Stanford Research Systems, SR530) détecte le signal électrique modulé à la fréquence du hacheur $f = 60 - 80$ Hz. La fréquence de modulation est importante car elle doit permettre le transit des charges au sein de la couche active. Compte-tenu des épaisseurs importantes des cellules sensibilisées à colorants (de l'ordre du micromètre), nous avons parfois enregistré le spectre d'IPCE en mode statique, en mesurant de façon directe le courant généré par la cellule photovoltaïque à l'aide d'un multimètre Keithley 2400.

III.3.9 Caractérisation des cellules par des mesures de Photo-courants/Photo-tensions résolues en temps

Afin de caractériser de façon fine les processus physiques régissant le fonctionnement et les performances des cellules solaires réalisées, nous avons effectué des caractérisations par mesure de photo-tensions et photo-courants résolus en temps. Cette technique, d'une mise en œuvre simple, permet d'estimer les temps de recombinaison des charges, ainsi que les temps de transit des porteurs de leur zone de création vers les électrodes. Dans ce paragraphe, nous allons décrire la technique de caractérisation utilisée et mise en œuvre pour l'analyse des cellules PV. Cette technique est une technique avancée de caractérisation de ces cellules [231]. Elle a beaucoup été utilisée pour les cellules à colorant, et l'est aussi plus récemment pour les cellules à hétérojonction [232].

Présentation du dispositif expérimental

Le schéma et la photographie du dispositif expérimental de mesure des Photo-courants/Photo-tensions sont présentés respectivement figure III.17 et figure III.18.

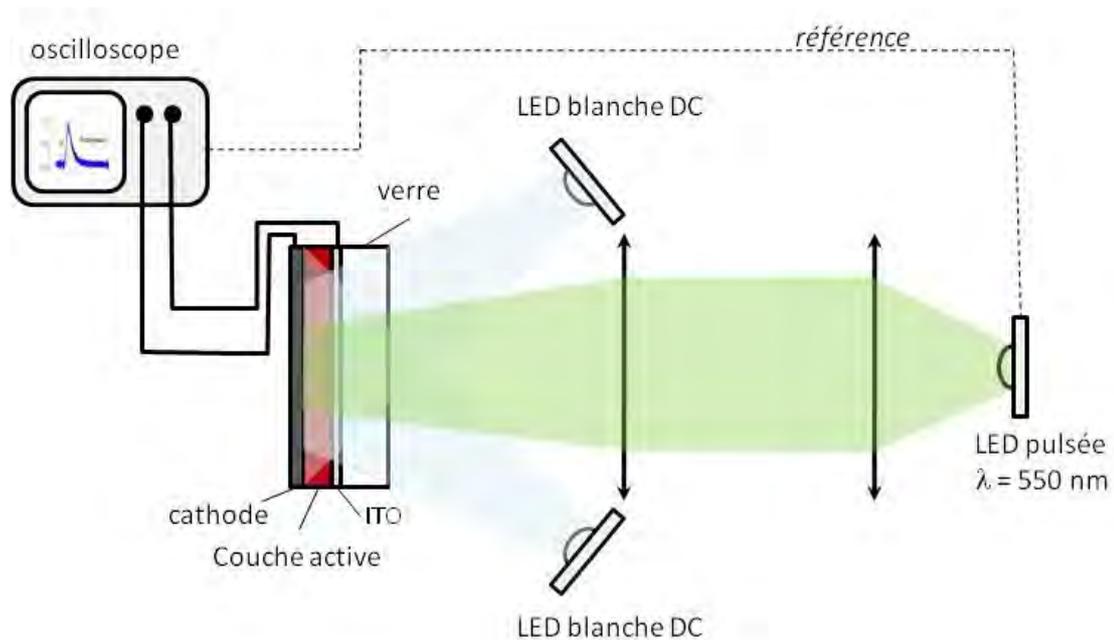


Fig. III.17 : schéma du dispositif de mesure photo-courants/photo-tensions

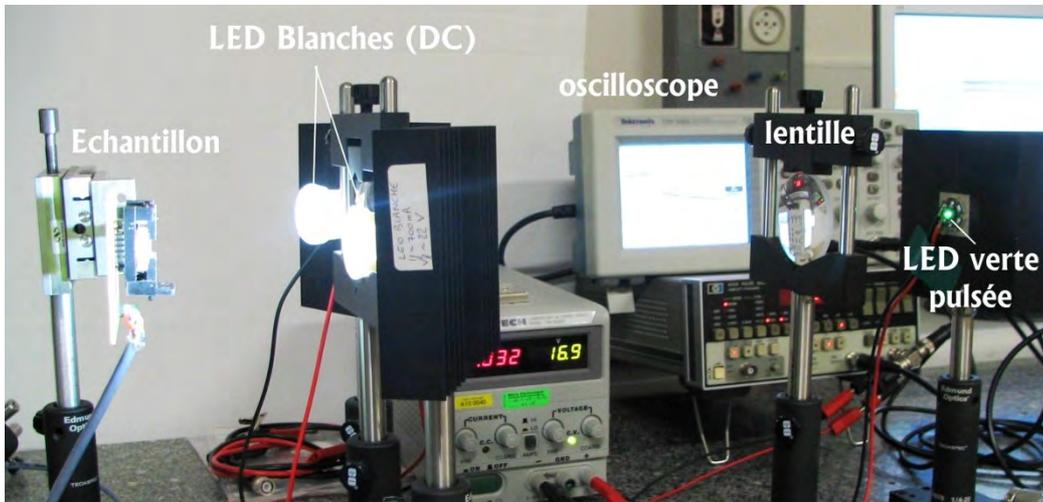


Figure III.18 : photographie du dispositif de mesure des photo-courants/photo-tensions

La cellule photovoltaïque est éclairée par deux diodes électroluminescentes blanches émettant un rayonnement centré à 550 nm. Bien que le spectre de ces diodes soit bien différent du spectre solaire AM 1.5 (voir figure III.19), des puissances lumineuses jusqu'à 120 mW.cm⁻² permettent d'évaluer les propriétés des cellules en conditions réalistes de fonctionnement.

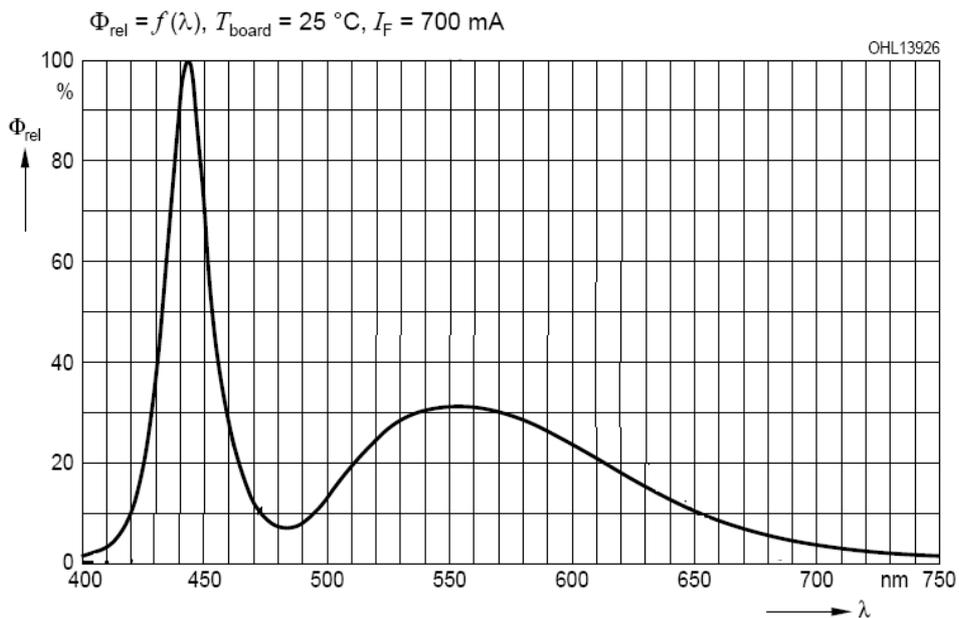


Figure III.19 : réponse spectrale de lumière blanche

Une troisième diode électroluminescente monochromatique pulsée, focalisée sur la cellule à tester à l'aide de deux lentilles, permet de générer de façon intermittente une population supplémentaire de charges, se répercutant aux bornes de la cellule sous la forme d'un signal

transitoire de photo-tension ($\Delta V(t)$) lorsque cette dernière est placée en conditions de circuit ouvert, ou de photo-courant ($\Delta I(t)$) la cellule est placée en conditions de court-circuit. Dans les deux cas, la décroissance du signal aux bornes de la cellule ($\Delta V(t)$ ou $\Delta I(t)$) suit une loi mono-exponentielle à partir du moment où l'intensité de la diode pulsée est choisie comme une fraction (quelques %) de celle des diodes blanches d'éclairage continu (voir figure III.20).

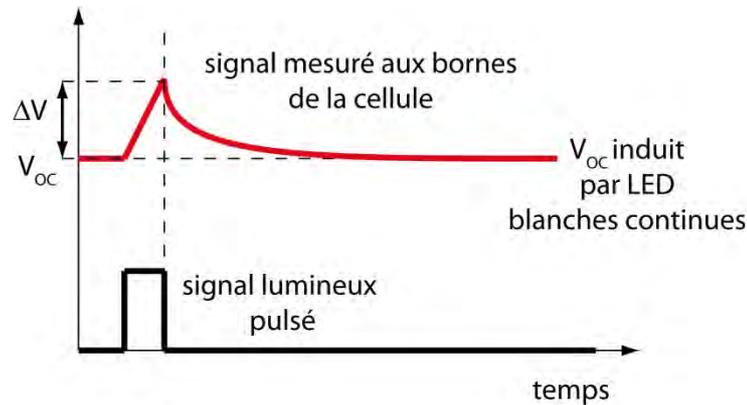


Figure III.20 : Décroissance schématique d'une photo-tension mesurée aux bornes d'une cellule solaire en condition de circuit ouvert.

En condition de circuit ouvert, la décroissance de la photo-tension, donc de la densité de charge supplémentaire générée de façon transitoire, s'effectue uniquement au travers des recombinaisons de charges positives et négatives dans la couche active, car aucun courant ne peut circuler dans le circuit extérieur. Le temps caractéristique de décroissance τ_{rec} , évalué à partir de $\Delta V(t) = V_0 e^{-t/\tau_{rec}}$, correspond ainsi au temps de recombinaison des charges dans la cellule. On définit de plus le taux de recombinaison par $k_{rec} = 1/\tau_{rec}$. En condition de court-circuit, la décroissance du photo-courant correspond simultanément à la recombinaison des charges et à leur extraction vers le circuit extérieur conditionné par leur temps de transit effectif τ_{trans} au sein de la couche active. Le temps caractéristique de décroissance τ_{ext} est alors donné par :

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

Le taux d'extraction des charges k_{ext} est alors donné par :

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

Lorsque la recombinaison des charges s'effectue beaucoup plus lentement que le transport dans la couche active, c'est-à-dire lorsque $\tau_{trans} \ll \tau_{rec}$, la décroissance du photo-courant mesuré en court-circuit est caractéristique du transport effectif des charges dans la cellule. C'est le régime souhaité pour qu'une cellule solaire présente de bonnes performances.

D'un point de vue expérimental, les temps de recombinaison τ_{rec} et d'extraction des charges τ_{ext} sont estimés en fonction de la puissance lumineuse continue incidente sur la cellule à tester, c'est-à-dire en fonction de la densité de charge photo-générée à l'équilibre, ou encore de la tension en circuit ouvert V_{OC} correspondante. Les données correspondantes $\tau_{rec} = f(V_{OC})$ et $\tau_{ext} = f(V_{OC})$ permettent de caractériser le fonctionnement de la cellule solaire sur une large gamme d'intensités lumineuses, jusqu'à une puissance correspondant au régime de fonctionnement standard (100 mW.cm^{-2}).

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

L'éclairement constant est réalisé à l'aide de deux diodes blanches LED OSTAR Lightning. La diode pulsée est une LED Luxeon STAR de 5W verte ($\lambda = 530 \text{ nm}$) commandée par un générateur de pulse Quantum composer présentant un temps de montée et de descente de 10 ns. La largeur du pulse est typiquement de 2 ms et la fréquence de répétition de 10 Hz. L'amplitude du pulse est choisie pour que les amplitudes des signaux électriques transitoires ΔV ou ΔI n'excède pas 3% du signal continu généré par les diodes blanches. Les signaux sont enregistrés via un oscilloscope numérique TEKTRONICS DPO4032 interfacé via Labview.

Chapitre IV : Résultats expérimentaux

IV.1 Propriétés des nanocristaux de ZnO synthétisés par voie sol-gel

La première étape de ce travail a consisté à synthétiser des nanocristaux de ZnO en solution présentant des propriétés physiques bien contrôlées : structure cristalline et morphologie. Dans ce contexte, la méthode de croissance par hydrolyse/condensation décrite au chapitre III a été utilisée et adaptée à l'application visée. Les premières synthèses ont été réalisées en **une seule étape** de croissance **sans ajout désionisée**, conduisant à l'obtention de nanoparticules majoritairement sphériques d'un diamètre moyen de l'ordre de 5 nm. Compte-tenu des objectifs de ce travail, nous avons dans un premier temps cherché à adapter et à optimiser les paramètres expérimentaux afin d'obtenir des particules plus volumineuses.

Effet du temps de croissance

On variant le temps de croissance de 2h15min (2,25h) à 6h, la concentration en nanoparticules des suspensions dans le chloroforme augmente. Ceci permet une légère augmentation de la taille des nanoparticules formées. Cependant, un effet de saturation est observé et la taille maximale des particules synthétisées en une seule étape de croissance n'excède pas 7 nm, comme le montre les images de microscopie électronique à transmission (Fig.IV.1).

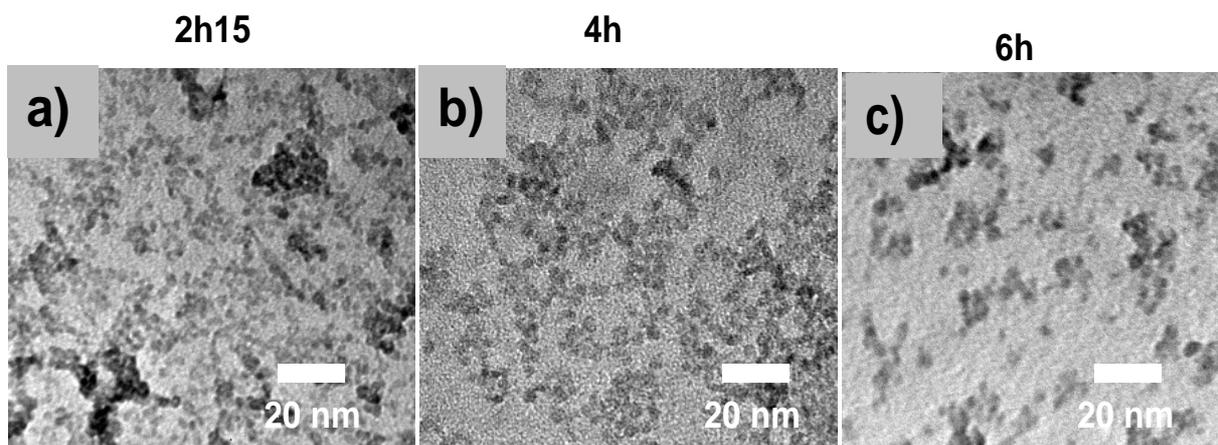


Fig. IV.1: images MET de nanoparticules de ZnO synthétiser avec différent temps de croissances en une seul étape : 4,8 nm (a) ; 6,2 nm (b) ; 6,9 nm (c)

Le tableau IV.1 présente la concentration des suspensions de ZnO obtenues, ainsi que le diamètre moyen des particules synthétisées évalué par microscopie électronique à transmission, en fonction de la durée de l'étape unique de croissance.

	ZnOP01	ZnOP02	ZnOP03
tps de croissance (h)	2,25	4	6
C (mg/ml)	42	51,2	60
taille (nm)	4,8	6,2	6,9

Tableau IV.1

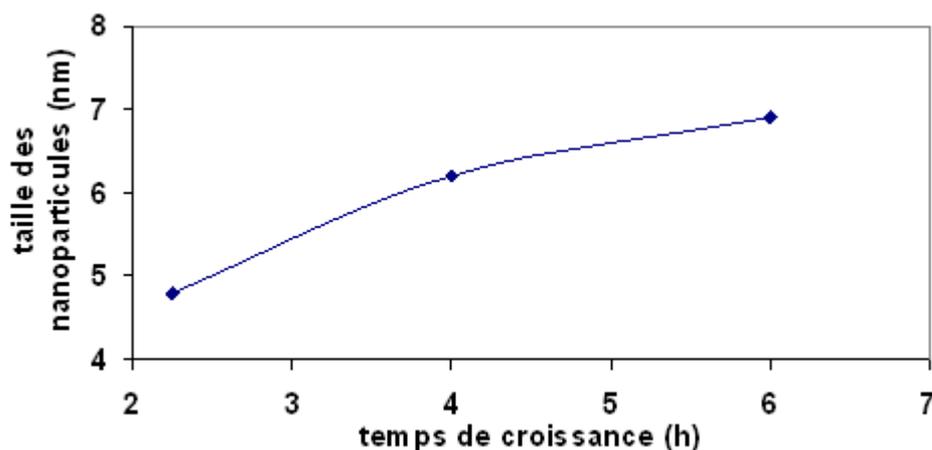


Fig.IV.2 Variation de la taille des nanoparticules en fonction du temps de croissance

Influence d'une deuxième étape de croissance

Dans le but d'augmenter davantage la taille des nanoparticules, une étape supplémentaire a été nécessaire après la 1ère phase de croissance. Elle consiste à condenser la suspension obtenue après la première étape de croissance solution résultante d'un facteur de 2 à 3, sous balayage d'azote à température ambiante. La deuxième phase de croissance est alors initiée en plaçant le solution obtenue sous reflux (64°C), pendant une durée une nouvelle fois variable en fonction de la morphologie des particules visées. Cette deuxième étape nous a permis d'augmenter de façon significative le diamètre moyen des particules. En partant d'un mélange précurseur similaire, l'utilisation d'une seconde étape permet d'obtenir des particules majoritairement isotropes (sphères, sphères allongées), d'un faible ratio d'aspect (voir Figure

IV.3). Dans certains cas, l'observation de nanocristaux hexagonaux (Figure IV.3.b) témoigne de l'obtention de monocristaux a priori bien cristallisés.

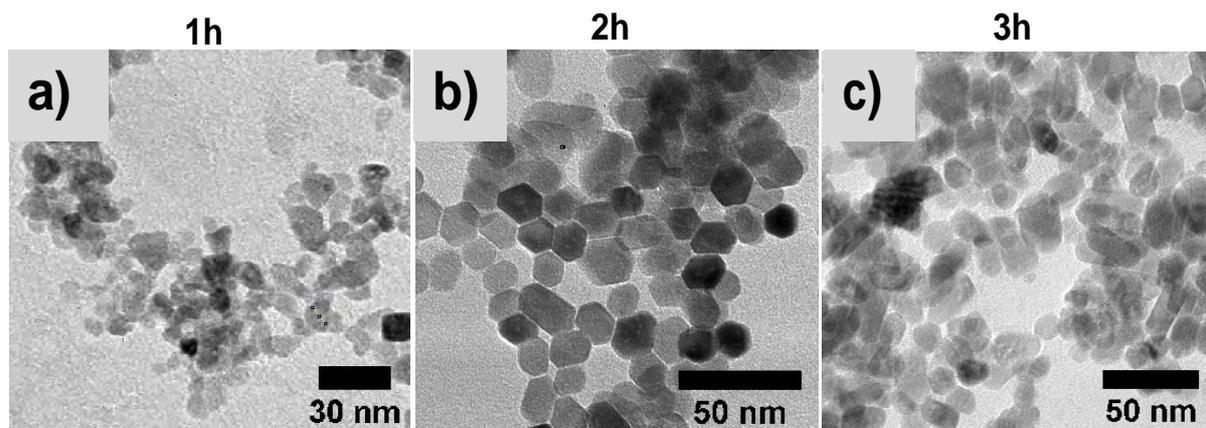


Fig. IV. 3 images MET de nanoparticules de ZnO synthétiser avec deux étapes de croissances: 9 nm (a) ; 16 nm (b) ; 20 nm (c)

Effet d'ajout d'eau désionisée dans le mélange précurseur

Par la suite, d'autres synthèses, ont été effectuées en ajoutant un volume d'eau désionisée (250 μ l) dans le mélange précurseur, avant les deux étapes de croissance. Cette stratégie, déjà employée dans la littérature [233, 228], a permis d'obtenir des nanoparticules à fort ratio d'aspect. Un contrôle de la forme de ces nanofils ou nantiges (dimensions et rapport diamètre/longueur) est alors possible en jouant sur la durée de la seconde étape de croissance. (Fig.IV.4)

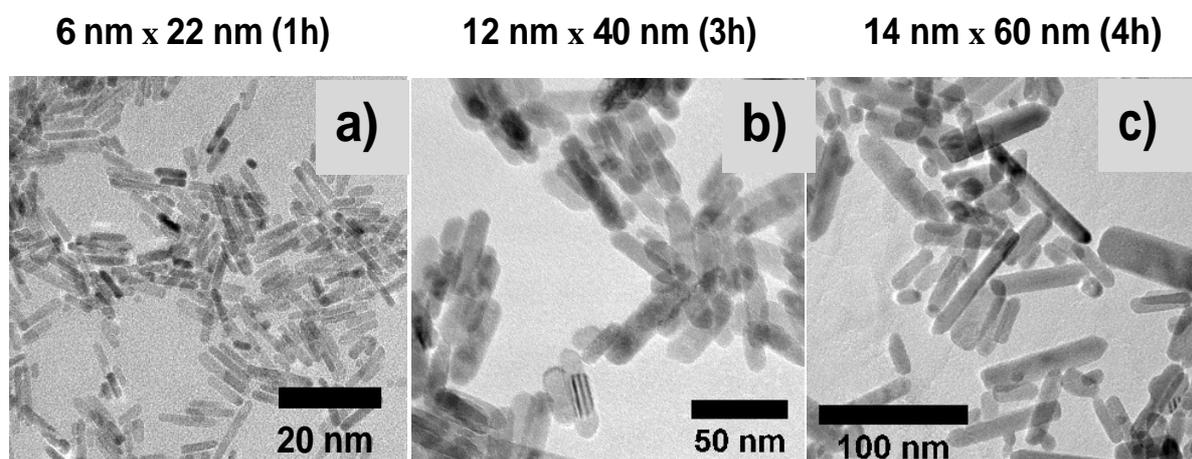


Fig. IV.4 images MET de nanotiges ou nanofils de ZnO synthétisés avec deux étapes de croissances et ajout d'eau désionisée: 6 nm x 40 nm (a); 12 nm x 40 nm (b); 14 nm x 60 nm (c)

Il faut noter au passage que, c'est avec ces nanoparticules allongées «**nanotiges ou nanofils**» de ZnO qu'ont été obtenus les meilleurs résultats lors de la réalisation des cellules sensibilisées SSDSSC présentés au cours de ce chapitre.

Le tableau IV.2, regroupe les différents paramètres expérimentaux de synthèse de différents types de nanoparticules de ZnO utilisés dans ce travail, que ce soit avec une ou deux étapes de croissance.

Echantillon de référence	Etape1	Etape2	Forme	Diamètre	Longueur	Ratio	Concentration de ZnO
5 nm	2h15 Sans eau	–	sphères	5 nm	–	1	40 mg/ml
6 nm	4h Sans eau	–	sphères	6 nm	–	1	50 mg/ml
7 nm	6h Sans eau	–	sphères	7 nm	–	1	60 mg/ml
9 nm	2h15 Sans eau	1h	sphères	9 nm	–	1	55 mg/ml
16nm	2h15 Sans eau	2h	hexagones	16nm	–	1	60 mg/ml
20 nm	2h15 Sans eau	3h	sphères allongées	20 nm	–	1	62 mg/ml
6*22nm	2h15	1h	tiges	6 nm	22 nm	3.6	60 mg/ml
6*40nm	2h15	2h	tiges	6 nm	40 nm	6.6	65 mg/ml
12*40nm	2h15	3h	tiges	12 nm	40 nm	3.3	70 mg/ml
14*60nm	2h15	4h	tiges	14nm	60 nm	5	80 mg/ml

Tab. IV.2 Paramètres expérimentaux utilisés pour la synthèse de différentes nanoparticules de ZnO

IV. 2 Dépôt de couches de ZnO dense (pyrolyse en spray)

Les cellules étudiées nécessitent l'utilisation de couches denses de ZnO déposées sur les substrats transparents de FTO (ITO), et sur lesquelles les couches mésoporeuses de ZnO peuvent être déposées. Ces couches minces de ZnO, qui facilitent l'injection des électrons de la couche poreuse à l'électrode, jouent aussi le rôle de couches bloqueuses de trous, améliorant ainsi les performances des cellules

Il faut noter que pour arriver aux paramètres de dépôt de couches denses de ZnO par la technique de la pyrolyse en spray indiquée dans le paragraphe III.2.3 ; une étape **d'optimisation (ou de validation)** a été nécessaire afin d'optimiser les conditions de dépôt et l'épaisseur des couches denses déposées. En effet, l'obtention de couches denses de ZnO de bonne qualité, pour l'application visée, est réputée difficile [234]. Pour cela des structures bicouches de type ITO/ZnO dense/polymère conjugué (P3HT)/Au ont été réalisées et étudiées (Fig.IV.5).

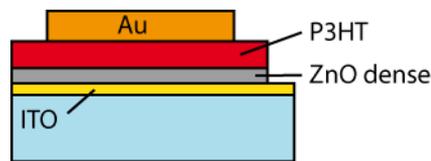


Figure IV.5: bicouche ZnO dense/P3HT

Les paramètres expérimentaux conduisant au meilleur redressement des caractéristiques I(V) mesurées dans le noir et témoignant de la bonne qualité des jonctions de type P:N (P3HT:ZnO dense), sont alors retenus. Pour cette étude, la couche de ZnO dense est déposée par pyrolyse en spray sur des substrats verre ITO; alors que le P3HT est déposé ensuite à la tournette.

IV. 2.1 Préparation des bicouches de type ITO/ZnO dense/P3HT/Au

Deux séries de cellules bicouches ont été préparées, en jouant sur les paramètres des couches denses de ZnO.

1^{er} série: on fixe la quantité vaporisée ($2 \times 5w = 2 \times 5$ balayage ~ 3 ml) et les autres conditions indiquées dans le chapitre précédent (paragraphe III.2.3) pour le dépôt de ZnO (température de dépôt de 400°C , recuit de 20 min sous air à 400°C après dépôt) et on fait varier l'épaisseur de la couche de P3HT déposée, donc la vitesse de rotation lors du dépôt du P3HT (Tab. IV.3).

Par ailleurs, le Poly-(3-hexyl thiophene) (P3HT) utilisé pour la fabrication de ces bicouches ZnOdense/P3HT est d'abord pré-dissout dans du chlorobenzène à une concentration de 20 mg/ml et filtré (0,2 µm), puis placé sous agitation magnétique à 60 °C avant son dépôt par spin-coating sur la couche dense. Une dernière étape de recuit 50 °C pendant 5 min est utilisée afin d'éliminer toute trace de solvant.

Les cellules sont finalisées en déposant l'anode d'or (~120 nm) par évaporation sous un vide de l'ordre de 10⁻⁶ mbar.

Cellule n°	ZnO dense	P3HT (Ω en tr/min)
10	2*5 W (3ml)	1500
11	2*5 W (3ml)	2000
12	2*5 W (3ml)	3000

Tab. IV.3 : paramètres d'élaboration de la 1^{ère} série

Dans un premier temps, et avant le dépôt du P3HT, la spectrométrie UV-visible a permis de montrer que la technique de la pyrolyse en spray est adaptée pour l'obtention de films minces de ZnO de bonne qualité optique (Fig.IV.6).

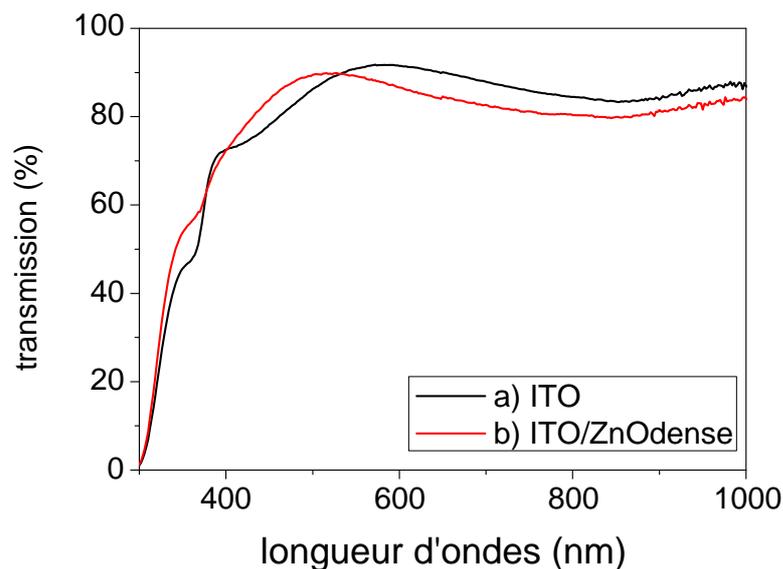
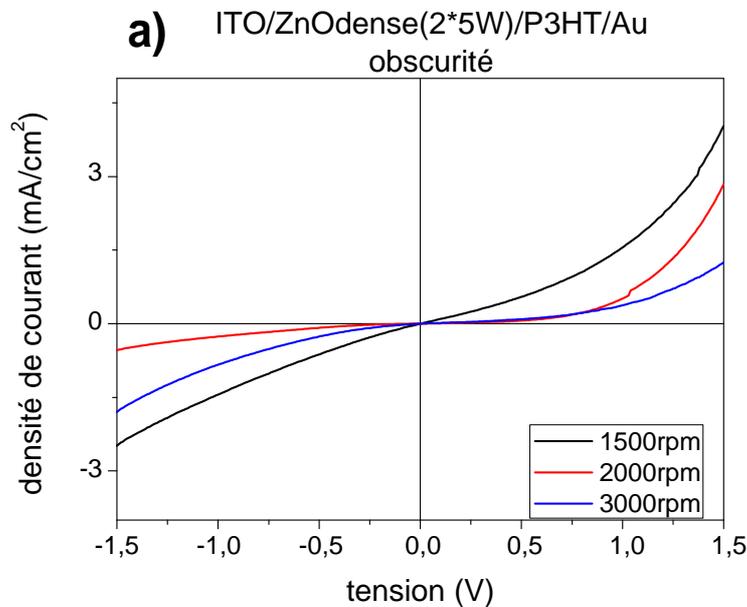


Fig.IV.6 : spectre de transmission, a) ITO seul, b) ITO/ ZnOdense (pyrolyse en spray)

Les films denses de ZnO obtenus montrent en effet une bonne transparence dans le visible, associée à une très bonne homogénéité des dépôts (peu de centres diffusants). De plus, la couleur très homogène des films observés à l'œil nu indique une bonne homogénéité de l'épaisseur qui est de l'ordre de 270 nm pour une quantité vaporisée de 2*5 W.

IV.2.2 Caractérisation I(V) des bicouches ITO/ZnOdense/P3HT/Au

Les caractéristiques courant-tension mesurées dans le noir des composants photovoltaïques bicouches de type ITO/ZnOdense/ P3HT/Au (1^{er} série) (Fig.IV.7.a) et b) montrent une assez bonne rectification pour la bicouche n° 11 utilisant une couche de P3HT ($\Omega = 2000$ tr/min). Le courant d'obscurité en polarisation inverse est de plus minimal pour cette épaisseur de P3HT, indiquant une bonne qualité de jonction.



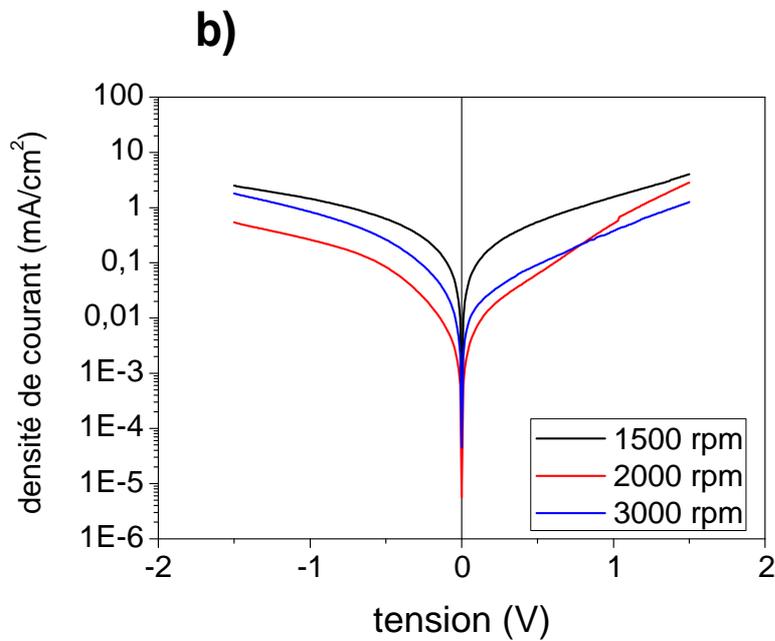


Fig.IV.7: caractéristique I(V) de bicouches (1^{ère} série)

a) en échelle linéaire, b) en échelle LOG

A partir de ces résultats, les paramètres optimum de dépôt du P3HT correspondent à une vitesse de rotation de 2000 rpm. Ces conditions sont maintenant utilisées dans la seconde série de cellules bicouches réalisées, afin d’optimiser les conditions de dépôt des couches denses de ZnO.

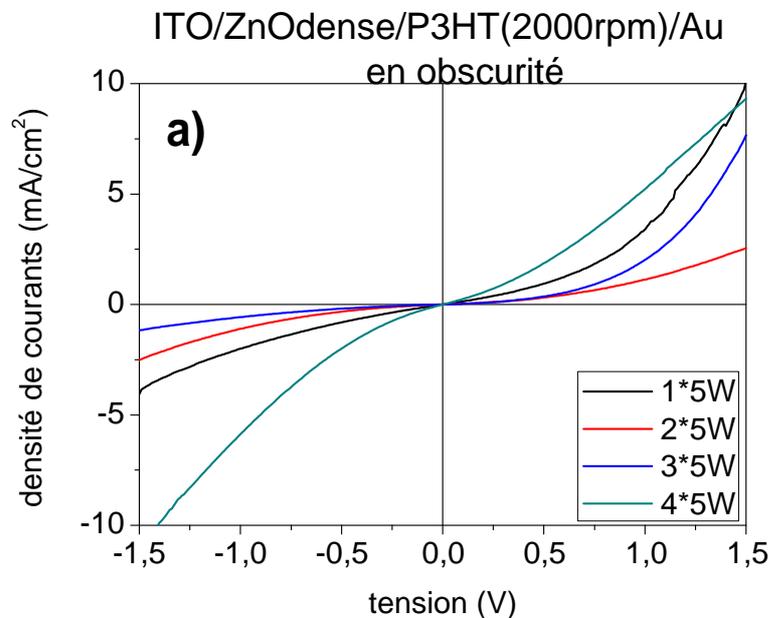
2^{ème} série: Pour cette série, c’est la quantité de solution déposée, et donc l’épaisseur des couches de ZnO denses, qui est modifiée, en gardant les paramètres de la couche de P3HT fixes. Pour ce faire, nous avons vaporisé une quantité variable de solution d’acétate de zinc (de 2 ml à 8 ml) et observer l’influence de ce paramètre sur les caractéristiques I(V) dans le noir des cellules bicouches (voir Tab. IV.4).

Cellule n°	ZnO dense	Epaisseur ZnO dense (nm)	P3HT (Ω en tr/min)
1	1*5 W	140	2000
2	2*5 W	270	2000
3	3*5 W	400	2000
4	4*5 W	500	2000

Tab. IV.4 : paramètres d’élaboration de la 2^{ème} série

Les caractérisations I(V) mesurées dans le noir sur des composants photovoltaïques bicouches de type ITO/ZnOdense/ P3HT/Au (2^{ème} série) (Fig.IV.8. a) et b)) ; montrent également une assez bonne rectification des diodes, avec le meilleur comportement pour la la bicouche n° 3 (quantité vaporisée = 3*5W (soit 4 ml) et épaisseur = 400 nm). Bien qu'une étude plus complète soit nécessaire pour comprendre cette évolution, l'optimum observé correspond vraisemblablement à un compromis entre les qualités morphologiques de la couche dense de ZnO (taille des grains, densité, présence de « pin-holes ») et ses qualités électriques en termes de transport et de conductivité.

Compte-tenu de l'application visée, ce sont ces paramètres qui seront utilisés dans la suite de ce travail pour l'élaboration des cellules sensibilisées solides à base de ZnO.



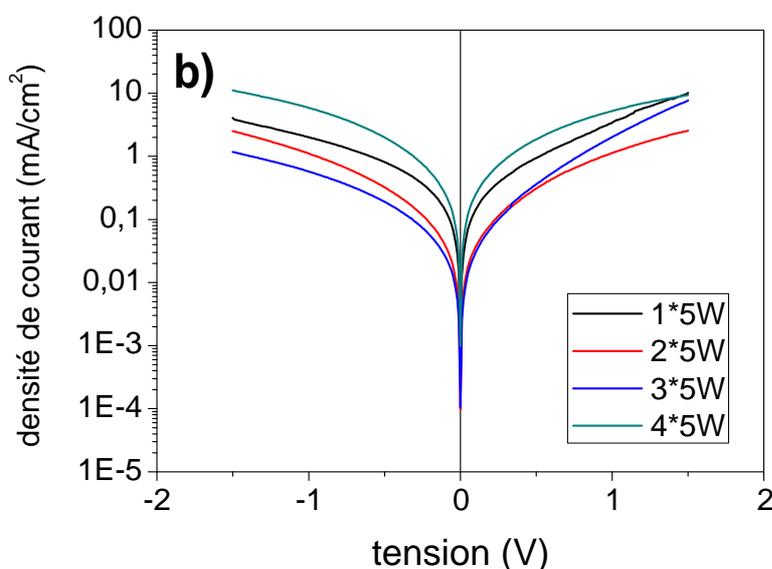


Fig.IV.8: caractéristique I(V) de bicouches (2^{ème} série)

a) en échelle linéaire, b) en échelle LOG

Ainsi, dans la suite de ce travail, les paramètres de dépôt des couches denses de ZnO utilisés correspondent à :

- Précurseurs: acétate de zinc déshydraté dissout dans du méthanol anhydre avec une concentration 80 mg/ml
- Gaz porteur: Azote, sous une pression de 0.7 bar environ.
- Quantité de solution vaporisée d'environ 4 ml (correspondant à 3 séries de 5 balayages lors du dépôt)
- Température dépôt de 400 °C
- Recuit sous air à 400°C pendant 20 min.

IV. 3 Propriétés des couches de ZnO poreux

Les dépôts des couches poreuse de ZnO avec et sans additifs polymériques (voir chapitre III), ont été réalisés à la tournette, suivit d'un recuit thermique sous air à une température alla de 250°C à 400°C pendant 30 min. Les premières électrodes de ZnO ont été élaborées en ajoutant du polyéthylène glycol (PEG), largement utilisé dans le domaine des cellules solaires sensibilisées à colorant conventionnelles pour limiter les phénomènes de déchirure des films lors du recuit. Le PEG est pré-dissout à 100 mg/ml dans le chloroforme (solvant identique à

celui des colloïdes de ZnO obtenues après synthèse) et ajouté avec un rapport massique ZnO:PEG de 4 :1

Dans cette partie, les paramètres utilisés pour le dépôt des couches poreuses de ZnO sont les suivants:

Volume de solution ZnO:PEG:chloroforme dispensé: 70 μ l

Accélération : 8000 tr/min/s

Vitesse de rotation : 1000 tr/min

Durée de la rotation : 40 s

De plus, dans cette partie, le recuit thermique des films a été réalisé de façon continue à 300°C sous air après l'étape de dépôt à la tounette. Plusieurs stratégies ont dues être évaluées durant ce travail préliminaire, afin d'aboutir à des couches poreuses de ZnO présentant une porosité et une épaisseur adaptée à l'application visée.

IV. 3. 1 Utilisation de particules sphériques de faible diamètre ($d \sim 6$ nm)

Dans le cas de nanocristaux de ZnO sphériques et de faible diamètre (de l'ordre de 5 à 6 nm), les observations par microscopie électronique à balayage (MEB) ont montré que l'ajout de PEG n'induit pas de porosité significative sur les couches de ZnO déposées (voir figure IV.9). Au contraire, des amas de grande dimension, correspondant à des assemblages très compacts de particules agrégées dans du PEG, sont présents en grand nombre à la surface du film. La couche de ZnO déposée sous ces agrégats semble de ce fait très compacte (figure IV.9.a).

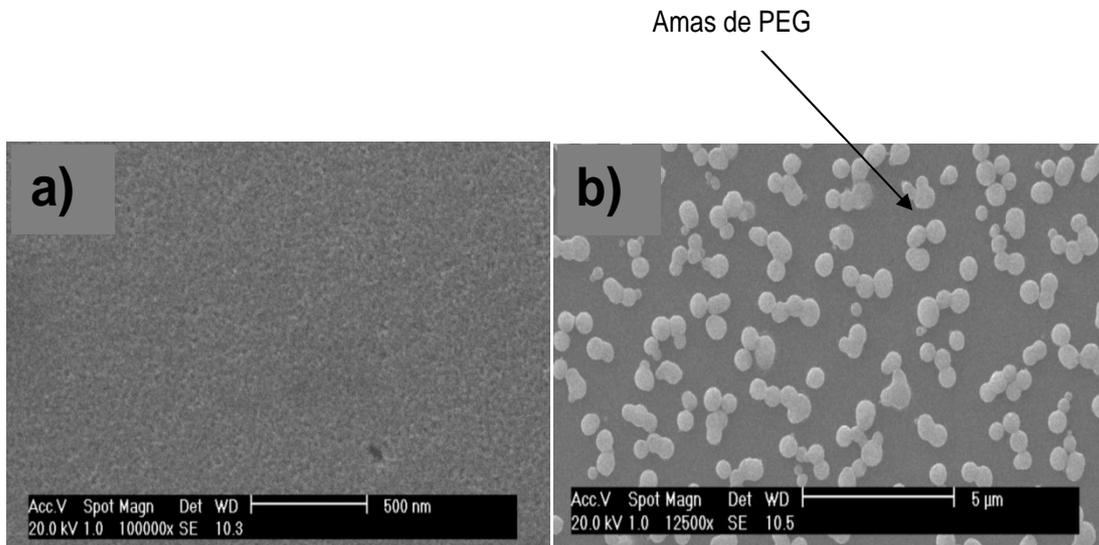


Fig. IV. 9 images MEB de couche de ZnO à partir de particules de faibles diamètres: sans PEG a) ; avec PEG b)

La figure IV.10 présente les spectres d'absorption UV-visibles associés à des couches de ZnO déposées avec et sans PEG, à partir de ces nanosphères de faible dimension. Ces mesures montrent que les couches poreuse déposées sans PEG sont très transparentes dans le visible (pour les longueurs d'onde supérieures au seuil d'absorption de l'oxyde) (voir les spectres de transmission correspondants figure IV.11), alors que les couches élaborées avec le PEG montrent une forte diffusion due à la présence des amas dont la taille est de l'ordre de grandeur des longueurs d'onde visible (300-600 nm).

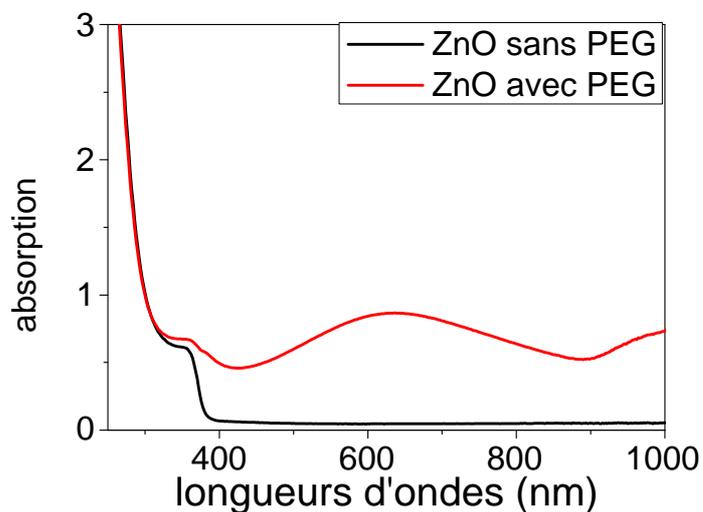


Fig. IV.10 absorption de couches de ZnO déposées avec et sans PEG à partir de particules de faibles diamètres ($d \sim 6$ nm)

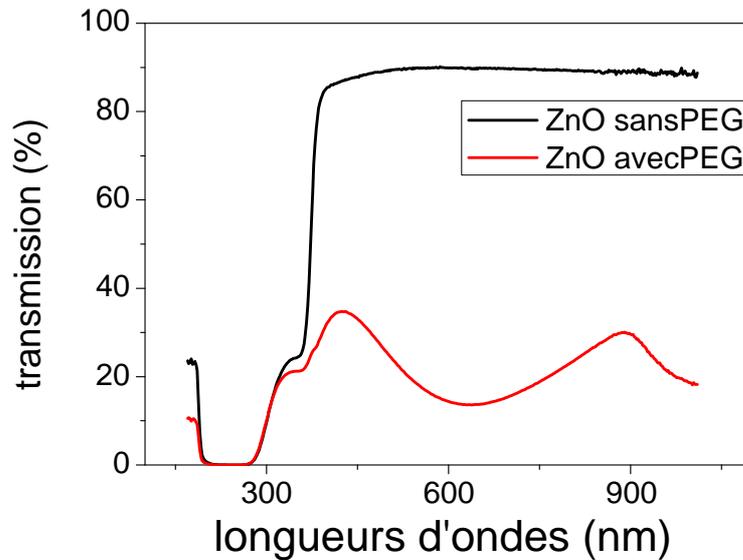


Fig. IV.11 transmission de couches de ZnO déposées avec et sans PEG à partir de particules de faibles diamètres ($d \sim 6$ nm)

Compte-tenu de ces résultats, nous avons cherché à utiliser des particules de plus grandes dimensions.

IV. 3. 2 Utilisation de nanocristaux de ZnO de plus grandes dimensions (6 nm x 22 nm)

L'utilisation de nanocristaux de ZnO de plus grande dimension a permis d'obtenir des couches de ZnO présentant une bonne homogénéité, sans présence d'amas (voir images MEB présentées figure IV.12). Même sans ajout de PEG, une porosité relative est observée dans certaines zones des films déposés. Néanmoins, ces zones poreuses restent difficiles à contrôler et leur répartition reste aléatoire. L'ajout de PEG dans la solution précurseur utilisée pour le dépôt permet de façon évidente une plus grande porosité et homogénéité des couches (voir figure IV.12.b). L'utilisation du PEG permet ainsi d'induire une porosité significative des couches, avec des pores d'un diamètre moyen de 50 à 100 nm (évalué à partir des images MEB).

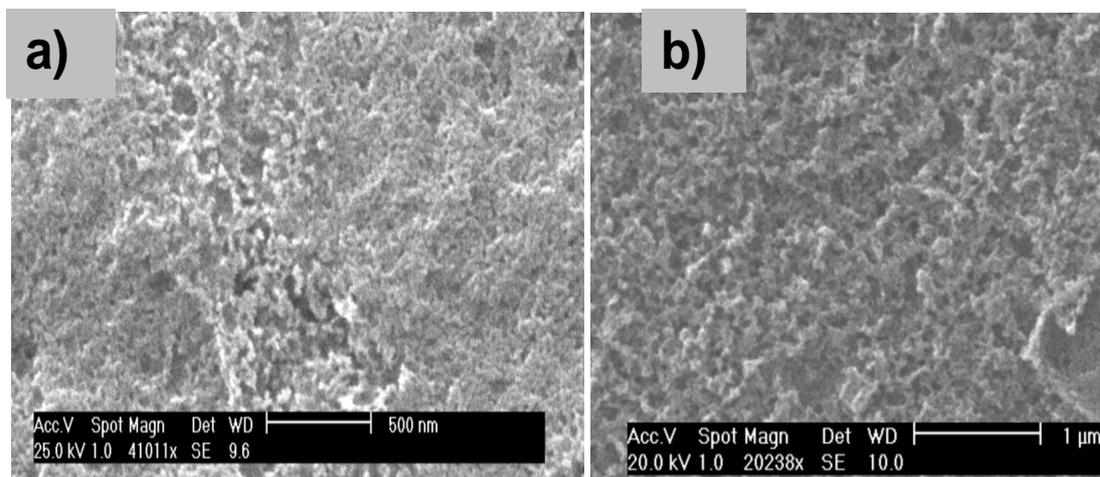


Fig. IV.12 images MEB de couche de ZnO à partir de particules de grandes dimensions : sans PEG a) ; avec PEG b)

Un autre point important concerne les épaisseurs des films déposés. Des observations par MEB en coupe transverse (voir figure IV.13) montrent que l'épaisseur des films déposés est supérieure avec PEG (~800 nm) que sans PEG (~300 nm), ceci étant cohérent avec une plus grande porosité du film. Cette observation est à corrélérer avec la viscosité des solutions précurseurs, bien supérieures avec ajout de PEG. Compte-tenu de l'application visée, une épaisseur importante est nécessaire. La stratégie adoptée semble donc permettre l'obtention de couches de ZnO poreuses adaptées.

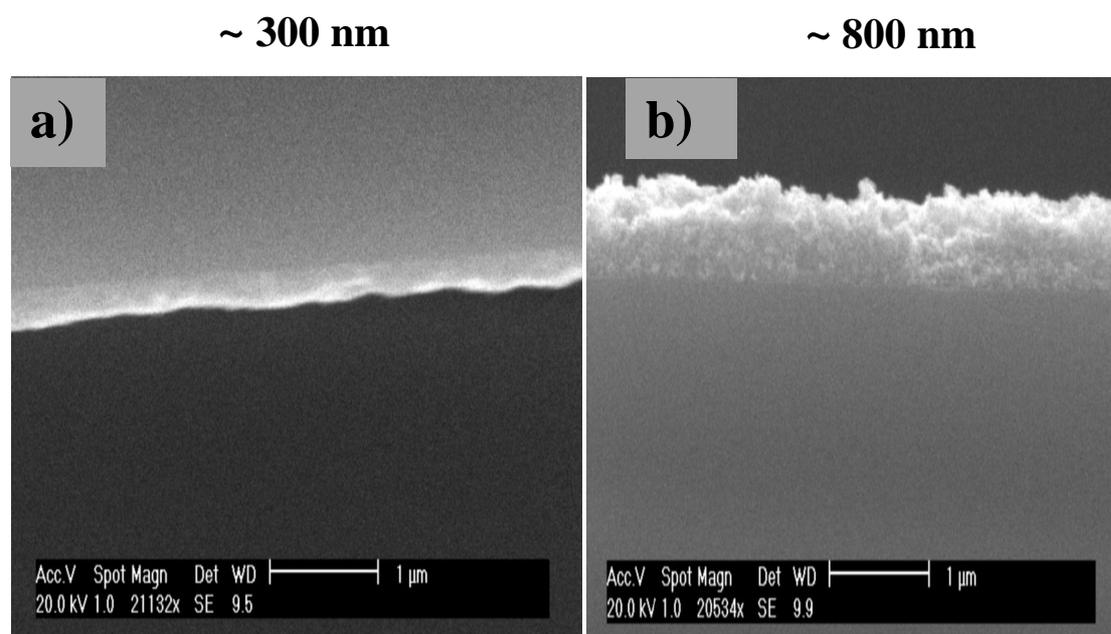


Fig. IV.13 images MEB en coupe transve de couche de ZnO élaborées à partir de nanofils de 6 x 22 nm: sans PEG a) et avec PEG b)

Bien que les couches déposées de cette façon avec PEG présente des épaisseurs intéressantes, la technique de dépôt à la tournette n'a pas permis d'obtenir de couches plus épaisses, pourtant nécessaire pour la réalisation de cellules sensibilisées solides (l'optimum se situant autour des 2 microns pour le TiO_2) [14, 19].

De ce fait, nous avons alors effectué plusieurs dépôts successifs (jusqu'à 6) à partir de solution de ZnO-PEG, dans le but d'atteindre des épaisseurs permettant une première implémentation des couches dans des cellules sensibilisées à colorants.

Dépôt successif de plusieurs couches poreuses de ZnO-PEG (4-1)

- cas de quatre couches successives

Les couches sont toujours déposées à la tournette avec les mêmes paramètres que précédemment. Entre le dépôt de chaque couche, un recuit à 300 °C pendant 10 mn est réalisé afin de consolider la structure du film et permettre une nouvelle étape de dépôt. La dernière étape de recuit du film complet a été effectuée à 300°C pendant 30 mn. Les épaisseurs obtenues sont ainsi On obtient des épaisseurs de l'ordre de 2 μm (Fig. IV. 14).

e ~ 2 μm

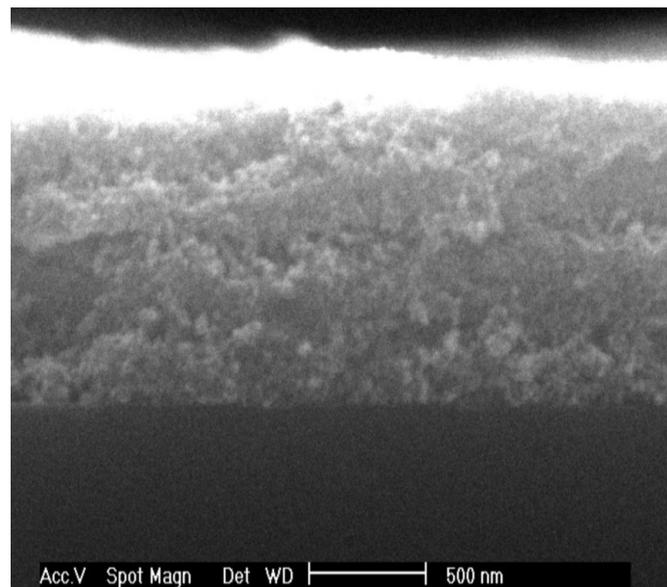


Fig. IV. 14 images MEB en coupe transverse de quatre couches successives de ZnO déposées avec PEG à partir de particules grandes dimensions (6x22 nm)

- cas de six couches successives

En utilisant la même stratégie que pour le dépôt des 4 couches précédentes, 6 couches ont été successivement déposées, permettant d'obtenir une épaisseur finale du film poreux 3 μm .

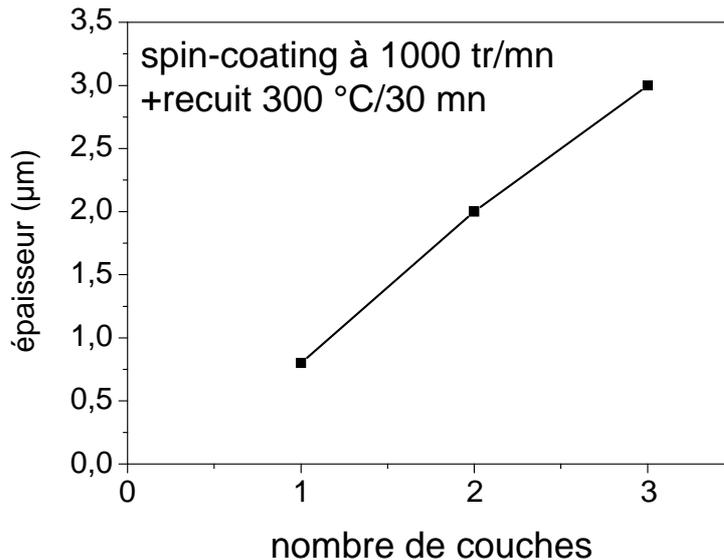


Fig. IV.15: variation de l'épaisseur du film de ZnO poreux en fonction du nombre de couches successives déposées.

On peut noter au passage que, les mesures d'épaisseurs des couches poreuses de ZnO prise sur le MEB ont été confirmées par celle réalisées par profilométrie (Dektak).

Suite à ce travail préliminaire, nous avons ainsi obtenu les premières couches poreuses présentant des caractéristiques adaptées à l'application visée. Les premières cellules sensibilisées à colorant ont ainsi pu être élaborées. Dans les sections suivantes, deux colorants à base de ruthénium, le N719 et le Z907, sont utilisés afin d'illustrer l'influence des paramètres expérimentaux (épaisseur des couches poreuses, paramètres de sensibilisation, etc) sur les performances des cellules réalisées. Pour cette première phase, il est important de noter que nous avons utilisé des substrats d'ITO, et non de FTO.

Les paramètres de sensibilisation utilisés dans ce cas sont : température de sensibilisation de 50 °C pour une durée de 15 min. De même, les paramètres de dépôt du spiro-OMeTAD, utilisé avec ses additifs usuels décrits dans les chapitres II et III (tert-butylpyridine et Li-

TFSI) correspondent à une vitesse de rotation de la tournette $\Omega = 2000$ tr/min, une durée de rotation de 40 s pour un volume dispensé de 40 μ l.

Il faut noter qu'après leurs sensibilisations, les couches poreuses (verre/ITO/ZnO dense/ZnO poreux) paraissent bien colorés (orange-violet), témoignant d'un greffage efficace par le colorant (N719 ou Z907). De façon visuelle, les échantillons les plus épais (ceux élaborés avec six couches de ZnO poreux successives) présentent une couleur plus prononcée par rapport aux cellules plus minces (quatre couches et une couche).

IV. 3. 3 Influence de l'épaisseur de ZnO poreux et des paramètres de sensibilisation sur les performances des cellules sensibilisées solides

□ Influence de l'épaisseur du ZnO poreux (6 nm x 22 nm)

Le spectre d'absorption UV-visible de la cellule sans l'anode (ITO/ZnO dense/ZnO-PEG (4-1)/N719/spiro-OMeTAD) et dont l'électrode poreuse de ZnO est réalisée à partir de nanofils de ZnO de 6x22 nm; montre l'existence d'une bande d'absorption entre 500 et 550 nm (figure IV.16), correspondant à l'absorption du colorant N719. On peut noter que plus la couche de ZnO poreux est épaisse, plus la densité optique des films dans cette région est marquée, en cohérence avec le greffage d'une plus grande quantité de colorant. Cette observation est attendue, puisque les couches plus épaisses développent une surface plus importante pour le greffage des fonctions acide carboxyliques du colorant.

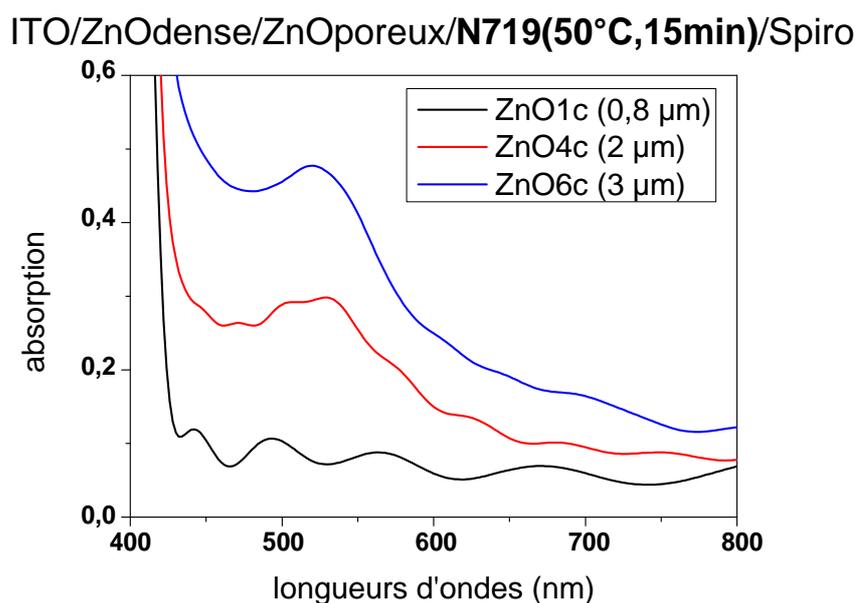


Fig. IV.16 évolution de l'absorption du film de ZnO poreux avec le nombre de couches (ou épaisseur).

Après dépôt de l'anode d'or sur les échantillons, les caractéristiques courant-tension sont mesurées dans le noir puis sous éclairage standard de 100 mW.cm^{-2} (AM 1.5G). Les caractéristiques sous éclairage (figure IV.17) montrent pour la première fois un effet photovoltaïque. Bien que cet effet soit faible, il reste observable. Cette observation constitue le premier résultat expérimental marquant de ce travail. Les facteurs de forme (FF) associés restent très faibles, et témoignent d'un fonctionnement très éloigné d'un fonctionnement efficace qui sera rendu possible seulement par l'optimisation des nombreux paramètres expérimentaux des cellules.

Une première tendance se dégage néanmoins de ces résultats très préliminaires, et on observe que le courant de court-circuit le plus important est obtenu avec la cellule la plus épaisse, en directe corrélation avec les spectres d'absorption UV-visibles.

La caractérisation courant-tension (Fig. IV. 16) ; montre que, le rendement des premières cellules SSDSSC réalisées augmente également avec l'épaisseur des couches nano poreuse de ZnO; mais reste très faible (Tab. IV. 5).

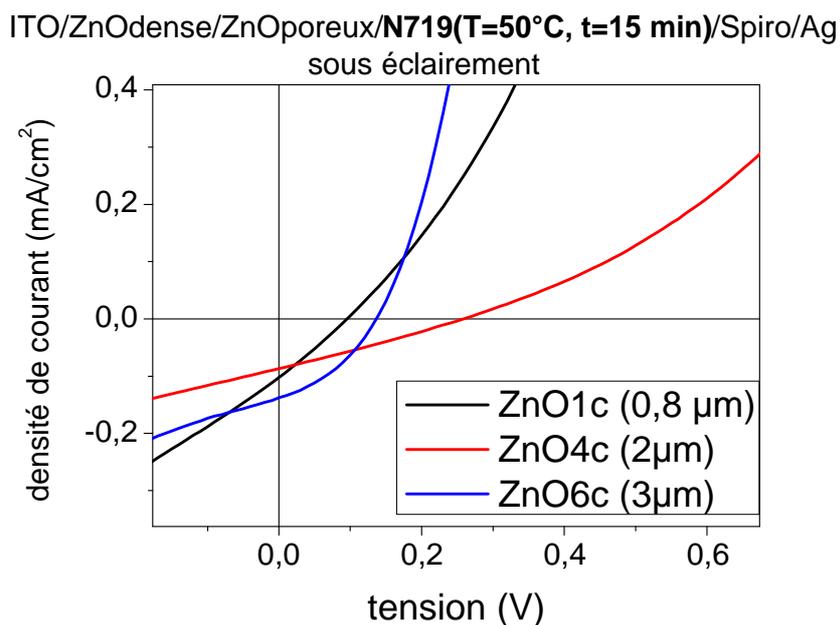


Fig. IV.17: I(V) des premières SSDSSC en fonction de l'épaisseur de ZnO

Les paramètres photovoltaïques de ces cellules sont résumés dans le tableau IV.5.

N719 (T= 50 °C et t = 15 min)					
	épaisseur (μ)	V _{oc} (V)	J _{cc} (mA.cm ⁻²)	FF	η (%)
9 (1c)	0,8	0,1	0,1	0,26	0,003
7 (4c)	2	0,25	0,09	0,27	0,006
17 (6c)	3	0,14	0,14	0,35	0,007

Tab. IV.5 paramètres photovoltaïques des premières cellules SSDSSC testées en fonction de l'épaisseur de ZnO poreux

Les tensions de circuit ouvert sont très éloignées de la valeur théorique maximale (estimées par la différence entre le bas de la bande de conduction du ZnO et le niveau HOMO du spiro-OMeTAD). Cette observation montre que le fonctionnement des cellules est fortement limité, plusieurs facteurs pouvant expliquer cette limitation :

- Fuites de courant importantes (révélées au travers de la forme de la caractéristique et la résistance parallèle associée).
- Forte résistance au transport des charges, se répercutant au travers d'une résistance série très élevée.
- Intense recombinaisons dues à un transport limité dans un des deux constituant (couche poreuse ou spiro-OMeTAD, notamment si ce dernier n'infiltré pas parfaitement les pores).

Ces limitations devront être levées pour l'obtention de cellules plus performantes.

□ **Influence des paramètres de sensibilisation avec le colorant Z907**

Nos tests suivants concernent l'utilisation du colorant Z907, pour lequel nous avons évalué l'influence de quelques paramètres expérimentaux (durée de sensibilisation, température).

• **Paramètre de la solution de Z907**

0.3 mM de Z907 dans l'acétonitrile:tert-butanol (50:50) vol % (voir chapitre III)

1^{ère} étude: la température de sensibilisation (T=80°C) est maintenue constante pour une durée variable du temps d'immersion.

Pour cette étude, centrée sur l'optimisation de quelques paramètres liés à la sensibilisation, nous avons choisis d'utiliser des particules sphériques d'un diamètre plus élevé que pour les

premières études. Les couches poreuses obtenues présentent des caractéristiques adaptées à l'application visée. Ce choix est motivé par une synthèse plus courte, plus facile à reproduire pour effectuer plusieurs séries de cellules

Les spectres d'absorption UV-visible des cellules réalisées à partir de nanocristaux de ZnO sphériques ($d \sim 9\text{nm}$) montrent que ; leurs absorptions augmentent avec le temps d'immersion des électrodes poreuses dans le colorant dissout, jusqu'à une durée d'une heure (Fig. IV.18).

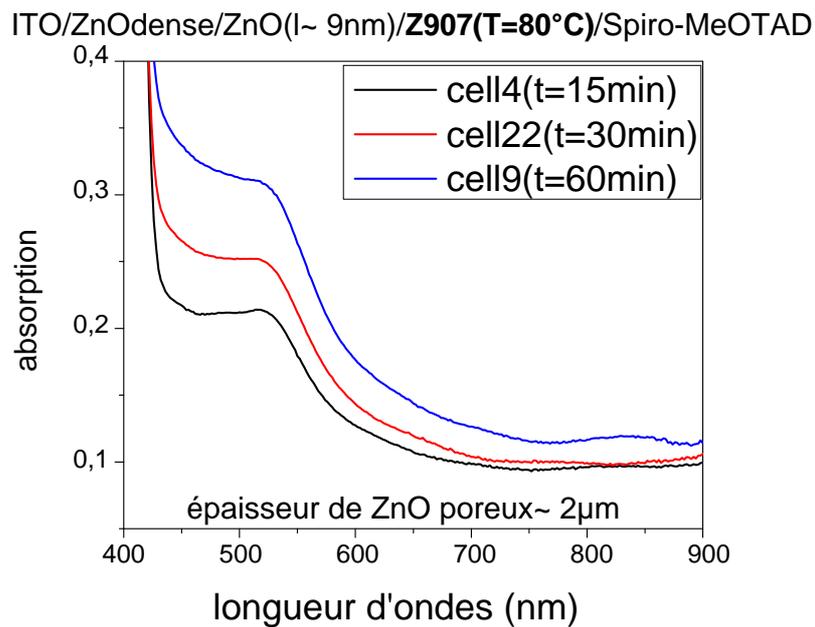


Fig. IV.18 : absorption en fonction du temps d'immersion dans le colorant Z907 à T= 80°C

La durée d'immersion est donc un paramètre important pour optimiser la quantité de charges pouvant être générées dans la cellule sous éclaircissement.

Les caractéristiques courant-tension (Fig. IV.19) correspondantes montrent que les performances de la cellule sensibilisée pendant 30 min sont meilleures que celles sensibilisées sur une durée supérieure ($t > 30\text{min}$), ceci pour la même température d'immersion ($T = 80\text{°C}$) (Tab. IV. 6).

ITO/ZnO dense/ZnO(l~9nm)/Z907(T = 80°C)/Spiro-MeOTAD/Ag

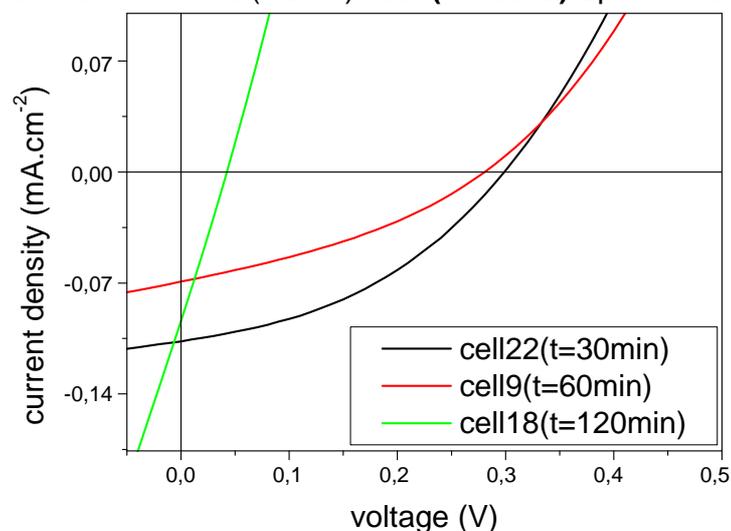


Fig. IV. 19 : I(V) des premières SSDSSC en fonction du temps d'immersion dans le colorant Z907 à T= 80°C

Les paramètres photovoltaïques sont donnés dans le tableau IV.6 ci-dessous.

épaisseur de ZnO poreux ~ 2 μm

Cell. n°	temps (min)	V _{OC} (V)	J _{CC} (mA.cm ⁻²)	FF	η (%)
4	15	---	---	---	---
22	30	0,30	0,10	0,42	0,013
9	60	0,28	0,07	0,34	0,007
18	120	0,04	0,10	0,26	0,001

Tab. IV.6: paramètres photovoltaïques des premières cellules SSDSSC testées en fonction du temps d'immersion dans le colorant Z907 à T= 80°C

Il est cependant intéressant de noter que les caractéristiques I(V) pour les cellules sensibilisées avec le Z907 semblent meilleures que dans la section précédente. Les facteurs de forme s'améliorent notablement. Ces observations peuvent être une conséquence de la morphologie des couches poreuses utilisées dans cette partie, ou de la sensibilisation.

2^{ème} étude : la durée d'immersion est fixée à 30 min pour une température variable de sensibilisation. Les couches poreuses sont élaborées à partir des mêmes nanocristaux de ZnO ($d \sim 9$ nm).

Comme précédemment, les spectres d'absorption UV-visibles sont donnés figure IV.20 et les caractéristiques I(V) figure IV.21. Le tableau IV.7 présente les paramètres photovoltaïques correspondants. Il est à noter que la cellule sensibilisée à 50°C a été dégradée lors des manipulations.

D'après les propriétés d'absorption optique des films, il semble que la température d'immersion influe assez peu sur la quantité de colorant greffé dans le film. Néanmoins, le maximum correspond à une température de 120°C.

ITO/ZnOdense/ZnO($l \sim 9$ nm)/Z907($t=30$ min)/Spiro-MeOTAD

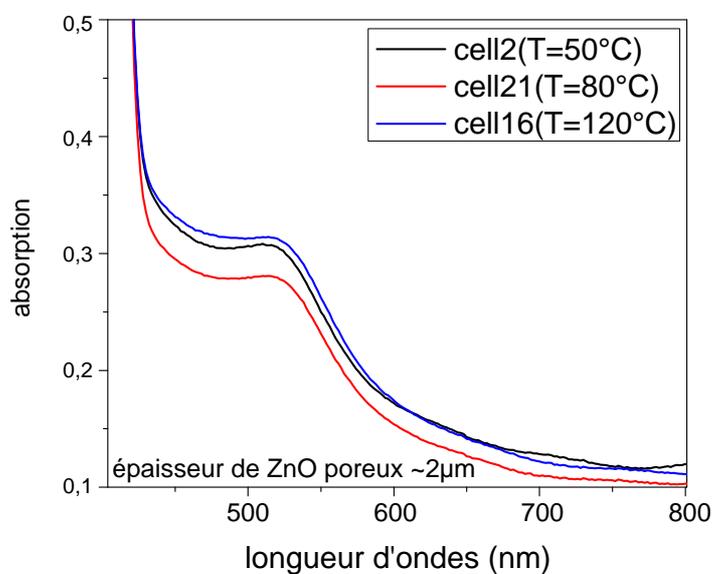


Fig. IV. 20 : absorption en fonction de la température d'immersion dans le colorant Z907 pendant $t=30$ min

A l'opposé, les caractéristiques courant-tension montrent que les performances de la cellule sensibilisée à $T=80$ °C semble meilleures que celles de la cellule sensibilisée à $T=120$ °C pour un temps d'immersion ($t = 30$ min) (Fig. IV. 21). Ces meilleures performances semblent correspondre à un greffage efficace, une faible aggrégation et une faible dissolution de l'oxyde en présence du colorant.

Les paramètres de sensibilisation retenus correspondent ainsi à une durée de 30 min pour une température de 80°C.

Cependant les performances reste faible ; néanmoins on est arrivé à optimiser les paramètres de sensibilisation et c'est le couple (**T=80°C, t=30 min**) qui à permit d'obtenir les meilleurs résultats (Tab. IV.6, et Tab. IV.7).

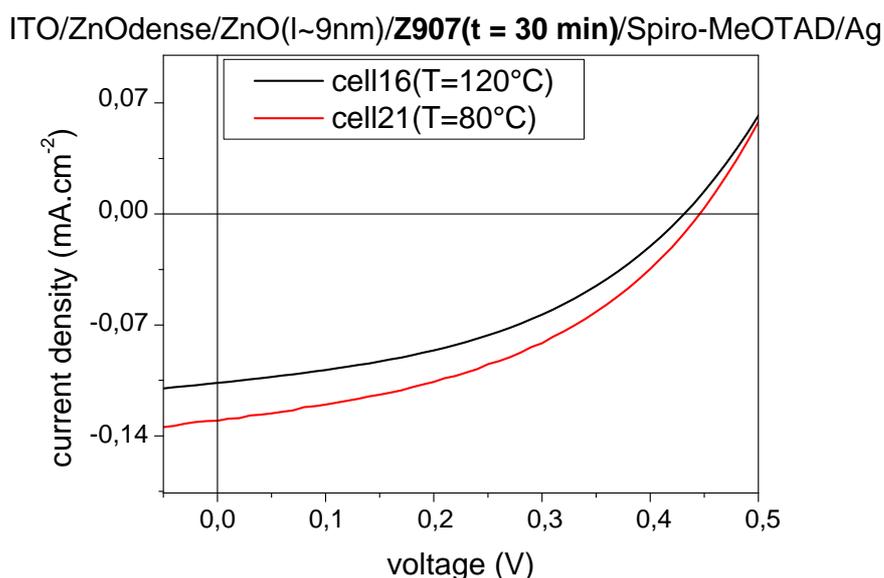


Fig. IV.21: I(V) des premières SSDSSC en fonction de la température d'immersion dans le colorant Z907 pendant 30 min

Les paramètres photovoltaïques correspondant sont donnés dans le tableau IV.7 ci-dessous.

épaisseur de ZnO poreux ~ 2 μm

Cell. n°	Température (°C)	V _{OC} (V)	J _{CC} (mA.cm ⁻²)	FF	η (%)
2	50	---	---	---	---
21	80	0,45	0,13	0,42	0,025
16	120	0,43	0,10	0,44	0,019

Tab. IV. 7 paramètres photovoltaïques des premières cellules SSDSSC testées en fonction de la température d'immersion dans le colorant Z907 pendant t=30 min

Conclusion

Ces études préliminaires nous ont permis de démontrer pour la première un effet photovoltaïque dans des cellules solaires sensibilisées à colorant à l'état solide à base de nanocristaux de ZnO. Une optimisation relative des paramètres de sensibilisation a permis d'optimiser de façon modérée ces performances, mais les rendements de conversion de puissance restent très faibles (~0.02%). Plusieurs facteurs sont en cause :

Les performances photovoltaïques des premières SSDSSC réalisées restent très faibles. Ceci est probablement dû à plusieurs facteurs :

- La qualité et l'inhomogénéité de la couche poreuse élaborées par dépôt successives de plusieurs couches. En effet, bien que les couche poreuse épaisses permettent d'augmenter relativement les performances photovoltaïques des cellule, un dépôt en plusieurs étapes peut ne pas permettre d'obtenir des couches de ZnO poreuses permettant un transport efficace des électrons.
- Utilisation de cathode à base d'ITO, qui voit ces propriétés électriques et notamment sa conductivité se dégrader lors des phases de recuit thermiques multiples (résultat bien connu, et vérifié au laboratoire par des mesures de conductivité).

Ces résultats préliminaires nous encouragent néanmoins à poursuivre les optimisations. Dans les parties suivantes, nous allons ainsi :

- utiliser des substrats transparents conducteurs à base de FTO (oxydes d'étain dopés au fluor) beaucoup plus stables thermiquement, et utilisés de façon courante pour les cellules DSSC liquides et solides. Optimisation de la couche de ZnO poreux (élaboration en une seul couche, en utilisant différents formulations)
- Optimiser la couche de ZnO poreux (élaboration en une seul couche, en utilisant différents formulations)

IV.4. Optimisation des couches poreuses de ZnO

Dans cette section, nous cherchons à optimiser les performances des cellules solaires sensibilisées à base d'électrodes poreuses de ZnO en étudiant quelques paramètres de leur fabrication. Notamment, l'influence de la nature de l'additif polymérique utilisée sur la morphologie des couches poreuses et sur le fonctionnement des cellules sera discutée. En tenant compte des premiers résultats obtenues sur les SSDSSC dans les paragraphes précédents (IV.2 et IV.3); les paramètres de sensibilisation (N719 et Z907) utilisés seront désormais : **80 °C et 60 min**, alors que les paramètres de dépôt de la couche dense de ZnO (pyrolyse en spray) sont ceux indiqués dans le paragraphe III.2.3 et particulièrement la quantité de solution vaporisée [**3*(5 balayages)**].

Les paramètres de dépôt du spiro-OMeTAD avec additif et dopant par spin-coating à l'air sont maintenues comme c'est indiqué dans le chapitre III à savoir : $\Omega = 2000$ tr/min, $t = 40$ s et $V = 40$ μ l. La structure est complétée par le dépôt de l'anode d'or (~120 nm) par évaporation sous un vide de l'ordre de 10^{-6} mbar. Notons que la structure complète d'une SSDSSC est présentée dans le chapitre III (Fig. III.13).

Il est important de noter que nous utilisons cette fois des électrodes transparentes d'oxyde d'étain dopé au fluor (FTO), mieux adapté à l'application visée en raison d'une stabilité thermique plus grande. Toutes les cellules réalisées dans la suite de ce chapitre correspondent ainsi à une structure FTO/ZnO dense/ZnO poreux/colorant/spiro-OMeTAD/Au.

IV. 4.1. Influence de l'additif polymérique

Les couches poreuses de ZnO sont déposées à partir de formulations précurseurs contenant un additif polymérique, qui peut être soit du poly(éthylène glycol) (PEG) soit de l'éthyl cellulose (EC). L'additif polymérique est souvent nécessaire pour augmenter la viscosité de la solution pour le dépôt de films épais tout en induisant la porosité nécessaire à l'obtention d'une surface spécifique importante favorable à la génération de charge. Néanmoins, la nature du polymère utilisé est importante, et nous cherchons dans cette section à définir celui qui peut permettre l'obtention de couches à porosité adaptée à l'application. Pour ce faire, l'EC et le PEG dissout dans du chloroforme sont ajoutés aux particules de ZnO en suspension avec un rapport massique ZnO:EC (ou ZnO:PEG), de 5:1, qui permet le meilleur compromis entre porosité, homogénéité, et épaisseur des couches. La composition

massique des formulations ZnO:additif (PEG ou EC) :solvant est résumée dans le tableau IV.8 ci-dessous.

formulation	concentration dans la formulation			concentration avant recuit (sans solvant)	
	ZnO wt%	PEG ou EC wt%	chloroforme wt%	ZnO wt%	PEG ou EC wt%
ZnO-PEG	6,4 %	1,3 %	92,3 %	83,1 %	16,9 %
ZnO-EC	6,7 %	1,3 %	92,0%	83,7 %	16,3 %

Tab. IV.8 : composition des formulations ZnO:additif:solvant pour le dépôt des électrodes poreuses.

A l'aide de ces solutions, nous avons finalement obtenu des couches présentant une épaisseur de l'ordre de 1µm en un dépôt unique à la tournette (spin-coating).

La morphologie typique des couches poreuse de ZnO élaborées à partir des deux additifs polymériques PEG et EC sont présentées dans la Fig.IV.22 a et b respectivement. Dans les deux cas, l'épaisseur des couches poreuse est autour de 1µm.

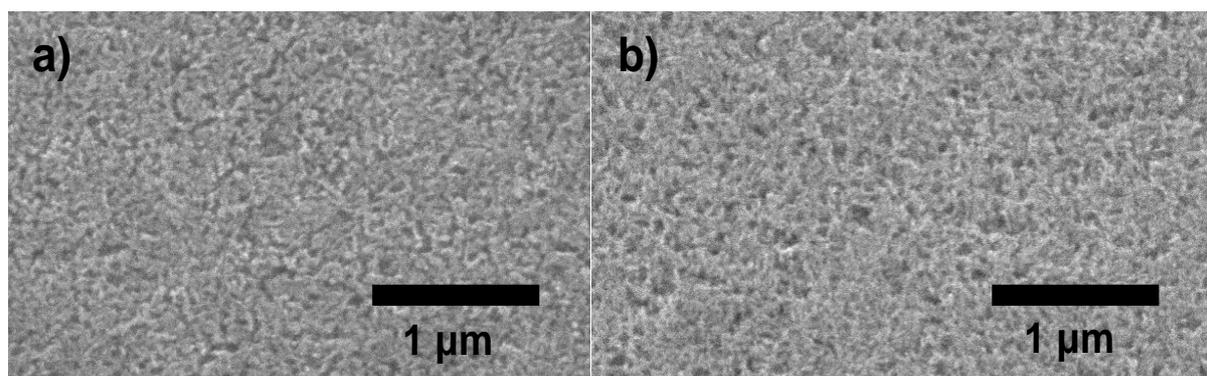


Fig. IV.22 : images MEB de couches de ZnO poreuses élaborées à partir de suspensions de nanocristaux de ZnO (12x40 nm) et d'additif polymérique PEG (a) et EC (b). Les films ont été recuits à l'air à 350 °C pendant 30 min.

Les images MEB montrent une morphologie relativement similaire, dans laquelle la porosité est comparable. La taille typique des pores est comprise entre 20 et 100 nm pour les deux couches. Malgré l'apparente similitude des couches élaborées à partir de PEG et EC, on

peut remarquer que la taille des pores semble légèrement supérieure dans le cas des films élaborés avec EC qu'avec PEG.

Des spectres de diffraction de rayons X ont été mesurés pour ces deux couches (voir la figure IV.23 pour le spectre associé à la couche élaborée à partir d'EC). Des diagrammes de diffraction similaires sont obtenus pour les deux types de couches, indiquant une structure cristalline similaire, associée à une structure hexagonale de type wurtzite. La nature cristalline des couches à été également confirmé par la diffusion Raman [228].

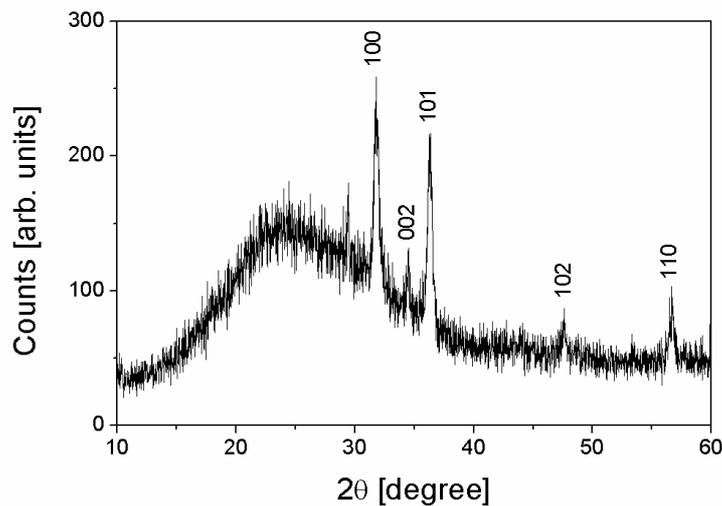


Figure. IV.23: Diagramme de diffraction de rayons X d'une couche poreuse de ZnO élaborée à partir d'une suspension à base de EC (rapport massique ZnO:EC= 5:1) et recuite à l'air à 350°C pendant 30 min.

La figure IV.24 présente les spectres d'absorption UV-visible des électrodes poreuses déposées à partir de PEG ou EC sur des substrats variés. La qualité optique des couches poreuses déposées à partir de PEG ou EC est élevée, avec une bonne transparence, sans diffusion notable, dans le domaine du visible.

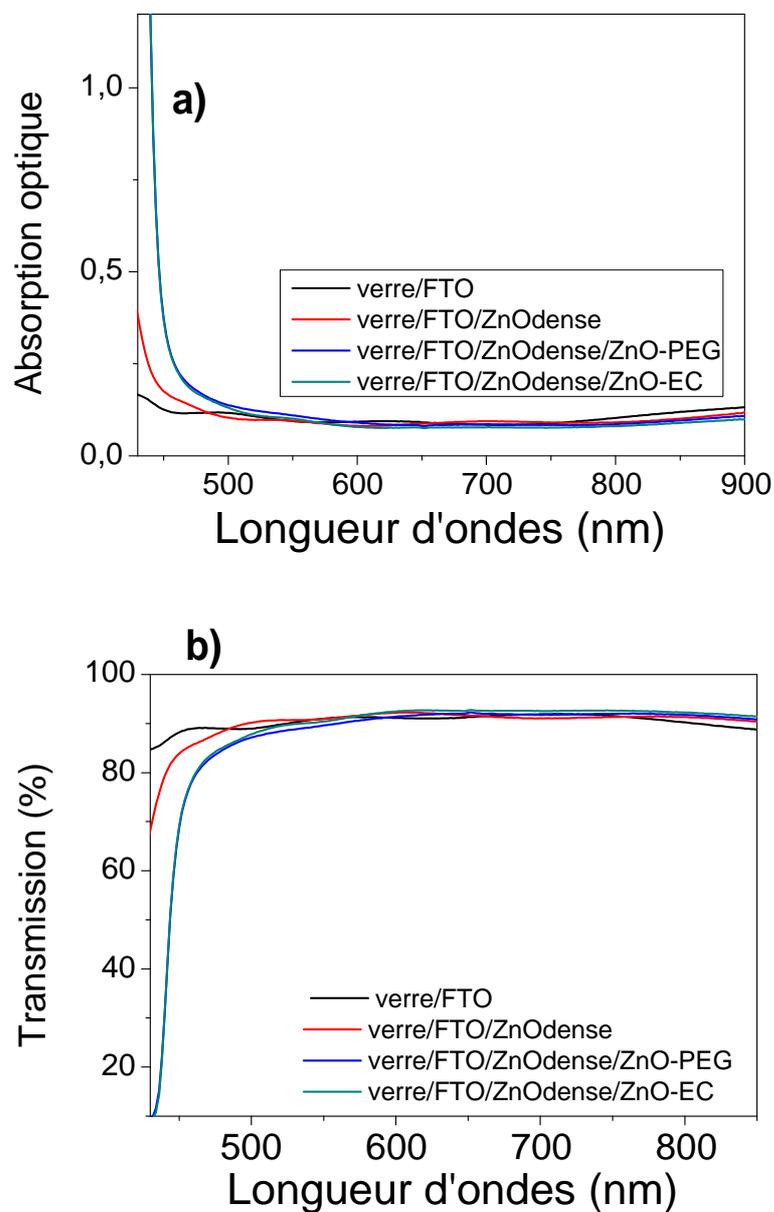


Fig.IV.24: spectre d'absorption (a) et de transmission (b) d'électrode de ZnO élaborées à partir de nanocristaux de ZnO (12*40 nm) avec les deux type de formulation ZnO-PEG (ou EC) (5-1) et recuit à 350 °C/30 min à l'air

L'influence des additifs polymériques aussi bien que des conditions de recuits des couches poreuses sur les performances photovoltaïques sera discutée dans les prochains paragraphes.

IV.4.2. Sensibilisation des électrodes poreuses et infiltration par le spiro-OMeTAD

Les électrodes poreuses élaborées à partir de PEG ou de EC ont été sensibilisées à l'aide des deux colorants organométalliques N719 et Z907. Les spectres d'absorption UV-visible correspondants sont présentés sur figure IV.25. Ces spectres mettent en évidence les interactions entre les couches poreuses de ZnO élaborées et les colorants, en fonction de l'additif polymérique utilisé.

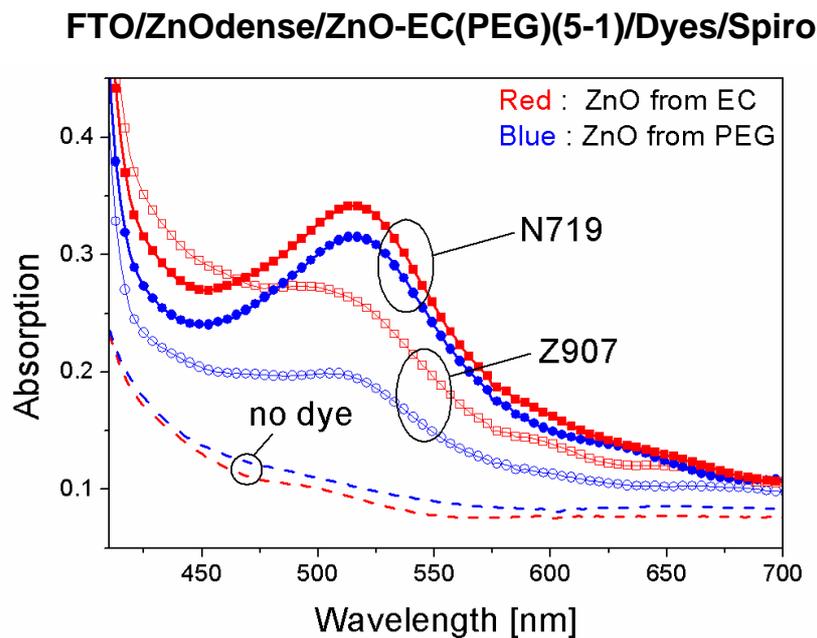


Fig. IV.25: spectres UV-visible des SSDSSC réalisées

On remarque que les spectres d'absorptions des cellules SSDSSC se superposent pour des longueurs d'ondes inférieures à 400 nm, correspondant au domaine d'absorption de l'oxyde métallique. L'absorption des colorants est quant à elle centrée dans le visible autour de 510-520 nm. En général, la densité optique des électrodes de ZnO élaborées avec l'EC (ZnO-EC) est meilleure que celle des électrodes élaborées avec le PEG (ZnO-PEG), ceci pour les deux types de colorants utilisés (N719 et Z907). La différence observée dans la densité optique, dans l'ordre de 0,1, est compatible avec une porosité plus grande pour les électrodes à base d'EC que celle avec PEG, comme suggéré par les images MEB (Fig. IV.22).

Par ailleurs, la nature du colorant est aussi à considérer, sachant qu'une absorption plus importante est mise en évidence en utilisant N719 que Z907. Pour les films préparés à partir d'une formulation (ZnO-EC), la différence observée dans la densité optique est compatible avec les coefficients d'extinctions molaires, qui sont un peu plus grands dans le cas de N719

($14.0 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) par rapport au Z907 ($12.2 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) [235]. Toutefois, pour les films développés à partir de la formulation (ZnO-PEG), une plus grande différence dans l'absorption cellulaire est observée entre N719 et Z907. Plusieurs facteurs doivent être pris en considération pour la sensibilisation de ZnO, telles que l'agglomération du colorant [236] ou l'instabilité de l'oxyde métallique dans un environnement acide qui tend à modifier la surface spécifique du ZnO. Dans notre cas, il est raisonnable de supposer que la différence de porosité entre les deux électrodes de ZnO élaborées à partir de EC et de PEG influence le comportement du colorant dans la solution, d'une façon qui dépend certainement aussi de la structure chimique du colorant. Le nombre plus important de ligands bipyridiles du N719 par rapport au Z907 est ainsi un facteur supplémentaire pouvant expliquer la différence observée entre les deux systèmes.

Pour les dispositifs sensibilisés à colorant à l'état solide (SSDSSC), l'infiltration du transporteur de trou est cruciale afin d'assurer la collecte des charges et le bon fonctionnement de la cellule. Dans ce contexte, la fraction de remplissage du film a un impact significatif sur les performances du dispositif [230]. Il a été montré que le spiro-OMeTAD mouille généralement et raisonnablement bien les oxydes métalliques poreux. Néanmoins, il est important d'optimiser les conditions expérimentales de dépôt du spiro-OMeTAD par spin-coating pour le système poreux considéré [237, 238]. Le degré exact d'infiltration peut être sondé en utilisant les techniques de caractérisation avancées, telles que la spectroscopie de photo-électron X (XPS) ou la microscopie électronique à balayage couplé avec une analyse élémentaire basée sur la spectroscopie de photons X (SEM-EDX) [238, 239].

Par ailleurs et moins quantitativement, l'analyse d'images MEB en coupe transverse peut être utilisée pour évaluer le degré d'infiltration du transporteur de trou dans l'électrode poreuse de ZnO. La figure (Fig. IV.26 a et b) montre des images MEB en coupe transverse de cellules complètes sensibilisées par le N719 et infiltré par le spiro-OMeTAD, en fonction de l'additif polymérique (PEG ou EC) utilisé pour le dépôt des couches poreuses de ZnO. Ces électrodes, dont l'épaisseur est de l'ordre de $1 \mu\text{m}$ paraissent assez homogènes sur le substrat FTO/ZnO dense. De plus, ces images MEB mettent en évidence la présence d'une couche de recouvrement du spiro-OMeTAD relativement épaisse de près de 350 nm dans les deux cas.

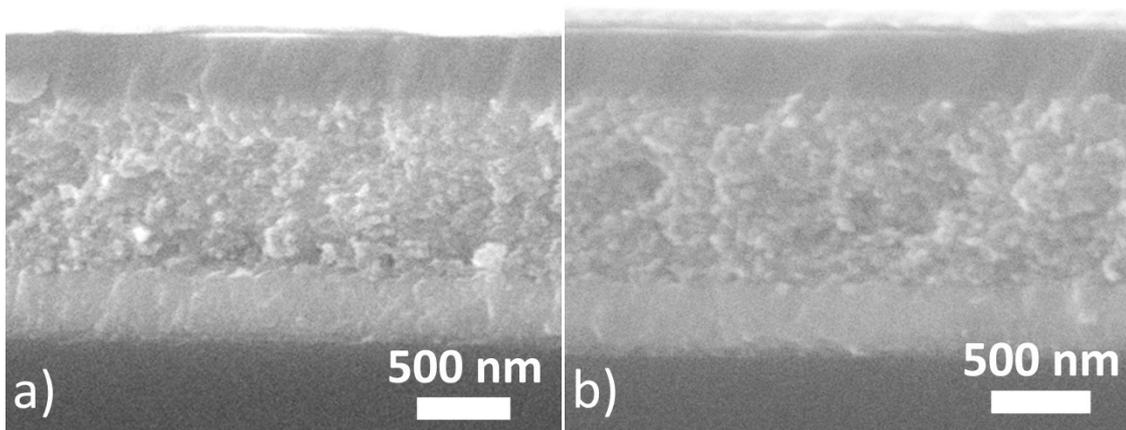


Fig. IV.26 : images MEB en coupe transverse de SSDSSC à base d'électrode de ZnO (12*40nm) élaborées à partir de ZnO-PEG (a) et ZnO-EC (b). Les deux électrodes, sont recuite en une seul étape 350°C/30min à l'air (~1µm) et sensibilisé avec le N719.

Le dépôt d'une solution de spiro-OMeTAD similaire avec une concentration de 15 vol.% sur une surface plane, a permis à H. J. Snaith et al. de mesurer une épaisseur de l'ordre de 1 µm [237], que nous avons confirmé au laboratoire. Dans les conditions similaires, nous estimons donc, que près de 65% de spiro-OMeTAD a pu infiltrer efficacement les pores de nos électrodes de ZnO, à base de PEG et d'EC. En outre, ces images en coupe transverse ne montrent aucune différence notable entre les régions du haut et du bas de la couche poreuse de ZnO. De ces considérations, et compte tenu des électrodes de ZnO relativement minces et poreuse utilisées dans cette étude, nous estimerons qu'une importante infiltration du spiro-OMeTAD a été atteinte pour les deux systèmes basés sur le PEG et l'EC.

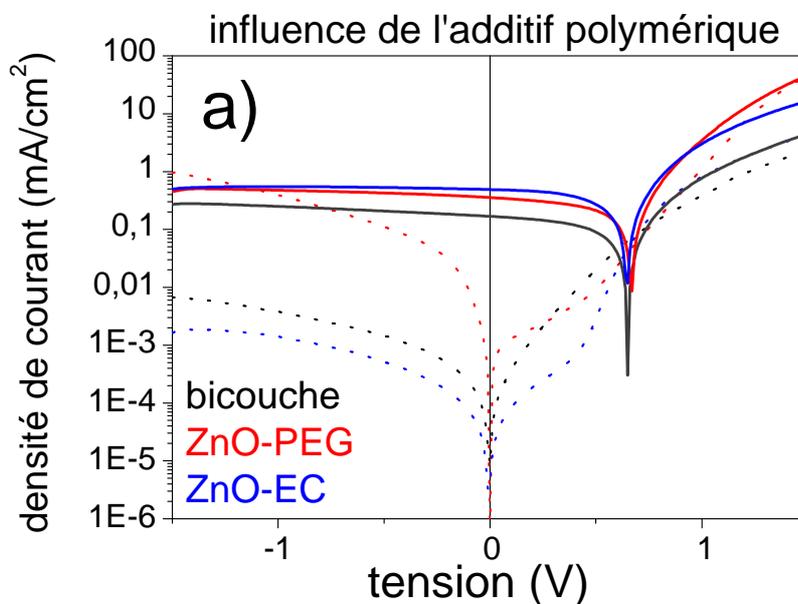
IV.4.3. Influence de la nature de l'additif polymérique et du colorant sur les performances des SSDSSC

Les performances photovoltaïques des SSDSSC à base de couches poreuses de de ZnO sont contrôlées par plusieurs paramètres majeurs qui sont associées aux propriétés de la couche de ZnO. Par exemple, il a été montré que l'état de surface de l'oxide métallique est d'une importance cruciale pour le contrôle de la tension en circuit ouvert V_{OC} [240]. De la même manière, la morphologie de la couche poreuse et sa cristallinité intrinsèque sont des paramètres importants qui régissent les processus de transfert de charge dans le dispositif. La structure cristalline est en effet un paramètre crucial pour assurer une percolation de charge efficace dans le réseau inorganique, afin d'éviter les phénomènes de piégeage et de recombinaison de ces charges, condition nécessaire pour une collection efficace aux électrodes. Dans cette section, les cellules hybrides de type « SSDSSC » basée sur des

électrodes poreuses de ZnO élaborées à partir des formulations PEG ou EC et sensibilisées par les colorants (N719 ou Z907) sont étudiées au moyen de leur rendement photovoltaïque et via la mesure de leur cinétique de recombinaison de charges, sondée par des mesures de photo-tensions/photo-courants résolus en temps.

La figure IV.27.a) et b) ; montre les caractéristiques courant-tension de cellules SSDSSC dont l'électrode poreuse de ZnO, sensibilisées par le N719, est fabriquée à partir de formulations PEG ou EC, ainsi que d'un dispositif bicouche de type (FTO/ZnOdense/N719/spiro-OMeTAD/Au), considéré comme référence.

FTO/ZnOdense/ZnOporeux/N719(80°C/30 min)/Spiro-OMeTAD/Au



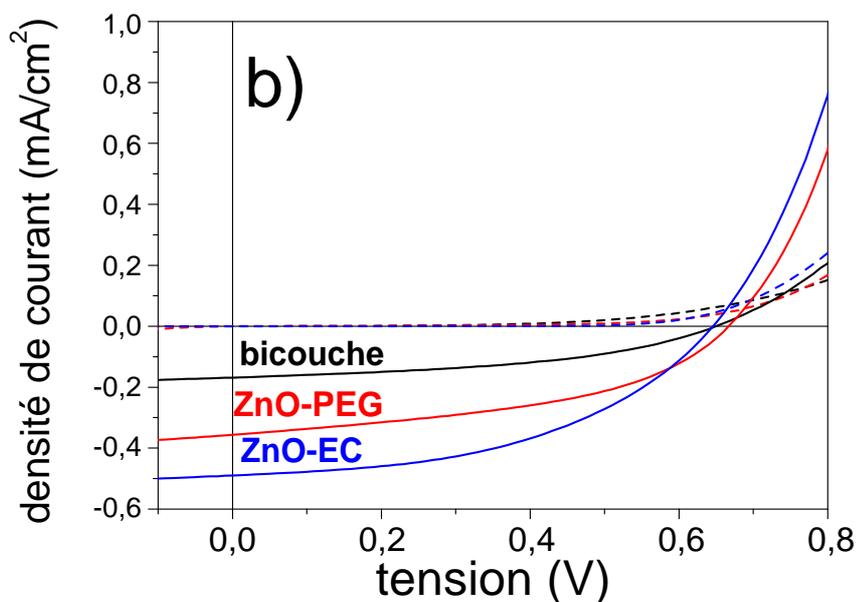


Fig.IV.27 : caractéristiques J(V) à l'air dans l'obscurité (courbes en pointillées) et sous éclairage AM1,5, 100 mW.cm⁻² (courbes en continu), a) en échelle logarithmique et b) en échelle linéaire. Les paramètres des cellules sont: nanotiges de ZnO 12x 40 nm, ZnO:EC(ou PEG) (5:1), recuit à 350°C/30min à l'air, et la structure de la bicouche est FTO/ ZnOdense /N719/spiro/Au.

Le tableau IV.9 présente les paramètres photovoltaïques associés.

FTO/ZnOdense/ZnO-EC(ouPEG)(5-1)/N719(80°C/30 min)/Spiro /Au				
	J _{cc} (mA/cm ²)	V _{oc} (mV)	FF	η (%)
Bicouche	0,17	649	0,44	0,05
ZnO-PEG	0,35	666	0,45	0,11
ZnO-EC	0,49	645	0,47	0,15

Tab.IV.9: Paramètres photovoltaïques sous un éclairage de 100mW/cm² de SSDSSC basées sur des nanotiges de ZnO de 12x 40 nm, et utilisant une électrode poreuse de ZnO élaborée à partir de EC ou PEG (rapport ZnO:PEG de 5:1), recuite à 350°C pendant 30min à l'air, et sensibilisées avec N719

Les caractéristiques J(V) témoignent d'une tension à circuit ouvert (V_{oc}) similaire autour de 650 mV pour les trois types de cellules : la bicouche et les cellules élaborées à partir de ZnO-PEG et ZnO-EC. Cependant, la cellule SSDSSC fabriquée à partir de la formulation ZnO-EC montre de meilleures performances photovoltaïques par rapport aux deux autres, avec une densité de courant en court-circuit (JSC) de près de 0,49 mA.cm⁻² et un facteur de remplissage (FF) de 0,47, soit un rendement de conversion photovoltaïque global (η) de 0,15%. Cette observation est cohérente avec une absorption optique supérieure de la part de la cellule à base ZnO-EC par rapport à la cellule à base ZnO-PEG

Toutefois, et afin de mieux comprendre l'origine de la différence observée entre les performances des cellules à partir de la ZnO-PEG et ZnO-EC, des mesures de photo-tensions/photo-courants résolues en temps (TPV/TPC) ont été effectuées sur les mêmes dispositifs (Fig.IV.28).

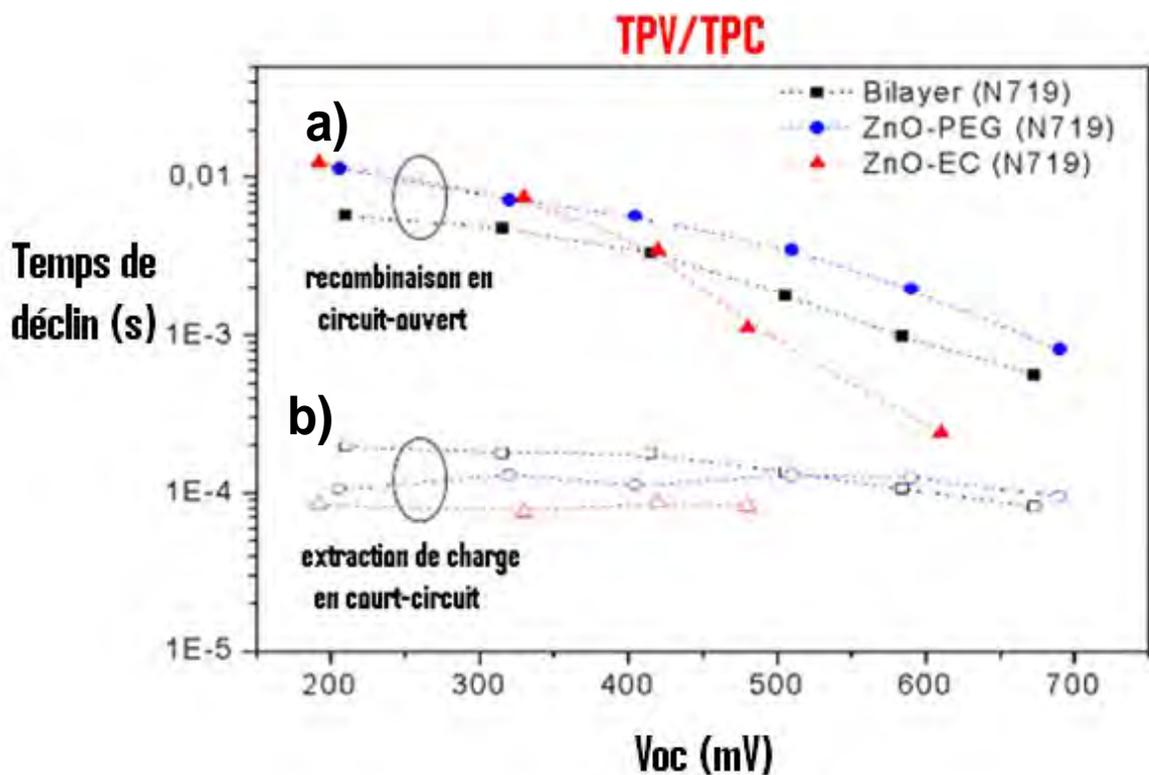


Fig.IV.28: Temps de recombinaison (τ_{rec}) a) et temps d'extraction (τ_{extr}) des charges b) en fonction de V_{oc} . Les paramètres des cellules sont: nanotiges de ZnO de 12 x 40 nm, couche poreuse de ZnO:EC ou ZnO:PEG (5:1 dans les deux cas) recuite à 350°C pendant 30min à l'air, sensibilisation par N719

Il est important de noter que la décroissance des photo-tensions (TPV) a été mesurée dans des conditions de circuit ouvert, alors que la décroissance des photo-courants (TPC) a été enregistrée dans des conditions de court-circuit. Bien que ces régimes différents ne permettent pas de mettre en relation directe les cinétiques estimées pour extraire des paramètres intrinsèques plus pertinents (longueur de diffusion des électrons), ces deux mesures ont été effectuées dans les mêmes conditions d'éclairement, et pour les mêmes intensités lumineuses. Les temps de déclin extraits de ces deux régimes permettent donc de comparer de façon qualitative les cinétiques des charges des trois cellules mesurées.

Le temps de décroissance de la photo-tension (TPV) est caractéristique de la recombinaison de charge. En effet la population de charges créées en excès dans la cellule dans des conditions de circuit ouvert ne peut que décroître par recombinaison à l'interface des milieux accepteurs (ZnO) et donneur (spiro-OMeTAD).

Dans notre cas, la cellule bicouche et les deux cellules SSDSSC montrent des temps de recombinaison similaires de l'ordre de 10 ms pour les faibles intensités lumineuses, et de 1 ms pour les fortes intensités de lumière. Toutefois, dans une échelle semi-logarithmique, la pente des temps de recombinaison en fonction de V_{oc} , donc en fonction de l'intensité lumineuse incidente, se trouve plus faible pour la cellule à base de ZnO-EC, suggérant des mécanismes de recombinaisons sous-jacents légèrement différents. Comme l'intensité de la lumière incidente sur la cellule augmente, la densité de charge dans la couche active augmente, entraînant plus de recombinaison. La différence observée dans la pente des cellules, pourrait être due à des états de surface du ZnO différents, directement liés à la nature des additifs polymériques (PEG ou EC) utilisés. En particulier, ces deux polymères présentent des propriétés thermiques assez différentes. Avec un point de fusion de seulement 66 ° C, le poly-(éthylène glycol) (PEG) utilisé dans cette étude est complètement dégradé et éliminé par l'étape de recuit à 350°C pendant 30 min à l'air. Dans ce cas l'interface ZnO-dye-spiroOMeTAD de la cellule à base de PEG s'apparente à celle de la cellule bicouche, cette dernière structure étant réalisée sans additif polymérique. En effet, les pentes de leurs temps de recombinaisons en fonction de V_{oc} sont très similaires (Fig.IV.28.a). A l'inverse, avec un point de fusion de près de 180 ° C, l'éthyle cellulose (EC) ne pourrait être que partiellement éliminé avec le recuit. La présence de traces d'EC à la surface de l'oxyde, ou entre particules adjacentes peut se traduire par des niveaux pièges où des barrières pour le transfert efficace des charges, favorisant ainsi les recombinaisons qui deviennent prédominantes pour les intensités lumineuses élevées conduisant à des durées de vie des électrons plus courtes dans le réseau d'oxyde métallique. Cette observation suggère que les conditions de recuit ne sont pas

entièrement optimisées pour les cellules à base d'électrodes de ZnO préparées à partir d'EC. Cette observation nous amène à étudier et à optimiser dans la dernière section de ce manuscrit les conditions de recuit, afin de remédier à ce problème.

Parallèlement, le temps de décroissance du photo-courant (TPC), ou temps d'extraction des charges, est caractéristique à la fois du transport et de la recombinaison des charges. Les charges générées en excès peuvent maintenant être collectées dans le circuit externe et se recombiner dans la cellule (condition de court-circuit). Si la recombinaison est plus lente que l'extraction de charges, le temps de décroissance du photo-courant mesuré dans les conditions de court-circuit est caractéristique du transport effectif des charges dans les milieux donneurs et accepteurs (ou plutôt dans les milieux de type n et de type p que sont l'oxyde de zinc et le spiro-OMeTAD respectivement). D'après la Fig.IV.28.b, on observe que le temps d'extraction de charge est environ dix fois plus faible que le temps de recombinaison mesurée en circuit ouvert, sauf pour la SSDSSC à base de ZnO-EC et pour les valeurs élevées de V_{oc} (fortes intensités de lumière sur la cellule). Sauf pour ce dernier cas, le temps d'extraction de charge est donc représentatif du transport effectif des charges dans les cellules. Les temps d'extraction de charges sont relativement constants (environ 100 μ s) sur la gamme d'intensités lumineuses incidentes étudiée, suggérant que le transport ne semble pas être principalement limité par des processus de piégeage dans les cellules considérées.

La nature de l'additif polymérique utilisé dans l'élaboration de l'électrode poreuse ZnO se trouve principalement influencé par l'adsorption de colorants qui est traduite par une légère modification de la porosité ou de la dimension des pores, ce qui entraîne une meilleure adsorption (ou greffage) du colorant sur les couches élaborées à partir d'EC par rapport au PEG.

Finalement, une comparaison est effectuée entre les deux colorants N719 et Z907, utilisés pour sensibiliser des électrodes poreuses de ZnO élaborées à partir d'EC (voir la figure IV.29 qui présente les caractéristiques courant-tension des cellules correspondantes, et le tableau IV.10 qui résume les paramètres photovoltaïques associés).

FTO/ZnOdense/ZnO-EC(5-1)/N719(ou Z907)/Spiro-OMeTAD/Au

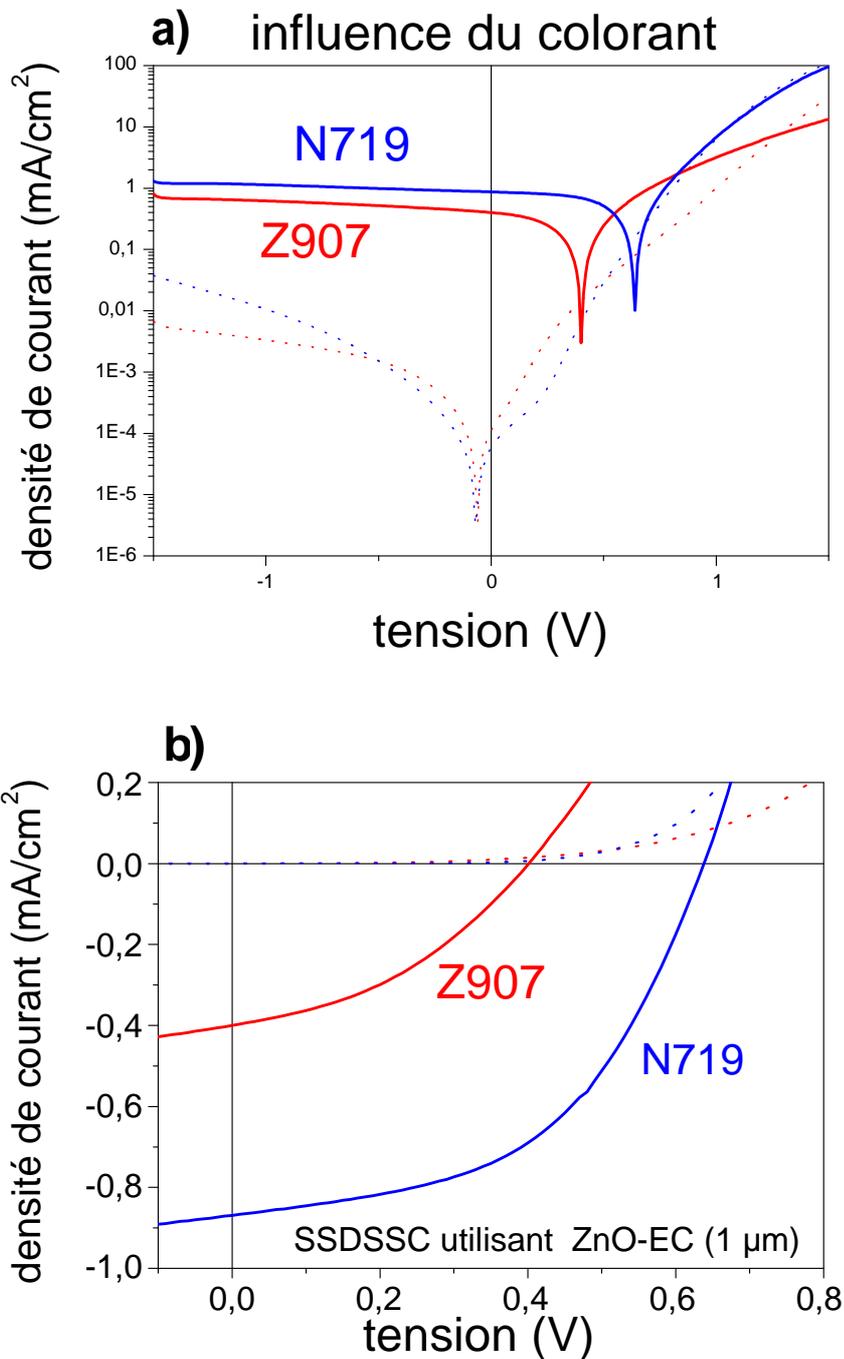


Fig.IV.29 : Caractéristiques $J(V)$ à l'air dans l'obscurité (courbes en pointillées) et sous éclairciment 100 mW.cm^{-2} (courbes en continu), a) en échelle logarithmique et b) en échelle linéaire de cellules élaborées à partir de couches poreuses de ZnO utilisant des nanotiges de ZnO de $12 \times 40 \text{ nm}$ et l'additif polymérique EC (ZnO:EC = 5:1), recuites à 350°C pendant 30min à l'air, et sensibilisées avec le N719 ou Z907 ($80^\circ\text{C}/30\text{min}$).

Les résultats photovoltaïques obtenues pour les cellules sensibilisées avec le Z907 sont très faibles en comparaison à ceux sensibilisées avec le N719 (Tab.IV.10).

FTO/ZnOdense/ZnO-EC (5-1)/N719(ou Z907)(80°C/30 min)/Spiro

	J_{cc} (mA/cm ²)	V_{oc} (mV)	FF	η (%)
ZnO-EC (N719)	0.72	638	0.50	0.23
ZnO-EC (Z907)	0,39	409	0,39	0,06

Tab.IV.10: Paramètres photovoltaïques de SSDSSC basées sur une électrode de ZnO élaborées à partir de nanoptiges de ZnO de 12 x 40 nm et d'EC (ZnO:EC = 5:1), recuite à 350°C pendant 30min à l'air, et sensibilisées avec N719 ou Z907. Les conditions d'éclairement correspondent à 100mW/cm².

L'influence de la nature du colorant sur les performances photovoltaïques des SSDSSC est vraisemblablement liée à différents facteurs. Premièrement, le coefficient d'absorption du Z907, comparativement à celui du N719, est clairement responsable de la densité de courant plus faible mesurée pour la cellule basée sur le Z907, comme suggéré par les données d'absorption optique (Fig. IV.25). En outre, les effets additionnels résultant des différents comportements des deux colorants au cours de la sensibilisation de l'électrode, sont aussi à prendre en compte, comme par exemple des phénomènes d'aggrégation potentiellement plus prononcés pour le Z907 compte tenu du nombre de fonctions d'attaches acide carboxylique par rapport au N719. Des investigations plus détaillées seraient nécessaires pour traiter de façon complète ce problème complexe. Néanmoins, compte-tenu des résultats obtenus, nous utiliserons le N719 dans la dernière section de ce travail.

IV. 4.4. Influence des conditions de recuit des photoélectrodes de ZnO sur les performances des SSDSSC

Comme suggéré dans le paragraphe précédent, les conditions de recuit semblent ne pas être entièrement optimisées pour les SSDSSC à base ZnO-EC. Dans ce paragraphe, nous discuterons de la pertinence d'effectuer une étape de recuit progressif (ou graduelle), ainsi que l'influence de la température de recuit sur les performances photovoltaïques des SSDSSC. L'étape de recuit conventionnelle utilisée dans le cas de SSDSSC à base de dioxyde de titane (TiO₂) est généralement constituée par une rampe de chauffage lent (plus de 30 min), sous un flux d'air ou d'oxygène, jusqu'à la température de recuit choisi au cours de laquelle l'électrode

poreuse est enfin recuite de 15 à 45 min [19, 241]. Ce recuit progressif empêche la conversion rapide d'une fraction organique de la couche déposée (additif polymérique, les résidus de précurseurs, etc) en résidus de carbone graphitiques piégés à l'intérieur de la couche de ZnO poreux, difficile à éliminer complètement par la suite. L'élimination des phases carbonées et la formation de ces résidus graphitiques sont parfois mis en évidence par la coloration brune ou marron des films au cours du recuit. Bien que nous n'ayons jamais remarqué une coloration dans nos électrodes poreuses de ZnO après l'étape de recuit continue décrite dans les sections précédentes, il n'est pas improbable qu'une élimination totale de l'EC ne soit pas atteinte, comme le suggère les mesures de photo-tensions/photo-courants résolues en temps (Fig.IV.28). Ainsi, dans ce paragraphe, nous cherchons à comparer des cellules SSDSSC basées sur des couches de ZnO poreux élaborées à partir d'EC, sans recuit et avec recuit sous air, soit de façon continue à 350 ° C pendant 30 min, ou soit progressivement jusqu'à 300, 350 et 400 ° C à l'aide d'une rampe de chauffage de plus de 30 min.

Les couches poreuses correspondantes ont été caractérisées par diffusion Raman afin d'observer l'influence des conditions de recuit sur leur structure cristalline. La Figure (Fig.IV.30) présente les spectres Raman des électrodes poreuses ZnO avant recuit et après recuit progressif à des températures différentes. Il est intéressant de noter qu'aucune différence significative n'est observée entre les spectres Raman des films recuit à 350 ° C, que se soit en continu ou progressivement.

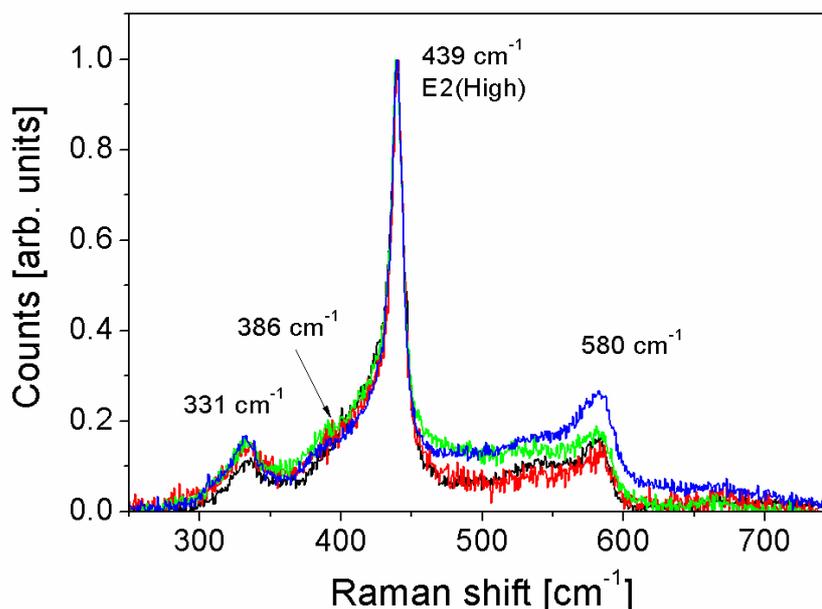


Fig.IV.30: spectres Raman associé à des électrodes poreuse de ZnO avant recuit (en noir) et après un recuit graduel pendant 30 min (rampe de chauffage de 30 min) à 300°C (en rouge), 350°C (en vert) et 400°C (en bleu). Les spectres sont normalisés suivant le pic le plus intense du mode E2 à 439 cm⁻¹.

Les films recuit progressivement à 300 °C, 350 °C et 400 °C présentent des signatures Raman similaires, qui peuvent tous être attribués à la présence de domaines de ZnO cristallisé, par la présence des principaux modes Raman de phonons actifs situés autour de 386 cm^{-1} pour le mode A1 (TO), 439 cm^{-1} pour le mode E2 (High), et 580 cm^{-1} pour les modes A1 et / ou E1 (LO) [242]. En particulier, le pic le plus intense et le plus étroit à environ 439 cm^{-1} , est une caractéristique de la phase hexagonale wurtzite du ZnO, qui révèle d'une cristallinité élevée des nanotiges de ZnO, même avant recuit. Des contributions supplémentaires de modes à plusieurs phonons observés dans du ZnO nanocristallin en raison de diffusion multiple-phonon et les caractéristiques de ZnO nanocristallin sont visibles dans les spectres autour de 331 cm^{-1} dans notre cas [243]. Le recuit des électrodes jusqu'à 400 °C provoque une augmentation relative de l'intensité des modes A1 ou E1 (LO) à 580 cm^{-1} , ainsi que celle du pic à 331 cm^{-1} . De plus, cet effet est quantifiable sur le mode E2, dont largeur à mi-hauteur a diminué de 10 cm^{-1} à 8 cm^{-1} pour une couche poreuse recuite progressivement jusqu'à 400 °C. Cette observation est compatible avec une légère augmentation de la cristallinité de ZnO avec l'augmentation de la température de recuit [27].

Hormis ces observations, ces spectres Raman ne présente aucune contribution significative liée à la présence d'une fraction d'EC dans les couches, qu'elles soient recuites ou non recuites.

A partir de ces électrodes poreuses, des cellules solaires sensibilisées solides ont été élaborées. La Figure.IV.31 a et b, montre les caractéristiques courant-tension correspondantes, dans l'obscurité et sous illumination, en fonction des conditions de recuit.

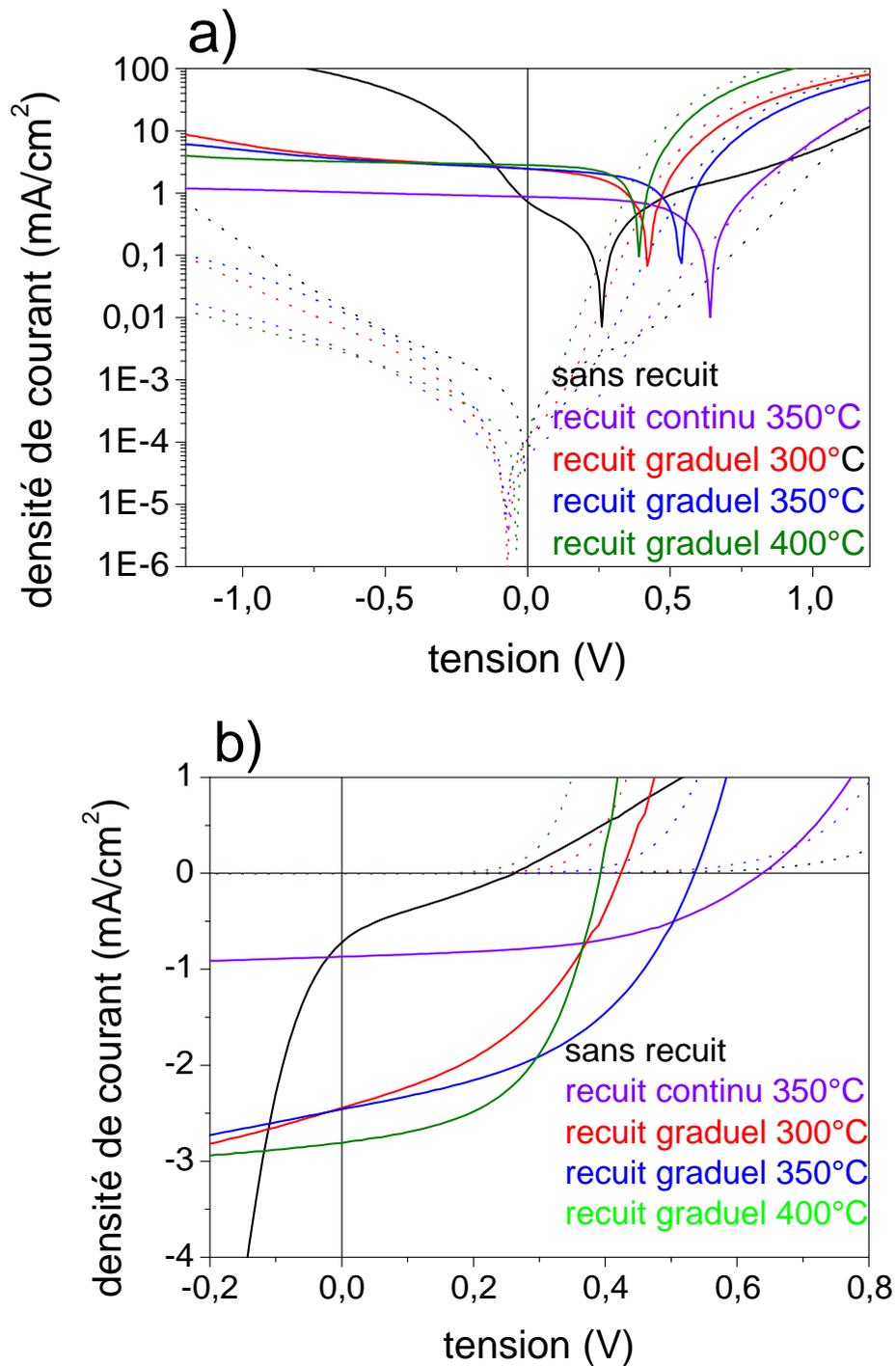


Fig.IV.31 : Caractéristiques $J(V)$ à l'air dans l'obscurité (courbes en pointillées) et sous éclairciment $100 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ (courbes en continu) en fonction des conditions de recuit, a) en échelle logarithmique et b) en échelle linéaire. Les couches poreuses de ZnO sont élaborées à partir de nanotiges de ZnO de $14 \times 60 \text{ nm}$, d'EC (ZnO:EC = 5:1) et sensibilisées avec le N719 ($80^\circ\text{C}/30\text{min}$).

Les paramètres photovoltaïques correspondants extraits à partir des courbes courant-tension, ainsi que les temps de décroissance de la photo-tension (τ_{rec}) estimés dans les conditions de circuit-ouvert, sont reportés dans tableau Tab.IV.11.

FTO/ZnOdense/ZnO-EC (5-1)/N719(80°C/30 min)/Spiro/Au							
Conditions de recuit	Temperature de recuit	Épaisseur de l'électrode de ZnO poreux	J_{cc} [mA.cm ⁻²]	V_{oc} [mV]	FF	η [%]	τ_{rec} [ms]
sans	-	800 nm	0.61	261	0.22	0.03	-
Continu	350°C	1000 nm	0.72	638	0.50	0.23	1.0
Graduel	300°C	850 nm	2.04	423	0.42	0.36	2.0
Graduel	350°C	800 nm	2.05	535	0.46	0.50	1.0
Graduel	400°C	750 nm	2.34	392	0.53	0.48	0.4

Tab.IV.11: Paramètres photovoltaïques de SSDSSC à base de nanotiges de ZnO de 12x40 nm, et sensibilisées avec N719 en fonction des conditions de recuit sous un éclairnement de 100mW/cm². Les temps de recombinaisons sont estimés à partir des mesures de TPV dans des conditions de circuit ouvert.

Les courbes J(V) des SSDSSC, dont l'électrode n'a pas subi de recuit se trouvent très loin du comportement d'une diode idéale, avec courant important en polarisation inverse. Bien qu'un certain courant soit généré et collecté, l'effet photovoltaïque reste faible en raison de fuites parasites et de résistances série élevées, qui sont susceptibles d'être la conséquence directe de la présence de larges fractions organiques dans le film de ZnO poreux quand aucun recuit n'est effectué. L'étape de recuit en continu à 350 ° C améliore sensiblement les performances photovoltaïques des cellules, comme observé dans les sections précédentes. En particulier, le facteur de remplissage (FF) et la tension en circuit-ouvert V_{oc} sont nettement améliorés.

De façon plus spécifique, la procédure de recuit progressif (ou graduel) permet de favoriser de façon importante la collection de charges par rapport au recuit en continu, au travers de densités de courant en court-circuit qui augmente de façon nette, de 0,72 mA.cm⁻² pour les SSDSSC recuite en continu, jusqu'à à 2,34 mA.cm⁻² pour les cellules recuite progressivement jusqu'à 400 °C. En parallèle, les tensions en circuit ouvert V_{oc} se trouvent

réduites pour les cellules recuites progressivement, ainsi que leurs résistances parallèles (shunt), ces tendances étant plus marquée pour la cellule recuite à la plus haute température, c'est-à-dire à 400 °C.

Au moins deux effets peuvent expliquer ces évolutions des performances des dispositifs en fonction des conditions de recuit. Premièrement, étant donné que les électrodes recuites continuellement et progressivement à 350 °C montrent des structures cristallines similaires, l'élimination complète des résidus d'EC, par le recuit progressif est susceptible d'être responsable de l'amélioration du fonctionnement des cellules, au travers de processus de génération et de collection des charges améliorés. L'augmentation de la densité de courant J_{sc} est accompagnée par une diminution simultanée de la tension en circuit-ouvert V_{oc} et de la résistance shunt lorsque le recuit est progressif. Cette observation est cohérente avec l'élimination d'une fraction plus importante de résidus carbonés avec l'étape de recuit progressif, sachant que l'existence de traces d'EC à l'interface ZnO-colorant risque d'altérer le rendement de séparation de charge par rapport au cas idéal où le colorant est greffé sur une surface nue de ZnO. L'observation d'une cinétique de recombinaison similaires ($\tau_{rec} = 1$ ms) pour les cellules SSDSSC recuite en continu et graduellement à 350 °C suggèrent que la diminution du V_{oc} observée pour les cellules SSDSSC recuite progressivement peut être une conséquence de courants de fuite plus importants, même si un changement dans l'état de surface du ZnO reste une possibilité.

L'influence de la température de recuit sur les performances des SSDSSC est susceptible d'être associée à plusieurs effets, qui ont été déjà observés pour les cellules solaires hybrides à hétérojonctions à base d'électrodes poreuses de ZnO de même type et d'un polymère conjugué [244]. En effet, les analyses Raman ont montré que la cristallinité des électrodes poreuses de ZnO est sensiblement améliorée pour les hautes températures de recuit (Fig.IV.30). Une amélioration de la mobilité des électrons, et donc du transport, dans l'électrode de ZnO peut donc être à l'origine de l'augmentation du courant de court-circuit observée lorsque le recuit est effectué à des températures plus élevées. Cette amélioration du courant de court-circuit est alors corrélée avec l'évolution des spectres de rendement quantique externe de ces mêmes cellules, présentés figure IV.32. Un rendement quantique externe maximum est observé pour la cellule recuite à 350°C. Néanmoins, bien qu'un recuit à 400°C semble favoriser encore la quantité de charge pouvant être collectée, les performances globales de la cellule sont nettement inférieures à celles de la cellule pour laquelle l'électrode poreuse de ZnO a été recuite à 350°C seulement.

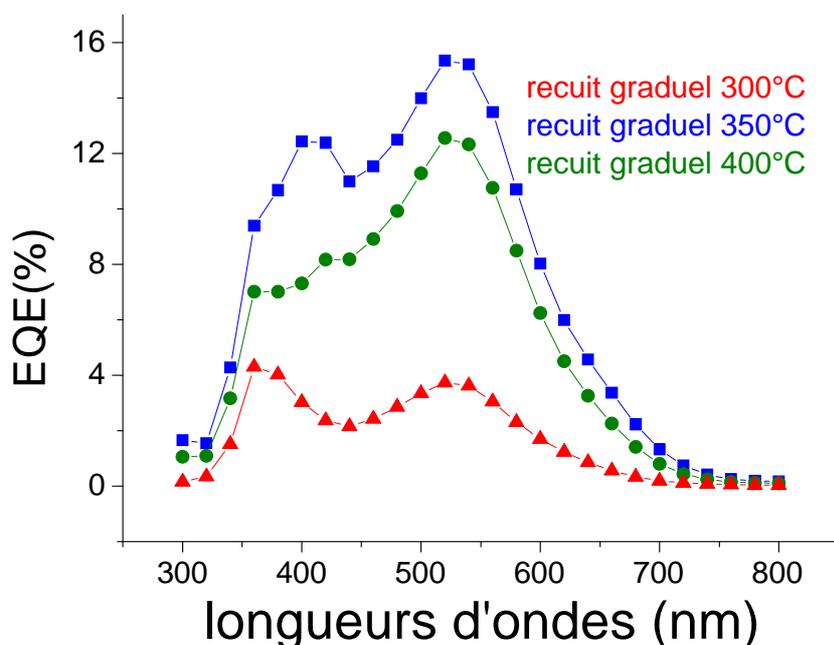


Fig.IV.32 : Spectres de rendement quantique externe (EQE) de cellules solides à base de couches poreuses de ZnO élaborées à partir de nanotiges de 14 x 60 nm, et recuites graduellement pendant 30min à l'air, à 300°C (a), 350°C (b), et 400°C (c). Le colorant utilisé est le N719.

D'autre part, la morphologie des électrodes poreuses de ZnO évolue en fonction de la température de recuit, et une coalescence significative des nanocristaux (nanotiges dans ce cas) est en effet observée à 400 °C, comme le montre des observations de microscopie électronique à balayage effectuée sur des couches similaires (Fig.IV.33.c). En outre, les processus de recombinaison de charges deviennent plus rapides avec l'augmentation de la température de recuit : on observe en effet que le temps de recombinaison (τ_{rec}) diminue de 2 ms à 400 μ s lorsque la température de recuit passe de 300 °C à 400 °C respectivement.

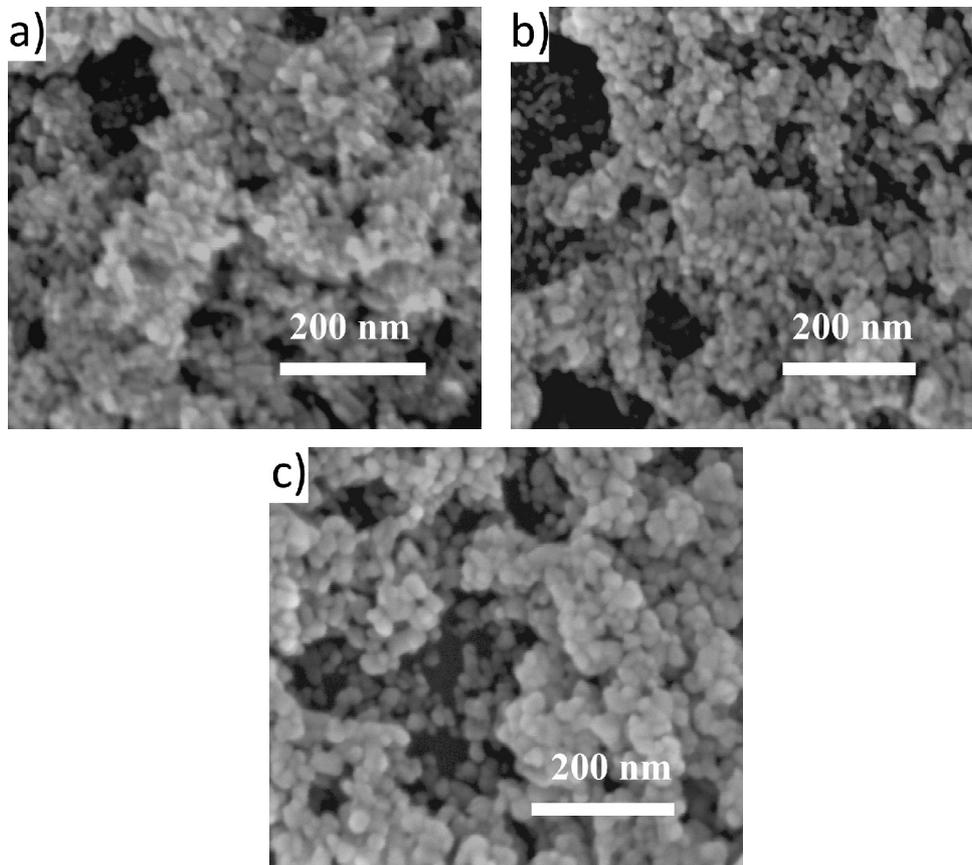


Fig.IV.33 : images MEB de couches poreuse de ZnO recuit graduellement à l'air (rampe de chauffage de 30 min): (a) à 300°C, (b) à 350°C, and (c) à 400°C

Nos observations suggèrent que la température de recuit optimale dans le cas d'un recuit progressif correspond à un équilibre entre une cristallinité optimisée, une porosité encore importante, et une cinétique de charges permettant de minimiser des recombinaisons rapides. Des fuites de courant, où des court-circuits locaux, ont en effet plus de chance d'être observés lorsque la dimension des pores augmente, entraînant une diminution des tensions de circuit-ouvert.

Quand un juste équilibre est atteint, le rendement maximum obtenu à partir d'une cellule solide sensibilisée basée sur une électrode poreuse de ZnO déposée en solution à partir de nanofils est de l'ordre de 0,50% sous un éclairnement de 100 mW.cm^{-2} (AM1.5G). Compte-tenu de la faible épaisseur des couches poreuses utilisées dans ce travail ($\sim 1 \mu\text{m}$, voir le tableau IV.11), l'obtention de tels rendements à partir d'une électrode nanostructurée de ZnO et d'un conducteur de trou moléculaire solide constitue un fait marquant de cette étude. Le rendement quantique externe associé à la cellule présentant les meilleures performances atteste clairement que le processus d'injection de charges se produit du colorant vers le réseau

de ZnO (Fig.IV.34), même si une contribution significative semble être observée pour les longueurs d'ondes inférieures à 400 nm.

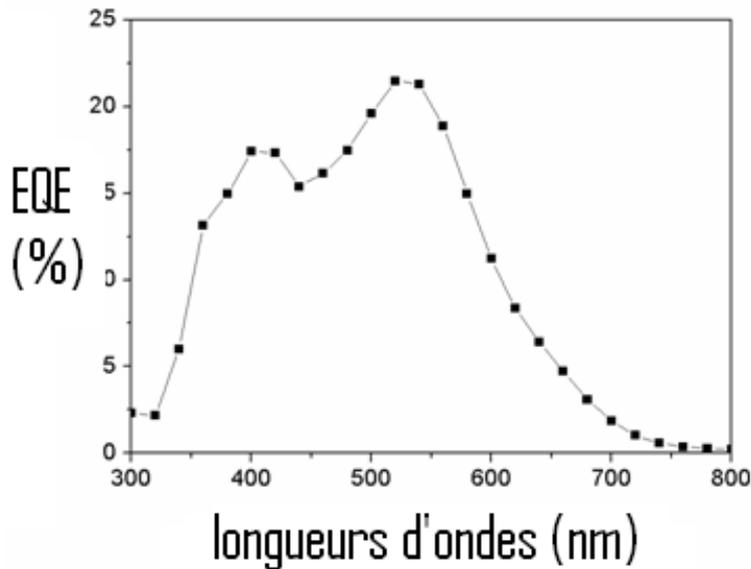


Fig.IV.34: rendement quantique externe (ou EQE) d'une SSDSSC à base d'EC et de N719 après un recuit graduel 350°C/30 min à l' air.

Ces résultats très prometteurs permettent ainsi de démontrer la validité de cette approche pour la conversion photovoltaïque. Il est à noter que ce travail ouvre la perspective vers des améliorations significatives des rendements, on optimisant notamment la densité optique des cellules. En particulier, l'utilisation de couches poreuses plus épaisses devrait permettre un greffage plus important de colorant, en faveur d'une génération de courant améliorée. En effet, une longueur de diffusion des électrons de 2,6 μm [237] fut estimée dans le ZnO, rendant théoriquement possible l'utilisation de photocathodes nanostructurées de plusieurs microns d'épaisseurs. En outre, l'utilisation de colorants organiques moléculaires avec des coefficients d'extinction molaire plus importants grands, serait pertinente pour convertir plus efficacement l'énergie solaire. Il est à noter que l'utilisation de colorants à base d'indoline [245] a permis de démontrer des rendements de plus de 4% pour des cellules similaires à base de nanocristaux de TiO_2 au sein du projet Optoélectronique Plastique de Limoges. Ces récents résultats permettent d'envisager une transposition efficace au système à base de ZnO.

Conclusions Générales

L'objectif principal de ce travail de thèse porte sur la réalisation et l'étude de dispositifs photovoltaïques hybrides à base de nanocristaux d'oxyde de zinc (ZnO) synthétisés en solution. Nous nous sommes intéressés principalement à l'implémentation de cellules sensibilisée à colorants à l'état solide (SSDSSC), potentiellement plus prometteuses pour l'utilisation de procédés grandes surfaces simples et à bas coûts. Notre approche a ainsi permis de démontrer, pour la première fois dans la littérature, l'obtention de cellules photovoltaïques solides à base de nanocristaux de ZnO présentant des effets photovoltaïques significatifs.

Pour ce faire, nous avons d'abord déposé par la technique de pyrolyse en spray des couches tampon de ZnO dense sur des substrats verre/FTO.

Des films de ZnO poreux ont ensuite été élaborés à partir de nanocristaux synthétisés en solution au laboratoire par un procédé sol-gel (hydrolyse/condensation) Puis, des formulations ZnO/additif polymérique/solvant ont été développés, afin de déposer par une technique simple des films de ZnO poreux de morphologie contrôlée et bien adaptée à l'application visée. Finalement, des cellules solaires ont été fabriquées à partir de ces électrodes nanostructurées, et caractérisées.

Les différentes étapes de fabrication, des phases de sensibilisation avec des colorants organo-métalliques de références, au remplissage des pores par le conducteur de trous moléculaire (spiro-OMeTAD), ont été optimisées, pour aboutir à des composants photovoltaïques fonctionnels, permettant d'étudier de façon fine les paramètres pertinents conditionnant leurs performances.

En particulier, en optimisant les formulations précurseurs ZnO/additif/solvant, nous avons obtenu des couches de ZnO nanostructurées présentant une morphologie et une porosité adaptée pour être utilisées en tant que photocathodes dans les dispositifs photovoltaïques à colorants. De même, nous avons cherché à optimiser les conditions de sensibilisation de ces électrodes en utilisant différents colorants conventionnels à base de ruthénium (N719 et Z907), afin d'aboutir aux meilleurs propriétés d'absorption optique et aux meilleures performances photovoltaïques des cellules correspondantes.

De façon plus poussée, nous avons discuté l'influence de la nature de l'additif polymérique (PEG ou EC) utilisé dans les formulations initiales et des conditions de recuit des électrodes sur les performances photovoltaïques et photo-physiques des SSDSSC. A l'aide de techniques de caractérisations conventionnelles, visant à préciser les propriétés optiques,

morphologiques, et structurales des échantillons, mais aussi à l'aide de techniques avancées de caractérisation dédiée à la caractérisation des propriétés de cinétiques des charges au sein des couches actives, nous avons montré que l'utilisation d'un additif à base d'ethyle cellulose permet un greffage efficace du colorant, associé à une génération de charge améliorée par rapport au poly-ethylene glycol.

Toutefois, l'élimination complète des résidus d'EC présents au sein des électrodes poreuses avant leurs sensibilisations a nécessité une étape de recuit graduel (ou progressif) à 350 °C. Les conditions optimales déterminées dans ce travail correspondent ainsi à un compromis entre la structure cristalline des couches poreuses de ZnO, la quantité d'interface disponible pour la génération de charge, ainsi que l'état de surface du ZnO qui conditionne les cinétiques de recombinaison des charges à l'interface, évaluée à l'aide de la technique de mesure de phototensions/photocourants résolus en temps.

La stratégie proposée a permis l'obtention de rendements de conversion de puissance prometteurs, démontrant la faisabilité de ces cellules hybrides (SSDSSC) élaborées à l'aide de nanotiges de ZnO non-modifiées, facile à synthétiser en solution à faible coût.

De façon générale, les perspectives de ce travail concernent l'optimisation de différentes couches constituant les cellules. En particulier, un travail reste à fournir pour obtenir des couches poreuses de ZnO épaisses pouvant permettre une génération de charge, et donc un courant, plus importants. Dans le même but, l'utilisation de colorants organiques à fortes propriétés d'absorption optique sera une étape cruciale pour démontrer des rendements de conversion de puissance supérieurs. Une étude approfondie des conditions de remplissage de l'oxyde de zinc poreux par le spiro-MeOTAD peut aussi permettre de réduire les fortes recombinaisons de charges. De même, il est aussi possible d'envisager des stratégies d'auto-organisation des nanocristaux de ZnO au sein de la couche poreuse, ainsi que des traitements à basse température, afin par exemple de démontrer la pertinence de cette approche simple pour le développement de composants sur substrats flexibles.

Bibliographie

- [1] R. Kandel, and Y. Fouquart, Le bilan radiatif de la terre, La Recherche, mars 1992, vol. 23, n° 241, p. 316-324
- [2] Martin A. Green, Keith Emery, Yoshihiro Hishikawa and Wilhelm Warta, Solar cell efficiency table, Progress in Photovoltaic: Research and Application, August 2009, vol. 17, p. 320-326
- [3] B. O'Regan, and M. Gratzel, A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitised solar colloidal TiO₂ films, Nature, 1991, vol. 353, n° 6346, p. 737-740
- [4] M. Gratzel, Conversion of sun light to electric power by nanocrystalline dye-sensitised solar cells, J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 2004, vol. 164, n° 1-3, p. 3-14
- [5] D. Kuang, S. Ito, B. Wenger, C. Klein, J. E. Moser, R. Humphry-Baker, S.M. Zakeeruddin, M. Grätzel, J. Am. Chem. Soc. 128, 4146 (2006).
- [6] Zakeeruddin S M and Grätzel M 2009 Solvent-free ionic liquid electrolytes for mesoscopic dye-sensitized solar cells Adv. Func. Mater. 19 2187-2202
- [7] Wang Y, 2009 Recent research progress on polymer electrolytes for dye-sensitized solar cells Solar Energy Materials and Solar Cells 93 1167-1175
- [8] Yum J H, Chen P, Grätzel M and Nazeeruddin M K 2008 Recent developments in solid-state dye-sensitized solar cells ChemSusChem 1 699-707
- [9] O'Regan B, Schwartz D T, Zakeeruddin S M and Grätzel M 2000 Electrodeposited nanocomposite n-p heterojunctions for solid-state dye-sensitized photovoltaics Adv. Mater. 12 1263-1267
- [10] T. Kitamura, et al., S., Chem. Lett., 2001, 30, 1054.
- [11] Schmidt-Mende L, Bach U, Humphry-Baker R, Horiuchi T, Miura H, Ito S, Uchida S and Grätzel M 2005 Organic Dye for Highly Efficient Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells Adv. Mater. 17 813.
- [12] Snaith H J, Petrozza A, Ito S, Miura H, and Grätzel M 2009 Charge Generation and Photovoltaic Operation of Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells Incorporating a High Extinction Coefficient Indolene-Based Sensitizer Adv. Func. Mater. 19 1810
- [13] a) J. Kruger, R. Plass, L. Cevey, M. Piccirelli, M. Grätzel, U Bach, Appl. Phys. Lett., 79, 2085 (2001).
b) G. Nelles, A. Yasuka, S. Gaering, H.S. Schmidt, M. Thelakkat, K.R. Haridas, US 2003/0067000A1

- [14] L. Schmidt-Mende, M. Grätzel, *Thin Solid Films*, **500**, 296 (2006).
- [15] U. Bach, K. De Cloedt, H. Spreitzer, M. Grätzel, *Adv. Mater.*, **12**, 1060 (2000).
- [16] Bach U, Lupo D, Comte P, Moser J E, Weissörtel F, Salbeck J, Spreitzer H and Grätzel M 1998 Solid-state dye-sensitized mesoporous TiO₂ solar cells with high photon-to-electron conversion efficiencies *Nature* **395** 583-585
- [17] Snaith H J and Schmidt-Mende L 2007 *Advances in Liquid-Electrolyte and Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells Adv. Mater.* **19** 3187
- [18] Krüger J, Plass R, Grätzel M and Matthieu H-J 2002 Improvement of the photovoltaic performance of solidstate dye-sensitized device by silver complexation of the sensitizer cis-bis(4,4'-dicarboxy-2,2'-bipyridine)- bis(isothiocyanato) ruthenium(II) *Appl. Phys. Lett.* **81** 367
- [19] Snaith H J, Moule A J, Klein C, Meerholz K, Friend R H and Grätzel M 2007 Efficiency Enhancements in Solid-State Hybrid Solar Cells via Reduced Charge Recombination and Increased Light Capture *Nano Letters* **7** 3372
- [20] Ferrere S, Zaban A and Gregg B A 1997 Dye sensitization of nanocrystalline tin oxide by perylene derivatives *J. Phys. Chem. B* **101** 4490
- [21] Vilaça G, Jousseume B, Mahieux C, Belin C, Cachet H, Bernard M-C, Vivier V and Toupance T 2006 Tin Dioxide Materials Chemically Modified with Trialkynylorganotins: Functional Nanohybrids for Photovoltaic Applications *Adv. Mater.* **18** 1073
- [22] Tennakone K, Kumara G R R A, Kottegoda I R M and Perera V P S 1999 An efficient dye-sensitized photoelectrochemical solar cell made from oxides of tin and zinc *Chem. Comm.* **1** 15-16
- [23] Keis K, Magnusson E, Lindström H, Lindquist S-E and Hagfeldt A 2002 A 5% efficient photoelectrochemical solar cell based on nanostructured ZnO electrodes *Solar Energy Materials and Solar Cells* **73** 51-58
- [24] Chou T P, Zhang Q, Fryxell G E and Cao G 2007 Hierarchically Structured ZnO Film for Dye-Sensitized Solar Cells with Enhanced Energy Conversion Efficiency *Adv. Mater.* **19** 2588-2592
- [25] Gonzales-Valls I and Lira-Cantu M 2009 Vertically-aligned nanostructures of ZnO for excitonic solar cells: A review *Ener. Environ. Sci.* **2** 19-34
- [26] Johann Bouclé, Punniamoorthy Ravirajan and Jenny Nelson, *J. Mater. Chem.*, **2007**, **17**, 3141-3153
- [27] Baoquan Sun and Henning Sirringhaus, *Nano Lett.*, Vol. 5, No. 12, 2005
- [28] [http : //www.ines-solaire.com](http://www.ines-solaire.com)
- [29] D. M. Chapin, C. S. Fuller, G. L. Pearson, *J. Appl. Phys.*, **25**, 676 (1954).

- [30] M. A. Green, K. Emery, D. L. King, S. Igari, W. Warta, *Prog. Photovolt., Res. Appl.*, **11**, 347 (2003).
- [31] A. Goetzberger, C. Hebling, H. W. Chock, *Mater. Sci. Eng., R* **40**, 1 (2003).
- [32] S. S. Hegedus, and A. Luque, Status, trends, challenges, and the bright future of solar electricity from photovoltaic, in: *Handbook of photovoltaic science and engineering*, A. Luque and S. Hegedus, Chichester, England, John Wiley & Sons Ltd, 2003, 1st ed., p. 1-43, 0-471-49196-9
- [33] Huynh, W. U.; Dittmer, J. J.; Alivisatos, A. P., *Hybrid nanorod-polymer solar cells. Science* **2002**, *295*, (5564), 2425-2427
- [34] C.W. Tang, et al., *Appl. Phys. Lett.* **48** (1986) 183.
- [35] N.S. Sariciftci, L. Smilowitz, A.J. Heeger, F. Wudl, *Science* **258** (1992) 1474-1476.
- [36] J.J.M. Halls, C.A. Walsh, N.C. Greenham, E.A. Marseglia, R.H. Friend, S.C. Moratti, A.B. Holmes, *Nature* **376** (1995) 498-500
- [37] P. Peumans, S. Forrest, *Applied Physics Letters* **79** (2001) 126-128
- [38] J-M. Nunzi, *C.R. Physique*, **3**, 523 (2002).
- [39] A. Moliton, *Optoélectronique moléculaire et polymère : des concepts aux composants*, Springer (2003).
- [40] Hill I. G., Kahn A., Soos Z. G. and Pascal R. A. J., Charge separation energy in films of pi-conjugated organic molecules, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *327*, 181-188.
- [41] K. Yamashita, Y. Harima, H. Iwashima, *J. Phy. Chem.*, **91**, 3055 (1987).
- [42] A. Babel, S.A. Jenekhe, *Synth. Met.*, **148**, 169 (2005).
- [43] C.J. Brabec, A. Cravino, D. Meissner, N.S. saricifrci, M.T. Rispens, L. Sanchez, J.C. Hummelen, T. fromherz, *Thin Solid Films*, **403-404**, 368 (2002)
- [44] G. Yu, A. J. Heeger, *J. Appl. Phys.*, **78**, 4510 (1995).
- [45] J. Liu, Y. Shi, Y. Yang, *Adv. Funct. Mater.*, **11**, 420 (2001).
- [46] C. J. Brabec, A. Cravino, D. Meissner, N. S. Sariciftci, M. T. Rispens, L. Sanchez, J. C. Hummelen, T. Fromherz, *Thin Solid Films*, **403- 404**, 368 (2002).
- [47] B. Pradhan, A. J. Pal, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **81**, 469 (2004).
- [48] C.K.Chiang, C.R.Fincher, Y.W.Park, A.J. Heeger, H. Shirakawa, S.C. Gau, A.J. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.*, **39**, 1098 (1977).

- [49] a) H. Shirakawa, *Angew.Chem.Int.Ed.*, **40**, 2574 (2001).
 b) A.G. Mc Diarmid, *Angew.Chem.Int.Ed.*, **40**, 2581 (2001).
 c) A.J. Heeger, *Angew.Chem.Int.Ed.*, **40**, 2591 (2001).
- [50] Krebs, F. Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **93**, 394-412 (2009)
- [51] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackey, R.H. Friend, P. L. Burn, A. B. Holmes, *Nature*, **347**, 539 (1990).
- [52] Gao, J., Hide, F. & Wang, H. Efficient photodetectors and photovoltaic cells from composites of fullerenes and conjugated polymers: Photoinduced electron transfer. *Synthetic Metals* **84**, 979-980 (1997)
- [53] R.D. MacCullough, R.D. Lowe, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **70** (1992).
- [54] T.A. Chen, R.D. Rieke, *Synth. Met.*, **60**, 175 (1993).
- [55] R.D. MacCullough, *Adv. Mater.*, **10**, 93 (1998).
- [56] T.Yamamoto, Y. Hayashi, Y.Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **51**, 2091 (1978).
- [57] P. Schilinsky, U. Asawapirom, U. Scherf, M. Biele, C.J. Brabec, *Chem. Mater.*, **17**, 2175 (2005).
- [58] A. Babel, S.A. Jenekhe, *Synth. Met.*, **148**, 169 (2005).
- [59] J. Hu, C. Yang, J. Qiao, Y. Li, *Synth. Met.*, **150**, 297 (2005).
- [60] M. C. Scharber, D. Mühlbacher, M. Koppe, P. Denk, C. Waldauf, A. J. Heeger, C. J. Brabec, *Adv. Mater.*, **18**, 789 (2006).
- [61] H.A.M. van Mullekom, J.M. Vekemans, E.E. Havinga, E.W. Meijer, *Mater. Sci. Eng., R*, **32**, 1 (2001).
- [62] M.M. Wienk, M.P. Struijk, R.A.J. Janssen, *Chem. Phys. Lett.*, **422**, 488 (2006).
- [63] M.M. Wienk, M. Turbiez, M.P. Struijk, M. Fonrodona, R.A.J. Janssen, *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 15351 (2006).
- [64] L.Sicot, C. Fiorini, A. Lorin, P. Raimond, C. Sentein, J-M. Nunzi, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **63**, 49 (2000).
- [65] J.Y. Kim, A.J. Bard, *Chem. Phys. Lett.*, **383**, 11 (2004).
- [66] D.Gebeyeu, B.Maennig, J. Drechsel, K. Leo, M. Pfeiffer, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **79**, 81 (2003).

- [67] V.D. Mihailetschi, J.K.J. van Duren, P.W.M. Blom, J.C. Hummelen, R.A.J. Janssen, J.M. Kroon, Rispens, W.J.H. Verhees, M.M. Weink, *Adv. Funct. Mater.*, **13**, 43 (2003).
- [68] C.Waldauf, P. Schilinsky, M. Perisutti, J. Hauch, C.J. Brabec, *Adv. Mater.*, **15**, 2081(2003).
- [69] R. Pacios, J. Nelson, D.D.C. Bradley, J.C. Brabec, *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 4764 (2003).
- [70] M.M. Wienk, J.M. Kroon, W.J.H. Verhees, J. Knol, J.C. Hummelen, P.A. van Hal, R.A.J. Janssen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**, 3371 (2003).
- [71] M. Maggini, G. Possamai, E. Menna, G. Scorrano, N. Camaioni, G. Ridolfi, G..F.L. Casalbore-Miceli, M. Ruzzi, C. Corvaja, *Chem. Commun.*, **18**, 2028 (2002).
- [72] J. Baffreau, L. Perrin, S Leroy-Lhez, P. Hudhomme, *Tetrahedron Letters*, **46**, 4599 (2005).
- [73] L. Sanchez, M. Sierra, N. Martn, D. M. Guldi, M.W. Wienk, R.A.J. Janssen, *Org.Lett.*, **7**, 1691 (2005).
- [74] Z. Chen, M.G. Debije, T. Debaerdemaeker, P. Osswald, F.; Wuerthner, *Chem. Phys. Chem.*, **5**, 137 (2004).
- [75] D.L. Morel, A.K Gosh, T.J. Feng, E.L. Stogrin, P.E. Purwin, C. Fishman, *Appl. Phys. Lett.*, **32**, 495 (1978)
- [76] A.K. Ghosh, T.J. Feng, *J. Appl. Phys.*, **49**, 5982 (1978)
- [77] A.K. Ghosh et coll. *J. Appl. Phys.*, **33**, 205 (1974).
- [78] R.O. Loutfy, J.H. Sharp, *J. Chem. Phys.*, **71**, 1211 (1979).
- [79] G.D. Sharma, S.K. Sharma, M.S. Roy, *Thin Solid Films*, **468**, 208 (2004).
90, 1047 (2001).
- [80] C.Y. Kwong, A.B. Djuricic, P.C. Chui, L.S.M. Lam, W.K. Chan, *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, **77**, 555 (2003).
- [81] Y. Harima, k. Yamashita, h. Suzuki, *Appl. Phys. Lett.*, **45**, 10 (1984)
- [82] K. Yamashita, Y.Matsumura, Y. Harima, S. Miura, H. Suzuki, *Chem. Lett.*, 489 (1984).
- [83] C.W. Tang, *Appl. Phys. Lett.* **48**, 183 (1986).
- [84] N. S. Sariciftci, D. Braun, C. Zhang, V. I. Srdanov, A. J. Heeger, G. Stucky and F. Wudl, *Appl. Phys. Lett.*, **62**, 585 (1993).
- [85] S. Morita, A.A. Zakhidov, K. Yoshino, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**, 873 (1993).

- [86] M. Drees, R.M. Davis, J.R. Heflin, *J. Appl. Phys.*, **93**, 036103/1 (2005).
- [87] S.A. Jenekhe, M.M. Alam, T.W. Kwon, *PMSE Preprints*, **95**, 223 (2006).
- [88] M.F. Durstock, R.J. Spry, J.W. Baur, B.E. Taylor, L.Y. Chiang, *J. Appl. Phys.*, **94**, 3253 (2003).
- [89] H.R. Kerp, H. Donker, R.B.M. Koehorst, T.J. Schaafsma, E.E. van Faassen, *Chem. Phys. Lett.*, **298**, 302 (1998).
- [90] H.R. Kerp, E.E. Van faassen, *Chem. Phys. Lett.*, **332**, 5 (2000).
- [91] a) N.S.Sariciftci, L. Smilowitz, A.J. Heeger, F. Wudl, *Science*, **258**, 1474 (1992).
 b) A.J. Mozer, N.S. Sariciftci, C.R. Chimie, **9**, 568 (2006).
 c) J. Nelson, *Materials Today*, **21** (2002).
- [92] J. Gao, F. Hide and H. Wang, *Synth. Met.*, **84**, 979 (1997).
- [93] a) M. Hiramoto, H. Fukusumi, M. Yokoyama, *Appl. Phys. Lett.*, **58**, 1062 (1991).
 b) M. Hiramoto, H. Fukusumi, M. Yokoyama, *Appl. Phys. Lett.*, **61**, 2580 (1992).
- [94] B. Brousse, B. Ratier, A. Moliton, *Thin Solid Films*, **451**, 81 (2004).
- [95] M. Vogel, J. Strotmann, B. Johnev, M.C. Lux-Steiner, K. Fostiropoulos, *Thin Solid Films*, **367**, 511 (2006).
- [96] F. Yang, S.R. Forrest, *Adv. Mater.*, **18**, 2018 (2006).
- [97] F. Yang, M. Shtein, S.R. Forrest, *J. Appl Phys.*, **98**, 014906/1 (2005).
- [98] W. Geens, T. Aernouts, J. Poortmans, G. Hadziioannou, *Thin Solid Films*, **403**, 438 (2002).
- [99] a) G. Yu, K; Pakbaz, A.J. Heeger, *Appl. Phys. Lett.*, **64**, 3422 (1994).
 b) G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, A. J. Heeger, *Science*, **270**, 1789 (1995).
- [100] L. Smilowitz, N.S.Sariciftci,R.Wu, C. Gettinger, A.J. Heeger and F. Wudl, *Phys. Rev.*, **.B, 47**, 46 (1993).
- [101] G. Yu, J.Gao, J.C. Hummelen, F. Wudl, A.J. Heeger, *Science*,**270**, 1789 (1999)
- [102] S.E. Shaheen, C.J. Brabec, N.S. Sariciftci, F. Padinger, T. Fromherz, *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 841 (2001).
- [103] X. Yang, J. Loos, S.C. Veenstra, W.J.H. Verhees, M.M. Wienk, J.M. Kroon, M.A.J. Michels, and R.A.J. Janssen, *Nano Lett.* **5**, 579 (2005).

- [104] U. Zhokhavets, T. Erb, H. Hoppe, G. Gobsch, N.S. Sariciftci, *Thin Solid Films*, **496**, 679 (2006).
- [105] H. Hoppe, N.S. Sariciftci, *J. Mater. Chem.*, **16**, 45 (2006).
- [106] T.J. Savenije, J.E. Kroeze, X. Yang, J. Loos, *Thin Solid Films*, 511-512, **2** (2006).
- [107] M. Reyes-Reyes, K. Kim, J. Dewald, R. López-Sandoval, A. Avadhanula, S. Curran, D.L. Carroll, *Org. Lett.*, **7**, 5749 (2005).
- [108] M. Reyes-Reyes, K. Kim, and D. L. Carroll, *Appl. Phys. Lett.*, **87**, 083506 (2005).
- [109] W. Ma, C. Yang, X. Gong, K. Lee, A. J. Heeger, *Adv. Funct. Mater.*, **15**, 1617 (2005)
- [110] a) G. Yu, A.J. Heeger, *J. Appl. Phys.*, **78**, 4510 (1995).
 b) J.J.M. Halls, C.A. Walsh, N.C. Greenham, E.A. Marseglia, R.H. Friend, S.C. Moratti, A.B. Holmes, *Nature*, **376**, 498 (1995).
- [111] R. Pacios, D.D.C. Bradley, *Synth. Met.*, **127**, 261 (2002).
- [112] M.M. Koetse, J. Sweelssen, K.T Hoekerd, H.F.M. Schoo, S.C. Veenstra, J.M. Kroon, X. Yang, J. Loos, *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 083504 (2006).
- [113] L. Schmidt-Mende, A. Fechtenkoddotter, K. Moddullen, E. Moons, R.H. Friend, J.D. MacKenzie, *Science*, **293**, 1119 (2001).
- [114] J.P. Schmidtke, R.H. Friend, M. Kastler, K. Mullen, *J. Chem Phys.*, **124**, 174704 (2006).
- [115] A. Rybak, J. Pflieger, J. Jung, M. Pavlik, I. Glowacki, J. Ulanski, Z. Tomovic, K. Muellen, Y. Geerts, *Synth. Met.*, **156**, 302 (2006).
- [116] J. Jung; A. Rybak; A. Slazak, S. Bialecki, P. Miskiewicz, I. Glowacki, J. Ulanski, S. Rosselli, A. Yasuda, G. Nelles, Z. Tomovic, M.D. Watson, K. Muellen, *Synth. Met.*, **155**, 150 (2005).
- [117] M. Oukachmih, P. Destruel, I. Seguy, G. Ablart, P. Jolinat, S. Archambeau, M. Mabiala, S. Fouet, H. Bock, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **85**, 535 (2005).
- [118] F.M. Mulder, J. Stride, S.J. Picken, P.H.J. Kouwer, M.P. de Haas, L.D.A. Siebbeles, G.J. Kearley, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 3860 (2003).
- [119] P. Samori, X. Yin, N. Tchebotareva, Z. Wang, T. Pakula, F. Jaeckel, M.D. Watson, A. Venturini, K. Muellen, J.P. Rabe, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 3567 (2004).
- [120] M.K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Mueller, P. Liska, N. Vlachopoulos, M. Grätzel *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 6382 (1993).
- [121] G.P. Smestad, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **55**, 157 (1998)

- [122] M. K. Nazeeruddin, P. Péchy, T. Renouard, S. M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, P. Comte, P. Liska, L. Cevey, E. Costa, V. Shklover, L. Spiccia, G. B. Deacon, C. A. Bignozzi, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 1613 (2001).
- [123] M. K. Nazeeruddin, R. Humphry, P. Liska, and M. Grätzel, *J. Phys. Chem., B*, **89**, 8981 (2003).
- [124] R. Stangl, J. Ferber, J. Luther, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **54**, 255 (1998).
- [125] Z.-S. Wang, C.-H. Huang, Y.-Y. Huang, et al., A highly efficient solar cell made from a dye-modified ZnO covered TiO₂ nanoporous electrode, *Chem. Mater.*, **2001**, vol. 13, n° 2, p. 678-682
- [126] A. Du Pasquier, H. Chen, and Y. Lu, Dye sensitised solar cells using well-aligned zinc oxyde nanotip arrays, *Appl. Phys. Lett.*, **2006**, vol. 89, n° 25, p. 253513
- [127] J. Nissfilk, K. Fredin, A Hagfeldt, et al., Recombinaison and transport processes in dye-sensitized solar cells investigated under working conditions, *J. Phys. Chem. B*, **2006**, vol. 110, n° 36, p. 17715-17718
- [128] E. Stathatos, P. Lianos, S. M. Zakeeruddin, et al., A quasi-solid state dye-sensitised solar cell based on a sol-gel nanocomposite electrolyte containing ionic liquid, *Chem. Mater.*, **2003**, vol. 15, n° 9, p. 1825-1829
- [129] G. E. Tulloch, Light and energy dye- solar cells for the 21st century, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **2004**, vol. 164, n° 1-3, p. 209-219
- [130] K. Onoda, S. Ngamsinlapasathian, T. Fujieda, et al., The superiority of Ti plate as the substrate of dye-sensitised solar cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2007**, vol. 91, n° 13, p. 1176-1181
- [131] D. Gutierrez-Tauste, I. Zumeta, E. Vigil, et al., New low temperature preparation method of TiO₂ porous photoelectrode for dye-sensitized solar cells using UV radiation, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **2005**, vol. 175, n° 2-3, p. 168-171
- [132] M. Ni, M. K. H. Leung, D. Y. C. Leung, et al., An analytical study of the porosity effect on dye-sensitised solar cell performance, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2006**, vol. 90, n° 9, p. 1331-1344
- [133] G. K. Mor, K. Shankar, M. Paulose, et al., Use of highly-ordered TiO₂ nanotube arrays in dye-sensitised solar cells, *Nano. Lett.*, **2006**, vol. 6, n° 2, p. 215-218
- [134] J. H. Park, T.-W. Lee, and M. G. Kang, Growth, detachment and transfert of highly-ordered TiO₂ nanotube arrays in dye-sensitised solar cells, *Chem. Commun.*, **2008**, n° 5, p. 2867-2869

- [135] A. Kay, and M. Gratzel, Dye-sensitised core-shell nanocrystals: improved efficiency of mesoporous tin oxide electrodes coated with a thin layer. of insulating oxide, *Chem. Mater.*, 2002, vol. 14, n° 7, p. 2930-2935
- [136] R. Argazzi, C. A. Bignozzi, T. A. Heimer, et al., Enhanced spectral sensitivity from ruthenium(II) polypyridyl based photovoltaic devices, *Inorg. Chem.*, 1994, vol. 33, n° 25, p. 5741-5749
- [137] A. Zaban, S. Ferrer, J. Sprague et al., pH-dependant redox potential induced in a sensitizing dye by adsorption onto TiO₂, *J. Phys. Chem. B*, 1997, vol. 101, n° 1, p. 55-57
- [138] G. R. R. A. Kumara, K. Tennakone, I. R. M. Kottegoda, et al., Efficient dye-sensitised photoelectrochemical cells made in nanocrystalline tin(IV) oxide-zinc oxide composite films, *Semicond. Sci. Technol.*, 2003, vol. 18, n° 4, p. 321-318
- [139] S. Ferrer, A. Zaban, and B. A. Gregg, Dye sensitization of nanocrystalline tin oxide by perylene derivatives, *J. Phys. Chem. B*, 1997, vol. 101, n° 23, p. 4490-4493
- [140] S. Anderson, E. C. Constable, M. P. Dare-Edwards, et al., Chemical modification of titanium(IV) oxide to give stable dye sensitisation without a supersensitizer, *Nature*, 1979, vol. 280, n° 5723, p. 571-573
- [141] K. Tennakone, J. Bandara, P. K. M. Bandaranayake, et al., Enhanced efficiency of a dye-sensitised solar cell made from MgO-coated nanocrystalline SnO₂, *Jpn J. Appl. Phys. Part 2*, 2001, vol. 40, n° 7B, p. L 732-734
- [142] G. J. Meyer, Efficient light-to electrical energy conversion: nanocrystalline TiO₂ films modified with inorganic sensitizers, *J. Chem. Edu.*, 1997, vol. 74, n° 6, p. 652-656
- [143] O. Kohle, M. Gratzel, A. Meyer, et al., The photovoltaic stability of bis(isothiocyanato)ruthenium(II)-bis-2,2-bipyridine-4,4-dicarboxylic acid and related sensitizers, *Adv. Mater.*, 1997, vol. 9, n° 11, p. 904-906
- [144] Y. Fukai, Y. Kondo, S. Mori, et al., Highly efficient dye-sensitised SnO₂ solar cells having sufficient electron diffusion length, *Electrochem. Commun.*, 2007, vol. 9, n° 7, p. 1439-1443
- [145] S. Chapel, S.-G. Chen, and A. Zaban, TiO₂-coated nanoporous SnO₂ electrodes for dye-sensitised solar cells, *Langmuir*, 2002, vol. 18, n° 8, p. 3336-3342
- [146] G. R. A. Kumara, A. Konno, and K. Tennakone, Photoelectrochemical cells made from SnO₂/ZnO films sensitized with eosin dyes, *Chem. Lett.*, 2001, n° 2, p. 180-181
- [147] K. Tennakone, I. R. M. Kottegoda, L. A. A. De Silva, et al., The possibility of ballistic electron transport in dye-sensitized semiconductor nanocrystalline particle aggregates, *Semicond. Sci. Technol.*, 1999, vol. 14, n° 14, p. 975-978

- [148] N. G. Park, D. K. Kim, J. van de Lagemaat, et al., Morphological and photoelectrochemical characterization of core-shell nanoparticle films for dye-sensitized solar cells: ZnO type shell on SnO₂, *Langmuir*, 2004, vol. 20, n° 10, p. 4246-4253
- [149] N. Kopikadis, N. R. Neale, and A. J. Frank, Effect of adsorbant on recombination and band-edge movement in dye-sensitized TiO₂ solar cells: evidence for surface passivation, *J. Phys. Chem. B*, 2006, vol. 110, n° 25, p. 12485-12489
- [150] M. K. Nazeeruddin, P. Péchy, T. Renouard, et al., Engineering of efficient panchromatic sensitizers for nanocrystalline TiO₂-based solar cells, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, vol. 123, n° 8, p. 1613-1624
- [151] K. Hara, M. Kurashige, S. Ito, et al., Novel polyene dyes for high efficient dye-sensitized solar cells, *Chem. Commun.*, 2003, n° 2, p. 252-253
- [152] S.-L. Li, K.-J. Jiang, K.-F. Shao, et al., Novel organic dyes for efficient dye-sensitized solar cells, *Chem. Commun.*, 2006, n° 26, p. 2792-2794
- [153] Z.-S. Wang, Y. Cui, K. Hara, et al., A high-light-harvesting- efficiency coumarin dye for stable dye-sensitized solar cells, *Adv. Mater.*, 2007, vol. 19, n° 8, p. 1138-1141
- [154] K. Hara, T. Sato, R. Katoh, et al., Molecular design of coumarin dyes for efficient dye-sensitized solar cells, *J. Phys. Chem. B*, 2003, vol. 107, n° 2, p. 597-606
- [155] K. Hara, Z.-S. Wang, T. Sato, et al., Oligothiophene-containing coumarin dyes for efficient dye-sensitized solar cells, *J. Phys. Chem. B*, 2005, vol. 109, n° 32, p. 15476-15482
- [156] T. Horiuchi, H. Miura, K. Sumioka, et al., High efficiency of dye-sensitized solar cells based on metal-free indoline dyes, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, vol. 126, n° 39, p. 12218-12219
- [157] S. Ito, S.M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, et al., High-efficiency organic-dye controlled by nanocrystalline-TiO₂ electrode thickness, *Adv. Mater.*, 2006, vol. 18, n° 9, p. 1202-1205
- [158] S. Kim, J. K. Lee, S. O. Kang, et al., Molecular engineering of organic sensitizers for solar cell applications, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, vol. 128, n° 51, p. 16701-16707
- [159] H. Deng, Z. Lu, Y. Shen, et al., Improvement in photoelectrical conversion of a phthalocyanine-sensitized TiO₂ electrode for efficient near-IR sensitization of nanostructured TiO₂ electrode by doping by porphyrin, *Chem. Phys.*, 1998, vol. 231, n° 1, p. 95-103

- [160] J.-J. Cid, J.-H. Yum, S.-R. Jang, et al., Molecular cosensitization for efficient panchromatic dye-sensitized solar cells, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, vol. 46, n° 44, p. 8358-8362
- [161] J.-H. Yum, S.-R. Jang, P. Walter, et al., Efficient co-sensitization of nanocrystalline TiO₂ films by organic sensitizers, *Chem. Commun.*, 2007, n° 44, p. 4680-4682
- [162] D. P. Hagberg, T. Edvinsson, T. Marinado, et al., A novel organic chromophore for dye-sensitized nanostructured solar cells, *Chem. Commun.*, 2006, n° 21, p. 2245-2247
- [163] M. Liang, W. Xu, F. Cai, et al., New triphenylamine-based organic dyes for efficient dye-sensitized solar cells, *J. Phys. Chem. C*, 2007, vol. 111, n° 11, p. 4465-4472
- [164] S. Hwang, J. H. Lee, C. Park, et al., A highly efficient organic sensitizer for dye-sensitized solar cells, *Chem. Commun.*, 2007, n° 46, p. 4887-4889
- [165] P. Péchy, F. P. Rotzinger, M. K. Nazeeruddin, et al., Preparation of phosphonated polypyridyl ligands to anchor transition-metal complexes on oxide surfaces: application for the conversion of light to electricity with nanocrystalline TiO₂ films, *Chem. Commun.*, 1995, n° 1, p. 65-66
- [166] C. R. Rice, M. D. Ward, M. K. Nazeeruddin, et al., Catechol as an efficient anchoring group for attachment of ruthenium-polypyridine photosensitizers to solar cells based on nanocrystalline TiO₂ films, *New J. Chem.*, 2000, vol. 24, n° 9, p. 651-652
- [167] R. Dabestani, A. J. Bard, A. Campion, et al., *J. Phys. Chem.*, 1988, vol. 92, n° 7, p. 1872-1878
- [168] P. Wang, S. M. Nazeeruddin, J.-E. Moser, et al., A solvent-free SeCN⁻/(SeCN)₃⁻ based ionic liquid electrolyte for high-efficiency dye-sensitized nanocrystalline solar cells, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, vol. 126, n° 23, p. 17164-17165
- [169] H. Nusbauer, J.-E. Moser, S. M. Nazeeruddin, et al., Co^{II}(dbbip)₂²⁺ complex rivals tri-iodide/iodide redox mediator in dye-sensitized photovoltaic cells, *J. Phys. Chem. B*, 2001, vol. 105, n° 43, p. 10461-10464
- [170] P. Wang, S. M. Nazeeruddin, I. Exnar, et al., High efficiency dye-sensitized nanocrystalline solar cells based on ionic liquid polymer gel electrolyte, *Chem. Commun.*, 2002, n° 24, p. 2972-2973
- [171] Z. Lan, J. Wu, J. Lin, et al., Quasi-solid-state dye solar cells with a novel efficient absorbant for liquid electrolyte based on PAA-PEG hybrid, *J. Power Sources*, 2007, vol. 164, n° 2, p. 921-925

- [172] H. M. Upadhyaya, N. Hirata, S. A. Haque, et al., Kinetic competition in flexible dye-sensitized solar cells employing a series of polymer electrolytes, *chem. Commun.*, 2006, n°8, p.877-879
- [173] J. Wu, S. Hao, Z. Lan, et al., A thermoplastic gel electrolyte for stable quasi-solid-state dye-sensitized solar cells, *Adv. Funct. Mater.*, 2007, vol. 17, n° 15, p. 2645-2652
- [174] J. Wu, Z. Lan, J. Lin, et al., A novel thermosetting gel electrolyte for stable quasi-solid-state dye-sensitized solar cells, *Adv. Mater.*, 2007, vol. 19, n° 22, p. 4006-4011
- [175] Z. Fei, D. Kuang, D. Zhao, et al., A supercooled imidazolium iodide ionic liquid as low-viscosity electrolyte for dye-sensitized solar cells, *Inorg. Chem.*, 2006, vol. 45, n° 26, p. 10407-10409
- [176] Z. Chen, F. Li, H. Yang, et al., A thermostable and long-term-stable ionic-liquid-based gel electrolyte for efficient dye-sensitized solar cells, *Chem. Phys. Chem.*, 2007, vol. 8, n° 9, p. 1293-1297
- [177] W. S. Shin, S.C. Kim, S.-J. Lee, et al., Synthesis and photovoltaic properties of low-band-gap polymer consisting of alternating thiophene and benzothiadiazole derivatives for bulk-heterojunction and dye-sensitized solar cells, *J. Polymer Sci. Polymer Chem.*, vol. 45, n° 8, p. 1394-1402
- [178] L. Yang, Z. Zhang, S. Fang, et al., Influence of the preparation conditions of TiO₂ electrodes on the performance of solid-state dye-sensitized solar cells with CuI as hole conductor, *Solar Energy*, 2007, vol. 81, n° 6, p. 717-722
- [179] Y. Zhao, W. Chen, J. Zhai, et al., Solid-state dye-sensitized photovoltaic device with newly designed small organic molecule as hole-conductor, *Chem. Phys. Lett.*, 2007, vol. 445, n° 4-6, p. 259-264
- [180] Y. Zhao, X. Sheng, J. Zhai, et al., TiO₂ porous electrodes with hierarchical branched inner channels for charge transport in viscous electrolytes, *Chem. Phys. Chem.*, 2007, vol. 8, n° 6, p. 856-861
- [181] P. Wang, C. Klein, R. Humphry-Baker, et al., A high molar extinction coefficient sensitizer for stable dye-sensitized solar cells, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, vol. 127, n° 3, p. 808-809
- [182] G. Wang, and Y. Lin, Novel counter electrodes based on NiP-plated glass and Ti plate substrate for dye-sensitized solar cells, *J. Mater. Sci.*, 2007, vol. 42, n° 13, p. 5281-5285
- [183] E. Palomares, J. N. Clifford, S. A. Haque, et al., Control of charge recombination dynamics in dye-sensitized solar cells by the use of conformally deposited metal oxide blocking layers, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, vol. 125, n° 2, p. 475-482
- [184] J. R. Durrant, S. A. Haque, and E. Palomares, Photochemical energy conversion : from molecular dyads to solar cells, *Chem. Commun.*, 2006, n° 31, p. 3279-3289

- [185] J. Bandara, and K. Tennakone, Interparticule charge transfert in dye-sensitized films composed of two kinds of semiconductor crystallites, *J. Colloid Interf. Soc.*, 2001, vol. 236, n° 2, p. 375-378
- [186] T.Kawashima, H.Matsui, N. Tanabe, *Thin Solid films*, 445, 241 (2003).
- [187] Rapport de stage de Carine Marchive (juillet 2008)
- [188] R. Katoh, A. Furube, T. Yoshihara, K. Hara, G. Fujihashi, S. Takano, S. Murata, H. Arakawa, M. Tachiya, Efficiencies of Electron Injection from Excited N3 Dye into Nanocrystalline Semiconductor (ZrO₂, TiO₂, ZnO, Nb₂O₅, SnO₂, In₂O₃) Films, *J. Phys. Chem. B*, 2004, vol. 108, p. 4818-4822
- [189] K. Sayama, H. Sugihara, H. Arakawa, Photoelectrochemical Properties of a Porous Nb₂O₅ Electrode Sensitized by a Ruthenium Dye, *Chem. Mater.*, 1998, vol. 10, p. 3825 -3832
- [190] S. Ito et al., *Thin Solid Films* 516 (2008) 4613-4619
- [191] Lee, K.E., Charbonneau, C., Shan, G., Demopoulos, G.P., Gauvin, R., 2009. Nanocrystalline TiO₂ thin film electrodes for dye-sensitized solar cell applications. *JOM* 61, 52-57.
- [192] K. Kakiuchi, E. Hosono, S. Fujihara, Enhanced photoelectrochemical performance of ZnO electrodes sensitized with N-719, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2006, vol. 179, p. 81-86.
- [193] K. Tennakone, P.V.V. Jayaweera, P.K.M. Bandaranayake, Dye-sensitized photoelectrochemical and solid-state solar cells: charge separation, transport and recombination mechanisms, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2003, vol. 158, p. 125-130
- [194] M.K. Nazeeruddin, F.D. Angelis, S. Fantacci, A. Selloni, G. Viscardi, P. Liska, S. Ito, B. Takeru, M. Grätzel, Combined Experimental and DFT-TDDFT Computational Study of Photoelectrochemical Cell Ruthenium Sensitizers, *J. American Chem. Soc.*, 2005, vol. 127, p. 16835-16847
- [195] M. K. Nazeeruddin, A.Kay, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Mueller, P. Liska, N. Vlachopoulos, M. Grätzel, 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. American Chem. Soc.*, 1993, vol. 115, p. 6382-6390
- [196] K. Tennakone, G.R.R.A.Kumara, I.R.M. Kottegoda, V.P.S. Perera, An efficient dye-sensitized photoelectrochemical solar cell made from oxides of tin and zinc, *Chemi. Commun.*, 1999, p. 15-16
- [197] G.-C. Yi, C. Wang, W.H. Park, ZnO nanorods: synthesis, characterization and applications, *Semicond. Sci. Techno.*, 2005, vol. 20, p. 22-34.

- [198] Y.C. Lin, C.R. Hong, H.A. Chuang, Fabrication and analysis of ZnO thin film bulk acoustic resonators, *Appl. Surf. Sci.*, 254, 3780, (2008).
- [199] J. C. Johnson, H. Yan, Peidong Yang, and R. J. Saykally, Optical Cavity Effects in ZnO Nanowire Lasers and Waveguides, *J. Phys. Chem. B*, 107, 8816,(2003).
- [200] M. Sucheck, S. Christoulakis, K. Moschovis, N. Katsarakis, G. Kiriakidis, ZnO transparent thin films for gas sensor applications, *Thin Solid Films*, 515, 551, (2006).
- [201] M. Grätzel, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 4, 145 (2003).
- [202] P. Wang, C. Klein, J.E. Moser, R. Humphry-Baker, N.L. Cevey-Ha, R. Charvet, P. Comte, S.M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *J. Phys Chem. B*, 108, 17553 (2004).
- [203] S.-J. Moon et al., Highly Efficient Organic Sensitizers for solid-state dye sensitized solar cells, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 16816-16820
- [204] Zakeeruddin S M, Nazeeruddin M K, Humphry-Baker R, Péchy P, Quagliotto P, Barolo C, Viscardi G and Grätzel M 2002 Design, synthesis, and application of amphiphilic ruthenium polypyridyl photosensitizers in solar cells based on nanocrystalline TiO₂ films *Langmuir* 18 952-954
- [205] D.Gebeyehu, C.J. Brabec, F. Padinger, T. Fromherz, *Synth. Met.*, 121, 1549 (2001).
- [206] D. A. Hinsch. SWH., Conference Segovia, Spain, 08.07.2003.
- [207] T. Kitamura, M. Maitani, M. Matsuda, Y. Wada, S. Yanagida, *Chem. Lett.*, 1054 (2001).
- [208] S.X. Tan, J. Zhai, M.X. Wan, Q.B. Meng, Y.L. Li, L. Jiang, D.B. Zhu, *J. Phys. Chem. B*, 108, 18693 (2004).
- [209] K. Takahashi, T. Nakanishi, T. Yamaguchi, JI. Nakamura, K. Murata, *Chemistry Letters*, 34, 714 (2005).
- [210] Y. Wang, K. Yang, S-C. Kim, R. Nagarajan, L.A. Samuelson, J. Kumar, *Chem.Mater.*, 18, 4215 (2006).
- [211] N. Ikeda, T. Miyasaka, *Chem. Commun.*, 14,1886 (2005).
- [212] a) A.J. Mozer, Y. Wada, K-J. Jiang, N. Masaki, S. Yanagida, S.N. Mori, *Applied Physics Letters*, 89, 043509/1 (2006).
b) N. Fukuri, N. Masaki, T. Kitamura, Y. Wada, S. Yanagida, *Journal of Physical Chemistry*, 1061820 (2006).
- [213] L.B. Roberson, M.A. Poggi, J. Kowalik, G.P. Smestad, L.A. Bottomley, L.M. Tolbert *Coordination Chemistry Reviews*, 248, 1491 (2004).

- [214] J. Hagen, W. Schaffrath, P. Otschik, R. Fink, A. Bacher, HW Schmidt, D. Haarer, *Synth. Met.*, **89**, 215 (1997)
- [215] M. Thelakkat, J. Hagen, D. Haarer, H-W. Schmidt, *Synth. Met.*, **102**, 1125 (1999).
- [216] D. Poplavskyy, J. Nelson, *J. Appl. Phys.* **2003**, **93**, 341
- [217] Udo Bach, "SOLID-STATE DYE-SENSITIZED MESOPOROUS TiO₂ SOLAR CELLS", Lausanne, EPFL, Thèse N° 2187 (2000).
- [218] J. Krüger «Interface engineering in solid dye-sensitized solar cells » Lausanne, EPFL, Thèse N° 2793 (2003).
- [219] J. E. Kroeze et al., *Adv. Funct. Mater.* **2006**, **16**, 1832-1838
- [220] H. Snaith et al., *Physical Review B* **74**(2006) 045306
- [221] Kruger, J. et al., *Appl. Phys. Lett.* **2001**, **79**, 2085-2087
- [222] W. H. Howie et al., *Solar Energy Materials & Solar Cells* **91** (2007) 424-426
- [223] J. Bisquert, E. Palomares, C.A. Quinones, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 19406 (2006).
- [224] O'Regan, F. Lenzmann, R. Muis and J. Wienke, . *Chem Mater.*, **14**, 5023 (2002).
- [225] Pacholski C, Kornowski A and Weller H 2002 Self-Assembly of ZnO: From Nanodots to Nanorods *Angew. Chem. Int. Ed.* **41** 1188-1191
- [226] J. Bouclé et al. *J. Phys. Chem. C* **2010**
- [227] H. Snaith et al., *Adv. Mater.* **2007**, **19**, 3187-3200
- [228] Bouclé J, Snaith H J and Greenham N C 2010 Simple Approach to Hybrid Polymer/Porous Metal Oxide Solar Cells from Solution-Processed ZnO Nanocrystals *J. Phys. Chem. C* Article ASAP.
- [229] D. Meyerhofer, *J. Appl. Phys.*, **49**, 3993 (1978).
- [230] Schmidte-Mende L and Grätzel M, TiO₂ pore-filling and its effect on the efficiency of solid-state dye sensitized solar cells *Thin Solid Films* **500** (2006) 296-301
- [231] B. C. O'Regan et al., *J. Phys. Chem. B* **108** (2004) et **110** (2006)
- [232] Chiatzun Goh, Shawn R. Scully, and Michael D. McGehee, Effects of molecular interface modification in hybrid organic-inorganic photovoltaic cells, *journal of applied physics* **101**, 114503, 2007.
- [233] B. Sun, *Nano Letters* **5** (2005)

- [234] A. Peiro et al., *J. Mater. Chem.* **16** (2006) 2088
- [235] Zakeeruddin S M, Nazeeruddin M K, Humphry-Baker R, Péchy P, Quagliotto P, Barolo C, Viscardi G and Grätzel M 2002 Design, synthesis, and application of amphiphilic ruthenium polypyridyl photosensitizers in solar cells based on nanocrystalline TiO₂ films *Langmuir* **18** 952-954
- [236] Keis K, Lindgren J, Lindquist S-E and Hagfeldt A 2000 Studies of the Adsorption Process of Ru Complexes in Nanoporous ZnO Electrodes *Langmuir* **16** 4688-4694
- [237] Snaith H J, Humphry-Baker R, Chen P, Cesar I, Zakeeruddin S M and Grätzel M 2008 Charge collection and pore filling in solid-state dye-sensitized solar cells *Nanotechnology* **19** 424003
- [238] Ding I-K, Tétreault N, Brillet J, Hardin B E, Smith E H, Rosenthal S J, Sauvage F, Grätzel M and McGehee M D 2009 Pore-Filling of Spiro-OMeTAD in Solid-State Dye Sensitized Solar Cells: Quantification, Mechanism, and Consequences for Device Performance *Adv. Func. Mater.* **19** 2431
- [239] Moulé A J, Snaith H J, Kaiser M, Klesper H, Huang D M, Grätzel M and Meerholz K 2009 Optical description of solid-state dye-sensitized solar cells. I. Measurement of layer optical properties *J. Appl. Phys.* **106** 073111
- [240] Olson D C, Lee Y-J, White M S, Kopidakis N, Shaheen S E, Ginley D S, Voigt J A and Hsu J W P 2008 Effect of ZnO Processing on the Photovoltage of ZnO/Poly(3-hexylthiophene) Solar Cells *J. Phys. Chem. C* **112** 9544-9547
- [241] Ito S, Zakeeruddin S M, Humphry-Baker R, Liska P, Charvet R, Comte P, Nazeeruddin M K, Péchy P, Takata M, Miura H, Uchida S and Grätzel M 2006 High-Efficiency Organic-Dye-Sensitized Solar Cells Controlled by Nanocrystalline-TiO₂ Electrode Thickness *Adv. Mater.* **18** 1202-1205
- [242] Damen T C, Porto S P S and Tell B 1966 Raman Effect in Zinc Oxide *Phys. Rev.* **142** 570-574
- [243] Li C, Lv Y, Guo L, Xu H, Ai X and Zhang J 2007 Raman and excitonic photoluminescence characterizations of ZnO star-shaped nanocrystals *Journal of Luminescence* **122-123** 415-417
- [244] Bouclé J, Snaith H J and Greenham N C 2010 Simple Approach to Hybrid Polymer/Porous Metal Oxide Solar Cells from Solution-Processed ZnO Nanocrystals *J. Phys. Chem. C* Article ASAP.
- [245] Plank N O V, Howard I, Rao A, Wilson M W B, Ducati C, Mane R S, Bendall J S, Louca R R M, Greenham N C, Miura H, Friend R H, Snaith H J and Welland M E 2009 Efficient ZnO Nanowire Solid- State Dye-Sensitized Solar Cells Using Organic Dyes and Core-shell Nanostructures *J. Phys. Chem. C* **113** 18515-18522

ملخص

الخلايا الشمسية ذات الصبغة أو خلايا" قراتسال" ، هي بديل غير مكلف مقارنة بالخلايا التقليدية التي تتطلب مواد نقية جدا وعمليات تصنيع متطورة. هذا النوع من الخلايا يركز على شبه موصل غير عضوي ذو حزمة ممنوعة واسعة و محسنة من قبل صبغات الروتينيوم. و قد وصلت كفاءة تحويل خلايا" قراتسال" ذات المنحل الكهربائي السائل عند شروط الاضاءة القياسية الى أكثر من 11 بالمئة نتيجة للبحوث المكثفة على مدى السنوات الخمس عشر الماضية.

و نظرا لعدم استقرار المنحل الكهربائي تم استبداله بنجاح بموصل ثقب صلب عضوي"سبايرو". و مع ذلك فان أداء الخلايا الضوئية الصلبة يبقى بعيدا مقارنة بالخلايا السائلة. و تتمثل أهداف هذا البحث أولا في دراسة العوامل التي تحد من الخلايا الشمسية الصلبة من جهة، و من جهة أخرى وضع استراتيجيات لتحسين أداء هذه الأخيرة.

وفي هذا السياق يهدف هذا العمل الى تطوير الخلايا الصلبة ذات الصبغة, التي تعتمد على بلورات نانوية لأكسيد الزنك والتي تم توليفها بطريقة صول جال. هذه التقنية التركيبية تسمح في الواقع بمراقبة دقيقة لخصائص البلورات النانوية المولفة على مقياس متناهي الصغر(هيكل بلوري, الصرف, وما الى ذلك). وانطلاقا من هذه البلورات النانوية ، تم انجاز أقطاب مسامية سمحت بتطوير الخلايا الشمسية ذات الصبغة في الحالة الصلبة، و ذلك باستعمال الصبغات التجارية و موصل اثقوب الصلب سبايرو. بنية الخلايا الشمسية المستهدفة هي كالآتي :

أنود شفاف/أكسيد الزنك الكثيف/أكسيد الزنك المسامي/صبغ/ موصل ثقب / الكاثود.

ناقشنا أيضا تأثير طبيعة الصياغة الابتدائية و شروط المعالجة الحرارية على القدرات الكهربائية و الفوتوفيزيائية من خلال قياسات :جهد-تيار، فوتوتيار/فوتوجهد للخلايا الشمسية ذات الصبغة في الحالة الصلبة. الإستراتيجية المقترحة سمحت من الحصول على كفاءة تحويل طاقة واعدة و قد تم تطويرها باستخدام أكسيد الزنك النانوي المنجز بسهولة و تكلفة منخفضة، مما يدل على فعالية هذه الخلايا الهجينة.

كلمات البحث : ضوئية ، أشباه الموصلات ، والخلايا الشمسية ، موصل الثقوب، صبغ، أكسيد الزنك.

Abstract

Dye-sensitized solar cells (DSC), introduced by O'Regan and Grätzel in 1991, are a low cost alternative to conventional silicon photovoltaic cells, the latter requiring extremely pure starting materials and sophisticated production procedures. DSCs, based on an inorganic wide band-gap semiconductor (ZnO) coated by a ruthenium complex as dye, have been studied and improved over the last decade and have reached a considerable solar to electric conversion efficiency of 11% over the standard air mass (AM)1,5 spectrum (100 mW.cm⁻²). Traditionally, a liquid electrolyte redox system is used to regenerate the photo-excited dye and carry current through the cell. Practical advantages have been gained by replacing the liquid electrolyte with an organic solid hole-transporting material (HTM).

These type of cells exhibit a record efficiency of 5% with Spiro-OMeTAD as the HTM. Clearly this lags behind the performance features of liquid electrolyte dye-sensitized solar cells, as the research of the solid-state solar cells (SSD) is still in its infancy. The objective of the present work is to study the SSD performances limitation emerging from the cells and to find strategies for addressing these problems.

In this context, we will present a simple and low-cost strategy for the deposition of mesoporous ZnO electrodes, to be implemented in solid-state dye-sensitized solar cells. Starting from ZnO nanoparticles and nanorods synthesized from solution, we will discuss the achievement of porous ZnO thin films presenting suitable porosity.

Our typical solid-state DSSC device architecture consists of a dense ZnO buffer layer deposited by spray pyrolysis and a sensitized ZnO porous electrode infiltrated by the polymeric hole conductor 2,2',7,7'-tetrakis(N,N-dimethoxyphenyl)-9,9'-spirobifluorene (Spiro-MeOTAD). Using commercial absorbing dyes, such as the cis-bis(isothiocyanato)bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato)-ruthenium(II)bis-tetrabutylammonium (N719) or cis-bis(isothiocyanato)(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato)(2,2'-bipyridyl-4,4'-di-nonyl) ruthenium(II) (Z907), we investigate the porous ZnO film morphology using various precursor formulations. The nature of the polymeric additive used in the initial ZnO formulation, as well as the ZnO electrode sintering treatment, is varied and its influence on device performance and charge dynamics, probed through conventional current-voltage characteristics under simulated solar emission, and charge carrier dynamics will be evaluated using transient photovoltage and photocurrent techniques.

The strategy has allowed the proposed conversion efficiency of obtaining power promising, demonstrating the feasibility of these hybrid cells developed using ZnO nanorods unmodified, easy to synthesize in solution and low cost.

Key words: Semiconductor, Dye-sensitized solar cells, hole-transport material.

Résumé

Les cellules photovoltaïques à colorants (CPC), développées par le Professeur Grätzel et le Dr O'Regan en 1991, sont une alternative peu coûteuse aux dispositifs classiques à jonction p-n, qui nécessitent des matériaux extrêmement purs et des processus de fabrications sophistiqués. Ce type de cellules repose sur un semi-conducteur inorganique à large bande interdite sensibilisées par un colorant à base de complexes de ruthénium. Des rendements de conversion sous des conditions standard d'illumination (AM 1.5, 100 mW.cm²) de plus de 11% ont été mesurés et certifiés suite à d'intenses recherches ces quinze dernières années. L'électrolyte liquide à système redox est utilisé usuellement dans les cellules à colorant dans le but de régénérer le colorant photooxydé et transférer les charges à travers la cellule. Pour des raisons pratiques de stabilité, cet électrolyte a été remplacé avec succès par un nouveau matériau solide conducteur de trous (CT), SpiroOMeTAD. Néanmoins, le rendement de ces cellules photovoltaïques solides reste éloigné des performances des cellules classiques liquides avec leur rendement maximum de l'ordre de 5%. Les objectifs des recherches présentées sont d'une part d'étudier les facteurs limitant des cellules solaires solides d'autre part, de développer des stratégies visant à améliorer les performances de ces dernières.

Dans ce contexte, ce travail concerne le développement de cellules de type SSDSSC à base de nanocristaux d'oxyde de zinc (ZnO) synthétisés en solution par voie sol gel. Cette technique de synthèse, peut en effet permettre un contrôle fin des propriétés des nanocristaux synthétisés à l'échelle nanométrique (structure cristalline, morphologie, etc.). A partir de ces nanocristaux aux propriétés bien contrôlées, des électrodes poreuses ont été élaborées permettant le développement de cellules sensibilisées à l'état solide à base de colorants commerciaux standards (N719, Z907, etc.) et du conducteur de trous moléculaire Spiro-MeOTAD. Les cellules visées présentent ainsi la structure **FTO/ ZnO dense/ ZnO poreux/ colorant/ conducteur de trous/ cathode**. Nous avons discuté de l'influence de la nature de la formulation initiale ZnO-EC (ou PEG) et des conditions de recuit des électrodes sur les performances photovoltaïques et photophysiques des SSDSSC; au travers de mesures de courant/tension et photo-tensions/photo-courants résolus en temps principalement. La stratégie proposée a permis l'obtention de rendements de conversion de puissance prometteurs, démontrant la faisabilité de ces cellules hybrides (SSDSSC) élaborées à l'aide de nanotiges de ZnO non-modifiées, facile à synthétiser en solution et à faible coût.

Mots clés: photovoltaïque, semi-conducteur, cellules solaires, colorants, conducteur de trous.

Ce document à été crée avec Win2pdf disponible à <http://www.win2pdf.com/fr>
La version non enregistrée de Win2pdf est uniquement pour évaluation ou à usage non commercial.