



École Doctorale de Physique et Chimie Physique
Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg

THÈSE présentée par :

Laurent SCHLUR

soutenue le : **30 Octobre 2012**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université de Strasbourg**
Discipline/ Spécialité : Physique et Chimie-Physique des Matériaux

Elaboration de cellules photovoltaïques hybrides solides à base d'oxyde de zinc nanostructuré

THÈSE dirigée par :

Mme POURROY Geneviève
M GUILLON Daniel

Docteur, IPCMS
Docteur, IPCMS

RAPPORTEURS :

Mme RICHARD-PLOUET Mireille
M TOUPANCE Thierry

Docteur, IMN
Professeur, ISM

AUTRES MEMBRES DU JURY :

M HEISER Thomas
Mme VIX Cathie

Professeur, InESS
Docteur, IS2M

INVITES :

Mme CARTON Anne
M LEVEQUE Patrick

Docteur, IPCMS
Docteur, InESS

A Anne Catherine

A mes parents

A ma sœur et à sa famille

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au sein du Département de Chimie des Matériaux Inorganiques de l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg. Je tiens à remercier son directeur, Marc Drillon, de m'y avoir accueilli et de m'avoir permis de travailler dans de très bonnes conditions.

Je remercie la Région Alsace et le CNRS pour leur soutien financier.

Je souhaite remercier les membres du jury d'avoir accepté de juger cette thèse, en particulier Mireille Richard-Plouet, chargé de recherche à IMN et Thierry Toupance, professeur à l'Université Bordeaux I, d'avoir accepté d'être rapporteurs de ce manuscrit.

Je remercie très sincèrement mes encadrants : Anne Carton, Geneviève Pourroy et Daniel Guillon pour m'avoir formé et appris à aimer le métier de chercheur. Merci à Geneviève pour sa confiance, ses encouragements et son soutien sans faille. Merci à Anne pour ses conseils, sa patience, son aide et sa disponibilité notamment pour répondre à mes questions existentielles.

Mes remerciements vont également à toutes les personnes qui ont contribué à ce travail et sans qui cette thèse n'aurait jamais vu le jour. Merci à Patrick Lévêque de l'InESS, Nicolas Leclerc du LiPHT et Johann Bouclé de XLIM pour m'avoir fait découvrir le monde du photovoltaïque ainsi que pour toutes les mesures effectuées sur mes cellules solaires. Je tiens à remercier Olivier Soppera et Fabrice Stehlin de l'IS2M pour la photolithographie interférométrique deep UV. Je remercie également toutes les personnes de l'IPCMS qui m'ont aidé : Sophie Barre et Gilles Versini pour l'évaporation des contres électrodes d'or, Sophie (encore une fois) pour l'AFM, Mathieu Gallart pour la photoluminescence, Cédric Leuvrey et Jacques Faerber pour m'avoir formé au MEB, Dris Ihiawakrim pour les images MET, Didier Burger pour les mesures d'ATG, Jeannot Stoll pour la mécanique, Céline Kiefer sans qui les labos du DCMI ne pourraient pas fonctionner et Sylvie Mainge pour toutes les tâches administratives et sa disponibilité.

Je souhaite également remercier toutes les personnes du DCMI pour leur sympathie. Je remercie tout particulièrement Julien Kuntz qui a effectué son stage à mes côtés, ainsi que mes collègues thésards avec qui j'ai pu entre autre échanger mes déboires expérimentaux : Séraphin, Artem, Paulin, Brice, Reda, Walid, Duval, Ibrahima, Alex, Marc, Delphine, Zo, Aurélie, Olivier.

Je tiens à remercier mes amis Julien et Christophe (alias biquette) qui ont toujours été là pour me soutenir et me remonter le moral durant mes années de prépas.

Je remercie également ma famille et en particulier mes parents qui m'ont toujours soutenu et qui m'ont donné les moyens de réussir.

Pour finir, un grand merci à Anne Catherine, ma future épouse, pour son aide au quotidien, pour m'avoir supporté ces derniers mois et pour avoir accepté de me supporter encore durant de nombreuses années.

Sommaire

Liste des abréviations les plus utilisées	1
---	---

Introduction générale	3
-----------------------------	---

Chapitre I : Etat de l'art	9
----------------------------------	---

1 Les cellules solaires	11
-------------------------------	----

1.1 Généralités.....	11
----------------------	----

1.1.1 Contexte énergétique et environnemental actuel	11
--	----

1.1.2 Principe de l'effet photovoltaïque.....	12
---	----

1.2 Paramètres photovoltaïques.....	15
-------------------------------------	----

1.2.1 Le spectre solaire	15
--------------------------------	----

1.2.2 Les caractéristiques de la cellule solaire déduite de la courbe J(V).....	17
---	----

1.2.3 Le rendement quantique externe (EQE).....	19
---	----

1.2.4 Circuit électrique équivalent	20
---	----

1.3 Les cellules photovoltaïques	21
--	----

1.3.1 Historique des cellules photovoltaïques.....	21
--	----

1.3.2 Les différentes technologies photovoltaïques existantes	22
---	----

1.3.2.1 Les cellules à base de silicium.....	23
--	----

1.3.2.2 Les cellules III-V	24
----------------------------------	----

1.3.2.3 Les cellules à base de chalcogénures	24
--	----

1.3.2.4 Les cellules multijonctions	25
---	----

1.3.2.5 Les cellules organiques.....	26
--------------------------------------	----

1.4 Les cellules hybrides à colorant	29
--	----

1.4.1 La cellule de Grätzel	29
-----------------------------------	----

1.4.1.1 Description de la cellule de Grätzel	29
--	----

1.4.1.2 Principe de fonctionnement	31
--	----

1.4.1.3 Avantage de la cellule de Grätzel	32
---	----

1.4.2 Modifications possibles des différents composants de la cellule à colorant	32
--	----

1.4.2.1 L'électrode transparente conductrice	33
--	----

1.4.2.2 La couche dense semi-conductrice	34
--	----

1.4.2.3 La couche poreuse semi-conductrice	34
--	----

1.4.2.4 Le colorant photosensibilisateur	44
--	----

1.4.2.5 L'électrolyte.....	48
1.4.2.6 La contre-électrode	52
1.5 Caractéristiques de la cellule photovoltaïque élaborée durant la thèse	52
2 Les nanobâtonnets d'oxyde de zinc.....	54
2.1 Propriétés de l'oxyde de zinc	54
2.1.1 Structure cristalline du ZnO	54
2.1.2 Le ZnO, un semi-conducteur de type n aux propriétés diverses	56
2.2 Croissance contrôlée de nanobâtonnets d'oxyde de zinc sur un substrat	57
2.2.1 Elaboration de nanobâtonnets de ZnO	58
2.2.1.1 Synthèse en phase vapeur	58
2.2.1.2 Synthèse en solution	59
2.2.2 Contrôle de l'écart entre les nanobâtonnets de ZnO	65
2.3 Croissance de nanobâtonnets d'oxyde de zinc durant la thèse.....	67

Chapitre II : Synthèse des nanobâtonnets d'oxyde de zinc en vue d'une application photovoltaïque : compréhension et optimisation du procédé69

1 Dépôt de la couche de germes de ZnO.....	71
1.1 Introduction	71
1.2 Protocole du dépôt de germes d'oxyde de zinc	71
1.3 Influence des conditions de synthèse sur la morphologie et l'orientation des germes	73
1.3.1 Rôle de l'eau lors du dépôt.....	73
1.3.2 Modification du volume de solution d'acétate de zinc déposé sur le substrat	75
1.3.3 Modification du nombre de cycles.....	78
1.3.4 Modification du nombre de recuits	80
1.3.5 Modification de la pureté de l'acétate de zinc dihydrate	82
1.3.6 Modification de l'électrode transparente conductrice	84
1.4 Conclusion.....	86
2 Synthèse de nanobâtonnets d'oxyde de zinc	88
2.1 Introduction	88

2.2 Synthèse hydrothermale standard.....	88
2.2.1 Protocole de la synthèse hydrothermale standard	88
2.2.2 Caractérisation du ZnO obtenu dans les conditions standard	89
2.2.2.1 Caractérisation des nanobâtonnets de ZnO accrochés au substrat.....	89
2.2.2.2 Caractérisation du ZnO en suspension.....	94
2.2.3 Réactions chimiques mises en jeu durant la croissance de l'oxyde de zinc.....	95
2.3 Influence de différents paramètres de synthèse sur les propriétés et la morphologie de l'oxyde de zinc.....	96
2.3.1 Modification du volume d'acétate de zinc dihydrate ($0,72 \text{ mol.L}^{-1}$) ajouté à 10 mL d'éthylènediamine (20 Vol%)	97
2.3.1.1 Présence d'hydroxyacétate de zinc hydraté lorsqu'un volume d'acétate de zinc dihydrate ($0,72 \text{ mol.L}^{-1}$) supérieur à 21 mL est ajouté à 10mL d'éthylènediamine (20 Vol%) .	97
2.3.1.2 Evolution de la morphologie du ZnO en solution.....	99
2.3.1.3 Evolution de la morphologie des nanobâtonnets sur le substrat	103
2.3.2 Modification du positionnement du substrat dans l'autoclave.....	106
2.3.3 Modification de la concentration des précurseurs.....	107
2.3.4 Modification de la durée de la synthèse hydrothermale.....	110
2.3.5 Modification de la température de la réaction hydrothermale	112
2.3.6 Influence du vieillissement de l'éthylènediamine	116
2.3.7 Influence d'un recuit post synthèse hydrothermale.....	124
2.3.8 Modification de la taille du substrat recouvert par les germes.....	126
2.3.9 Croissance des nanobâtonnets sur un substrat de FTO	127
2.3.10 Influence de l'orientation des germes	128
2.4 Conclusion.....	129
3 Contrôle de l'écart entre les nanobâtonnets	131
3.1 Introduction	131
3.2 Contrôle de l'écart entre les nanobâtonnets à l'aide de particules submicroniques de polystyrène.....	131
3.2.1 Partie théorique	131
3.2.2 Partie pratique	132
3.2.2.1 Dépôt d'une monocouche de polystyrène sur la couche dense de ZnO.....	132
3.2.2.2 Réduction du diamètre des particules de polystyrène.....	135
3.2.2.3 Dépôt d'un masque	137
3.2.2.4 Retrait des particules de polystyrène	137
3.2.2.5 Croissance des nanobâtonnets de ZnO	139
3.3 Contrôle de l'écart entre les nanobâtonnets de ZnO par photolithographie interférométrique Deep UV	140

3.3.1 Principe de la méthode.....	140
3.3.2 Procédé de photolithographie.....	141
3.3.2.1 Dépôt d'une résine compacte sur la couche dense de ZnO.....	141
3.3.2.2 Gravure de la résine	143
3.3.3 Croissance de nanobâtonnets de ZnO sur le substrat gravé	145
3.3.3.1 Comportement de la résine durant la synthèse hydrothermale	145
3.3.3.2 Croissance de nanobâtonnets sur une couche dense de ZnO recouverte d'un motif de période 600 nm.....	146
3.4 Conclusion et perspectives	150

Chapitre III : Réalisation et caractérisation des cellules solaires hybrides solides à base de nanobâtonnets d'oxyde de zinc153

1 Réalisation de la cellule hybride solide à base de nanobâtonnets de ZnO.....155

1.1 Structure de la cellule solaire hybride solide développée.....	155
1.2 Gravure chimique du substrat.....	156
1.3 Dépôt de la couche dense d'oxyde de zinc.....	156
1.4 Croissance des nanobâtonnets d'oxyde de zinc sur la couche dense de ZnO	157
1.5 Photosensibilisation des nanobâtonnets d'oxyde de zinc	160
1.6 Infiltration entre les nanobâtonnets d'oxyde de zinc du verre moléculaire (spiro-OMeTAD)	161
1.7 Evaporation de la contre-électrode d'or	163

2 Performances des cellules hybrides solides à base de nanobâtonnets d'oxyde de zinc165

2.1 Introduction	165
2.2 Mise en évidence de l'importance de l'absence de « pinceaux » de ZnO à la surface des nanobâtonnets	165
2.3 Choix du colorant utilisé dans les cellules photovoltaïques	167
2.4 Effet de la durée de sensibilisation des nanobâtonnets d'oxyde de zinc	170

2.5 Effet du recuit des nanobâtonnets de ZnO sur les caractéristiques J(V) des cellules photovoltaïques.....	173
2.6 Influence de la longueur des nanobâtonnets d'oxyde de zinc sur les performances des cellules photovoltaïques	175
2.6.1 Remplissage de l'espace entre les nanobâtonnets par le spiro-OMeTAD lors de l'augmentation de l'épaisseur de la cellule	176
2.6.2 Influence de l'augmentation de la longueur des nanobâtonnets sur la quantité de photons absorbée par la cellule	178
2.6.3 Caractéristiques photovoltaïques des cellules de longueur de nanobâtonnets variable	179
2.7 Impact du vieillissement des cellules à l'air sur leur performance.....	183
2.8 Influence de l'atmosphère et de la température sur les performances des cellules photovoltaïques.....	188
2.9 Conclusion.....	191

Conclusion générale.....193

Annexes201

1 Techniques de caractérisation201

1.1 Microscopie électronique a balayage (MEB)	201
1.2 Diffraction des rayons X	201
1.3 Microscopie à force atomique (AFM)	202
1.4 Microscopie électronique en transmission (MET)	203
1.5 Photoluminescence	203
1.6 Analyse thermogravimétrique (ATG)	204
1.7 Courbe J(V) mesurée à Strasbourg.....	204
1.8 Spectrophotométrie UV/visible	204

2 Dépôt d'une fine couche d'iridium par pulvérisation cathodique206

3 Calculs.....207

3.1 Calcul de la formule chimique du précipité se formant immédiatement après mélange d'éthylènediamine (20 Vol%) non vieillie et d'acétate de zinc dihydrate ($0,72 \text{ mol.L}^{-1}$) 207

3.2 Calcul du facteur de remplissage des cellules photovoltaïques..... 208

Références.....213

Liste des abréviations les plus utilisées

AFM : Atomic Force Microscopy (Microscopie à force atomique)

AM : Air Mass

BV : Bande de valence

BC : Bande de conduction

D102 : 5-[[4-[4-(2,2-diphenylvinyl)phenyl]-1,2,3,3a,4,8b-hexahydrocyclopenta[b]indol-7-yl]methylene]-4-oxo-2-thioxo-thiazolidin-3-yl)acetic acid

D149 : 5-[[4-[4-(2,2-diphenylethenyl)phenyl]-1,2,3-3a,4,8b-hexahydrocyclopent[b]indol-7-yl]methylene]-2-(3-ethyl-4-oxo-2-thioxo-5-thiazolidinylidene)-4-oxo-3-thiazolidineacetic acid

EDA : Ethylènediamine

EQE : rendement quantique externe

FF : facteur de forme

FTO : Fluorine tin oxide (oxyde d'étain dopé au fluor)

HMTA : Hexaméthylènetétramine

HOMO : Highest Occupied Molecular Orbital (Orbitale la plus haute en énergie occupée par au moins un électron)

ITO : Indium tin oxide (oxyde d'indium dopé à l'étain)

J(V) : Courbe densité de courant-tension

J_{SC} : Densité de courant de court circuit

LUMO : Lowest Unoccupied Molecular Orbital (Orbitale la plus basse en énergie non occupée par un électron)

MEB : Microscopie/Microscope électronique à balayage

MET : Microscopie/Microscope électronique à transmission

N3 : Cis-bis(isothiocyanato) bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato) ruthenium(II)

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

PAG : Photogénérateur d'acide

P_{inc} : Densité de puissance lumineuse éclairant la cellule photovoltaïque

RMS : Root Mean Square (moyenne quadratique)

TCO : Transparent conductive oxide (oxyde transparent et conducteur)

V_{OC} : Tension de circuit ouvert

θ : Angle entre le faisceau incident et l'échantillon lors de la diffraction des rayons X

Introduction générale

Actuellement, l'électricité mondiale est principalement produite à partir d'énergies fossiles (pétrole, charbon et gaz).¹ Cependant, en raison de la raréfaction des ressources fossiles et d'une augmentation des besoins en électricité, il est devenu urgent de développer de nouvelles méthodes de production plus respectueuses de l'environnement. De nombreuses énergies renouvelables (biomasse, solaire, éolienne, géothermie, etc...) ont donc été étudiées et développées. Parmi toutes ces énergies, celle fournie par le soleil présente l'avantage de pouvoir, en théorie, couvrir à elle seule les besoins en électricité de l'ensemble de la planète. Cette énergie repose sur le principe de l'effet photovoltaïque, qui consiste à convertir l'énergie émise par le soleil en électricité. Les cellules photovoltaïques les plus performantes (> 20%) à l'heure actuelle sont uniquement composées de semi-conducteurs inorganiques,² comme le silicium. Cependant, leur production est très coûteuse d'un point de vue énergétique et donc financier. D'autres cellules ne présentant pas cet inconvénient ont donc été développées. Parmi elles, celles dites « sensibilisées à colorant », développées en 1991 par O'Regan et Grätzel,³ semblent prometteuses. Ces cellules composées d'une couche dense de TiO₂ (oxyde semi-conducteur) recouverte d'une structure nanoporeuse de TiO₂, d'un ou de plusieurs colorant(s) et d'un électrolyte liquide contenant un couple redox atteignent actuellement des rendements supérieurs à 12%.⁴ Leur fonctionnement est basé sur le transfert d'un électron de la HOMO (highest occupied molecular orbital) du colorant à sa LUMO (lowest unoccupied molecular orbital), suite à l'absorption d'un photon. Une fois injecté dans le TiO₂, cet électron circule dans la couche poreuse jusqu'à ce qu'il soit collecté par une électrode. Le rôle du système redox est de régénérer le colorant. La présence d'un électrolyte liquide volatil, inflammable et corrosif est l'un des principaux désavantages de ces cellules, pour lesquelles les risques de fuites sont omniprésents. Ce problème a poussé la communauté scientifique à essayer de remplacer l'électrolyte liquide par un composé solide. Parmi les différents composés testés, le verre moléculaire appelé spiro-OMeTAD (2,2',7,7'-tétrakis(N,N-di-p-méthoxyphényl-amine)-9,9'-spiro-bifluorène), semblent faire partie des candidats les plus prometteurs, notamment grâce à grande solubilité, à sa bonne stabilité thermique et à sa capacité à bien mouiller les pores de la structure nanoporeuse de TiO₂. Malgré ces avantages, les recombinaisons dans les cellules incorporant du spiro-OMeTAD sont supérieures de deux ordres de grandeurs à celles ayant lieu dans les cellules liquides.⁵ Ces recombinaisons sont à l'origine de la diminution de la longueur de diffusion des électrons dans les cellules solides,^{6,7} entraînant une diminution de leur épaisseur.^{8,9,10} Les dispositifs employant un électrolyte liquide ont une épaisseur optimale d'environ 10 µm alors que celle des cellules à base de spiro-OMeTAD est inférieure à 3 µm.⁸ Cette différence n'est pas uniquement due aux problèmes de recombinaisons, elle peut être en partie expliquée par des problèmes d'infiltration du spiro-OMeTAD dans les pores de la structure nanoporeuse de TiO₂. Au delà d'une certaine épaisseur du film poreux de TiO₂, la fraction volumique de pores remplis par le conducteur de trous devient trop faible pour permettre le bon fonctionnement de la cellule.^{9,11} Cette

contrainte d'épaisseur dans les cellules solides est un handicap dans le choix des composants incorporés dans les cellules solides. En effet, cette faible épaisseur nécessite l'emploi de colorant ayant un coefficient d'extinction molaire important, ce qui restreint grandement le nombre de colorants pouvant être utilisé. Les problèmes de remplissage des pores et les nombreuses recombinaisons sont certainement responsables en partie des performances moindres des cellules solides sensibilisées à colorant. En effet, ces cellules atteignent difficilement les 7%¹² de rendement alors que les dispositifs liquides dépassent largement les 10%.

Au regard de ce qui a été dit précédemment, il paraît évident qu'il est essentiel d'améliorer l'incorporation du spiro-OMeTAD entre les particules d'oxyde et de diminuer les problèmes de recombinaison dans le but de pouvoir élaborer des cellules solides plus épaisses ($> 3 \mu\text{m}$) ayant la capacité d'absorber une quantité de photons plus importante. Dans ce travail, nous avons donc décidé de remplacer la structure nanoporeuse classique par des nanobâtonnets monocristallins. Ces nanobâtonnets devraient permettre une nette amélioration du facteur de remplissage du spiro-OMeTAD et une diminution des recombinaisons étant donné que le chemin des électrons jusqu'à l'électrode est direct et non plus parsemé de joints de grain comme dans les structures poreuses. Nous avons également fait le choix de remplacer le TiO_2 par le ZnO (oxyde semi-conducteur aux propriétés physiques assez semblables à celles du TiO_2) étant donné que ce dernier est beaucoup plus facilement synthétisable à faible température sous la forme de nanobâtonnets. De plus, la durée de vie et la mobilité des électrons sont meilleures dans le ZnO .^{13,14}

Les voies de synthèse de nanobâtonnets de ZnO sont variées, mais elles peuvent pour la majorité d'entre elles être classées dans une des deux catégories suivantes : synthèse en phase vapeur ou en solution.¹⁵ La synthèse hydrothermale, faisant partie de la deuxième catégorie, a été utilisée dans ce travail. Cette méthode est peu coûteuse, facile à mettre en œuvre et ne nécessite pas de températures élevées ($< 200^\circ\text{C}$). Les réactifs habituellement utilisés dans la croissance de nanobâtonnets de ZnO par voie hydrothermale sont l'hexaméthylènetétramine et le nitrate de zinc hexahydraté. Quelle soit la synthèse en solution utilisée, ces deux réactifs (sans l'ajout d'additifs) ne semblent pas permettre l'obtention de nanobâtonnets homogènes, fins ($\leq 100 \text{ nm}$) et longs ($\approx 10 \mu\text{m}$) lorsque la température et la durée de synthèse sont respectivement inférieures ou égale à 130°C et à 3 heures.^{16,17,18,19} L'obtention simultanée de tous ces critères est essentielle. En effet, étant donné que l'objectif principal de cette thèse est d'augmenter l'épaisseur de la cellule solaire solide à colorant, la longueur des nanobâtonnets doit être facilement modifiable et doit pouvoir atteindre des valeurs proches des dix micromètres pour des températures et des durées de synthèse raisonnables. Le diamètre des nanobâtonnets doit rester le plus petit possible car la surface spécifique de l'oxyde semi-conducteur dans les cellules à colorant doit être la plus grande possible. Afin de pouvoir répondre simultanément à tous les critères cités précédemment,

nous avons donc été obligés de choisir d'autres réactifs et par conséquent, d'effectuer une étude approfondie des nouvelles conditions de synthèse. Pour que les nanobâtonnets puissent croître de façon orientée sur le substrat, il est essentiel de déposer au préalable une couche de germes de ZnO sur sa surface. Cette couche de germes, dont la méthode de dépôt a été élaborée durant cette thèse, joue également le rôle de couche bloquante empêchant tout contact entre le colorant ou le spiro-OMeTAD d'un côté et la surface du substrat qui est recouverte d'une électrode transparente de l'autre.

Ce rapport comprend trois chapitres. Le premier entièrement bibliographique est divisé en deux grandes parties. La première présente l'effet photovoltaïque et les différentes familles de cellules solaires existantes. Le fonctionnement des cellules sensibilisées à colorants, ainsi que les différentes modifications qu'il est possible de leur apporter y sont expliqués en détail. La deuxième partie est consacrée aux propriétés et à la croissance sous forme de nanobâtonnets de l'oxyde de zinc.

Le deuxième chapitre présente la méthode de croissance des nanobâtonnets de ZnO que nous avons mise au point, ainsi que l'évolution de leur morphologie en fonction des conditions de synthèse. Etant donné que la présence d'une couche de germes de ZnO à la surface du substrat est essentielle à la croissance orientée des nanobâtonnets, son dépôt et l'effet que peut avoir la modification du protocole d'élaboration sur sa rugosité, son épaisseur et son orientation sont également détaillés dans ce chapitre. De plus, nous avons également développé deux méthodes permettant le contrôle de l'écart entre les nanobâtonnets, qui seront présentées dans ce chapitre.

Le dernier chapitre est consacré à l'élaboration des cellules photovoltaïques incorporant les nanobâtonnets développés précédemment et à l'évolution de leurs caractéristiques photovoltaïques en fonction de différents paramètres, comme : la durée de photosensibilisation, l'épaisseur des cellules, leur vieillissement, leur température de fonctionnement, l'atmosphère... L'évolution du facteur de remplissage (fraction volumique de l'espace libre entre les nanobâtonnets remplis par le spiro-OMeTAD) et des performances photovoltaïques en fonction de l'épaisseur de la cellule, qui est modifiable en changeant la longueur des nanobâtonnets, sera étudiée en détail. Il sera alors possible de savoir si l'emploi de nanobâtonnets de ZnO permet d'augmenter ou non l'épaisseur des cellules solides à colorant.

Chapitre I : Etat de l'art

1 Les cellules solaires

1.1 Généralités

1.1.1 Contexte énergétique et environnemental actuel

Dans la société moderne, l'électricité est devenue indispensable. En 2009, 67,1% de la consommation électrique mondiale est produite à partir d'énergies fossiles (pétrole, charbon et gaz), 16,2%, 13,4% et 3,3% à partir d'énergies hydraulique, nucléaire et renouvelables respectivement (figure 1).

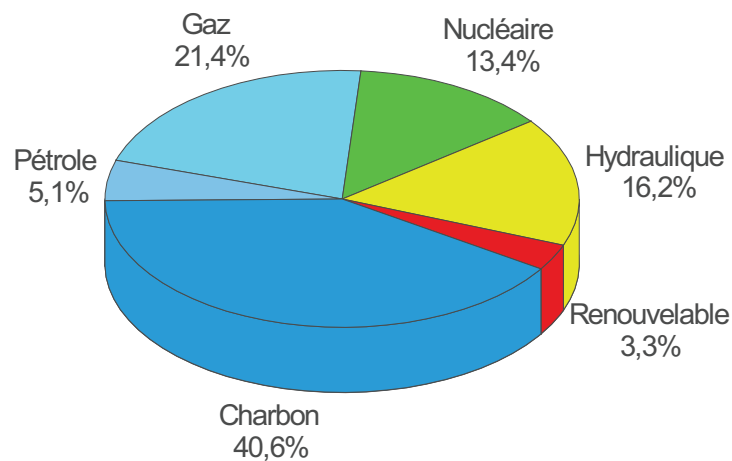


Figure 1 : Répartition de la production mondiale d'électricité en fonction de l'énergie primaire qui a été utilisée. Réalisé d'après les données de l'IEA.¹

Suite à la catastrophe de Fukushima au Japon, la question de l'énergie nucléaire est au cœur de l'actualité et la tendance est à la fermeture des centrales nucléaires. En effet, le Japon, l'Allemagne et la Suisse ont décidé de sortir du nucléaire et la volonté du nouveau chef d'état français est de fermer la centrale de Fessenheim.

Les besoins en énergie fossile de l'humanité n'ont cessé de croître au cours de son évolution. En raison de l'augmentation de la population mondiale et du développement de nouveaux pays émergents, une hausse de presque 50% de la consommation en énergie fossile est à prévoir entre 2005 et 2030.²⁰ En prenant cette tendance en compte et en sachant que les réserves sont limitées, on doit s'attendre à une pénurie de pétrole en 2040, de gaz en 2042 et de charbon en 2112.²⁰ Bien que ces dates puissent encore

évoluer suite à la découverte de nouveaux gisements, la raréfaction des réserves d'énergies fossiles est bien d'actualité. En plus de la diminution des ressources d'énergie fossile, la production d'énergie à partir de leur combustion est néfaste pour la planète car elle s'accompagne d'un dégagement de CO₂ qui participe à l'effet de serre et donc au réchauffement climatique. Il faut savoir que le taux de CO₂ a augmenté en raison des activités humaines de plus de 20% durant les cinquante dernières années et que plus de la moitié du CO₂ émis provient des combustibles fossiles. Dans son dernier rapport, le groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat (GIEC) estime que la température à la surface de la terre dans les années 2090-2099 serait entre 1,8 et 4°C supérieure à la température moyenne des années 1980 à 1999.²¹

Au regard des arguments précédents, il paraît urgent de développer de nouvelles méthodes de production d'électricité respectant la nature. Beaucoup d'énergies renouvelables ne dégradant pas l'environnement ont commencé à être développées ces dernières années. Excepté l'énergie hydroélectrique, aucune autre des énergies renouvelables (biomasse, solaire, éolienne, géothermie, etc...) n'est à l'heure actuelle capable de remplacer au moins partiellement les combustibles fossiles et les centrales nucléaires (figure 1).

Parmi toutes ces énergies « propres », celle fournie par le soleil présente différents avantages :

- Les panneaux photovoltaïques ne nécessitent pas l'aménagement de zones dédiées à leur implantation. En effet, ils peuvent être fixés sur n'importe quelle surface ensoleillée comme les toits et les façades.

- Elle est l'unique à pouvoir fournir, en théorie, à elle seule l'électricité à l'ensemble de la planète. En effet, l'énergie solaire reçue par la terre en un an ($\approx 10^9$ TWh) est plus de 40 000 fois supérieure à la consommation électrique mondiale (20055 TWh¹ en 2009).

- Les panneaux photovoltaïques ne nécessitent quasiment aucun entretien.

En conclusion, il semble donc évident que le développement des énergies renouvelables et notamment des cellules solaires photovoltaïques est essentiel pour que l'humanité puisse continuer à se développer tout en préservant la planète.

1.1.2 Principe de l'effet photovoltaïque²²

Quasiment 100% des panneaux photovoltaïques commercialisés actuellement emploient la technologie des semi-conducteurs inorganiques. Un semi-conducteur possède à zéro Kelvin une bande de

valence (BV) remplie d'électrons et une bande de conduction (BC) vide. Or, pour qu'un électron puisse se délocaliser dans le cristal et participer à la conduction électrique, il doit être décrit par un état de la BC. La zone séparant les deux bandes est appelée bande interdite, elle ne contient pas ou peu d'états capables d'accueillir des électrons pour un semi-conducteur intrinsèque, c'est-à-dire non dopé. A la température ambiante, l'agitation thermique autorise le passage d'un nombre fini d'électrons de la BV à la BC, laissant le même nombre de trous (quasi-particule de charge $+q$, q étant la charge élémentaire) dans la BV, c'est ce qui différencie un semi-conducteur d'un isolant pour lequel la bande interdite est « infranchissable » à la température ambiante. Un semi-conducteur est également caractérisé par son niveau de Fermi (E_F) qui correspond à l'énergie pour laquelle la probabilité de trouver un électron est $\frac{1}{2}$. Il se situe approximativement au milieu de la bande interdite pour des semi-conducteurs intrinsèques (figure 2).

Les propriétés du semi-conducteur peuvent être modifiées en ajoutant des dopants :

- Le semi-conducteur peut être dopé avec un élément ayant un électron de valence de plus que lui. Dans ce cas là, l'énergie de cet électron supplémentaire se situe juste en dessous de la bande de conduction et l'énergie thermique à température ambiante est suffisante pour l'exciter et le faire passer dans la BC. Cet électron dans la BC n'est plus « lié » à l'élément dopant, il peut donc participer à la conduction. Ce dopage correspond à un dopage de type n car la densité des électrons augmente dans la BC sans que celle des trous dans la BV soit modifiée. Les électrons sont donc les porteurs de charge majoritaires. La probabilité d'avoir un électron dans la bande de conduction comparée au matériau non dopé a donc augmenté, ce qui a pour conséquence le rapprochement du niveau de Fermi (E_F) et de la BC (figure 2).

- Le semi-conducteur peut également être dopé avec un élément ayant un électron de valence de moins que lui. Un niveau accepteur se situe juste au dessus de la bande de valence. Ce niveau peut facilement accepter un électron situé dans la BV, y créant ainsi un trou. Dans ce cas là, l'élément dopant a « gagné » un électron et le trou formé est un trou libre. Ce dopage est dit de type p car les trous sont les porteurs de charge majoritaires. En effet, alors que la densité des électrons dans la BC reste constante, celle des trous augmente dans la BV. Contrairement au dopage de type n, le dopage de type p entraîne un rapprochement entre le niveau de Fermi (E_F) et la BV (figure 2).

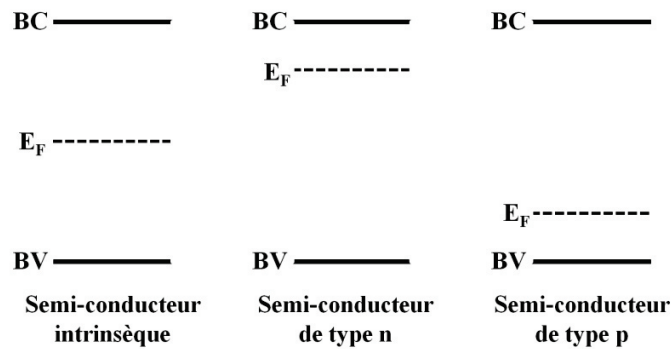


Figure 2 : Evolution du niveau de Fermi (E_F) en fonction du type de dopage du semi-conducteur.

Le principe des cellules photovoltaïques repose sur la création d'une jonction p-n, c'est-à-dire la mise en contact d'un semi-conducteur de type n et un de type p. Au niveau du contact, les électrons et les trous se recombinaient par diffusion, ce qui entraîne la formation d'une zone de charge d'espace. Dans cette zone de charge un champ électrique apparaît à cause de la présence de dopants chargés et immobiles. Ce champ électrique permanent est orienté du semi-conducteur de type n vers celui de type p (figure 3). Un équilibre s'établit donc entre la diffusion des porteurs de charges et le champ électrique. Une fois l'équilibre atteint, les électrons ne peuvent plus passer de la zone n vers la zone p et il en va de même pour les trous qui ne peuvent pas aller dans l'autre sens. Ce comportement est caractéristique d'une diode.

Le potentiel chimique étant constant à l'équilibre thermodynamique, les niveaux de Fermi du semi-conducteur de type p et celui de type n s'alignent sur toute la structure. Ceci entraîne un décalage et une courbure des bandes visibles sur la figure 3.

L'effet photovoltaïque repose sur l'absorption par la cellule photovoltaïque composée d'une jonction p-n, d'un photon ayant une énergie supérieure ou égale à la valeur de la bande interdite. Dans ce cas là, un électron de la BV passe dans la BC, laissant un trou dans la BV. Il y a donc formation d'une paire électron/trou libre. Si cette paire électron/trou est formée dans la zone de charge d'espace, l'électron est attiré vers la zone n et le trou vers la zone p sous l'effet du champ électrique (figure 3). Le phénomène de séparation des charges est beaucoup plus efficace dans la zone de charge d'espace car en dehors, il y a une forte probabilité que les électrons ou les trous se recombinaient avec des porteurs de charge opposée présents dans la matrice.

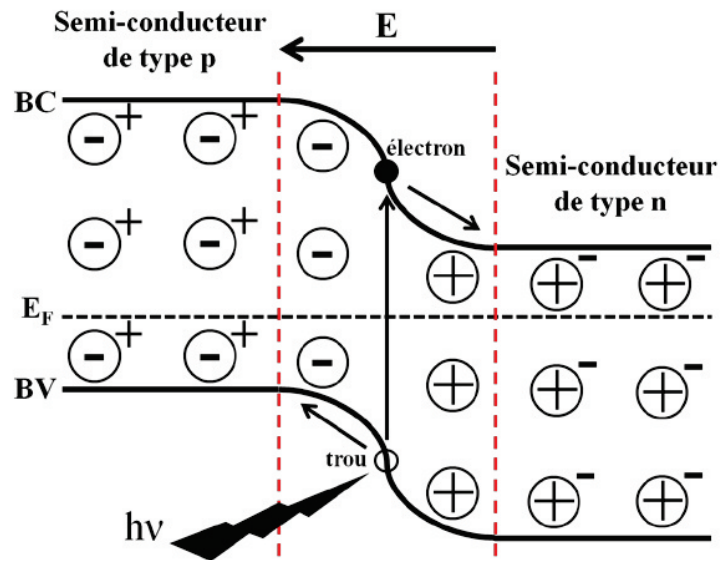


Figure 3 : Schéma simplifié du principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque composée d'une jonction p-n.

Après avoir expliqué le fonctionnement de la cellule photovoltaïque, la partie suivante présentera les différentes méthodes permettant de la caractériser.

1.2 Paramètres photovoltaïques

1.2.1 Le spectre solaire

Afin de pouvoir caractériser au mieux les cellules photovoltaïques, la distribution spectrale du rayonnement solaire reçu au sol sous nos latitudes doit être connue.

L'atmosphère joue un rôle très important dans la modification du spectre solaire. En effet l'atmosphère est composée de gaz, d'aérosols, de poussières et de nuages qui sont à l'origine de la diffusion d'une partie du rayonnement solaire et de l'absorption de certaines raies du spectre. L'allure du spectre solaire à la surface de la terre est donc différente en fonction de l'épaisseur de l'atmosphère traversée. C'est pour cela qu'un coefficient x correspondant au nombre de masse d'air (AMx) a été introduit.

$$x = \frac{1}{\sin \theta}$$

Dans l'équation précédente, uniquement applicable pour les rayons atteignant la surface de la terre, θ représente l'angle entre la position du soleil et l'horizon (figure 4). Le chiffre x caractérise la longueur du parcours du rayonnement solaire à travers l'atmosphère en considérant l'épaisseur atmosphérique égale à l'unité lorsque le soleil est au zénith ($\theta=90^\circ$).

Le spectre solaire qui n'est pas encore rentré dans l'atmosphère est appelé AM0. Au niveau du sol, lorsque le soleil est situé au zénith le spectre est appelé AM1 et pour un rayonnement solaire arrivant avec un angle de $48,2^\circ$, on est dans la configuration AM1.5 (figure 4). Cet angle a été choisi pour servir de norme car il correspond à peu près à l'angle d'incidence moyen des rayons directs du soleil aux Etats-Unis, au Japon et en Europe.

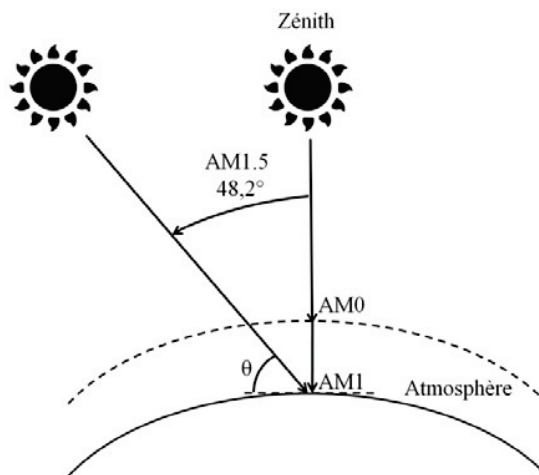


Figure 4 : Schéma représentant les conditions AM0 (spectre solaire en dehors de l'atmosphère), AM1 (spectre solaire au sol lorsque le soleil est situé au zénith) et AM1.5 (spectre solaire au sol pour un rayonnement solaire ayant un angle d'incidence de $48,2^\circ$).

Le spectre AM1.5G, qui correspond à un éclairement de 1000 W.m^{-2} (100 mW.cm^{-2}) a été fixé comme référence (figure 5).²³ Le suffixe G dans AM1.5G signifie que le rayonnement global (direct, diffus et réfléchi) a été pris en compte. Dans la suite de ce travail, tous les résultats seront donnés pour un éclairement de 100 mW.cm^{-2} , sauf lorsque cela sera précisé.

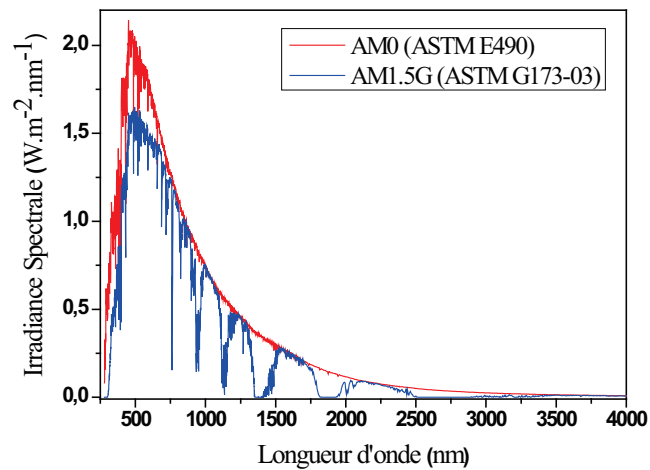


Figure 5 : Représentation des spectres AM0 et AM1.5G.

1.2.2 Les caractéristiques de la cellule solaire déduite de la courbe J(V)

Les principales caractéristiques électriques d'une cellule photovoltaïque peuvent être déterminées à partir de la courbe J(V) donnant la densité de courant (J) en fonction de la tension (V). La figure 6 représente l'évolution de la densité de courant en fonction de la tension d'une cellule photovoltaïque dans l'obscurité et sous éclairage.

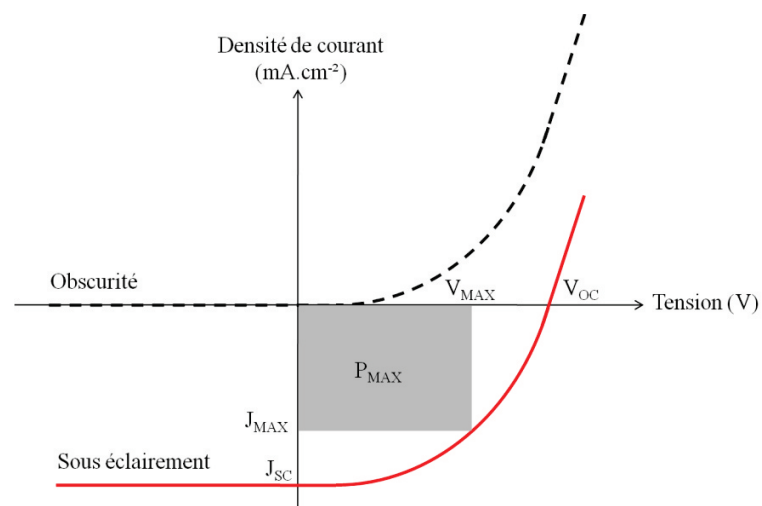


Figure 6 : Caractéristique J(V) d'une cellule photovoltaïque dans l'obscurité (pointillés) et sous illumination (trait continu).

Sous obscurité, la cellule photovoltaïque se comporte comme une diode pour les raisons expliquées dans le chapitre I, partie 1.1.2.

Lorsque la cellule photovoltaïque est éclairée, un décalage vers les courants négatifs de la courbe sous obscurité est observé. Les paramètres caractéristiques de la cellule photovoltaïque qui peuvent être extraits de la courbe $J(V)$ sous illumination sont :

- La tension en circuit ouvert (V_{OC}) exprimée en millivolts. Il s'agit de la tension mesurée lorsqu'aucun courant ne traverse la cellule, elle est la tension maximale que la cellule peut délivrer. La valeur maximale que peut prendre V_{OC} dans les cellules solaires à colorant correspond à la différence entre le potentiel redox du médiateur et le quasi-niveau de Fermi du semi-conducteur²⁴ (le fonctionnement de cette famille de cellule est décrit dans la partie 1.4 de ce chapitre. Cependant, cette valeur maximale n'est pas forcément atteinte en raison de nombreux problèmes de vitesse de recombinaison électrons/trous trop importante.^{25,26,27,28}

- La densité de courant de court circuit (J_{SC}) exprimée en milliampère par centimètre carré. Elle correspond à la densité de courant maximale que peut débiter la cellule pour une puissance donnée d'illumination, elle est mesurée lorsque la tension appliquée à la cellule est nulle. Elle dépend principalement de la puissance d'éclairement, de la capacité d'absorption du matériau photoactif, de la mobilité des porteurs de charge et de la vitesse de recombinaison des électrons et des trous. Le courant de court circuit (I_{SC}), exprimé en ampère est également souvent utilisé à la place de J_{SC} . La relation entre les deux grandeurs est :

$$J_{SC} = \frac{I_{SC}}{S_{active}}$$

S_{active} est la surface active. Elle correspond à la surface sur laquelle se superpose l'électrode, la couche active éclairée et la contre-électrode.

- La densité de puissance maximale que la cellule peut fournir sous éclairement (P_{MAX}), exprimée en milliwatt par centimètre carré. Elle correspond à la valeur maximale du produit de la tension par la valeur absolue de la densité de courant. La densité de courant et la tension associées à P_{MAX} sont appelées J_{MAX} et V_{MAX} respectivement.

- Le facteur de forme (FF), qui est égal à :

$$FF = \frac{P_{MAX}}{V_{OC} \times J_{SC}} = \frac{V_{MAX} \times J_{MAX}}{V_{OC} \times J_{SC}}$$

Il permet de connaître la qualité de la courbe J (V). Il varie théoriquement de 0,25 pour un comportement résistif, à 1 pour un comportement rectifiant, en sachant que l'objectif est d'obtenir une valeur la plus proche possible de 1, afin d'augmenter la puissance exploitable. Une valeur s'éloignant de 1 peut, entre autres, être due à des contacts résistifs aux interfaces de la cellule, à des courants de fuite, à des problèmes de mobilité ou de recombinaison des porteurs de charge.^{29,30}

- Le rendement de conversion (η) exprimé en pourcent, qui est défini de la façon suivante :

$$\eta = \frac{P_{MAX}}{P_{inc}} \times 100 = \frac{FF \times V_{OC} \times J_{SC}}{P_{inc}} \times 100$$

Il correspond au rapport entre la densité de puissance maximale produite par la cellule (P_{MAX}) et la densité de puissance lumineuse incidente (P_{inc}). P_{inc} est égale à 100 mW.cm^{-2} pour le spectre standard AM1.5G.

1.2.3 Le rendement quantique externe (EQE)

Le rendement quantique externe (EQE), également appelé IPCE (Incident Photon to Current Efficiency) permet également de caractériser les cellules photovoltaïques, mais contrairement aux paramètres précédents, il n'est pas extrait en pratique de la courbe J(V). Il correspond au rapport entre le nombre d'électrons collectés et le nombre de photons incidents pour chaque longueur d'onde considérée. Le nombre de photons incidents comprend les photons réfléchis, absorbés et transmis. L'EQE est calculé de la façon suivante :

$$EQE(\lambda) = \frac{h \times c \times I_{SC}(\lambda)}{q \times \lambda \times G(\lambda)} = 1,24 \times \frac{I_{SC}(\lambda)}{\lambda \times G(\lambda)}$$

q est la charge élémentaire (C), h est la constante de Planck (J.s), c est la vitesse de la lumière ($\mu\text{m.s}^{-1}$), λ la longueur d'onde (nm), $G(\lambda)$ est la puissance de l'éclairement reçu par la cellule (W) et $I_{SC}(\lambda)$ le courant de court circuit (mA).

L'EQE permet de remonter à la valeur du courant de court circuit (mA.cm^{-2}) pour un éclairement AM1.5G avec la relation suivante :

$$J_{SC} = \frac{q}{h \times c} \times \int_{\lambda} \lambda \times I_r(\lambda) \times EQE(\lambda) d\lambda = 0,81 \times \int_{\lambda} \lambda \times I_r(\lambda) \times EQE(\lambda) d\lambda$$

$I_r(\lambda)$ est l'irradiance spectrale AM1.5G donné par la norme ASTM G173-03 ($\text{W.cm}^{-2}.\text{nm}^{-1}$)

1.2.4 Circuit électrique équivalent

Le fonctionnement d'une cellule photovoltaïque à colorant peut être schématisé par un circuit électrique équivalent (figure 7).^{31,32} Ce schéma est également valable pour les cellules inorganiques,³³ ainsi que pour les cellules organiques.³⁴

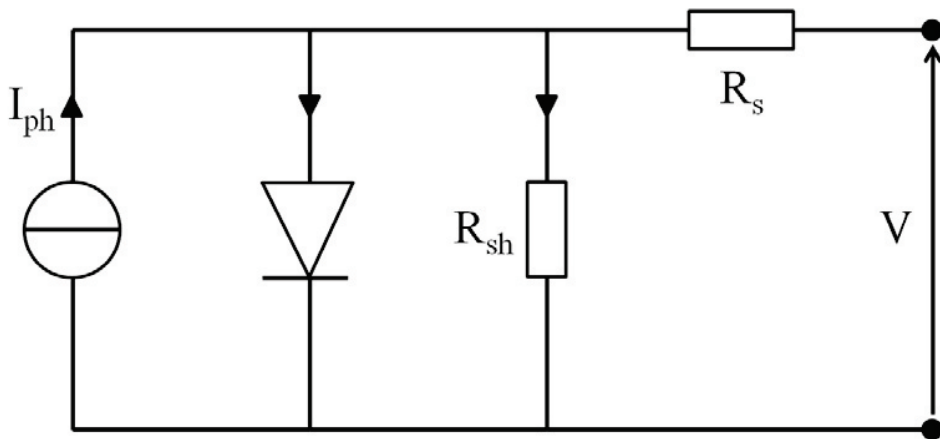


Figure 7 : Circuit électrique équivalent d'une cellule à colorant sous éclairage.

Les différents composants électriques qui composent ce circuit sont :

- Un générateur de courant (I_{ph}) représentant le courant fourni par la dissociation des excitons (pair électron/trou) formés suite à l'absorption de photons. Une cellule sous obscurité correspond à $I_{ph} = 0$ A.
- Une diode qui traduit la conductivité asymétrique des cellules photovoltaïques. La diode modélise la jonction p-n dans les cellules inorganiques.
- Une résistance série (R_s) qui est calculée la plupart du temps à partir de l'inverse de la pente de la courbe $J(V)$ au point d'abscisse $V = V_{OC}$. R_s est généralement associée à la mobilité des porteurs de charge dans la cellule.^{8,32} La mobilité dépend notamment du matériau utilisé, des impuretés, des barrières telles

que les charges d'espace et de l'épaisseur de la cellule. En effet, la valeur de la résistance série augmente avec l'épaisseur de la cellule, étant donné que le nombre de pièges augmente.^{8,32,35} R_s dépend également des problèmes de contact aux interfaces électrodes/couche active,^{35,36} ainsi que de la résistance carrée des électrodes utilisées.^{32,36}

- Une résistance parallèle (R_{sh}) qui est généralement déterminée à partir de l'inverse de la pente de la courbe $J(V)$ au point d'abscisse $V=0$. R_{sh} diminue avec l'augmentation des courants de fuite.³⁶ Ces courants sont principalement liés aux éventuels courts-circuits qui peuvent exister dans la cellule photovoltaïque. R_{sh} est quelquefois également associée à des phénomènes de recombinaison.^{32,37}

Les valeurs de R_s et R_{sh} pouvant être obtenues, à partir de l'inverse de la pente de la courbe $J(V)$ sous illumination aux points énoncés ci-dessus, sont souvent éloignées des valeurs théoriques.³⁸ Dans la suite, cette méthode de détermination de R_s et R_{sh} sera tout de même utilisée, non pas pour en extraire une valeur, mais juste pour décrire l'évolution des résistances en fonction des différents paramètres testés (longueur des bâtonnets de ZnO ,...).

R_s doit être le plus petit possible et R_{sh} doit être le plus grand possible, afin d'augmenter le plus possible la valeur du facteur de forme. Une cellule solaire idéale a une résistance parallèle infinie et une résistance série nulle.³⁶

1.3 Les cellules photovoltaïques

1.3.1 Historique des cellules photovoltaïques

La découverte de l'effet photovoltaïque est attribuée à Edmond Becquerel.^{39,40} En 1839, il démontra l'existence d'un photo-courant lorsque des électrodes de platine recouvertes de chlorure d'argent ou de bromure d'argent plongées dans une solution acide sont éclairées (figure 8).

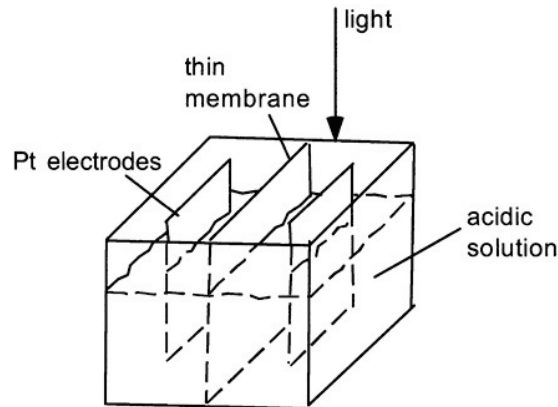


Figure 8 : Schéma du dispositif expérimental décrit par Becquerel. D'après M. A. Green.⁴¹

En 1876, Adam et Day observèrent pour la première fois un effet photovoltaïque dans un solide.⁴² En effet, ils prouvèrent qu'un courant pouvait être généré suite à l'éclairement d'un barreau de sélénium en contact avec du platine. En 1883,^{43,44} Fritts réalisa la première cellule photovoltaïque à base de sélénium. Il fallut attendre de nombreuses années avant de voir un net progrès dans les performances photovoltaïques. En 1954, les laboratoires Bell (Etats-Unis) développèrent une cellule à base de silicium ayant un rendement de 6%.⁴⁵ Au cours de la même année, les laboratoires de l'armée de l'air américaine publièrent également un rendement de 6% pour une cellule à base de $\text{Cu}_2\text{S}/\text{CdS}$.⁴⁶

Le premier choc pétrolier de 1973, fut un événement important dans le développement des cellules photovoltaïques. Suite à cet événement, une conférence fut organisée durant la même année aux Etats-Unis. Elle déboucha sur la mise en place de moyens financiers permettant le développement du photovoltaïque. En 1975, l'Agence Américaine de Recherche et Développement de l'Energie, ayant pour but le développement des énergies renouvelables, fut fondée.

Le premier choc pétrolier suivi de deux autres, en 1979 et 2008, ainsi que la raréfaction des énergies fossiles sont en grande partie à l'origine du développement important de différentes technologies photovoltaïques. Les principales filières photovoltaïques sont répertoriées dans les paragraphes suivants.

1.3.2 Les différentes technologies photovoltaïques existantes

Ce paragraphe rassemble l'état d'avancement, ainsi que les avantages et les inconvénients des principales technologies photovoltaïques. Exception faite des cellules organiques et des cellules de type

Grätzel, toutes les filières photovoltaïques courantes sont constituées d'une jonction p-n (figure 3) ou p-i-n (matériau de type p - matériau intrinsèque – matériau de type n).

1.3.2.1 Les cellules à base de silicium

Les cellules à base de silicium représentent plus de 95% de la production mondiale de cellules photovoltaïques. Le silicium cristallin possède un gap indirect de 1,11 eV, ce qui lui permet d'absorber une partie importante du rayonnement solaire. Afin de permettre la réalisation d'une jonction p-n, le silicium dopé n et p est obtenu en substituant respectivement des atomes de phosphore et de bore à certains atomes de silicium. Il existe différents types de cellules silicium.

- Les cellules à base de silicium monocristallin sont les cellules « silicium » présentant les meilleures performances, avec un rendement de 25%.^{47,48} Leur production est cependant coûteuse aussi bien d'un point de vue énergétique que financier, c'est pourquoi d'autres types de cellules silicium ont été développés.

- Les cellules composées de silicium polycristallin répondent au critère précédent. Elles peuvent atteindre un rendement de 20,4%.^{49,50} Cette valeur est plus faible que celle du silicium monocristallin en raison de la présence de joints de grain. Le principal inconvénient associé à la production industrielle des cellules monocristallines et polycristallines, est la perte importante de matière suite à la découpe des plaquettes.

- Pour remédier à cette perte, une nouvelle méthode de production par tirage de ruban de silicium a été mise au point. Elle consiste à faire passer un substrat souple dans un bain de silicium fondu. La vitesse de production de ce type de cellule (quelques cm.min⁻¹) est un problème pour une application industrielle malgré le développement de certaines industries utilisant cette technologie comme par exemple Solarforce à Bourgoin-Jallieu (France).

- Des cellules à base de silicium amorphe ont également été développées. Ces cellules sont généralement passivées par un traitement à l'hydrogène permettant de diminuer les défauts dus aux liaisons pendantes, ce qui entraîne une amélioration des performances. Le manque d'ordre à longue distance dans le silicium amorphe est à l'origine de la modification de la bande interdite. La bande interdite du silicium amorphe est directe et a le plus souvent une valeur de 1,7 eV. Le passage à une bande directe entraîne une nette augmentation du coefficient d'absorption du silicium amorphe comparé à celui du silicium cristallin. Les cellules amorphes de faibles épaisseurs sont donc capables d'absorber le même nombre de photons que les cellules mono ou polycristallines épaisses. Cette modification de l'épaisseur

entraîne une diminution du coût de production. Elles présentent également l'avantage d'être flexibles, de fonctionner sous un faible éclairage et de nécessiter beaucoup moins d'énergie lors de leur fabrication que les cellules cristallisées. Le rendement de ces cellules, dépassant à peine les 10% en laboratoire en est le principal inconvénient.⁵¹ La dégradation de leur performance sous un éclairage prolongé est également problématique.

- Plusieurs autres types de cellule à base de silicium ont également été développés, comme par exemple les cellules micro et nanocristallines. Il s'agit de cellules ayant des propriétés intermédiaires, comprises entre celles du silicium amorphe et celles du silicium cristallin.

1.3.2.2 Les cellules III-V

Les deux semi-conducteurs III-V les plus étudiés dans le domaine du photovoltaïque sont l'arséniure de gallium (GaAs) et le phosphore d'indium (InP). Ces deux semi-conducteurs ont un coefficient d'absorption plus grand que le silicium et une bande interdite directe de 1,43 eV pour GaAs et de 1,35 eV pour InP. Il est possible d'obtenir des matériaux de type n et p en dopant ces deux semi-conducteurs respectivement avec du silicium et du zinc. Les cellules à base de InP et de GaAs peuvent atteindre respectivement des rendements de 22,1%^{50,52} et 28,8%,² ce qui correspond à la performance record pour une cellule simple jonction. Le développement industriel de ce type de cellule est limité par la rareté de certains matériaux et par le coût élevé de ces semi-conducteurs.

1.3.2.3 Les cellules à base de chalcogénures

Les deux principaux matériaux utilisés dans ce type de cellules sont le tellure de cadmium (CdTe) et les alliages cuivre indium/gallium sélénium (CIGS). Ces deux matériaux ont un coefficient d'absorption important, leur élaboration sous forme de couche mince est donc possible.

Le tellure de cadmium a une bande interdite directe de 1,44 eV. Suivant le processus de fabrication, il peut être de type n ou p. Il est souvent associé au CdS, qui est un matériau de type n. Les cellules à base CdTe peuvent atteindre une efficacité de 16,7%.² La toxicité du cadmium en est l'inconvénient majeur.

Le composé CIGS ($\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$) est un matériau de type p avec une bande interdite directe dont la valeur peut être modifiée en fonction de la valeur de x. Elle vaut 1,02 eV et 1,65 eV pour une valeur de x respectivement égale à 0 et 1. Le CdS (type n) est un matériau qui est souvent présent dans les cellules

CIGS. Des rendements supérieurs à 20% ont été obtenus pour des surfaces actives de faible dimension ($0,5 \text{ cm}^2$).⁵³ Ces cellules sont onéreuses et emploient des matériaux rares.

1.3.2.4 Les cellules multijonctions

Toutes les cellules présentées jusqu'à maintenant sont composées d'une seule jonction. Le rendement maximum pouvant être produit par ces cellules a été calculé par Shockley *et al.* en 1961.⁵⁴ D'après ses travaux, les cellules les plus efficaces ont une bande interdite comprise entre 1 et 1,7 eV. Dans ce cas là, le rendement maximum est aux alentours de 30% (figure 9).

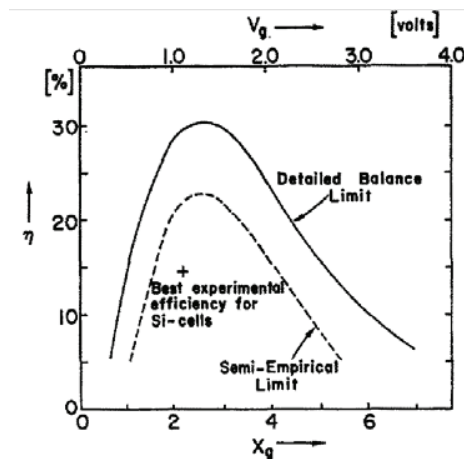


Figure 9 : Evolution du rendement maximum des cellules photovoltaïques simple jonction en fonction de la valeur de la bande interdite du semi-conducteur utilisé. V_g , exprimé en volt, est égal à l'énergie de la bande interdite exprimée en électron volt (eV). D'après Shockley *et al.*⁵⁴

Afin de dépasser cette limite, des cellules multijonctions ont été mises au point. Elles consistent à associer en série plusieurs cellules ayant des valeurs de bande interdite différentes, ce qui permet d'absorber une grande partie du spectre solaire en limitant les pertes par thermalisation. Le positionnement des cellules dans la multijonction se fait en fonction de la valeur de leur bande interdite. Le rayonnement solaire frappe d'abord la cellule qui absorbe uniquement les courtes longueurs d'onde, pour finir avec celle qui a la bande interdite la plus petite. A. De Vos a calculé que le rendement maximum que peuvent fournir des multijonctions composées de deux et trois cellules, était respectivement de 42 et 49%.⁵⁵ L'utilisation d'un concentrateur solaire peut faire passer ces valeurs à respectivement 55 et 63%. La réalisation de ce type de cellule nécessite l'emploi de semi-conducteurs ayant un paramètre de maille

semblable pour permettre une croissance épitaxiale. Les cellules composées de InGaP/GaAs/InGaAs atteignent un rendement de 37,5% sans concentrateur de lumière.⁵⁶ Une cellule constituée de GaInP/GaAs/GaInNAs combinée avec un concentrateur solaire permet d'obtenir le meilleur rendement photovoltaïque jamais atteint, à savoir 43,5%.² Le coût de fabrication de ce type de cellule est très élevé, ce qui explique qu'elles ne sont pas produites à grande échelle.

1.3.2.5 Les cellules organiques

Comme leur nom l'indique, les cellules organiques ne sont plus composées de semi-conducteurs inorganiques, mais de matériaux organiques. Il peut aussi bien s'agir de petites molécules, que de polymères ou même d'un mélange des deux. Les notions traitant des cellules organiques abordées ci-dessous sont en partie tirées de la thèse de Rony Bechara.⁵⁷

La présence d'un système π conjugué confère à un matériau organique ses propriétés semi-conductrices. Un tel système est constitué par l'alternance de simples liaisons (σ) et de doubles liaisons ($\sigma+\pi$) de carbone. Les recouvrements des liaisons π sont plus faibles que les recouvrements σ , ce qui se traduit par un écart énergétique entre une orbitale moléculaire liante π et antiliante correspondante π^* (quelques eV) plus petit que l'écart $\sigma-\sigma^*$ (quelques dizaines d'eV). Les matériaux organiques uniquement composés de liaisons σ sont donc en général de bons isolants. Par analogie au semi-conducteur inorganique, la HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) peut être assimilée à la bande de valence et la LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) à la bande de conduction. La HOMO, qui est toujours pleine à l'état fondamental, est constituée des niveaux liants π . La LUMO, quant à elle, est vide à l'état fondamental et est constituée des niveaux antiliants π^* . La circulation des porteurs de charge dans une molécule est assurée par la délocalisation des électrons π et/ou par saut d'un site localisé à un autre. Les porteurs de charge peuvent également passer d'une molécule à une autre par saut d'électrons.

Le principe de conversion photovoltaïque dans une cellule organique est le suivant : lorsqu'un photon incident a une énergie suffisante (supérieure à la différence des niveaux énergétiques de la HOMO et de la LUMO), il permet la création d'un exciton qui peut diffuser jusqu'à une interface entre un matériau donneur et un matériau accepteur d'électrons où il est dissocié. Les charges ainsi dissociées sont transportées chacune vers une électrode. La figure 10 reprend le processus de conversion photovoltaïque d'une cellule composée d'un couple donneur/accepteur. Il faut noter que contrairement aux semi-conducteurs inorganiques, les excitons formés dans les cellules organiques sont fortement liés (énergie de liaison 0,2 à 0,5 eV) et ne peuvent pas être dissociés grâce à l'énergie thermique à température ambiante.

Ils peuvent l'être uniquement sous un champ électrique intense ou au niveau d'une interface matériau donneur/matériau accepteur.

Les premières cellules organiques n'étaient constituées que d'un seul matériau organique positionné entre deux électrodes. Mais le rendement de ces cellules était très faible.

L'évolution des cellules organiques est venue de l'association d'un matériau donneur et d'un matériau accepteur. Pour que la séparation de l'exciton puisse être possible et que l'électron puisse être injecté du matériau donneur dans le matériau accepteur, il faut que la limite inférieure de la LUMO du matériau donneur soit supérieure à celle du matériau accepteur. Il faut également que le niveau d'énergie maximal de la HOMO de l'accepteur soit inférieur à celui du donneur. Le positionnement respectif des niveaux HOMO et LUMO des matériaux donneurs et accepteurs est représenté sur la figure 10.

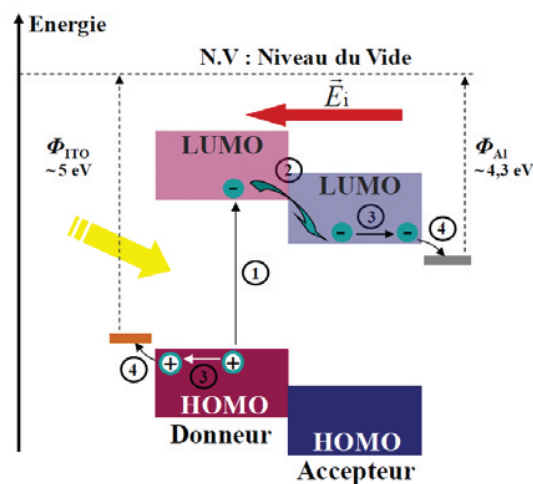


Figure 10 : Illustration du positionnement des niveaux HOMO et LUMO et du fonctionnement d'une cellule organique composée d'un matériau donneur et d'un matériau accepteur : (1) absorption lumineuse par le matériau donneur, (2) dissociation de l'exciton par transfert de charge, (3) transfert de charge, (4) collection des charges par les électrodes. D'après R. Bechara.⁵⁷

Les premières cellules de type hétérojonction étaient composées d'un donneur recouvert d'un accepteur. Etant donné que la longueur de diffusion de l'exciton dans les cellules organiques n'est que de quelques dizaines de nanomètres, les rendements obtenus avec cette structure bicouche étaient assez faibles. En effet, seuls les excitons générés à proximité (quelques dizaines de nanomètres) de l'interface peuvent être dissociés.

La structure à hétérojonction volumique qui est représentée sur la figure 11 a permis de s'affranchir de ce problème.

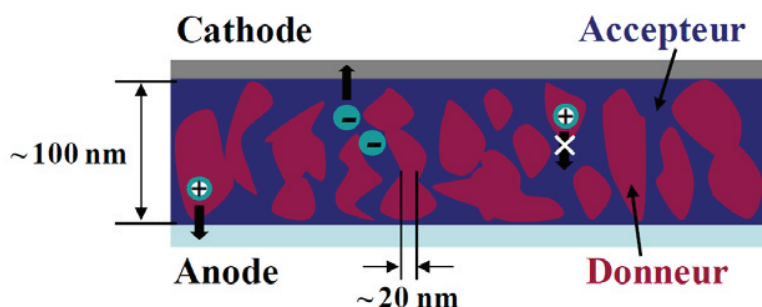


Figure 11 : Schéma d'une cellule organique à hétérojonction volumique. D'après R. Bechara.⁵⁷

Grâce à cette structure interpénétrée, plus d'excitons peuvent être dissociés. En 1991, Hiramoto a en effet montré que la co-sublimation de la phthalocyanine (metal free phthalocyanine) et du pérylène (perylene tetracarboxylic derivative, Me-PTC) permet d'améliorer considérablement le rendement d'une cellule photovoltaïque.⁵⁸ Le rendement atteint par cette cellule était de 0,7%.

Depuis, le rendement des cellules photovoltaïques organiques n'a cessé de croître. L'accepteur le plus utilisé est le C₆₀ (fullerène). C'est avec cet accepteur et avec le poly(3-hexylthiophène) comme donneur que W. Ma *et al.* ont obtenu des cellules approchant les 5%, pour une densité de puissance d'éclairement de 80 mW.cm⁻¹ (AM1.5) en 2005. Actuellement, les cellules organiques les plus efficaces sont fabriquées par des industriels. Il semblerait que Mitsubishi Chemical ait atteint un rendement de 9,2%⁵⁹ et Heliatek celui de 10,7% avec une cellule tandem⁶⁰.

Les cellules organiques semblent être une première alternative prometteuse aux cellules inorganiques classiques qui ont un coût de production trop élevé et /ou emploient des matériaux rares ou toxiques ou ont un rendement trop faible. Les cellules hybrides à colorant, se présentent comme une seconde alternative aux cellules inorganiques. A l'heure actuelle, leur rendement est plus élevé que celui des cellules organiques.

1.4 Les cellules hybrides à colorant

Les cellules à base de colorant s'inspirent du mécanisme de la photosynthèse qui consiste en la libération d'un électron suite à l'absorption du rayonnement solaire par la chlorophylle (un colorant). Diverses réactions chimiques permettent par la suite la régénération de la chlorophylle.

En 1970, H. Tributsch *et al.* développèrent un dispositif mettant en contact un colorant (la chlorophylle) et un semi-conducteur à large bande de type n (l'oxyde de zinc). Ils montrèrent qu'il était possible de générer une charge dans un colorant suite à l'absorption d'un photon et que cette charge pouvait être transmise au semi-conducteur.⁶¹

M. Matsumura *et al.* prouvèrent que l'injection de l'électron du colorant (le rose de Bengale) dans le semi-conducteur n'était efficace que lorsque le colorant était greffé sur l'oxyde.⁶² La poudre d'oxyde de zinc utilisé par Matsumura *et al.* avait été frittée afin d'avoir une surface de contact avec le colorant plus importante. Cependant, les courants produits restaient très faibles ($J_{sc} \approx 2,3 \mu A.cm^{-2}$ pour un éclairage monochromatique à 562 nm).

C'est seulement suite aux travaux de Grätzel que la communauté scientifique a commencé à comprendre que ce type de cellule pouvait être un substitut intéressant aux cellules inorganiques. En effet, en 1991, O'Regan et Grätzel élaborèrent une cellule photovoltaïque à colorant atteignant un rendement de 7,9% sous une intensité lumineuse de $8,3 mW.cm^{-2}$ (AM1.5) et de 7,12% sous un éclairage de $75 mW.cm^{-2}$ (AM1.5).³ La nette amélioration de l'efficacité des cellules est à attribuer à leur grande surface spécifique qui autorise le greffage d'une grande quantité de colorant.

1.4.1 La cellule de Grätzel

1.4.1.1 Description de la cellule de Grätzel

La configuration du dispositif développé par Grätzel est représentée sur la figure 12.

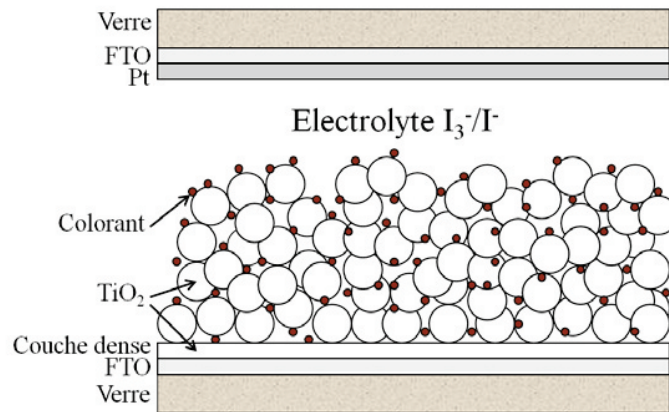


Figure 12 : Schéma de la structure de la cellule de Grätzel.

Les différents éléments de la cellule de Grätzel sont (de bas en haut sur la figure 12) :

- Un substrat de verre recouvert d'une couche d'oxyde d'étain dopé au fluor, $\text{SnO}_2:\text{F}$ (FTO). Le FTO est un oxyde transparent et conducteur (TCO). Il assure le rôle d'électrode tout en laissant passer la lumière.
- Une couche dense de dioxyde de titane (TiO_2) de quelques dizaines de nanomètres. Cette couche empêche tout contact entre l'électrode de FTO d'un côté et le colorant ou l'électrolyte de l'autre afin d'empêcher la recombinaison des charges.
- Une architecture nanoporeuse formée de nanoparticules de TiO_2 de type n frittées. Le fait que cette couche soit poreuse permet d'augmenter la surface d'accroche du colorant comparé à une structure compacte, ce qui permet d'augmenter considérablement la quantité de lumière absorbée. Cette couche a classiquement une épaisseur de $10\text{ }\mu\text{m}$.³
- Un colorant ou sensibilisateur (un complexe de ruthénium) est directement greffé sous forme de monocouche sur le dioxyde de titane. Il est capable, suite à l'absorption du rayonnement lumineux, de générer des porteurs de charge.
- Un électrolyte liquide également appelé médiateur redox composé d'un solvant contenant le couple I_3^-/I^- (triiodure/iodure) et quelquefois des additifs. Son rôle est de régénérer le colorant et d'assurer le transport de charges entre ce dernier et l'électrode.
- Une contre-électrode composée de FTO recouvert de platine. Le rôle du platine est de catalyser la réduction du triiodure.

1.4.1.2 Principe de fonctionnement

Le fonctionnement de la cellule de Grätzel est schématisé sur la figure 13.

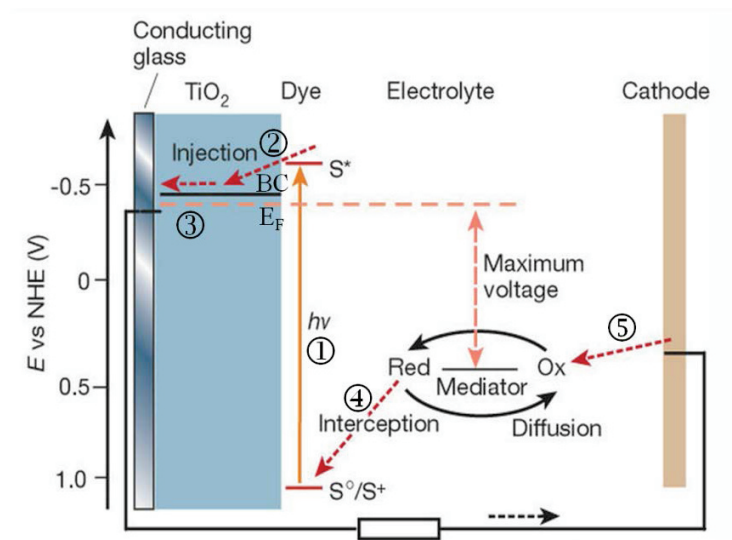


Figure 13 : Principe de fonctionnement de la cellule de Grätzel. D'après M. Grätzel.⁶³

Le mécanisme conduisant à la production de courant peut être décrit en plusieurs étapes.²⁴

- Lorsqu'un photon a une énergie suffisante, il permet le passage du sensibilisateur (S°) à un état excité S^* , ce qui se traduit par un transfert d'un électron de la HOMO à la LUMO (1). Cela n'est possible que lorsque le photon incident a une énergie supérieure ou égale à la différence d'énergie entre les niveaux HOMO et LUMO.

- Cet électron peut ensuite être injecté dans la bande de conduction (BC) de l'oxyde. Il est la plupart du temps admis que la LUMO doit se situer au dessus du bas de la BC de l'oxyde (2) afin de permettre un transfert efficace de l'électron du colorant dans l'oxyde.⁶⁴

- L'électron se déplace dans la structure poreuse de TiO_2 , avant de rejoindre l'électrode de FTO pour finalement être collecté par le circuit extérieur (3). Le transport de l'électron dans le TiO_2 est gouverné par des phénomènes de diffusion^{64,65} et de piégeage/dépiégeage⁶⁵ au niveau des défauts et des joints de grains.

- Pendant que l'électron traverse le TiO_2 afin d'être acheminé vers le circuit extérieur, le colorant se trouvant dans un état oxydé S^+ est réduit par le médiateur redox et repasse à l'état S° (4). Il est souvent

admis que le potentiel redox du médiateur doit se situer au dessus de la HOMO du colorant afin de permettre une bonne injection du trou du colorant dans l'électrolyte.⁶⁴

- L'électron revenant par la contre-électrode permet la réduction de l'anion triiodure en anion iodure (5).

Si l'on considère le bilan global, aucune réaction chimique n'a lieu, ce processus de génération des charges est donc infini.

1.4.1.3 Avantage de la cellule de Grätzel

Les cellules de Grätzel présentent de nombreux avantages. Elles emploient des matériaux peu chers et peuvent être produites à partir de méthodes de production simple. Il faut savoir qu'à l'heure actuelle, les composants les plus chers d'une cellule à colorant sont les électrodes. Contrairement aux cellules à base de silicium, l'oxyde semi-conducteur ne nécessite pas une pureté extrême, sa production peut être effectuée à basse température. Ce sont également les seules cellules dans lesquelles les processus de génération (colorant) et de transport des charges (électrolyte pour les trous et oxyde pour les électrons) sont totalement séparés. Ce mécanisme permet de diminuer certains types de recombinaisons existant dans les autres cellules. Ces cellules peuvent être employées avec des colorants de diverses couleurs, ce qui peut leur conférer un aspect « esthétique ». Un éclairage diffus (temps nuageux, intérieur), n'affecte que légèrement la cellule à colorant, contrairement aux cellules à base de silicium.

Malgré les nombreux avantages de la cellule développée par Grätzel en 1991,³ son faible rendement comparé aux cellules à base de silicium est un inconvénient majeur. L'idée des scientifiques a alors été d'améliorer les différents composants de la cellule à colorant. Le paragraphe suivant présente de manière condensé les évolutions qu'ont connues l'électrode transparente conductrice, l'oxyde semi-conducteur, le colorant, l'électrolyte et la contre-électrode.

1.4.2 Modifications possibles des différents composants de la cellule à colorant

Il est important de noter que tous les résultats donnés dans les parties suivantes sont ceux de cellules **liquides** à colorant. Les cellules **solides** et leurs performances seront uniquement présentées dans la partie 1.4.2.5 de ce chapitre.

1.4.2.1 L'électrode transparente conductrice

L'électrode transparente conductrice, comme son nom l'indique doit être transparente et conductrice afin de permettre la collecte des charges tout en laissant passer la lumière, qui sera par la suite absorbée par le colorant. La grandeur qui caractérise ce type d'électrode ayant une forme de parallélogramme rectangle est la résistance carrée (R_{\square}) exprimée en ohm par carré (Ω/\square). Elle est égale à :

$$R_{\square} = \frac{\rho}{e}$$

ρ est la résistivité du matériau ($\Omega.m$) et e l'épaisseur de l'électrode (m). Cette résistance carrée est appelée ainsi car lorsque la longueur de l'électrode (L) est égale à sa largeur (l), la résistance carrée est égale à la résistance de l'électrode (R) exprimée ohm (Ω) :

$$R = \frac{L}{l} \times R_{\square}$$

La grande majorité des électrodes est vendue avec une longueur et une largeur identiques donc R_{\square} est égale à R . L'amélioration des performances photovoltaïques passe par l'emploi d'électrodes ayant la résistance carrée la plus faible. Or, pour un mode de fabrication et pour une composition donnée, la résistivité d'un matériau est fixe, donc la diminution de R_{\square} n'est possible que par l'augmentation de l'épaisseur de l'électrode (cf première des deux équations ci-dessus). Cette augmentation de l'épaisseur se fait souvent au détriment de la transparence de l'électrode.⁶⁶ Pour une application photovoltaïque, la meilleure électrode est donc celle qui combine la meilleure transparence avec la résistance carrée la plus faible.

Les deux matériaux d'électrode les plus utilisées sont composées d'oxyde d'étain dopé au fluor, $\text{SnO}_2 : \text{F}$ (FTO) ou d'oxyde d'indium dopé à l'étain, $\text{In}_2\text{O}_3 : \text{Sn}$ (ITO). Ces deux oxydes sont généralement déposés sur un substrat de verre. Les cellules à colorant donnant actuellement de très bons résultats utilisent des substrats de FTO.^{67,68} Cela est dû au fait que l'étape de frittage des particules de TiO_2 nécessite classiquement une température de 450°C .³ Or la résistivité électrique de l'ITO diminue fortement lors d'un traitement à haute température.⁶⁹ L'ITO est également plus cher que le FTO. De nombreuses autres électrodes, notamment à base d'oxyde de zinc dopé à l'aluminium ou au gallium, sont également développées en ce moment, principalement pour palier la rareté de l'indium.⁷⁰

Cependant, le développement de cellules à colorant utilisant des substrats souples (polyéthylène téréphthalate ou polyéthylène naphthalate) nécessite l'emploi d'ITO, car contrairement au FTO, il peut être

déposé à basse température. L'emploi de substrats à base de polymère nécessite également le développement de différentes méthodes n'employant plus de frittage à hautes températures.^{71,72,73}

1.4.2.2 La couche dense semi-conductrice

Le rôle de la couche dense servant à empêcher les recombinaisons entre l'électrode transparente conductrice et l'électrolyte liquide a longtemps été mis en doute.⁶⁴ Les deux principaux arguments avancés à l'époque étaient l'absence de catalyseur (Pt) sur l'électrode transparente rendant la réduction de I_3^- difficile et la faible diffusion de l'électrolyte jusqu'à l'électrode. Depuis, le rôle de cette couche a été démontré.^{74,75} L'emploi d'un conducteur de trou solide rend cette couche dense encore plus indispensable étant donné que la majorité ne nécessite pas l'utilisation d'un catalyseur. Le matériau composant la couche dense est généralement le même que celui de la couche poreuse.

Cette couche dense est souvent déposée par spray pyrolyse. Pour une couche dense de TiO_2 , la solution à pulvériser contient en général du di-isopropoxyde bis(acétylacétonate) de titane, de l'isopropanol et de l'éthanol.^{76,77,78}

1.4.2.3 La couche poreuse semi-conductrice

Afin de permettre le bon fonctionnement d'une cellule hybride sensibilisée à colorant, l'oxyde semi-conducteur sur lequel est greffé le colorant doit présenter quelques caractéristiques bien connues. Il doit avoir une large bande interdite, afin de ne pas absorber le rayonnement visible. Il est nécessaire qu'il soit de type n, exception faite des cellules dans lesquelles le rôle de l'oxyde est de conduire les trous, pour lesquelles il doit être de type p. Il doit exister un écart entre le bas de sa bande de conduction et le premier niveau excité du colorant afin de permettre une injection rapide de l'électron, mais il ne doit pas être trop grand, afin de ne pas trop diminuer la valeur maximale du V_{oc} qui dépend de la différence entre le quasi-niveau de Fermi de l'oxyde et le potentiel redox du médiateur. L'écart optimal semble être de 100-150 mV.⁷⁹ D'autres paramètres peuvent influencer le choix de l'oxyde, comme l'injection des électrons, la mobilité des porteurs de charge et la durée de vie des électrons dans le semi-conducteur.

Des électrodes poreuses à base de ZnO ,⁷⁵ SnO_2 ,^{80,81} Nb_2O_5 ⁸² et Zn_2SnO_4 ⁸³ ont été développées afin d'améliorer les performances de celles à base de TiO_2 .⁸⁴ Le tableau 1 regroupe les meilleurs rendements obtenus avec ces différentes électrodes pour un colorant (N719/N3) et un électrolyte liquide (I_3^-/I^-) donné. La morphologie et l'épaisseur de la structure poreuse peuvent varier en fonction du matériau utilisé.

Tableau 1 : Evolution du rendement des cellules solaires à colorant en fonction du matériau utilisé comme électrode poreuse.

Type d'électrode poreuse	Rendement (%)	Colorant	Electrolyte	Densité de puissance d'illumination (mW.cm ⁻²)	Surface active (cm ²)
TiO ₂ ⁸⁴	11,2	N719***	I ₃ ⁻ /I ⁻	100	0,158
ZnO ⁷⁵	7,5	N719	I ₃ ⁻ /I ⁻	100	0,25
SnO ₂ ^{80,81}	4,4*/2,6	N719	I ₃ ⁻ /I ⁻	100	n.c.**
Nb ₂ O ₅ ⁸²	4,1	N3****	I ₃ ⁻ /I ⁻	100	0,25
Zn ₂ SnO ₄ ⁸³	3,8	N719	I ₃ ⁻ /I ⁻	100	0,2

* : Augmentation du rendement due à une augmentation du V_{OC} après un vieillissement de 65 jours

** : non connu

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

**** : N3 = cis-bis(isothiocyanato) bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato) ruthenium(II)

Les deux électrodes permettant d'obtenir les cellules les plus efficaces sont à base de dioxyde de titane et d'oxyde de zinc. Le fonctionnement des cellules à base de ces deux matériaux est étudié plus en détail dans la suite.

Le dioxyde de titane

Le dioxyde de titane est un semi-conducteur de couleur blanche. Il se présente sous trois formes cristallines principales : le rutile, l'anatase et la brookite. La synthèse de la brookite étant plus difficile que celle des deux autres phases, elle n'est donc quasiment jamais employée.

Malgré un indice de réfraction plus important et une plus grande stabilité chimique, le rutile est moins utilisé que l'anatase qui a un niveau de Fermi supérieur de 0,1 eV⁸⁵ et de meilleures propriétés de transport.⁸⁶ H. Han *et al.* ont prouvé que le rendement obtenu pour une cellule photovoltaïque composé d'un mélange anatase (71%) / rutile (29%) était supérieur à celui des cellules uniquement composé d'anatase.⁸⁷

Le dioxyde de titane est un matériau parfaitement adapté aux cellules hybrides à colorant. En effet, il s'agit d'un semi-conducteur large bande, ayant généralement le bas de sa bande de conduction situé juste en dessous du premier état excité des colorants classiquement utilisés. Il est la plupart du temps de

type n sauf si par exemple sa structure comprend des lacunes de titane.⁸⁴ L'injection ultra rapide de la plupart des électrons (60%) du colorant dans l'oxyde (≈ 100 fs pour N3),^{88,89,90} semble être à l'origine des performances encore inégalées du TiO_2 (tableau 1). Cela est dû à un fort couplage électronique entre l'orbitale 3d du Ti^{+IV} et l'orbitale π^* du colorant (N3)⁹¹ et à une forte densité d'états électroniques dans la partie basse de la bande de conduction du TiO_2 , ce qui permet d'avoir un grand nombre d'états pouvant accueillir les électrons.⁹² La densité d'état est reliée à la masse effective (m_{eff}) de l'électron. Dans le cas du TiO_2 , elle est très importante ($m_{\text{eff}} = 5-10$ fois la masse de l'électron), ce qui explique sa forte densité d'états électroniques.⁹²

Les cellules à colorant les plus performantes, à l'heure actuelle, sont toutes composées d'une structure nanoporeuse de dioxyde de titane.^{4,67,68,84,93} Cette structure nanoporeuse est composée de nanoparticules de TiO_2 (≈ 20 nm) frittées, comme cela est visible sur la figure 14.

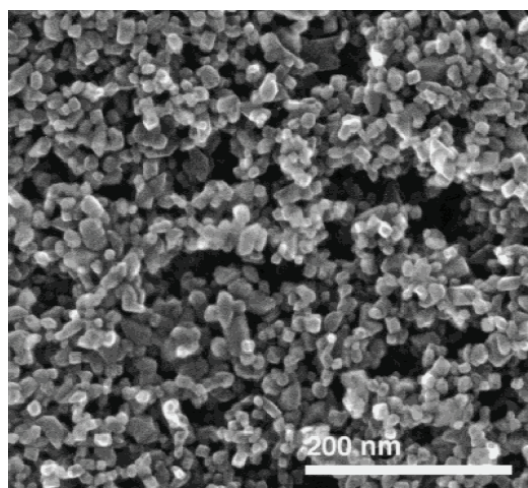


Figure 14 : Image MEB d'une structure nanoporeuse de dioxyde de titane. D'après C. J. Barbé *et al.*⁹⁴

L'avantage principal de cette structure est de présenter une très grande surface spécifique, ce qui permet le greffage de nombreuses molécules de colorant. Les porosités permettent au médiateur redox d'avoir toujours accès au colorant ce qui permet une bonne régénération de ce dernier. Afin d'arriver aux performances actuelles, une optimisation de la couche a été nécessaire. Son épaisseur est limitée par la longueur de diffusion des électrons dans le TiO_2 qui est de $10-20 \mu\text{m}$.²⁴ L'épaisseur optimale est donc de l'ordre de la dizaine de micromètres. La porosité a également une grande importance. La porosité optimale semble être aux alentours des 40%⁹⁵ à condition que les pores soient assez grands ($\geq 14\text{nm}$)⁹⁶ pour permettre la diffusion du médiateur redox. La taille des particules de TiO_2 est généralement aux alentours

des 20 nm. Ce diamètre semble être un bon compromis pour avoir une grande surface spécifique et un nombre de joints de grain convenable.

Les performances de la couche poreuse peuvent être améliorées de différentes façons :

- Une seconde couche poreuse composée de particules de TiO_2 ayant un diamètre de 400 nm peut être déposée par-dessus la première et cela avant l'étape finale de frittage.^{93,97} Cette couche supplémentaire joue le rôle de « piège à photons » en permettant la diffusion plus importante de la lumière. Elle participe également au processus photovoltaïque, étant donné qu'elle est recouverte de colorant.

- Un traitement de la couche frittée dans une solution aqueuse de TiCl_4 engendre une augmentation du photocourant généré par la cellule. Les mécanismes mis en jeu sont nombreux et ne sont pas encore totalement compris. Il semblerait que le traitement permet aux particules d'absorber une quantité de colorant plus importante en raison de l'augmentation du facteur de rugosité.^{97,98} Suite au traitement, un décalage (80 mV) de la bande de conduction vers le bas a été observé, ce qui peut améliorer l'injection des charges dans le TiO_2 .⁹⁸ Cette modification de la bande de conduction devrait entraîner une diminution du V_{OC} , mais ce n'est pas le cas. En effet, une importante diminution des recombinaisons est également observée, permettant ainsi une augmentation du nombre d'électrons dans la bande de conduction et donc du quasi-niveau de Fermi.⁹⁹ La diminution des recombinaisons est également à l'origine de l'augmentation de la longueur de diffusion de l'électron dans le TiO_2 .¹⁰⁰

- Un film anti-réflexion permet de diminuer le phénomène de réflexion de la lumière sur le verre.⁹⁷ Ce film peut aussi couper le rayonnement ultra-violet, empêchant ainsi son absorption par le TiO_2 .

Le phénomène de recombinaison est l'un des problèmes principaux des cellules à colorant. Le temps passé par les électrons dans le TiO_2 est assez important (≈ 1 ms),¹⁰¹ ce qui peut entraîner la recombinaison de certains électrons avec des molécules de colorant oxydées ou avec le médiateur redox. L'augmentation de la longueur du parcours, des défauts structuraux, des joints de grains,... dans le TiO_2 entraîne un ralentissement des électrons, augmentant ainsi la probabilité de recombinaison et diminuant par conséquent le nombre d'électrons collectés à l'électrode. L'idée a alors été de remplacer la structure nanoporeuse habituelle par des structures 1D (nanotubes, nanofils ou nanobâtonnets), permettant un transport plus rapide des charges. Ces structures constituent un chemin direct pour l'électron vers l'électrode, contrairement au réseau poreux habituel dans lequel le chemin emprunté par l'électron est aléatoire et beaucoup plus long.^{85,102} Elles comportent également moins de joints de grain, une structure

monocristalline étant l'idéale.^{85,102} La figure 15 schématise les avantages des structures 1D comparées à l'architecture nanoporeuse.

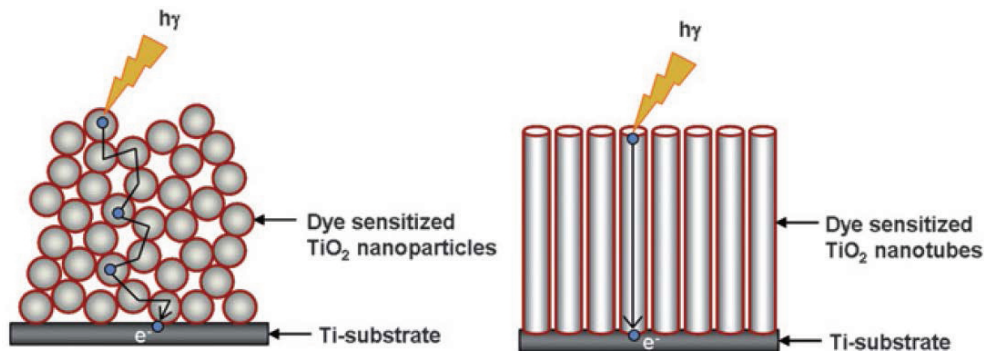


Figure 15 : Schéma comparant le transport des électrons dans un réseau de nanoparticules et dans une structure 1D. D'après P. Roy *et al.*¹⁰²

Jennings *et al.* ont confirmé que les structures 1D avaient des avantages en montrant que la longueur de diffusion des électrons dans les cellules composées de nanotubes de TiO_2 est proche des 100 μm , ce qui est bien supérieur aux cellules classiques.¹⁰³ Quasiment toutes les charges générées dans des cellules composées de nanotube de 20 μm de long, sont collectées à l'électrode, ce qui traduit un faible taux de recombinaison. Malgré cet avantage, les cellules à base de structure 1D ont un rendement toujours inférieur aux cellules classiques. Pour des nanofils monocristallins de 2-3 μm (figure 16a), un rendement de 5,0% a été obtenu.¹⁰⁴ Une amélioration du rendement est envisageable en rendant les nanofils rugueux.¹⁰⁵ Pour des nanotubes (figure 16b), des efficacités proches de 7% ont été obtenues aussi bien sur un substrat opaque (feuille de titane)¹⁰⁶ nécessitant un éclairage inverse que sur une électrode transparente.¹⁰⁷ Des rendements atteignant même 7,4%¹⁰⁸ et 7,6%¹⁰⁹ ont été mesurés pour des nanotubes ayant respectivement une longueur de 14 et 35 μm .

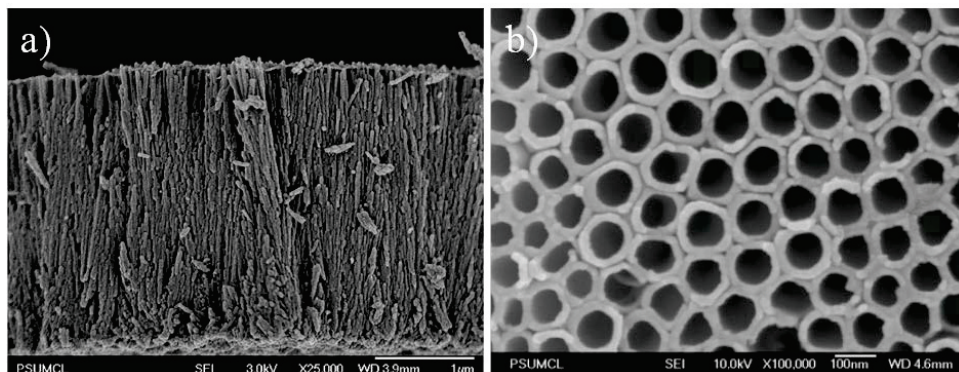


Figure 16 : Images MEB a) de nanofils de TiO_2 vu de côté (d'après X. Feng *et al.*¹⁰⁴) et b) de nanotube de TiO_2 vu de dessus (D'après K. Shankar *et al.*¹⁰⁶).

Dans toutes ces cellules, une nette amélioration du rendement est visible suite à un traitement au TiCl_4 comme dans les cellules classiques. Le TiCl_4 permet de déposer une couche de nanoparticules sur les nanotubes, augmentant ainsi la quantité de colorant greffé et par conséquent le courant produit.¹⁰² Les causes des moins bonnes performances des cellules à base de structures 1 D sont diverses. La raison évoquée la plupart du temps pour expliquer un faible J_{SC} , est la faible surface active de ce type de structure.^{102,104} Dans le cas des nanotubes synthétisés par anodisation électrochimique d'une feuille de titane, l'éclairement se fait obligatoirement par la contre-électrode, ce qui peut expliquer une diminution du courant produit étant donné qu'une partie du rayonnement lumineux est réfléchi et absorbée respectivement par le platine et le médiateur redox.^{107,109} Dans certains cas, le courant de court-circuit généré dans les cellules à base de nanotubes est relativement proche des cellules nanoporeuses ayant un rendement de 10-11%.^{84,107,109} Dans ce cas là, la faiblesse du rendement est souvent due à un facteur de forme trop faible. Ce faible facteur de forme peut être, entre autres, lié à des problèmes de contacts lors de l'emploi d'une électrode transparente.¹⁰⁷

D'autres techniques ont été mises au point pour permettre une meilleure collection des électrons à l'électrode. Par exemple, Dang *et al.*¹¹⁰ ont montré qu'il était possible d'améliorer l'efficacité des cellules et la longueur de diffusion des électrons en incorporant dans la structure poreuse de TiO_2 des nanotubes de carbone sur lesquels sont greffés des nanoparticules de TiO_2 . L'avantage de cette technique est de ne quasiment pas modifier la structure nanoporeuse habituelle, tout en diminuant les phénomènes de recombinaison grâce à la très bonne mobilité des porteurs de charges dans les nanotubes de carbone. A l'heure actuelle, ces cellules atteignent un rendement de 10,6%.¹¹⁰

Le dioxyde de titane est donc, à l'heure actuelle, le meilleur conducteur d'électrons dans les cellules à colorant, mais l'oxyde de zinc est également un bon candidat.

L'oxyde de zinc

Les propriétés de l'oxyde de zinc seront présentées en détail dans la partie 2 de ce chapitre. Il faut tout de même noter qu'à température ambiante, la wurtzite est la phase thermodynamiquement stable.^{111,112} Le ZnO (wurtzite) peut facilement remplacer le TiO₂ dans les cellules à colorant étant donné qu'il s'agit d'un semi-conducteur de type n, ayant une large bande directe (3,37 eV). De plus, le bas de la bande de conduction des deux oxydes se situe quasiment au même niveau.^{13,113}

L'oxyde de zinc massif a une meilleure mobilité (200-300 cm².V⁻¹.s⁻¹) que le dioxyde de titane (0,1 cm².V⁻¹.s⁻¹).¹³ M. Quintana et *al.* ont également montré que la durée de vie de l'électron est plus longue dans le ZnO.¹⁴ La variété de morphologie (nanoparticules, films poreux, nanofeuillets, nanobâtonnets, nanobâtonnets dendritiques, nanotubes, nanofleurs, tétrapodes,...) qu'il est possible d'obtenir avec l'oxyde de zinc constitue son principal avantage.^{13,113} Ces différentes morphologies peuvent être obtenues par synthèse sol-gel, croissance hydrothermale-solvothermale, synthèse aqueuse nécessitant de faibles températures, dépôt physique-chimique en phase vapeur, dépôt électrochimique, spray pyrolyse, pulvérisation cathodique, ablation laser...^{13,114,115}

Les performances moindres des cellules à base d'oxyde de zinc, comparées à celles composées de dioxyde de titane (tableau 1) peuvent être expliquées par une moins bonne injection de l'électron dans le semi-conducteur. Comme pour le TiO₂, une partie des électrons est injectée dans le ZnO ultra rapidement (≈ 100 fs pour le colorant N3)^{89,116} et pour une autre partie l'injection est plus lente (≈ 10 et 300 ps pour le colorant N3).^{89,116} Cependant, contrairement au TiO₂, les vitesses d'injection « lentes » prédominent dans le ZnO.^{89,116} Cette différence est attribuée à une faible densité d'état électronique dans la bande de conduction due à une masse effective des électrons faibles ($m_{\text{eff}} \approx 0,3$ fois la masse d'un électron),^{89,92} et à un mauvais couplage entre les orbitales 4s des cations Zn²⁺ et π^* du colorant. Le second inconvénient d'une masse effective faible est l'augmentation de la probabilité de recombinaison.¹¹⁷ L'oxyde de zinc ayant un point isoélectrique égal à 9 est fortement protoné lorsqu'il est plongé dans une solution contenant les colorants classiques à base de ruthénium (N3, N719), étant donné que le pH de la solution est aux alentours de 5.¹¹⁸ L'oxyde de zinc est instable en présence de protons, ce qui engendre la dissolution d'une grande partie de l'oxyde¹¹⁹ et la formation d'un complexe Zn²⁺/colorant qui en s'agrégeant diminue l'efficacité d'injection des électrons.^{120,121} L'emploi de colorant à base d'indoline appelé D149 (visible sur la figure 21 se trouvant dans la partie 1.4.2.4 de ce chapitre), permet de diminuer visiblement les réactions entre le colorant et l'oxyde de zinc grâce à une acidité moins importante et à diminution du nombre d'agent complexant.^{114,122} Cependant, en raison de cette interaction moins forte, le colorant peut se désorber de l'oxyde de zinc lorsqu'il est au contact de certains additifs ou du solvant de l'électrolyte.^{114,122}

Les différentes morphologies d'oxyde de zinc qu'il est possible de synthétiser ont été introduites dans les cellules à colorant avec plus ou moins de succès.

Des structures de type nanotubes ou nanobâtonnets ayant beaucoup moins de joints de grain que les structures poreuses et fournissant aux électrons un chemin direct vers l'électrode, ont été incorporées dans les cellules à colorant, dans l'espoir de diminuer les recombinaisons. Les premiers travaux de M. Law *et al.* ont montré que, pour un facteur de rugosité donné, les nanobâtonnets d'oxyde de zinc produisent un photocourant supérieur aux nanoparticules frittées.¹⁶ Ces résultats ont été confirmés par E. Galappini *et al.*¹²³ et A. B. F. Martinson *et al.*¹²⁴ Ce dernier groupe a montré que la durée de vie ainsi que la vitesse de transport des électrons étaient améliorées dans les bâtonnets de ZnO comparé aux structures poreuses (figure 17), ce qui a bien pour conséquence de diminuer la probabilité de recombinaison.

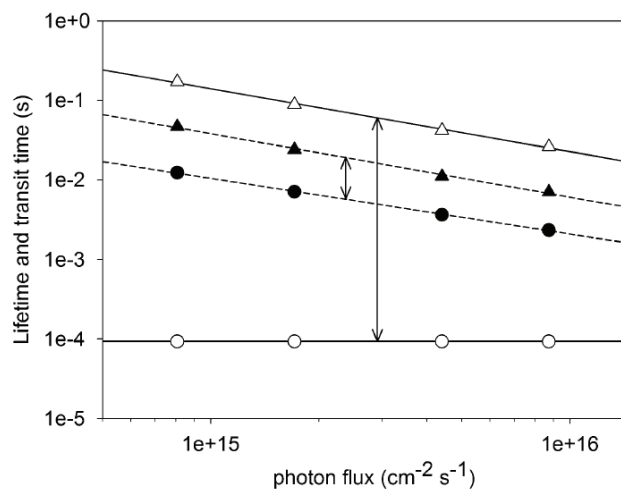


Figure 17 : Evolution de la durée de vie (triangle) et du temps de transport (rond) de l'électron en fonction de la morphologie de l'oxyde de zinc (particules=symboles pleins et bâtonnets=symboles vides). D'après A. B. F. Martinson *et al.*¹²⁴

A l'heure actuelle, pour un éclairage de 100 mW.cm^{-2} , le meilleur rendement obtenu pour des nanotubes d'oxyde de zinc est de 1,6%.¹²⁵ Les performances des nanobâtonnets (figure 18a) sont légèrement supérieures : 2,1%¹²⁶ avec le N719 et 2,6%¹²⁷ avec le D102 (colorant à base d'indoline visible sur la figure 21 se trouvant dans la partie 1.4.2.4 de ce chapitre). L'utilisation du D102 permet à la fois une meilleure collecte des photons, étant donné qu'il a un coefficient d'extinction molaire supérieur au N719, ainsi qu'une meilleure injection des électrons grâce à une diminution des problèmes de dissolution

du ZnO comme pour le D149.¹²⁷ Mais, l'efficacité de ces cellules reste limitée, principalement à cause d'une faible surface d'accroche pour le colorant.^{16,114}

De nouvelles morphologies ont été synthétisées, afin d'augmenter la surface de contact, tout en gardant une structure ayant peu de joints de grain et permettant un passage plus direct vers l'électrode. Le tableau 2 regroupe les performances des cellules incorporant les diverses morphologies visibles sur la figure 18.

Tableau 2 : Caractéristiques des cellules à colorant élaborées à partir de différentes morphologies de ZnO.

Morphologie du ZnO	Rendement (%)	Colorant	Electrolyte	Densité de puissance lumineuse (mW.cm⁻²)	Surface active (cm²)	Image associée
Nanofleurs¹²⁸	1,9	N719	I ₃ ⁻ /I ⁻	100	0,4	figure 18b)
Nanoforêts¹²⁹	2,6	N719	I ₃ ⁻ /I ⁻	100	n.c.	figure 18c)
Nanobâtonnets recouverts de nanoparticules¹³⁰	4,1	D149	I ₃ ⁻ /I ⁻	100	0,12	figure 18d)
Nanofeuillets recouverts de nanofils¹³¹	4,8	N719	I ₃ ⁻ /I ⁻	100	0,64	figure 18e)
Nanofeuillets¹³²	6,1	D149	I ₃ ⁻ /I ⁻	100	0,16	figure 18f)

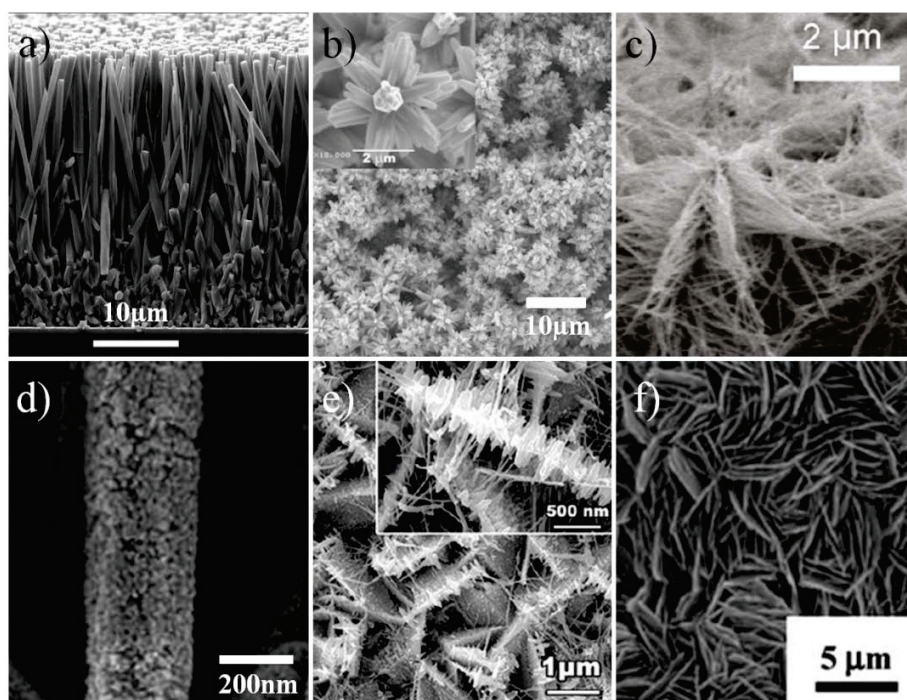


Figure 18 : Images MEB de différentes morphologies de ZnO : a) nanobâtonnets vus de côté (D'après C. Xu *et al.*¹²⁶), b) nanofleurs vues de dessus (D'après C. Y. Jiang *et al.*¹²⁸), c) nanoforêts vue de dessus (D'après S. H. Ko *et al.*¹²⁹), d) nanobâtonnets recouverts de nanoparticules vus de côté (D'après V.-M. Guérin *et al.*¹³⁰), e) nanofeuillets recouverts de nanofils vus de dessus (D'après F. Xu *et al.*¹³¹) et f) nanofeuillets vus de dessus (D'après C.-Y. Lin *et al.*¹³²).

Comparées aux cellules à base de nanobâtonnets, celles utilisant les différentes morphologies regroupées dans le tableau 2 atteignent généralement des rendements plus élevés notamment grâce à une surface spécifique plus importante. Les bonnes performances (6,1%) des nanofeuillets sont attribuées à une très grande surface spécifique et à un coefficient de diffusion des électrons élevé.¹³²

De nombreuses structures d'oxyde de zinc ont donc été développées, mais les cellules les plus efficaces emploient des nanoparticules. En effet, des cellules employant des structures poreuses composées de nanoparticules (20-30 nm) ou d'agrégats (100-500 nm) constitués de nanoparticules atteignent respectivement un rendement de 6,6%¹³³ et 7,5%.¹³⁴ Les deux cellules utilisent le N719 comme colorant et le couple I_3^-/I^- comme médiateur redox. Les bonnes performances des cellules élaborées par N. Memarian *et al.*¹³⁴ sont attribuées à la présence d'agrégats polydisperses qui permettent une très bonne diffusion de la lumière, tout en conservant une grande surface spécifique grâce aux nanoparticules qui les composent. L'emploi d'une couche dense empêchant les recombinaisons entre l'électrode et l'électrolyte améliore également l'efficacité de ces cellules.

L'oxyde de zinc et de dioxyde de titane présentent tous les deux des avantages et des inconvénients. Plusieurs chercheurs ont donc cherché à coupler ces deux oxydes dans une structure cœur/coquille (core/shell) afin de profiter des avantages de chacun. Le résultat le plus probant a été obtenu par C. Xu *et al.* qui, en synthétisant des nanobâtonnets d'oxyde de zinc d'une longueur de 40 μm recouverts d'une fine couche de TiO_2 (20-30 nm) ont atteint un rendement de 7,0%.¹³⁵ Cette valeur est bien supérieure au rendement de 2,6% des bâtonnets seuls.¹²⁷ M Law *et al.*¹³⁶ et K. Park *et al.*¹³⁷ ont également observé une amélioration des performances de leurs cellules suite au dépôt d'une fine couche de TiO_2 sur le ZnO. Cette amélioration est attribuée à la passivation des sites de recombinaison présents à la surface de l'oxyde de zinc, ainsi qu'à la suppression de tous les problèmes liés à la mise en contact du colorant et de l'oxyde de zinc comme par exemple la formation d'agrégats.^{13,114,136,137}

Ce paragraphe résume les idées généralement admises sur les cellules à base de TiO_2 et ZnO, mais il faut savoir que des résultats contraires peuvent parfois être publiés. Ces différences, sont entre, autres liées au fait que les méthodes de synthèse et les conditions expérimentales diffèrent d'une publication à une autre.

1.4.2.4 Le colorant photosensibilisateur

Dans les cellules de Grätzel, le colorant est l'élément qui génère les excitons en absorbant les photons incidents. Tout comme l'oxyde semi-conducteur, il doit présenter quelques caractéristiques bien définies afin de permettre un bon fonctionnement de la cellule photovoltaïque.^{24,101} Il doit absorber le maximum de photons dans le visible et dans le proche infrarouge et pour cela, il doit avoir un coefficient d'extinction molaire le plus élevé possible. Les colorants utilisés dans les cellules de Grätzel possèdent obligatoirement une ou des fonctions d'accroche de type carboxylate ou phosphonate assurant leur greffage sur l'oxyde. Pour que l'injection de l'électron dans l'oxyde soit efficace, sa LUMO doit être supérieure au bas de sa bande de conduction et être localisée près de la fonction d'ancrage. Afin de permettre une régénération rapide du colorant, sa HOMO est obligatoirement localisée en dessous du potentiel redox du médiateur. La HOMO doit également être la plus éloignée possible de la surface de l'oxyde afin de diminuer les risques de recombinaison. La structure du colorant doit être optimisée afin d'empêcher la formation d'agrégats. Pour finir, il doit être photochimiquement, et thermiquement stable.

Complexes métalliques à base de ruthénium

Historiquement, le colorant utilisé par M. Grätzel *et al.* en 1991 était un complexe métallo-organique de ruthénium.³ Ce type de colorant reste actuellement le plus efficace lorsqu'il est employé avec une structure poreuse de TiO_2 et le couple I_3^-/I^- . Les complexes les plus efficaces se composent généralement d'un ion de ruthénium central, de groupements bipyridine et thiocyanate, ainsi que de fonctions d'accroche de type carboxylate. Le N3 et N719 (figure 19) sont les colorants de référence qui sont utilisés depuis très longtemps dans les cellules photovoltaïques¹³⁸ et qui permettent d'atteindre des rendements de 11%.^{24,84} Le black dye (figure 19) est un colorant développé en 2000 qui présente une forte absorption jusqu'à 920 nm¹³⁹. Son spectre d'absorption est donc plus étendu que ceux du N719 et du N3. En 2006, Chiba *et al.* ont développé des cellules employant le black dye et atteignant un rendement de 11,1%.¹⁴⁰ Récemment, une nouvelle classe de complexes hétéroleptiques de ruthénium contenant des ligands thiophène π -conjugué ont vu le jour. Ces colorants ont un coefficient d'extinction molaire élevé. Le CYC-B11 et le C106 (figure 19) sont les deux meilleurs représentants de ces colorants. Les rendements obtenus sont respectivement de 11,5%⁹³ et 11,4%.¹⁴¹ Les performances des cellules à base du C106 peuvent monter jusqu'à 11,7%, lorsqu'un sel de lithium est ajouté à l'électrolyte I_3^-/I^- .⁶⁸

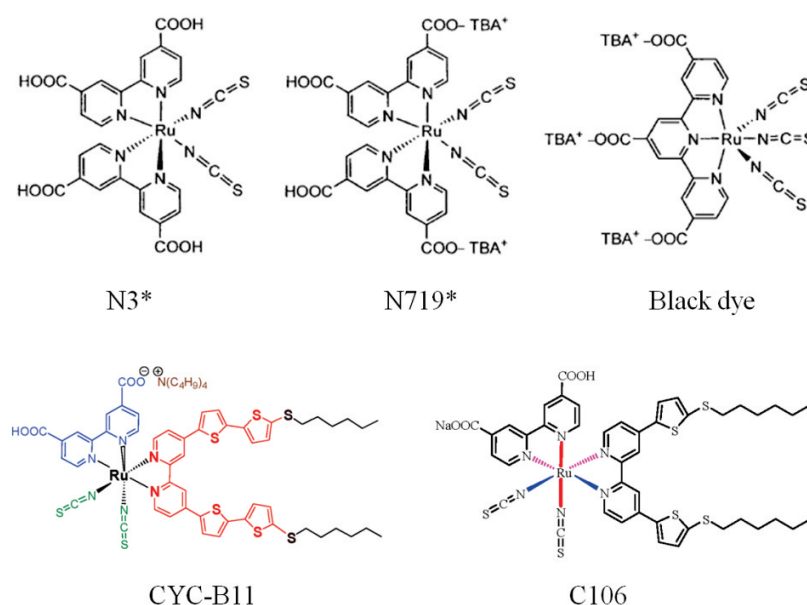


Figure 19 : Structure chimique des colorants N3, N719, Black dye, CYC-B11 et C106. Images extraites de travaux de A. Mishra *et al.*¹⁴², C.-Y. Chen *et al.*⁹³ et Y. Cao *et al.*¹⁴¹

* : N3 = cis-bis(isothiocyanato) bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato) ruthenium(II)

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

Afin de remplacer le ruthénium dans les colorants, des complexes métallo-organiques à base de fer, de cuivre ou d'osmium ont été élaborés. Cependant, l'efficacité de ces colorants reste moindre.^{143,144,145}

Malgré les très bonnes performances des complexes de ruthénium, des colorants alternatifs ont été synthétisés, étant donné que le ruthénium est un élément onéreux et rare.

Les porphyrines

La porphyrine est un chromophore jouant un rôle très important dans le processus de photosynthèse des plantes.^{4,67,101} Les porphyrines ont un fort pouvoir absorbant dans le visible et de nombreux sites de réaction ce qui permet une modification importante de leurs propriétés optiques, physiques et électrochimiques.^{67,146} Il a été démontré que l'injection des électrons de la porphyrine dans la bande de conduction du dioxyde de titane est très efficace.¹⁰¹

Pendant très longtemps, les rendements des cellules à base de porphyrine ne dépassaient pas les 8%.^{147,148} Le développement par T. Bessho *et al.* d'un colorant appelé YD-2 (figure 20) composé d'un groupe donneur (diarylamine), d'un pont π -conjugué qui n'est autre qu'une molécule de porphyrine et d'un groupe accepteur (acide éthylbenzoïque) a permis d'atteindre des rendements de 11%.⁶⁷

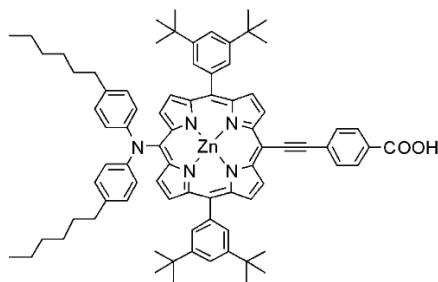


Figure 20 : Structure moléculaire du colorant (YD-2) employé par T. Bessho *et al.*⁶⁷

Les porphyrines sont actuellement les seuls colorants ne contenant pas de ruthénium capables d'atteindre les 11%. Depuis cette avancée, d'autres cellules dépassant les 10% ont été élaborées à partir du même type de sensibilisateur.^{4,149}

Les colorants organiques

Les colorants organiques sont une autre alternative aux colorants à base de ruthénium. Ces sensibilisateurs peuvent être synthétisés à bas coût, à partir de méthodes de production respectueuses de l'environnement et avec une très grande variété de structure moléculaire.¹⁰¹ Leur coefficient d'extinction molaire est généralement supérieur à celui des complexes métallo-organiques, ce qui autorise leur emploi dans des cellules plus fines.¹⁰¹ Les colorants organiques possèdent en général une structure push-pull, c'est-à-dire un groupement donneur séparé d'un groupement accepteur par un pont π -conjugué.¹⁰¹

Les colorants à base d'indoline ont été très souvent étudiés. Le D102¹⁵⁰ (figure 21), le D149¹⁵¹ (figure 21) et le D205¹⁵² (figure 21) sont les plus connus. Les deux derniers atteignent respectivement un rendement de 9,0%¹⁵¹ et 9,5%.¹⁵²

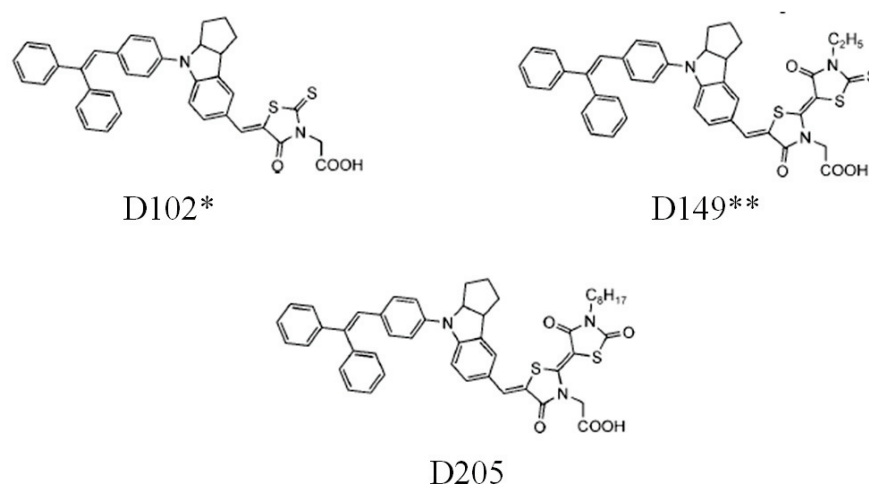


Figure 21 : Structure moléculaire du D102, du D149 et du D205. Images extraites de la revue publiée par Mishra *et al.*¹⁴².

* : D102 = 5-[[4-[4-(2,2-diphenylvinyl)phenyl]-1,2,3,3a,4,8b-hexahydrocyclopenta[b]indol-7-yl]methylene]-4-oxo-2-thioxo-thiazolidin-3-yl]acetic acid

** : D149 = 5-[[4-[4-(2,2-diphenylethenyl)phenyl]-1,2,3-3a,4,8b-hexahydrocyclopent[b]indol-7-yl]methylene]-2-(3-ethyl-4-oxo-2-thioxo-5-thiazolidinylidene)-4-oxo-3-thiazolidineacetic acid

De nombreuses autres familles de colorants organiques ont été développées. Des colorants employant des groupements donneurs dérivés de la triarylamine^{153,154} et des ponts π -conjugué dérivés de l'oligothiophène,¹⁵⁵ du thienothiophène^{156,157} et du dithienosilole¹⁵⁸ ont été synthétisés. Ce dernier colorant synthétisé par W. Zeng *et al.* a permis d'atteindre un rendement de 10,3%.

1.4.2.5 L'électrolyte

Le rôle de l'électrolyte est de régénérer le colorant oxydé. Pour permettre une bonne régénération, son potentiel redox doit se situer au dessus du haut de la HOMO du sensibilisateur.^{24,101}

Les électrolytes liquides

Un électrolyte liquide doit être stable chimiquement, avoir une faible viscosité afin de minimiser les problèmes de transport et un point d'ébullition assez élevé ($> 80^{\circ}\text{C}$).¹⁰¹ Les solvants employés doivent être compatibles avec le couple redox, et ne pas dissoudre le colorant ou tout autre composant de la cellule.¹⁰¹

Le couple redox I_3^-/I^- est le plus couramment utilisé. Il l'a déjà été par Grätzel et O'Regan en 1991³ et il est resté le plus efficace jusqu'en 2011.^{4,68,93} Sa très grande efficacité est associée à une cinétique de recombinaison entre l'électron présent dans l'oxyde et l'anion I_3^- relativement lente (≈ 10 ms).^{79,101} Il permet également une régénération rapide du colorant ($1\ \mu\text{s}$), sa diffusion est relativement rapide (1ms à 1s) grâce à sa petite taille et il génère deux électrons par molécule.^{79,101} Les performances des cellules peuvent être améliorées en ajoutant des additifs comme la 4-tert-butylpyridine et la guanidine dans l'électrolyte.^{138,159} Ces deux additifs permettent de diminuer les recombinaisons en se fixant sur l'oxyde semi-conducteur et écrantant ainsi les interactions possibles entre l'électron et le médiateur oxydé.^{160,161} Cette diminution peut aussi être liée à la possible complexation de la 4-tert-butylpyridine avec le médiateur.¹⁶⁰ Ces deux additifs sont également à l'origine d'un décalage du bas de la bande de conduction vers le haut, ce qui a pour conséquence l'augmentation du V_{OC} et une légère diminution du J_{SC} .^{160,161} Des ions lithium sont également employés comme additifs.⁶⁸

Les médiateurs I_3^-/I^- ont cependant l'inconvénient d'être très corrosifs et de diminuer fortement le V_{OC} qu'il est possible d'obtenir avec un colorant donné.⁷⁹ En effet, le V_{OC} est relié à la différence entre le quasi-niveau de Fermi de l'oxyde et le potentiel redox du couple médiateur. Le potentiel redox doit donc être proche de l'HOMO du colorant, ce qui n'est pas le cas dans les cellules classiques pour lesquelles la régénération d'un complexe de ruthénium à partir du couple I_3^-/I^- entraîne une diminution de 600 mV sur la valeur maximale pouvant être atteinte.⁷⁹ Le V_{OC} d'une cellule employant ce médiateur redox est de 750-800 mV environ. Il faut tout de même garder à l'esprit que l'écart entre ces deux niveaux d'énergie doit tout même être suffisant pour permettre une bonne régénération du colorant.

C'est pourquoi des couples redox moins corrosifs et permettant d'atteindre un potentiel de circuit ouvert plus important ont été employés. Pendant longtemps, ces électrolytes ont été beaucoup moins

efficaces que le couple I_3^-/I^- à cause de recombinaisons trop importantes.^{4,79} Mais, récemment, une cellule utilisant un médiateur redox à base de cobalt a atteint un rendement de 11,9% et un V_{OC} de 965 mV.⁴ Cette amélioration a été possible grâce à l'emploi d'un colorant à base de porphyrine composé de longues chaînes alkoxy, qui ralentissent considérablement les recombinaisons en diminuant l'accès du complexe de cobalt à l'oxyde. Le meilleur rendement jamais obtenu pour une cellule à colorant (12,3%) a été atteint en ajoutant un second colorant aux cellules précédentes, ce qui a permis une amélioration de l'absorption du rayonnement lumineux dans le visible.⁴ J.-H. Yum *et al.* ont également réussi à obtenir un V_{OC} de 1020 mV en utilisant un électrolyte à base de cobalt¹⁶². Des électrolytes à base de ferrocène¹⁶³ ou de cuivre,¹⁶⁴ qui ont respectivement une efficacité à l'heure actuelle de 7,5% et 7,0% et un V_{OC} de 842 mV et 932 mV, semblent également être des alternatives intéressantes au couple triiodure/iodure.

Bien que les cellules liquides soient capables d'atteindre des rendements supérieurs à 11%, l'emploi d'un électrolyte liquide peut poser plusieurs problèmes surtout en vue d'une application industrielle. Les solvants utilisés sont volatiles et des fuites sont possibles surtout avec le couple I_3^-/I^- qui est très corrosif, ce qui diminue fortement la durée de vie des cellules. Afin de résoudre tous ces problèmes, l'électrolyte liquide a été remplacé par un composé solide. L'emploi de ce dernier entraîne également une simplification du procédé de fabrication des cellules.

Cellules quasi-solides et solides à colorant

Le composé quasi-solide ou solide doit tout comme l'électrolyte liquide permettre une bonne régénération du colorant tout en diminuant le moins possible le V_{OC} . Il doit posséder de bonnes propriétés de mouillage de l'oxyde et remplir au maximum le volume des pores.

Les cellules non liquides peuvent être soit quasi-solides, soit solides.¹⁰¹

Les cellules quasi-solides consistent généralement en la gélification, la polymérisation ou la dispersion avec un matériau polymère des éléments de base des électrolytes liquides. Dans ce type de cellules, le transport des charges se fait principalement par diffusion. Leurs performances restent inférieures à celles des cellules liquides.^{165,166,167,168}

Les cellules solides sont constituées d'un matériau solide de type p. Les premiers matériaux employés ont été des composés inorganiques comme le $CuCN$ ¹⁶⁹ ou le CuI .¹⁷⁰ Des rendements respectifs de 2,1%¹⁷¹ et 3,8%¹⁷² ont été atteints. En 2012, un rendement de 8,5% (10,2% sans masque) a été publié par I. Chung *et al.* pour une cellule utilisant du $CsSnI_3$.¹⁷³ Il s'agit d'un semi-conducteur de type p ayant

une bande interdite directe de 1,3 eV, ce qui lui permet de participer à la génération des excitons en absorbant une bonne partie du rayonnement solaire, le colorant n'est donc pas le seul matériau générant des charges. Des polymères ont également été utilisés, malgré un problème de remplissage des pores lié à leur « grande » taille. Grâce à l'emploi de PEDOT pouvant être polymérisé directement dans les pores, un rendement de 6,1%¹⁷⁴ a été atteint. Le verre moléculaire est un autre type de conducteur de trous employé dans les cellules solides. L'intérêt de ce type de matériau a réellement été prouvé en 1998 par Grätzel et al., avec l'emploi d'un verre moléculaire appelé Spiro-OMeTAD (2,2',7,7'-tétrakis(N,N-di-p-méthoxyphényl-amine)-9,9'-spiro-bifluorène) (figure 22) permettant d'atteindre des valeurs d'IPCE de 33% grâce à sa bonne infiltration dans les pores de la cellule.¹⁷⁵ Avec ce conducteur de trous, le déplacement des charges ne se fait plus par diffusion, mais par saut d'électron d'une molécule de spiro-OMeTAD à une autre, jusqu'à la contre-électrode.¹⁷⁵ Le spiro-OMeTAD est le conducteur de trou le plus utilisé actuellement.^{12,150,176,177,178,179,180}

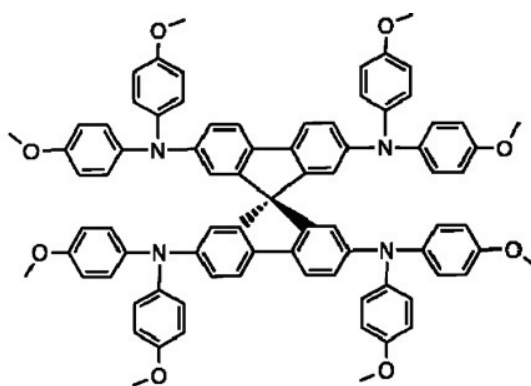


Figure 22 : Structure chimique du Spiro-OMeTAD (2,2',7,7'-tétrakis(N,N-di-p-méthoxyphényl-amine)-9,9'-spiro-bifluorène). D'après A. Dualeh *et al.*¹⁷⁸

Le spiro-OMeTAD a une température de transition vitreuse de 120°C, ce qui explique sa bonne stabilité thermique et limite tout processus de cristallisation qui est défavorable à un bon remplissage des pores⁹ et à un bon contact avec leur surface.¹⁷⁵ Il est également facilement soluble, notamment dans le chlorobenzène et il n'absorbe pas dans le visible ce qui est important pour un bon fonctionnement de la cellule.

Le spiro-OMeTAD présente cependant deux défauts :

- Le facteur de remplissage, qui correspond à la fraction volumique de pores remplis par le conducteur de trous n'est pas idéal dans le cas du Spiro-OMeTAD. Ce facteur a un impact direct sur les performances des cellules. En effet, le rendement diminue fortement lorsque la pénétration du Spiro-OMeTAD n'est pas suffisante.^{9,11} H. J. Snaith *et al.*¹⁸¹ et I-Kang Ding *et al.*¹¹ ont prouvé que ce facteur est de 60-65% pour une structure poreuse de TiO₂ d'une épaisseur de 3 µm et que l'augmentation de l'épaisseur de la couche entraînait une diminution de cette valeur. L'épaisseur de la couche poreuse doit donc être limitée à quelques micromètres et ne peut donc plus être d'une dizaine de micromètres comme dans les cellules liquides.

- Durant les premières années de l'utilisation du spiro-OMeTAD, les recombinaisons interfaciales dans les cellules solides utilisant ce conducteur de trous étaient très importantes.¹⁸² Les recombinaisons ont pu en partie être diminuées grâce à l'ajout d'additifs.¹⁸³ Les deux additifs les plus souvent utilisés sont la 4-tert-butylpyridine (t-Bp) et un sel de lithium : Li(CF₃SO₂)₂N (Li-TSFI). Le sel de lithium permet d'augmenter la conductivité des trous, ce qui ralentit les recombinaisons des porteurs de charge ayant lieu au niveau de l'interface TiO₂/conducteur de trous,¹⁸³ et la t-Bp engendre un décalage du bord de la bande de conduction permettant ainsi une augmentation du V_{OC}.¹⁸⁴ L'ajout de ces composés permet de faire passer la mobilité du spiro-OMeTAD d'environ 10⁻⁴ cm².V⁻¹.s⁻¹¹⁸⁵ à une valeur aux alentours de 10⁻³ cm².V⁻¹.s⁻¹.¹⁸⁶ Malgré l'utilisation d'additifs, les recombinaisons sont toujours de deux ordres de grandeur supérieures dans les cellules solides comparées aux cellules liquides.⁵ Ces recombinaisons plus intenses expliquent la diminution de la longueur de diffusion des électrons environ d'un facteur dix dans les cellules solides,^{6,7} ce qui nécessite donc la limitation de l'épaisseur de la cellule.^{8,9,10}

Finalement, les cellules solides employant du spiro-OMeTAD les plus efficaces ont une couche poreuse de TiO₂ d'une épaisseur inférieure à 3 µm.^{8,12,150,177,178} Cette faible épaisseur nécessite l'emploi de colorant ayant un important coefficient d'extinction molaire. Certains complexes de ruthénium et certains colorants organiques ont la capacité d'absorber une grande partie du rayonnement solaire sur une faible épaisseur. Des complexes de ruthénium comme le C106 et le K68 permettent d'atteindre des rendements de 5%.^{187,188} Ces deux colorants ont également la propriété de diminuer les recombinaisons. Les colorants organiques semblent être encore plus prometteurs. L'utilisation du D102 a permis en 2005 de faire passer le rendement record de 3,2%¹⁷⁶ à 4,1%.¹⁵⁰ Le D149 qui est également à base d'indoline affiche des performances légèrement supérieures.¹⁸⁹ Le C220 a permis de dépasser la barre des 6%.¹⁷⁷ A la fin de l'année 2011, l'emploi simultané d'un colorant nommé Y123 et d'un complexe de cobalt a permis d'obtenir des rendements de 6,9%¹⁷⁸ et 7,2%.¹² Dans ce dernier cas, le complexe de cobalt est un dopant de type p qui a été incorporé en faible quantité au spiro-OMeTAD afin d'améliorer sa conductivité. Les

très bonnes performances de ces cellules sont attribuées à un très bon facteur de forme (0,75) et à un V_{OC} proche de 1 V. Cette importante valeur de V_{OC} est attribuée à un décalage de la bande de conduction du TiO_2 . Tout récemment, l'emploi de nanoparticules de $(CH_3NH_3)PbI_3$ à la place des colorant classiques a permis d'atteindre un rendement encore jamais atteint par une cellule solide à base de spiro-OMeTAD, à savoir 9,7%.¹⁹⁰ Cette valeur proche des 10% est due à un J_{SC} supérieur à 17 mA.cm^{-2} . Tout comme pour les cellules liquides, le ZnO a également été incorporé dans les cellules solides à la place du TiO_2 . M. Boucharef *et al.* ont mis au point une cellule composée d'une structure poreuse de ZnO, d'un colorant et de spiro-OMeTAD, atteignant un rendement de 0,5%.¹⁷⁹

1.4.2.6 La contre-électrode

Dans les cellules liquides, la contre-électrode est la plupart du temps élaborée à partir de microcristaux de platine déposés sur une électrode conductrice transparente (FTO). Le rôle du platine est de catalyser la réaction. En son absence, le FTO est une très mauvaise électrode. Avec une résistance de transfert de charge de $10^6 \Omega.\text{cm}^2$, cette résistance peut être ramenée à moins de $1 \Omega.\text{cm}^2$ avec l'emploi du platine.¹⁰¹

Dans les cellules solides, l'or et l'argent sont les deux contre-électrodes les plus utilisées en raison de leur bonne conductivité, de leur travail de sortie élevé et de leur stabilité chimique. Ils forment également un contact ohmique avec le spiro-OMeTAD ce qui est essentiel pour le bon fonctionnement de la cellule.¹⁸² Leur pouvoir réflectif permet d'augmenter le nombre de photons absorbés par le colorant et grâce à eux, les contacts possibles entre l'oxygène et la couche organique sont fortement diminués. Ces deux métaux sont généralement déposés par évaporation sous vide.¹⁹¹

1.5 Caractéristiques de la cellule photovoltaïque élaborée durant la thèse

L'objectif de cette thèse est d'améliorer l'introduction du spiro-OMeTAD entre l'oxyde semi-conducteur (TiO_2 , ZnO,...) et de minimiser les phénomènes de recombinaison dans le but de pouvoir élaborer des cellules solides plus épaisses ($> 3 \mu\text{m}$) ayant la capacité d'absorber une quantité de photons plus importante.

L'idée a donc été d'utiliser des nanobâtonnets monocristallins plutôt qu'une structure poreuse classique. Les nanobâtonnets devraient permettre une nette amélioration du facteur de remplissage du spiro-OMeTAD et une diminution des recombinaisons comme cela a déjà été prouvé dans divers dispositifs liquides. L'objectif principal est d'étudier l'évolution des performances et du facteur de

remplissage des cellules en fonction de la longueur des bâtonnets. Il a également été décidé de remplacer le TiO_2 par le ZnO étant donné que ce dernier est beaucoup plus facilement synthétisable à faible température sous la forme de bâtonnets. De plus, la durée de vie et la mobilité des électrons sont meilleures dans le ZnO . Les trois colorants qui ont été incorporés dans les cellules sont le N719, le D102 et le D149. Le N719 a été pris comme colorant de référence, le D102 et le D149 ont été choisis car ils ne semblent pas former d'agrégats au contact du ZnO . Une électrode de FTO et une contre-électrode d'or finissent de compléter la cellule.

Durant ces trois années de thèse, deux groupes ont publié des travaux sur des cellules utilisant également des nanobâtonnets de ZnO , un des trois colorants et du spiro-OMeTAD, mais dans ces articles, il est bien précisé que les dimensions des bâtonnets n'ont pas été optimisés. N. O. V. Plank *et al.* ont atteint des rendements de 0,09% avec le D102 et le D149 comme colorant.¹⁸⁰ Après le vieillissement des cellules à l'air et dans l'obscurité pendant un mois, le rendement est passé de 0,09% à 0,25% ($V_{\text{OC}} = 570$ mV et $J_{\text{SC}} = 1,05 \text{ mA.cm}^{-2}$).¹⁸⁰ Les bâtonnets utilisés dans ces travaux ont une longueur de 600 nm et un diamètre de 60 nm. J. Conradt *et al.* ont élaboré des cellules incorporant le N719 et atteignant une efficacité de 0,14%, un V_{OC} de 470 mV et un J_{SC} de $0,54 \text{ mA.cm}^{-2}$.¹⁹²

La partie principale de la thèse consiste en la maîtrise, la compréhension et en l'optimisation de la synthèse de nanobâtonnets de ZnO en vue de l'application photovoltaïque. Nous présentons dans la partie suivante l'état des connaissances sur ce matériau et en particulier sur la synthèse sous forme de nanobâtonnets.

2 Les nanobâtonnets d'oxyde de zinc

2.1 Propriétés de l'oxyde de zinc

2.1.1 Structure cristalline du ZnO

Dans les conditions ambiantes de température et de pression, l'oxyde de zinc cristallise dans un système hexagonal de type wurtzite (figure 23) appartenant au groupe d'espace $P6_3mc$.^{193,112} Une croissance épitaxiale sur un substrat cubique permet de cristalliser l'oxyde de zinc dans un système cubique de type zinc-blende. Une structure de type rock salt (sel gemme) métastable est également possible grâce à une synthèse à haute pression.¹¹² Dans la suite des propos, seule la structure wurtzite sera à prendre en considération lorsque nous parlerons de ZnO.

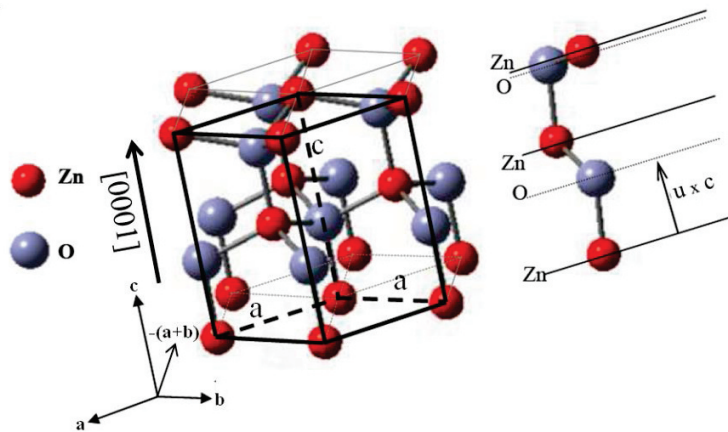


Figure 23 : Structure cristalline de la structure wurtzite de l'oxyde de zinc. Figure réalisée à partir d'un schéma extrait de la thèse de DA. Said.¹⁹⁴

La structure wurtzite est définie par deux paramètres de maille : a et c (figure 23), dont le rapport c/a vaut 1,633 dans le cas d'une structure idéale.¹¹² La wurtzite peut être décrite comme étant l'interpénétration de deux sous réseaux hexagonaux compacts composés chacun d'un type d'atome (zinc ou oxygène), décalé l'un par rapport à l'autre le long de l'axe c . La valeur prise par ce décalage est égal au paramètre de maille c multiplié par un facteur u . Ce dernier est défini comme étant la longueur des liaisons parallèles à l'axe c lorsque le paramètre c est égal à l'unité (figure 23). Il est égal à 0,375 dans une structure wurtzite idéale.¹¹²

Dans la réalité, les valeurs prises par le rapport c/a et par le facteur u sont légèrement différentes de la théorie. En effet, les paramètres de maille du ZnO non intentionnellement dopé dépendent de nombreux facteurs comme : la concentration des électrons libres, les défauts dans la maille, la présence d'impuretés. Dans la majorité des cas, le paramètre a varie entre 0,32475 et 0,32501 nm et le paramètre c entre 0,52042 et 0,52075 nm.¹¹² De ces paramètres, il découle un rapport c/a et un facteur u qui ont respectivement une valeur moyenne de 1,60 et 0,383.¹¹² L'écart entre les valeurs réelle et théorique de c/a traduit le fait que les liaisons entre les atomes de charges opposés sont en partie ioniques ; les liaisons sont donc iono-covalente.^{195,196}

La structure wurtzite peut également être vue comme une succession de plans d'oxygène et de zinc empilés alternativement le long de l'axe c . Chaque cation Zn^{2+} est en coordination tétraédrique avec quatre anions O^{2-} aux sommets du tétraèdre et vice versa.¹¹¹ Cette structure n'est donc pas centro-symétrique ce qui confère au ZnO des propriétés piézoélectriques et pyroélectriques.¹¹¹ Cependant, l'oxyde de zinc n'a pas besoin d'être soumis à une contrainte mécanique pour être polarisé. En raison de sa faible symétrie, il présente une polarisation spontanée le long de l'axe c .¹⁹⁷ Les surfaces perpendiculaires ((0001) et (000-1)) à cet axe sont également dites polaires. En effet, en raison de l'absence de plan de symétrie perpendiculairement à l'axe c , une de ces deux surfaces est uniquement composée de zinc chargé positivement et l'autre uniquement d'oxygène chargé négativement (figure 24).¹¹¹ Par convention, les plans (0001) et (000-1) sont respectivement attribués aux surfaces composées de zinc et d'oxygène. Ces deux plans polaires constituent les faces supérieures et inférieures des bâtonnets (figure 24). Les plans latéraux des bâtonnets ne sont quant à eux pas polarisés (figure 24). Il s'agit le plus souvent des plans {10-10} (figure 24), mais il peut également quelque fois s'agir des plans {2-1-10}.

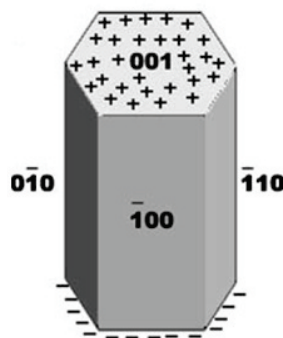


Figure 24 : Illustration représentant les plans cristallographiques associés aux différentes faces polarisées ou non d'un bâtonnet de ZnO. D'après A. Sungunan *et al.*¹⁹⁸

Les plans latéraux des bâtonnets ont une énergie de surface inférieure à celle des plans (0001) et (000-1) ce qui peut expliquer en partie la croissance sous forme de bâtonnets.¹¹¹

2.1.2 Le ZnO, un semi-conducteur de type n aux propriétés diverses

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur binaire du groupe II-VI. Il a une large bande interdite directe valant 3,37 eV à température ambiante¹¹¹. Cette large bande lui confère la propriété d'être transparent dans le visible. Le ZnO non dopé intentionnellement est un matériau de type n. L'origine du caractère n a pendant longtemps été attribuée à des défauts intrinsèques dans la maille^{199,200,201} comme la présence d'atomes de zinc en position interstitielle ou/et des lacunes d'oxygène. Mais il semblerait que le caractère n du ZnO provienne plutôt de l'incorporation d'impuretés lors de la synthèse ou lors du recuit.²⁰² L'insertion d'hydrogène en position interstitielle peut être la cause de ce dopage non intentionnel.^{203,204} La mobilité des électrons dans un monocristal d'oxyde de zinc peut atteindre une valeur de $205 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ²⁰⁵ avec une concentration de porteur de $1,6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, ce qui est proche de la valeur théorique calculée par Albrecht *et al.*²⁰⁶ Les films polycristallins de ZnO ont souvent des mobilités inférieures à $60 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$,²⁰⁷ bien que dans certains cas des films atteignant des valeurs supérieures à $100 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ¹¹² peuvent être élaborés.

La présence d'impuretés et de défauts, qui sont autant de pièges lors du passage d'un électron dans les cellules photovoltaïques à colorant, sont à l'origine de l'introduction de niveaux d'énergie discrets dans le gap. Ces niveaux d'énergie peuvent être « peu profonds » ou « profonds ». Ces derniers sont proches de la bande de valence ou de conduction. Dans le cas du ZnO, ils sont essentiellement proches de la BC, ce qui lui confère les propriétés d'un matériau de type n étant donné que les électrons de ces niveaux peu profonds peuvent facilement passer dans la BC. Les niveaux profonds sont éloignés des deux bandes et sont donc situés vers le milieu de la bande interdite. Ils luminescent donc dans le visible et sont détectables grâce à des mesures de photoluminescence. L'origine de cette luminescence est encore sujette à débat de nos jours.²⁰² En effet, la plupart du temps il est admis que l'émission de l'oxyde de zinc dans le vert est due à la présence de lacunes d'oxygène^{208,209,210} ou de zinc,^{211,212,213} mais elle peut également être expliquée par la présence d'impuretés²¹⁴ ou d'atomes en position interstitielle.²¹⁵ Le rayonnement lumineux émis par l'oxyde de zinc n'est pas uniquement vert. En fonction des défauts et des impuretés, il peut varier du bleu au rouge.

L'oxyde de zinc est caractérisé par de nombreuses autres propriétés que celles énoncées ci-dessus. Le tableau 3 en répertorie quelques unes. Ces valeurs extraites des revues publiées par Ü Özgür *et al.*¹¹² et S. J. Pearton *et al.*²¹⁶ peuvent varier en fonction des méthodes et des conditions de synthèse.

Tableau 3 : Caractéristiques physiques de l'oxyde de zinc massif cristallisé dans une structure de type wurtzite.

Propriétés physiques	Valeurs
Masse volumique	5,606 g.cm ⁻³
Masse moléculaire	81,38 g.mol ⁻¹
Température de fusion	1975°C
Energie de liaison des excitons	60 meV
Masse effective de l'électron	0,24 fois la masse d'un électron
Polarisation spontanée le long de l'axe c	-0,057 / -0,047 C.m ⁻²
Coefficient piézoélectrique associé à une déformation le long de l'axe c	≈ 1,20 C.m ⁻²
Constante diélectrique statique (pour une polarisation parallèle à l'axe c)	≈ 8,66
Conductivité thermique	≈ 1,1 W.cm ⁻¹ .K ⁻¹

2.2 Croissance contrôlée de nanobâtonnets d'oxyde de zinc sur un substrat

Les structures à une dimension ont été intensément étudiées ces dernières années à cause de leurs propriétés mécaniques, optiques et électriques. Deux des trois dimensions d'un matériau 1D varient entre 1 et 100 nm et la troisième est plus grande. Leur « petite taille » est favorable à la miniaturisation des dispositifs les incorporant. L'oxyde de zinc à une dimension peut être utilisé comme capteur de gaz,^{217,218} biocapteur,²¹⁹ émetteur par effet de champ,²²⁰ matériau incorporé à un transistor à effet de champ²²¹ ou comme photoanode dans les cellules à colorant.^{16,124}

Les nanostructures 1D peuvent prendre la forme de nanotubes, de nanobâtonnets, de nanofils, de nanotiges, de nanofibres, de nanoaiguilles... A l'exception des nanotubes qui sont creux, les autres structures peuvent toutes être assimilées à un cylindre plein. Leurs différences résident dans leurs dimensions, mais il faut savoir que les dimensions limites caractérisant chaque forme ne sont pas clairement définies. A la vue de la morphologie des structures 1D élaborées durant cette thèse, le terme de nanobâtonnets sera employé pour les qualifier.

2.2.1 Elaboration de nanobâtonnets de ZnO

Les techniques d'élaboration de nanobâtonnets de ZnO sont variées, mais la majorité d'entre elles peut être classée dans une des deux catégories suivantes : synthèse en phase vapeur ou en solution.¹⁵

2.2.1.1 Synthèse en phase vapeur

Le mécanisme de croissance vapeur-liquide-solide (VLS) est le plus utilisé pour faire croître des nanofils à partir d'une phase vapeur. Il a été développé par Wagner et Ellis dans les années 1960²²² et consiste en la dissolution de précurseurs gazeux du matériau à déposer dans des gouttes métalliques déposées sur un substrat, formant ainsi un alliage liquide. Au bout d'un certain temps, la concentration des précurseurs est telle dans la goutte, que le matériau commence à précipiter au bas de celle-ci. La réaction se poursuit jusqu'à ce que l'alliage catalyseur devienne solide ou jusqu'à ce que l'un des réactifs soit épuisé. Durant tout ce temps, la précipitation a lieu au niveau de l'interface liquide/solide grâce à la présence d'un gradient de concentration. Le précipité adopte automatiquement la forme d'un fil étant donné que son diamètre est fixé par celui de la goutte. Si la goutte est de taille nanométrique, les fils sont donc des nanofils.^{111,223} En 2001, Huang *et al.* furent les premiers à employer ce mécanisme pour la synthèse de nanofils d'oxyde de zinc.²²⁴ Dans le cas du ZnO, l'or est le catalyseur le plus utilisé.¹¹¹

Des mécanismes de croissance tels que celui appelé vapeur-solide (VS) peuvent également permettre la synthèse de nanofils. Ce mécanisme ne nécessitant pas la présence d'une phase liquide, n'est pas encore tout à fait compris, mais il semblerait que le matériau vaporisé à haute température se condense sous la forme d'agrégats sur le substrat ayant une température plus faible. Ces agrégats constituent des germes servant de sites de nucléation. Le but étant de minimiser l'énergie de surface, la croissance dans une direction est donc facilitée.¹¹⁵

Les méthodes de synthèse de nanofils de ZnO en phase vapeur, qu'emploient ces mécanismes, sont soit des dépôts physiques (PVD)²²⁵ comme le dépôt par ablation laser pulsée (PLD),²²⁶ soit des dépôts chimiques (CVD)²²⁷ comme l'épitaxie organométallique en phase vapeur (EPVOM).²²⁸

Bien que les synthèses en phase vapeur permettent l'obtention de nanobâtonnets monocristallins d'oxyde de zinc, elles impliquent forcément l'emploi de hautes températures (> 450°C) et des coûts de production élevés,¹⁵ ce qui exclut donc leur utilisation pour la réalisation des cellules hybrides à base de nanobâtonnets d'oxyde de zinc.

2.2.1.2 Synthèse en solution

Contrairement à la technique précédente, les synthèses en solution de nanofils/nanobâtonnets de ZnO sont faciles à mettre en œuvre et ne nécessitent pas de hautes températures (25-200°C) ce qui permet de diminuer les coûts de production, ainsi que l'emploi d'une plus grande variété de substrats (verres, polymères,...).¹⁵

Les synthèses en solution les plus utilisées pour la croissance de nanofils de ZnO sont : le dépôt électrochimique,^{229,230,231} les synthèses par émulsions/microémulsions,^{232,233} la croissance par voie humide à faible température^{234,235,236} et la croissance hydrothermale. La suite de ce paragraphe présente plus en détail la synthèse hydrothermale qui est une des techniques les plus utilisées pour faire croître des nanofils/nanobâtonnets de ZnO.

Synthèse hydrothermale

Lors d'une synthèse hydrothermale, les réactifs contenus dans un réacteur fermé sont chauffés en présence d'eau. Le fait que l'enceinte soit close modifie la pression et par conséquent les réactivités. Une synthèse hydrothermale a lieu généralement dans un autoclave. Cette méthode de croissance est peu coûteuse et permet d'obtenir des matériaux bien cristallisés (les nanobâtonnets de ZnO sont souvent monocristallins) et de morphologies variées à de faibles températures (< 200°C). De plus le solvant des synthèses hydrothermale, à savoir l'eau, est idéal en vue d'une application industrielle en raison de sa non toxicité, de son faible coût et de l'absence de problèmes de recyclage.

Les nanobâtonnets/nanofils de ZnO synthétisés par voie hydrothermale peuvent être libres en solution (nucléation homogène) et/ou fixés à un support (nucléation hétérogène). Le type de nucléation dépend du degré de sursaturation de la solution.^{237,238} La sursaturation est un facteur clé de la synthèse hydrothermale, car il gouverne la croissance et la germination.¹⁵ Une nucléation homogène nécessite une énergie d'activation plus importante que la nucléation hétérogène. En effet, l'énergie interfaciale entre le cristal et le substrat est plus faible que celle entre le cristal et la solution. Par conséquent, la nucléation hétérogène débute pour un degré de saturation plus faible, que la nucléation homogène.^{237,238} Les faibles sursaturations favorisent donc la nucléation hétérogène. La suite de nos propos sera divisée en deux parties, chacune étant dédiée à un type de nucléation.

Nanobâtonnets/nanofils de ZnO libres en solution

L'une des premières synthèses de bâtonnets de ZnO par voie hydrothermale a été développée par M. A. Vergés *et al.* en 1990.²³⁹ Historiquement, elle consiste à chauffer pendant 30 minutes à une température inférieure ou égale à 100°C un mélange aqueux contenant de l'hexaméthylènetétramine (HMTA) ((CH₂)₆N₄) et un sel de zinc (nitrate de zinc ou chlorure de zinc). Mais de nombreux autres réactifs ont également permis d'obtenir des bâtonnets/nanobâtonnets/nanofils de ZnO (tableau 4).

Tableau 4 : Résumé des conditions de synthèse hydrothermale de bâtonnets/nanobâtonnets/nanofils de ZnO. Aucune des synthèses décrites dans ce tableau ne se fait sur un substrat.

Précurseur de zinc	Autres réactifs utilisés	Température de synthèse (°C)	Durée de la réaction (h)	Diamètre du bâtonnet (nm)	Longueur du bâtonnet (µm)	Réf.
- Nitrate de zinc (0,01-0,05 M) ou - Chlorure de zinc (0,01-0,02 M)	- HMTA (0,01-0,1 M)	78-100	0,5	500 ou 800	2-3 ou 4-5	M. A. Vergés <i>et al.</i> ²³⁹
- Poudre de zinc métallique	- Bromure de cétrimonium	180	24	70	1	X. M. Sun <i>et al.</i> ²⁴⁰
- Nitrate de zinc	- Hydroxyde de sodium - Ethanol - Ethylenediamine	180	20	45,6	1,54	Bin Liu <i>et al.</i> ²⁴¹
- Acétate de zinc	- Hydroxyde de sodium - Ethanol - Polyéthylène glycol	140	24	30-50 ou 50-80	2 ou 0,8	Z. Li <i>et al.</i> ²⁴²
- Nitrate de zinc	- Carbonate d'ammonium	180-200	20	80-100	>10	J. Wang <i>et al.</i> ²⁴³
- Chlorure de zinc (0,037 M)	- Carbonate de sodium (4,72 M)	140	12	80	20	H. Hu <i>et al.</i> ²⁴⁴
- Acétylacétonate de zinc	- Alcool polyvinylique	180	5	100	5	L. Tang <i>et al.</i> ²⁴⁵

Croissance de nanobâtonnets/nanofils de ZnO sur un substrat

La synthèse de A. Vergés *et al.* a commencé à intéresser la communauté scientifique lorsque en 2001 L. Vayssieres *et al.* ont montré qu'en utilisant la même méthode de synthèse, il était possible de faire croître les bâtonnets sur différents substrats préalablement introduits dans le réacteur.²³⁷ Le même groupe a prouvé qu'en diminuant la concentration des réactifs, la structure 1D déposée sur le substrat brut peut passer d'une morphologie de microbâtonnet (diamètre : 1-2 μm), à celle de nanobâtonnet (diamètre 100-200 nm) (figure 25), voir même à celle de nanofil (diamètre 10-20 nm).²⁴⁶

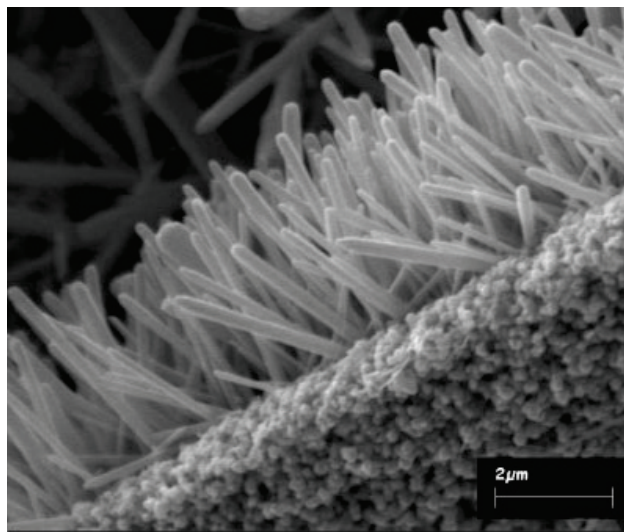


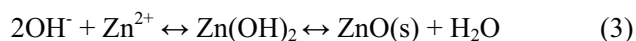
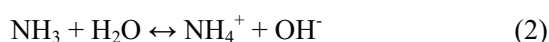
Figure 25 : Image MEB des nanobâtonnets obtenus par L. Vayssieres.²⁴⁶

Depuis cette découverte, la synthèse de nanobâtonnets/nanofils de ZnO sur substrats a été largement développée. La méthode la plus utilisée et la plus efficace pour faire croître des nanobâtonnets/nanofils de ZnO sur toutes sortes de supports comprend deux étapes.^{16,18,247} La première consiste à déposer des germes (habituellement de ZnO, plus rarement du zinc métallique) sur un substrat afin de fournir des sites de croissance pour les bâtonnets. La seconde se résume à la croissance des bâtonnets notamment grâce à une synthèse hydrothermale. La première étape n'est pas nécessaire lorsque du zinc métallique est utilisé comme substrat.

Bien que la nucléation hétérogène soit favorisée dans certaines conditions, le processus de germination sur une surface est tout de même difficile à contrôler étant donné qu'il est aléatoire et complexe.²⁴⁷ C'est pourquoi, le dépôt de germes avant le début de la synthèse hydrothermale, permet un

meilleur contrôle de leur morphologie, de leur texturation et de leur orientation.²⁴⁷ Les germes peuvent être déposés par spin-coating,¹⁸ dip-coating,^{16,247} drop-casting²⁴⁷ ou pulvérisation cathodique.²⁴⁸ Une des méthodes de dépôt de germes couramment employée^{18,19,249} consiste à dissoudre de l'acétate de zinc dihydrate dans un mélange d'éthanolamine et de 2-méthoxyéthanol. Après avoir été chauffée à 60°C, cette solution est ensuite dispersée sur le substrat pour permettre un dépôt par spin-coating. Finalement, le substrat est séché et recuit à 300°C pendant 10 minutes. Un autre protocole de dépôt de germes souvent employé^{250,251,252} a été mis au point par Green *et al.*²⁴⁷ Il consiste à déposer sur un substrat une goutte d'acétate de zinc dihydrate (0,005 mol.L⁻¹) dissous dans de l'éthanol. Après 10 secondes, le substrat est rincé avec de l'éthanol pur et séché sous un flux d'argon. Cette procédure est répétée 3 à 5 fois avant que le substrat recouvert d'acétate de zinc ne soit placé dans un four à 350°C (sous air) pendant 20 minutes. L'avantage de cette méthode provient du fait que les plans (0001) des germes de ZnO ainsi obtenus sont orientés parallèlement à la surface du substrat, ce qui permet une croissance quasi-perpendiculaire au substrat de la majorité des nanobâtonnets. L'orientation des germes est la même quel que soit le substrat utilisé, ce qui explique en partie le succès de cette méthode.

Actuellement, la synthèse hydrothermale de loin la plus utilisée^{180,247,253} et la plus étudiée^{18,19,249} pour faire croître des nanobâtonnets/nanofils sur un substrat, emploie les mêmes réactifs que ceux utilisés par A. Vergés *et al.*²³⁹ en 1990 et L. Vayssieres *et al.*²³⁷ en 2001, à savoir l'HMTA et le nitrate de zinc. Le mécanisme réactionnel, communément admis, mis en jeu dans cette synthèse est le suivant^{19,254,255,256} :



Ces trois équations montrent bien à quel point la décomposition de l'HMTA en formaldéhyde et en ammoniac est importante dans la croissance de ZnO. Le rôle principal de l'HMTA est de fournir les ions hydroxyde nécessaires à la précipitation du ZnO.²⁵⁵ Il a également été prouvé que la vitesse de décomposition de l'HMTA est indépendante de la réaction de formation de l'oxyde de zinc. L'HMTA joue donc le rôle de tampon cinétique.²⁵⁵ La vitesse de croissance (V) de l'oxyde de zinc diffère en fonction de la direction cristallographique considérée ($V_{\langle 10\bar{1}0 \rangle} < V_{[0001]} = V_{[000\bar{1}]}$),²⁵⁷ ce qui explique la croissance sous forme de nanobâtonnets/nanofils. Cette différence de vitesse peut être attribuée au fait que

les plans supérieurs (0001) et inférieur (000-1) du bâtonnet ont une énergie de surface supérieure aux plans latéraux {10-10}. Cette propriété n'est peut être pas la seule responsable de la morphologie de l'oxyde de zinc lorsque de l'HMTA est utilisé. En effet, Sugunan *et al.* ont émis l'hypothèse que ce réactif peut se fixer préférentiellement sur les faces latérales non polaires du ZnO, bloquant ainsi leur croissance.¹⁹⁸ Dans ce cas là, l'oxyde de zinc synthétisé a forcément une morphologie de nanobâtonnets/nanofils étant donné que les ions en solution ont uniquement accès aux faces polaires ((0001),(000-1)). La propriété de se fixer préférentiellement sur les faces non polaires du ZnO a été mis en avant pour d'autres molécules comme par exemple l'éthylènediamine (EDA).^{241,258}

Différents paramètres comme la concentration des précurseurs, la température et la durée de réaction peuvent influencer la longueur et le diamètre des nanobâtonnets de ZnO (tableau 5).

Tableau 5 : Evolution de la longueur et du diamètre des nanobâtonnets de ZnO en fonction de différents paramètres de synthèse.

Concentration du nitrate de zinc (mol.L ⁻¹)	Concentration de l'HMTA (mol.L ⁻¹)	Température de synthèse (°C)	Durée de la réaction (h)	Diamètre du bâtonnet (nm)	Longueur du bâtonnet (µm)	Réf.
[HMTA] = [Zn(NO ₃) ₂]	[HMTA] = [Zn(NO ₃) ₂]	40	4	≈60	0,2	M. Guo <i>et al.</i> ¹⁸
		95		≈60	1,2	
0,001	0,001	80	4	≈65	≈0,45	Y. Lee <i>et al.</i> ¹⁹
			8	≈65	≈0,9	
			12	≈65	≈0,6	
			16	≈65	≈0,5	
0,01	0,01	95	4	≈45	≈0,2	M. H. Cho <i>et al.</i> ²⁴⁹
0,05	0,05			≈45	≈0,8	
0,1	0,1			≈100	≈1,2	
0,3	0,3			≈180	≈1,6	

L'augmentation de la température et de la durée (≤ 8 h) de synthèse entraîne une augmentation de la longueur des nanobâtonnets sans modification significative de leur diamètre.^{18,19} Cependant, pour des

temps de réaction supérieurs à 8 h la longueur des bâtonnets cesse d'augmenter et diminue même progressivement.¹⁹ Y Lee *et al.*¹⁹ ont tenté d'expliquer cette évolution. Durant les premiers instants de la synthèse, la réaction (3) s'effectue dans le sens direct, ce qui permet la croissance des nanobâtonnets. Au fur et à mesure de la réaction, la concentration des précurseurs en solution diminue. La réaction de dissolution du ZnO (réaction 3 dans le sens indirect) devient donc de plus en plus concurrentielle à celle de la cristallisation, jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint et que la croissance des nanobâtonnets cesse. Cependant, cet équilibre n'est pas atteint puisqu'au bout d'un certain temps, la longueur des nanobâtonnets diminue. Au delà de 8 h de réaction, la croissance de particules en solution semble se poursuivre (croissance homogène) et la dissolution des nanobâtonnets permet alors de palier la diminution de la concentration en ions Zn^{2+} en solution. La concentration des réactifs est un autre facteur influençant la morphologie des nanobâtonnets. Le rapport molaire des deux réactif (HMTA et nitrate de zinc) est gardé constant et égal à 1. Lorsque la concentration des réactifs passe de 0,01 à 0,3 mol.L⁻¹, la longueur et le diamètre des nanobâtonnets augmentent.²⁴⁹ L'augmentation des dimensions semble être lié en partie à la modification du degré de saturation de la solution.^{18,249} M Guo *et al.*¹⁸ ont prouvé que la diminution de la sursaturation permet d'avoir une distribution des diamètres des nanobâtonnets de plus en plus étroite.

D'autres réactifs que l'HMTA et le nitrate de zinc sont quelquefois employés pour faire croître des nanobâtonnets/nanofils de ZnO sur un substrat. Certains groupes remplacent l'HMTA par une solution aqueuse d'hydroxyde d'ammonium.^{124,238,259,260} Dans ce cas, le chlorure de zinc peut également être utilisé à la place du nitrate de zinc.²⁶¹ Le rôle principal de l'ammoniaque est de fournir les anions OH^- , nécessaire à la formation du ZnO.^{238,259} Durant la réaction, les ions Zn^{2+} peuvent former des intermédiaires réactionnels tel que : $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ et/ou $\text{Zn}(\text{OH})_n^{(n-2)-}$ (avec $n = 2$ ou 4).^{238,259} Y. Tak *et al.* ont modifié divers paramètres, dans le but d'étudier leur influence sur les dimensions des nanobâtonnets.²⁵⁹ Ils ont prouvé que le diamètre et la longueur des nanobâtonnets augmente lorsque la quantité de matière d'ammoniaque dans la solution augmente et que celle du nitrate de zinc reste inchangée. D'après leurs travaux, il semblerait que les nanobâtonnets perdent leur alignement et que leur densité diminue pour une valeur de pH trop élevée ($\geq 10,4$) à cause d'une dissolution partielle de la surface du substrat. Pour des valeurs de pH encore plus élevées, aucune croissance de ZnO n'est observée. Lorsque le pH est gardé fixe et que la concentration de nitrate de zinc en solution augmente, la longueur et le diamètre des nanobâtonnets augmentent.

La croissance de nanobâtonnets/nanofils de ZnO sur une feuille de zinc métallique est également possible lorsque du bromure de cétrimonium (CTAB), de l'hydroxyde de potassium et du peroxydisulfate d'ammonium sont utilisés.²⁶² U. N. Maiti *et al.* ont prouvé que l'augmentation de la concentration de CTAB permet de diminuer considérablement le diamètre des bâtonnets. En effet, en l'absence de CTAB,

les bâtonnets ont principalement un diamètre de 1-2 μm et lorsque 3 g de CTAB sont ajoutés au milieu réactionnel, le diamètre n'est plus que de 100 nm. Pour des masses de CTAB intermédiaires, un mélange de nanobâtonnets et de microbâtonnets est visible sur le substrat. D'autres additifs tel que le polyéthylène glycol,^{242,245} l'alcool polyvinylique²⁴⁵ le dodécylsulfate de sodium²⁴⁵ ou la polyéthylénimine¹⁶ permettent de modifier la morphologie de l'oxyde de zinc.

Les différents paramètres de la synthèse hydrothermale (température, durée de réaction,...) ne sont pas les seuls capables de changer le rapport longueur/largeur des nanobâtonnets/nanofils de ZnO. Les germes déposés sur le substrat influencent grandement la morphologie, l'orientation et la cristallinité des nanobâtonnets de ZnO et cela quel que soient les réactifs utilisés lors de la synthèse hydrothermale.^{263,264} J. Song *et al.* et G.Kenanakis *et al.* ont montré que le diamètre des nanobâtonnets dépend de la taille des cristallites des germes.^{263,264} En effet, lorsque la dimension de ces derniers augmente, le diamètre des nanobâtonnets augmente également, ce qui entraîne automatiquement une diminution de leur densité sur le substrat. Or, l'épaisseur des germes évolue de la même façon que la taille de ses cristaux. Donc, au final, l'augmentation de l'épaisseur de la couche de germe se traduit par l'augmentation du diamètre des nanobâtonnets.^{263,264} J. Song *et al.* ont également prouvé que pour avoir une bonne orientation de tous les nanobâtonnets perpendiculairement au substrat, les plans (000*l*) des germes doivent être le plus parallèle possible à la surface du support.²⁶³ Pour finir, il semblerait également que l'augmentation de l'épaisseur de la couche de germes, améliore la cristallinité des nanobâtonnets de ZnO, car la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction des rayons X associé aux plans (0002) diminue.²⁶⁴

2.2.2 Contrôle de l'écart entre les nanobâtonnets de ZnO

En vue de l'insertion des nanobâtonnets de ZnO dans une cellule solaire solide à colorant, il est important de contrôler l'écart entre les nanobâtonnets, afin de résoudre un des problèmes majeurs dans la fabrication de ce type de cellule, à savoir l'introduction du spiro-OMeTAD dans l'oxyde (ce problème est expliqué en détail dans la partie 1.4.2.5 de ce chapitre). Différentes techniques, comme la lithographie par faisceau d'électrons^{265,266,267} ou la lithographie nanosphère^{268,269} permettent de modifier l'espacement entre les nanobâtonnets.

La technique de lithographie par faisceau d'électrons consiste à déposer sur un substrat souvent préalablement recouvert de germes d'oxyde de zinc, une résine comme par exemple le PMMA (polyméthacrylate de méthyle). Après exposition de la résine au faisceau d'électron, la révélation du motif se fait en plongeant le substrat dans divers solvants. Il ne reste alors plus qu'à synthétiser les nanobâtonnets de ZnO, qui vont uniquement croître dans les zones gravées (figure 26).^{265,266,267} Bien que

cette technique permette un bon contrôle de l'écart entre les nanobâtonnets, elle est difficile à mettre en œuvre à grande échelle et nécessite des temps de gravure très longs sur des petites surfaces.

La lithographie nanosphère est une technique plus simple et plus rapide que la précédente. Tout d'abord une monocouche de particules submicroniques de polystyrène est déposée sur un substrat (non recouvert de germes de ZnO). Une fine couche d'or est ensuite évaporée avant que les particules de polystyrène soient dissoutes. Le substrat est alors recouvert d'îlots d'or de quelques nanomètres arrangés hexagonalement. Pour finir, la croissance des nanobâtonnets de ZnO, qui a uniquement lieu au niveau de l'or, se fait généralement en phase vapeur (figure 26).^{268,269} L'utilisation de cette technique pour une application photovoltaïque n'est pas envisageable telle quelle, étant donné que la présence d'une couche dense de ZnO entraînerait la croissance des nanobâtonnets sur tout le substrat et non plus uniquement à partir du catalyseur d'or.

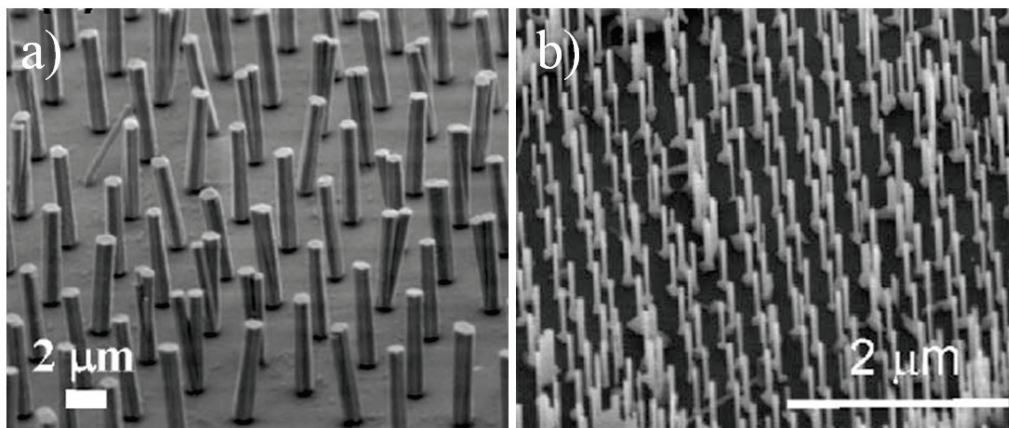


Figure 26 : Images MEB de nanobâtonnets de ZnO avec un écartement contrôlé par : a) lithographie par faisceau d'électrons (D'après S. Xu *et al.*²⁶⁶) et b) lithographie nanosphère (D'après H. J. Fan *et al.*²⁶⁹).

L'augmentation de l'écart entre les nanobâtonnets est également obtenu en recouvrant régulièrement le substrat de SAMs (monocouches auto-assemblées) empêchant la croissance de l'oxyde de zinc.^{270,271}

2.3 Croissance de nanobâtonnets d'oxyde de zinc durant la thèse

Pour que la réalisation de la cellule photovoltaïque soit possible, il a fallu mettre au point durant ces trois années une méthode de dépôt de germes et une méthode permettant la croissance de nanobâtonnets.

La couche de germes d'oxyde de zinc doit être homogène, bien orientée afin d'obtenir des bâtonnets alignés, assez épaisse pour empêcher tout contact entre l'électrode et le colorant/conducteur de trous, mais relativement fine tout de même pour ne pas trop augmenter le diamètre des nanobâtonnets.

En ce qui concerne la croissance des nanobâtonnets, la voie hydrothermale a été retenue, car elle a l'avantage d'employer des réactifs bon marché, de ne pas nécessiter de températures élevées, d'être rapide et simple à mettre en place. Une synthèse utilisant d'autres réactifs que ceux présentés dans la partie 2.2.1.2 précédente a été mise au point et optimisée durant ces trois années. Un cahier des charges fixant les caractéristiques de la synthèse a été réalisé :

- Afin que la synthèse soit la plus rentable et la moins polluante possible, sa température et sa durée maximale ont été respectivement fixées à 130°C et à 3 h. Le nombre de réactifs utilisé doit également être le plus faible possible (de préférence 2).

- Les sites de recombinaison dans l'oxyde étant néfastes aux performances des cellules, les nanobâtonnets doivent être monocristallins et avoir le moins de défauts structuraux possible.

- L'épaisseur de la couche de spiro-OMeTAD au dessus des nanobâtonnets ne doit pas être trop importante pour ne pas diminuer les performances de la cellule, mais elle doit tout de même être suffisante pour empêcher les problèmes de court-circuit.²⁷² Afin de permettre un bon contrôle de son épaisseur, les nanobâtonnets doivent tous être orientés perpendiculairement au substrat et avoir la longueur la plus homogène possible.

- La nucléation homogène du ZnO en solution est proscrite, car une partie de l'oxyde de zinc ainsi formé se fixe généralement sur la surface des nanobâtonnets qui croissent sur le substrat. Ceci engendre des problèmes lors de l'élaboration de la cellule car cet oxyde supplémentaire dépasse au dessus de la fine couche de spiro-OMeTAD, créant des micro court-circuits.

- La surface spécifique de l'oxyde semi-conducteur est un des paramètres essentiels dans les cellules à colorant, c'est pourquoi il est impératif que le diamètre des nanobâtonnets reste inférieur ou égal à 100 nm.

- Un des objectifs de cette thèse est d'augmenter l'épaisseur de la cellule solaire solide à colorant, la longueur des nanobâtonnets doit donc être facilement modifiable et pouvoir atteindre des valeurs proches des dix micromètres.

Les synthèses hydrothermales habituelles employant un sel de zinc avec soit de l'HMTA, soit de l'ammoniaque ne répondent pas à tous ces critères. En effet, sans l'ajout d'additifs^{16,17} (ce qui augmente le nombre de réactifs), une longueur d'environ 10 μm pour un diamètre inférieur ou égal à 100 nm est rarement atteinte (tableau 5). L'objectif de la thèse étant d'arriver à augmenter l'épaisseur des cellules photovoltaïques solides, il est donc important de pouvoir synthétiser des nanobâtonnets longs et assez fins sur des temps courts, d'où l'intérêt de développer une nouvelle synthèse hydrothermale.

L'introduction du spiro-OMeTAD entre les nanobâtonnets d'oxyde pouvant être problématique, deux méthodes permettant le contrôle de l'écart entre les nanobâtonnets ont également été mises au point durant cette thèse.

Chapitre II : Synthèse des nanobâtonnets d'oxyde de zinc en vue d'une application photovoltaïque : compréhension et optimisation du procédé

1 Dépôt de la couche de germes de ZnO

1.1 Introduction

La couche dense a un double rôle dans les cellules solaires développées durant ce travail. Premièrement, elle permet la croissance organisée des nanobâtonnets d'oxyde de zinc sur le substrat en proposant des sites de croissance. Elle doit donc être homogène en épaisseur, suffisamment fine pour ne pas trop augmenter le diamètre des nanobâtonnets et ses plans (000/) doivent être orientés parallèlement au substrat, afin d'obtenir des nanobâtonnets alignés et orientés perpendiculairement au support. Deuxièmement, la couche dense permet également de prévenir tout contact entre l'électrode transparente et le colorant ou le conducteur de trous. Elle doit donc également être compacte et suffisamment épaisse. En tenant compte de tous ces critères, une couche dense a été élaborée et optimisée. Celle-ci a été mise au point sur un substrat d'ITO (oxyde d'indium dopé à l'étain). Il est également important de noter que toutes les méthodes de caractérisations utilisées sont brièvement présentées et expliquées en annexes.

1.2 Protocole du dépôt de germes d'oxyde de zinc

La couche dense d'oxyde de zinc est déposée sur des substrats de verre ayant une épaisseur de 1,1 mm recouverts d'un film de 100 nm d'ITO ($< 20 \Omega/\square$). Ces substrats achetés chez Präzisions Glas & Optik GmbH transmettent plus de 80% de la lumière visible (400-800 nm). Tous les substrats sont découpés de telle sorte que chacun d'entre eux fasse 2 cm x 1 cm. Ces dimensions ont été conservées durant toute la thèse.

Avant tout dépôt de germes, un nettoyage du substrat est nécessaire. Celui-ci subit tout d'abord deux traitements successifs aux ultrasons d'une durée d'une heure chacun dans un bain d'acétone pour le premier et dans un bain d'éthanol pour le second. Un rinçage à l'eau distillée est effectué à la suite de chaque bain. Le substrat est ensuite séché pendant 15 minutes à 50°C dans une étuve. Ces deux nettoyages successifs permettent d'enlever un maximum d'impuretés présentes à la surface de l'ITO. Le substrat est ensuite traité pendant 5 minutes par plasma d'oxygène (33W), afin d'améliorer sa mouillabilité et de permettre en même temps la dégradation des dernières molécules organiques.²⁷³

Une fois que le substrat est nettoyé, la couche de germes peut être déposée. La méthode d'élaboration est inspirée de celle de Green *et al.*²⁴⁷ et consiste en la décomposition thermique d'acétate de zinc en oxyde de zinc. Cette méthode a été retenue car en plus d'être bon marché et simple à mettre en œuvre, elle permet d'élaborer un grand nombre d'échantillons par jour. Toute la procédure décrite dans ce

paragraphe est réalisée sous air ambiant. Le protocole décrit sur la figure 27, qui sera dit de référence, consiste à dissoudre 0,11 g d'acétate de zinc dihydrate ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, pureté $\geq 98\%$, Alfa Aesar) dans 100 mL d'éthanol anhydre afin d'atteindre une concentration de $0,005 \text{ mol.L}^{-1}$ (étape 1 de la figure 27). La solution est maintenue sous agitation pendant une heure, afin de permettre la dissolution totale de l'acétate de zinc dihydrate (étape 2 de la figure 27). 40 μL de cette solution sont déposés sur le substrat (étape 3 de la figure 27). Après évaporation totale des solvants (étape 4 de la figure 27), le substrat est placé sous air dans un four à 400°C pendant 20 minutes (étape 5 de la figure 27). Le substrat, une fois refroidi (étape 6 de la figure 27), est prêt pour le dépôt de la prochaine couche de germes. Au total, cinq cycles sont effectués, c'est-à-dire que les étapes 3 à 6 sont répétées au total cinq fois afin d'augmenter l'épaisseur de la couche de germes.

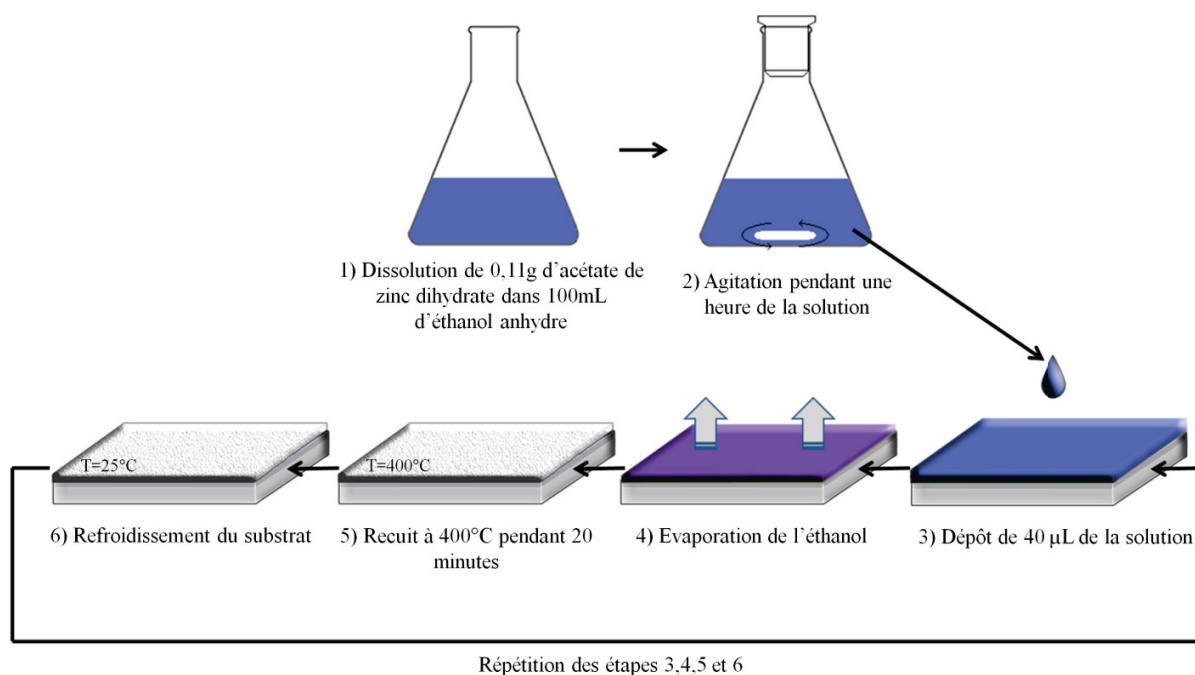


Figure 27 : Schéma de la procédure d'élaboration de la couche dense. Les étapes 3, 4, 5 et 6 sont répétées cinq fois au total (= 5 cycles) afin d'obtenir l'épaisseur souhaitée.

1.3 Influence des conditions de synthèse sur la morphologie et l'orientation des germes

1.3.1 Rôle de l'eau lors du dépôt

La figure 28a présente la morphologie des germes obtenus à partir de la procédure décrite dans la partie précédente.

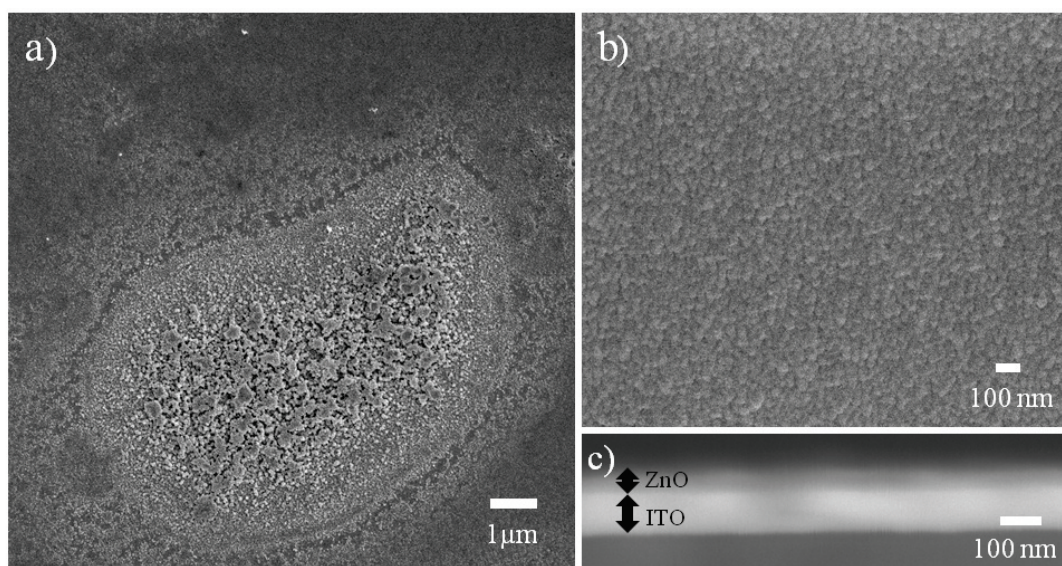


Figure 28 : a) Image MEB (Microscope électronique à balayage) de la morphologie de la couche de germes obtenue à partir de la procédure de référence. b) et c) Images MEB vus de dessus (b) et de profil (c) de la couche de germes déposée dans un sac à gants rempli de diazote, lorsque le volume d'eau distillée ajouté à la solution éthanoïque d'acétate de zinc est inférieur à 1 mL ($V_{\text{total}} = 100$ mL).

Les germes déposés sont totalement inhomogènes et forment des îlots sur le substrat. Ce manque d'uniformité a été attribué à l'humidité présente dans l'air ambiant. En effet, un taux d'humidité trop important engendre une dissolution de molécules d'eau dans la solution d'éthanol aussi bien lors de sa préparation (étapes 1 et 2 de la figure 27) que lors de son dépôt et de son évaporation (étapes 3 et 4 de la figure 27).²⁷⁴ Si la quantité d'eau est trop importante dans la solution durant la phase d'évaporation (étape 4), la totalité de l'éthanol peut être évaporée avant que toute l'eau ne le soit, car l'éthanol s'évapore plus vite que l'eau.^{274,275} Dans ce cas là, l'eau, contrairement à l'éthanol, forme des gouttelettes sur le substrat à cause d'une moins bonne mouillabilité. La concentration d'acétate de zinc est très importante dans ces gouttelettes, ce qui explique l'inhomogénéité des germes après le traitement à 400°C.

Afin de confirmer le rôle de l'eau dans l'inhomogénéité des germes, la préparation de la solution d'acétate de zinc, son dépôt sur le substrat et l'évaporation du solvant (étapes 1, 2, 3 et 4 du protocole de référence) ont été réalisées dans un sac à gants rempli de diazote. Le diazote utilisé est sec, l'humidité peut donc être considérée comme nulle dans le sac à gants. Différents volumes d'eau distillée sont introduits dans la solution éthanolique d'acétate, afin de simuler la dissolution de l'eau atmosphérique. Le volume total d'eau et d'éthanol (V_{total}) est toujours gardé égal à 100 mL. Pour un volume d'eau distillée inférieur à 1 mL ($V_{\text{total}} = 100$ mL), les germes sont répartis de façon compacte et homogène sur le substrat (figure 28b), ce qui va, par la suite, permettre une croissance uniforme des nanobâtonnets de ZnO sur toute la surface. L'image MEB de la tranche du substrat (figure 28c) semble montrer que l'épaisseur de la couche déposée sur l'ITO est homogène. Cette vue en coupe permet de déterminer l'épaisseur moyenne de la couche de germes qui est de 55 ± 5 nm. Cette couche en plus de pouvoir assurer une bonne croissance des nanobâtonnets grâce à son homogénéité, est également tout à fait adaptée à son rôle de couche barrière. En effet, grâce à son caractère compact (absence d'espace entre les particules composant la couche (figure 28b et c)) et à son épaisseur de plusieurs dizaines de nanomètres, elle interdit tout contact entre l'électrode transparente et le colorant/Spiro-OMeTAD. En revanche, pour un volume supérieur ou égal à 1 mL ($V_{\text{total}} = 100$ mL), les germes sont inhomogènes et semblables à ceux de la figure 28a. Une concentration en eau trop importante est donc bien à l'origine du manque d'uniformité des germes pour les mêmes raisons que précédemment. L'emploi d'un sac à gants rempli de diazote sec est donc essentiel. L'idée première serait aussi de n'utiliser que de l'éthanol et non un mélange eau/éthanol pour dissoudre l'acétate de zinc dihydrate afin d'éviter tout problème d'inhomogénéité de la couche de germes. Mais il semblerait que la présence d'eau soit bénéfique à l'adhésion de la couche dense sur le substrat. En effet, suite à la synthèse hydrothermale de nanobâtonnets de ZnO (synthèse présentée dans la partie 2 de ce chapitre) les germes réalisés à partir d'une solution d'acétate de zinc ne contenant pas d'eau ont tendance à se détacher du substrat (figure 29), ce qui n'est pas le cas lorsque la solution contient 200 μ L d'eau ($V_{\text{total}} = 100$ mL).

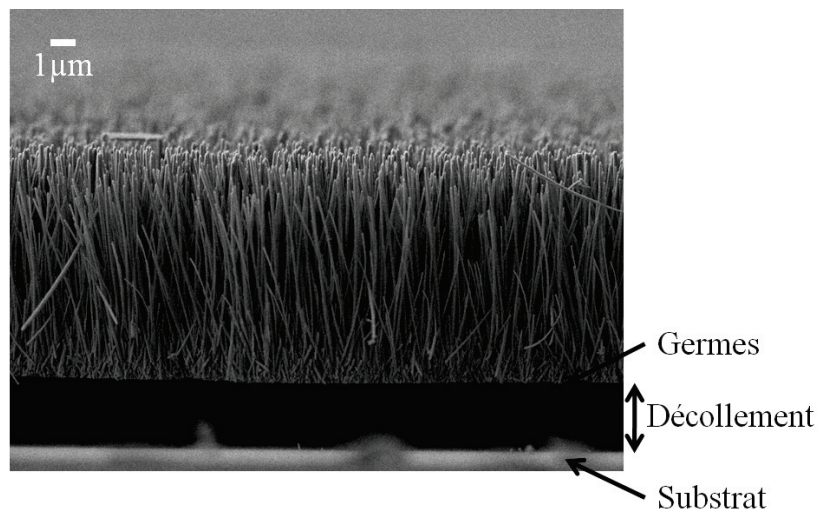


Figure 29 : Image MEB montrant le décollement de la couche dense lorsque la solution d'acétate de zinc utilisée durant l'élaboration des germes ne contient pas d'eau.

Y-J Lee *et al.* ont prouvé que l'introduction d'eau dans une solution d'éthanol contenant de l'acétate de zinc dissout, entraîne la formation de $\text{Zn}(\text{OH})_2$.²⁵⁰ Cet hydroxyde semble être très fortement lié au substrat car même après avoir été plongé dans de l'éthanol pur, l'hydroxyde reste fixé au substrat. En revanche, en l'absence d'eau, il n'y a pas de formation de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ et l'acétate de zinc se trouvant sur le substrat se dissout totalement lorsqu'il est plongé dans de l'éthanol pur. Dans notre cas, la meilleure adhésion des germes sur le substrat lorsqu'une infime quantité d'eau est ajoutée à la solution d'acétate de zinc est sans doute liée à la très bonne adhésion de l'hydroxyde de zinc au substrat avant le recuit à 400°C.

Au final, la très bonne mouillabilité du substrat par l'éthanol permet donc la formation d'une couche de germes dense et homogène sur le substrat. L'eau, bien que nécessaire pour une bonne adhésion de la couche dense au substrat, doit être présente sous forme de traces pour ne pas affecter l'homogénéité des germes. Dans la suite de ce travail, la composition de la solution utilisée pour le dépôt de la couche dense est : 0,11g d'acétate de zinc dihydrate, 99,8 mL d'éthanol et 0,2 mL d'eau distillée. Tous les dépôts de germes seront également effectués dans un sac à gant sous atmosphère sèche.

1.3.2 Modification du volume de solution d'acétate de zinc déposé sur le substrat

Dans cette partie, le volume de solution d'acétate de zinc déposé sur les 2 cm² du substrat, a été modifié. Les différents volumes testés sont 20, 40 et 80 μL, tout en sachant que dans la procédure de

référence, ce volume est de 40 μL . Afin que les résultats soient comparables, tous les échantillons ont été réalisés le même jour avec la même solution d'acétate de zinc. La figure 30 présente les diffractogrammes de rayons X des couches de germes obtenues pour différents volumes déposés.

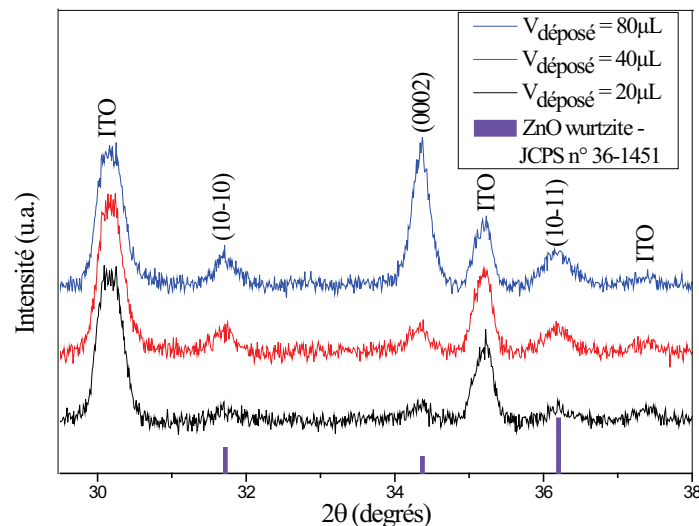


Figure 30 : Diffractogrammes de rayons X des couches de germes obtenues en faisant varier le volume de solution d'acétate de zinc déposé sur le substrat (20 μL (courbe noire), 40 μL (courbe rouge) et 80 μL (courbe bleue)). Les traits violets correspondent aux plans de Bragg de la structure wurtzite de l'oxyde de zinc extraits de la fiche JCPDS n°36-1451. Les raies de l'ITO (substrat) sont également indexées.

Le diffractogramme des rayons X permet de déterminer l'orientation des germes (et des nanobâtonnets dans la suite). Pour que les résultats soient comparables, tous les diffractogrammes des germes ont été réalisés avec les mêmes paramètres de mesures. D'après les travaux de J. Song *et al.*,²⁶³ une orientation des plans (000 l) des germes d'oxyde de zinc parallèlement à la surface du substrat est idéale pour permettre une croissance de nanobâtonnets perpendiculairement au substrat. Cela vient du fait que les plans (000-1) qui constituent les bases de ces derniers vont pouvoir facilement croître à partir des plans (0001) des germes. Cette orientation se traduit sur le diffractogramme de rayons X par la présence d'une seule raie due à la diffraction des plans (000 l).

La figure 30 montre que quel que soit le volume de solution d'acétate de zinc déposé sur le substrat, l'orientation des germes d'oxyde de zinc n'est pas parfaite car les plans (0002) ne sont pas les seuls à diffracter. Cependant, ils sont tout de même orientés car pour chaque couche dense, le rapport de l'intensité des raies (0002) et (10-11) est supérieur à celui calculé à partir de la fiche JCPDS n°36-1451 de l'oxyde de zinc non orienté (figure 30). Cela signifie qu'une grande partie des cristallites composant la

couche de germes ont leurs plans (0001) parallèles à la surface du substrat. Pour un volume de 20 et 40 μL , l'orientation des germes est quasiment identique, en revanche pour un volume de 80 μL , elle semble être meilleure, étant donné que la valeur du rapport est supérieure pour ce dernier volume. Cette évolution est très certainement liée à la morphologie de la couche dense (figure 31).

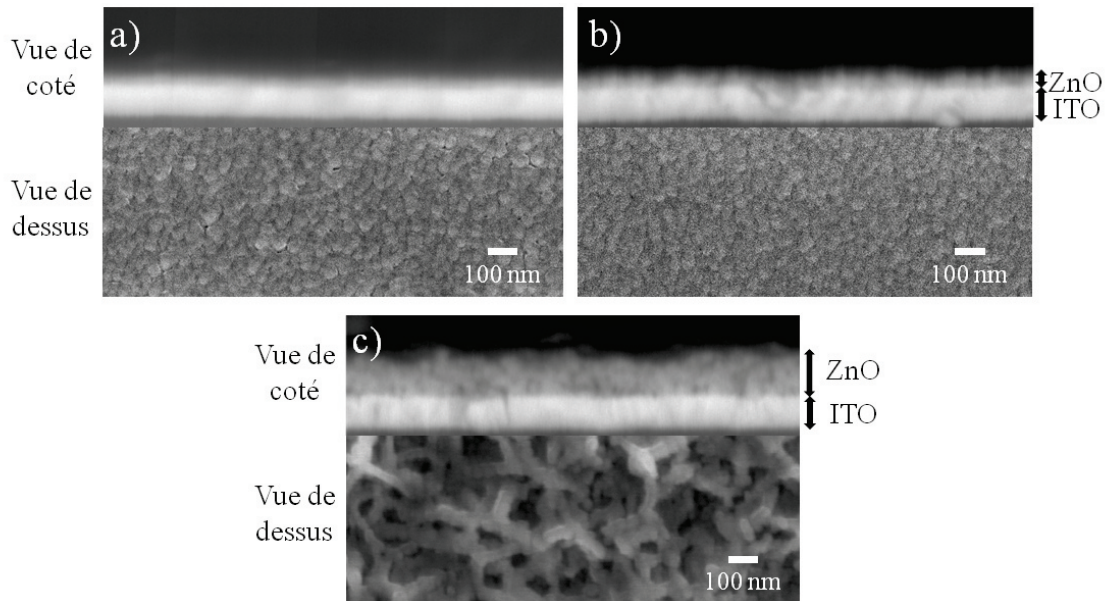


Figure 31 : Images MEB de la couche de germes vue de dessus et de côté, pour des volumes de solution d'acétate de zinc déposé de a) 20 μL , b) 40 μL et c) 80 μL .

Pour un volume de solution d'acétate de zinc déposé de 20 ou 40 μL , la couche de germes est homogène, compacte et de faible rugosité (figure 31a et b). En revanche, lorsque le volume déposé est de 80 μL , la couche de germes forme un réseau poreux résultant de l'assemblage de nanoparticules de ZnO (figure 31c). Cette différence de morphologie est sans doute à l'origine de l'évolution de l'orientation observée sur la figure 30. Il est en effet probable que la couche de germes poreuse soit mieux orientée que celle qui est compacte. Étant donné que la couche de germes doit être capable d'empêcher tout contact entre l'électrode transparente et le colorant ou l'électrolyte, une structure poreuse comme celle obtenue pour un dépôt de 80 μL n'est donc pas utilisable. L'épaisseur des couches de germes obtenues à partir d'un dépôt de 20 et 40 μL est respectivement de 38 ± 2 nm et 55 ± 4 nm. Une épaisseur de 55 nm devrait permettre à la couche de germes de mieux assurer son rôle de couche bloquante qu'une épaisseur de 38 nm. C'est pourquoi le volume de solution d'acétate de zinc déposé sur le substrat sera de 40 μL et non pas de 20 μL dans la suite de ce travail.

1.3.3 Modification du nombre de cycles

La modification du nombre de cycles, c'est-à-dire le nombre de fois que sont répétées les étapes 3 à 6 de la procédure de référence (dépôt de la solution d'acétate de zinc, évaporation des solvants, recuit à 400 °C et refroidissement du substrat, figure 27) entraîne des changements non négligeables dans la morphologie et dans l'orientation de la couche de germes. Dans la procédure de référence, le nombre de cycles est de 5. La figure 32 montre l'évolution de l'orientation de la couche de germes lorsque le nombre de cycles passe de 5 à 7 puis à 10. Ces trois échantillons ont été élaborés le même jour et avec la même solution d'acétate de zinc, afin qu'ils soient comparables.

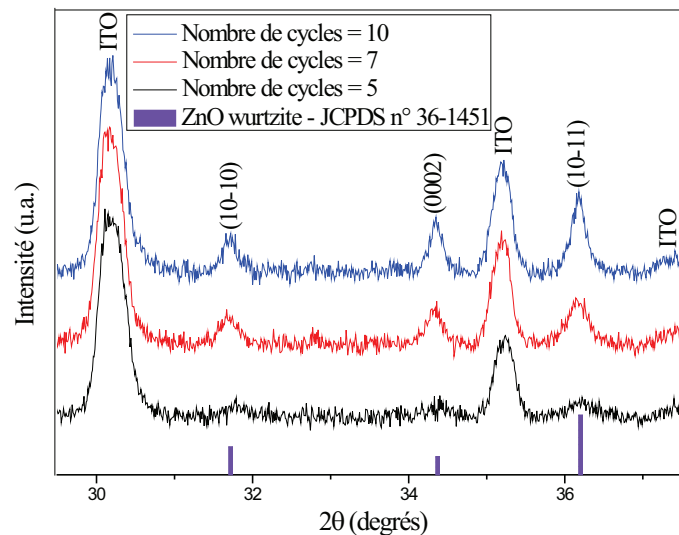


Figure 32 : Diffractogrammes de rayons X des couches de germes obtenues en modifiant le nombre de cycles (5 (courbe noire), 7 (courbe rouge) et 10 (courbe bleue)). Les traits violets correspondent aux plans de Bragg de la structure wurtzite de l'oxyde de zinc extraits de la fiche JCPDS n°36-1451. Les raies de l'ITO (substrat) sont également indexées.

Plus le nombre de cycles est grand, moins la couche dense d'oxyde de zinc est orientée. En effet, le rapport de l'intensité de la raie (0002) sur celle de la (10-11) diminue lorsque le nombre de cycles augmente. Il semble donc que les premiers cycles favorisent la croissance orientée des germes et que les cycles suivants autorisent la croissance de ZnO aux orientations diverses.

Les couches de germes obtenues après 5, 7 et 10 cycles sont compactes et homogènes. Leur épaisseur respective est de 53 ± 5 nm, 58 ± 6 nm et 64 ± 6 nm.

L'augmentation du nombre de cycles ne nivèle pas la couche dense. En effet, la rugosité ne diminue pas lorsque le nombre de cycles augmente (figure 33a, b et c). La matière ajoutée à chaque cycle semble suivre le schéma qu'impose la couche déjà présente, ce qui explique l'augmentation de la taille des particules visibles sur la figure 33.

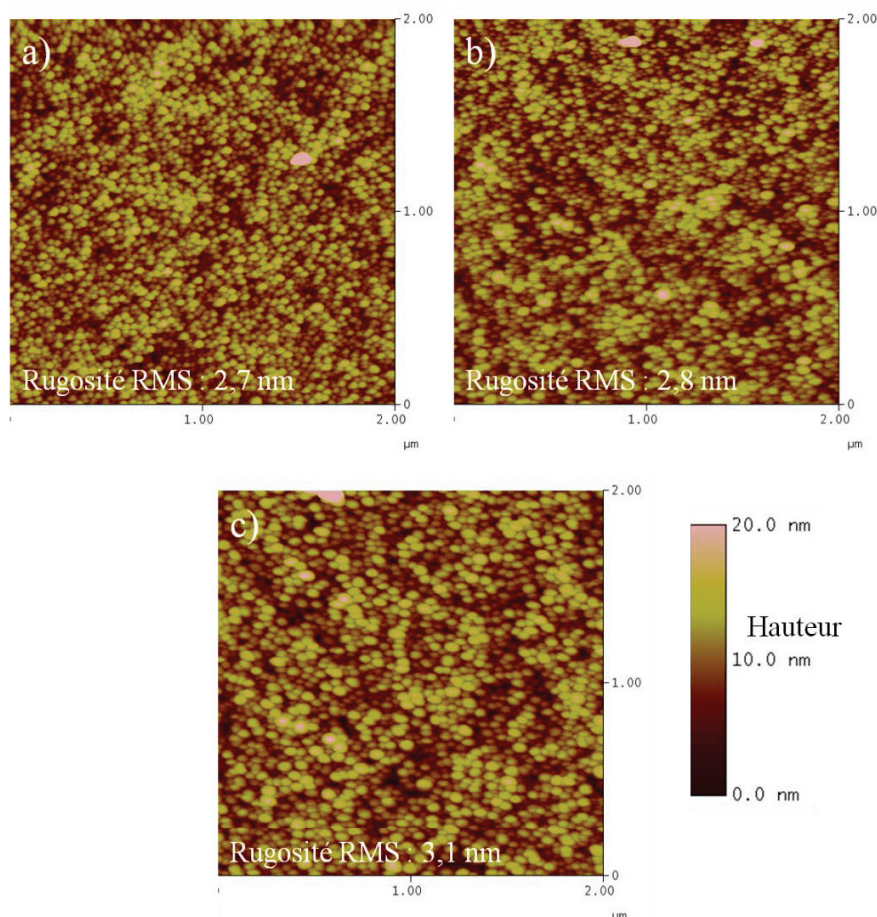


Figure 33 : Images AFM de couches denses d'oxyde de zinc élaborées avec un nombre de cycles égal à : a) 5, b) 7 et c) 10.

En résumé, l'augmentation du nombre de cycles s'accompagne de l'augmentation de l'épaisseur et de la taille des particules de la couche dense, ainsi que de la détérioration de son orientation. Une mauvaise orientation des germes peut entraîner la croissance de nanobâtonnets non alignés et une trop grande taille des particules peut conduire à une augmentation du diamètre des nanobâtonnets. Afin d'éviter ces problèmes, le nombre de cycles idéal semble être de 5. La couche dense obtenue après 5 cycles est également assez compacte pour empêcher tout contact entre l'électrode transparente et le

colorant ou l'électrolyte. Il n'est donc pas nécessaire d'augmenter son épaisseur en augmentant le nombre de cycles. Le nombre de cycles est donc fixé à 5.

1.3.4 Modification du nombre de recuits

Dans cette partie, l'influence du nombre de recuits sur la morphologie et l'orientation de la couche dense est testée. L'élaboration de deux échantillons différents est donc nécessaire. Pour l'un, chaque dépôt de solution d'acétate de zinc est suivi d'un recuit. Cet échantillon subit donc au total 5 recuits. Pour l'autre, les cinq dépôts de solution d'acétate de zinc sont réalisés les uns à la suite des autres. Un seul recuit final permet la décomposition de l'acétate de zinc en oxyde de zinc. La figure 34 montre les diffractogrammes de rayons X de ces deux échantillons.

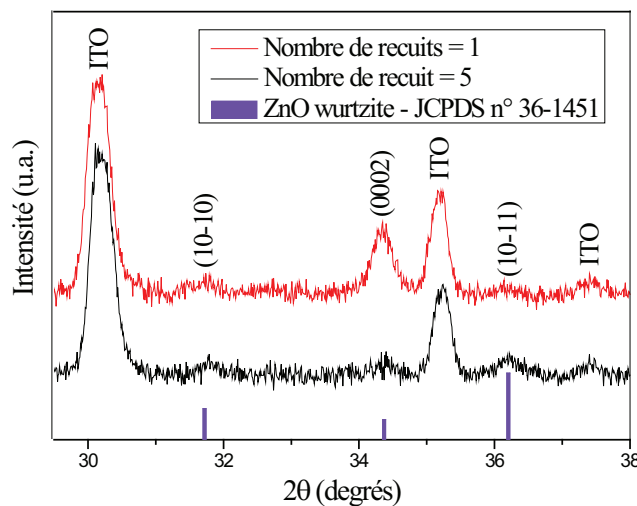


Figure 34 : Diffractogrammes de rayons X de couches de germes d'oxyde de zinc obtenues en faisant varier le nombre de recuits (1 (courbe rouge) et 5 (courbe noire)). Les traits violets correspondent aux plans de Bragg de la structure wurtzite de l'oxyde de zinc extraits de la fiche JCPDS n°36-1451. Les raies de l'ITO (substrat) sont également indexées

L'orientation de la couche dense d'oxyde de zinc est meilleure lorsqu'elle ne subit qu'un recuit (figure 34). En revanche elle est beaucoup plus rugueuse et inhomogène que celle obtenue avec 5 recuits (figure 35a et b).

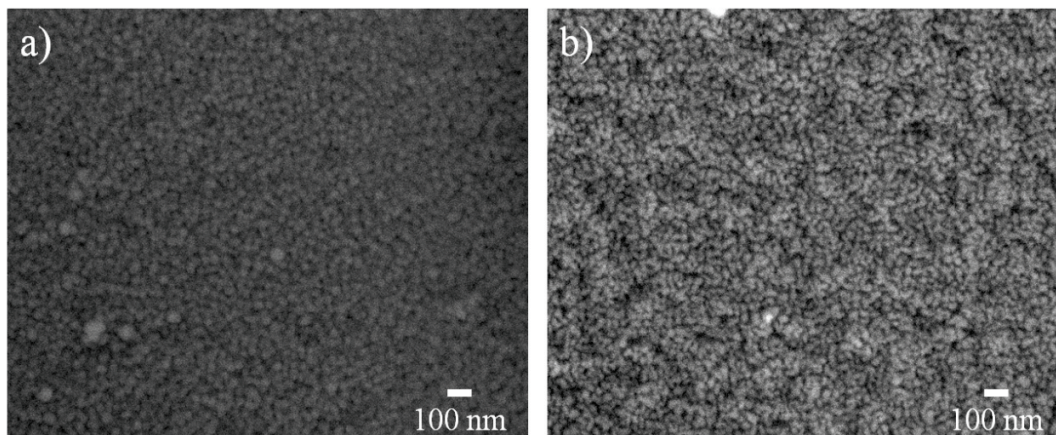


Figure 35 : Images MEB de couches de germes d'oxyde de zinc obtenues lorsque 5 dépôts de 40 μ L de solution d'acétate de zinc ont été effectués. a) chaque dépôt est suivi d'un recuit et b) un seul recuit final est réalisé.

L'origine de l'importante rugosité, du manque d'homogénéité (figure 35b) et de la très bonne orientation (figure 34) de la couche de germes obtenue avec un seul recuit n'est pas facile à expliquer. Il se peut que « l'orientation » de la première couche d'acétate de zinc influence les couches suivantes. Ces couches successives ont donc tendance à suivre « l'orientation » de la première au détriment de l'homogénéité de l'épaisseur de la couche. Lorsqu'un recuit est réalisé après chaque dépôt de solution d'acétate de zinc, la matière semble être moins influencée par l'orientation de la couche de ZnO ce qui entraîne une diminution de l'orientation et de la rugosité (figure 35a). Pour un seul recuit, la quantité de gaz provenant de la décomposition de l'acétate de zinc est plus importante que lors de chacun des recuits effectué séparément. De plus, l'épaisseur traversée par ces gaz est plus importante lors d'un seul recuit. L'extraction d'une grande quantité de gaz à travers une importante épaisseur peut également être à l'origine de la rugosité plus développée de la couche de germes obtenus avec un seul recuit.

La diminution du nombre de recuits améliore donc l'orientation des germes tout en augmentant la rugosité de la couche dense. Or, pour un recuit, l'épaisseur moyenne de cette couche n'est que de 41 ± 7 nm. L'importante rugosité, combinée à la faible épaisseur moyenne, peut causer la mise à nue de l'électrode transparente, ce qui autorise le contact de cette dernière avec le colorant ou l'électrolyte. De plus, ce manque d'homogénéité de l'épaisseur de la couche dense peut causer une perte d'homogénéité des nanobâtonnets. C'est pour ces deux raisons que chaque dépôt de solution d'acétate de zinc sera suivi d'un recuit dans la suite.

1.3.5 Modification de la pureté de l'acétate de zinc dihydrate

Jusqu'à présent toutes les couches denses présentées dans la partie 1.3 de ce chapitre ont été élaborées à partir d'acétate de zinc dihydrate ayant une pureté de 98%. La pureté de l'acétate de zinc dihydrate joue un rôle important dans l'orientation de la couche de germes. En effet, son orientation s'améliore nettement lorsque la pureté de l'acétate de zinc dihydrate passe de 98 à 99% (figure 36). L'amélioration est telle que les raies de diffraction des plans (10-10) et (10-11) de l'oxyde de zinc ne sont plus visibles sur le diffractogramme de la couche dense élaborée à partir du précurseur pur à 99%. Une modification d'orientation de la couche de germes lors de l'ajout d'impureté (aluminium) a également été observée par J. Song *et al.*²⁴⁸

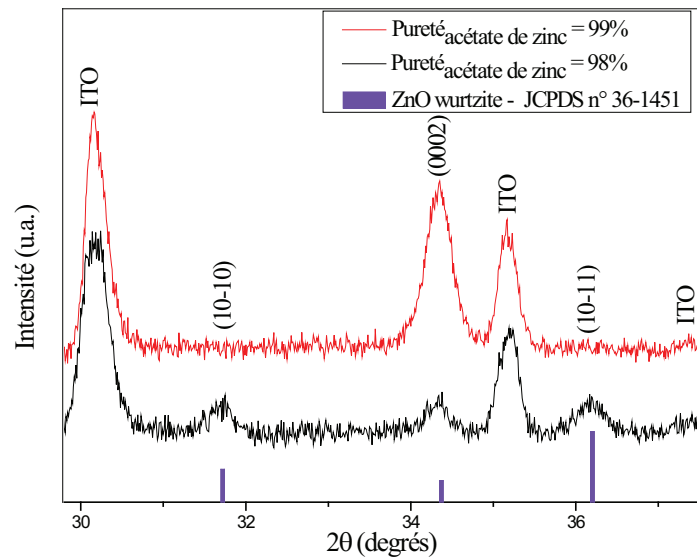


Figure 36 : Diffractogrammes de rayons X de couches de germes élaborées à partir de différentes puretés d'acétate de zinc dihydrate (98 (courbe noire) et 99% (courbe rouge)). Les traits violets correspondent aux plans de Bragg de la structure wurtzite de l'oxyde de zinc extraits de la fiche JCPDS n°36-1451. Les raies de l'ITO (substrat) sont également indexées

La taille (t) des domaines diffractants peut être mesurée en utilisant la formule de Debye-Scherrer :

$$t = \frac{K \times \lambda}{FWHM \times \cos \theta}$$

Avec K un facteur de correction ($= 0,9$), λ la longueur d'onde de la source ($K\alpha_1$ du cuivre $= 0,154056$ nm), $FWHM$ la largeur à mi-hauteur de la raie principale exprimée en radian (raie (0002) ici) et θ la position de la raie principale. La taille des domaines diffractants calculée à partir de la raie (0002) de

plusieurs échantillons est de 26 ± 5 nm et 22 ± 2 nm pour une pureté d'acétate de zinc dihydrate respective de 98 et 99%. La taille des domaines diffractants semble donc légèrement diminuer lorsque la pureté augmente.

Aucune différence morphologique n'est visible entre les couches de germes élaborées avec différentes puretés d'acétate de zinc dihydrate (figure 37a et b). En effet, toutes les couches sont homogènes, compactes et d'épaisseurs identiques (≈ 55 nm).

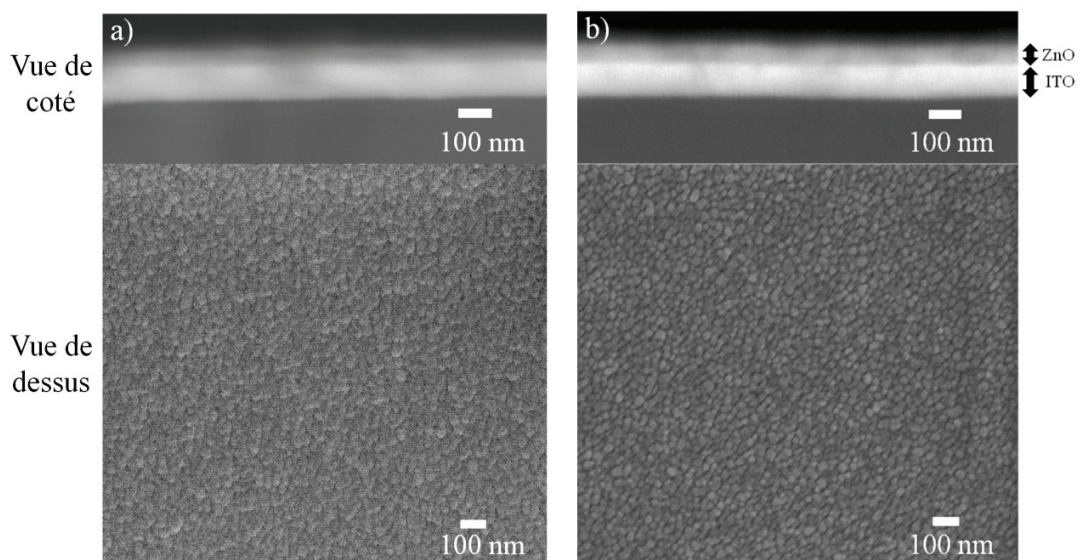


Figure 37 : Images MEB de couches denses d'oxyde de zinc obtenues en employant de l'acétate de zinc dihydrate pur à : a) 98% et b) 99%.

Les rugosités RMS de ces deux couches peuvent être considérées comme équivalentes. En effet, les germes obtenus à partir d'acétate de zinc pur à 98% et 99% ont respectivement une rugosité RMS de $2,7 \pm 0,3$ nm (figure 33a) et $3,0 \pm 0,3$ nm (figure 38a). Ces deux valeurs sont assez faibles au regard de la simplicité de la méthode de dépôt. Lorsque de l'acétate de zinc pur à 99% est utilisé, l'amplitude maximale du relief ne dépasse vraiment qu'exceptionnellement les 20 nm (sur la section visible sur la figure 38b, elle est même inférieure à 10 nm).

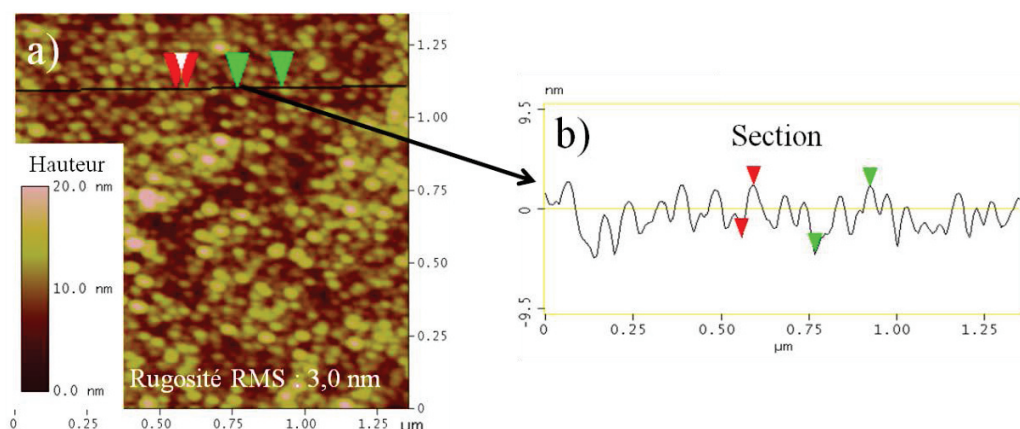


Figure 38 : a) Image AFM (microscope à force atomique) de la surface des germes obtenus en employant de l'acétate de zinc pur à 99%. b) Profil de la couche de germe précédente déterminé à partir de l'image AFM.

Il paraît évident que l'emploi d'acétate de zinc d'une pureté de 99% est préférable étant donné que les germes sont mieux orientés et que la morphologie est identique à celle obtenue pour une pureté inférieure (98%). Cependant, l'influence de la pureté de l'acétate de zinc sur l'orientation de la couche de germes n'a été observée qu'à la fin de la troisième année de thèse. Toutes les études sur la croissance de nanobâtonnets d'oxyde de zinc et sur les cellules photovoltaïques ont bien sûr été menées avant cette découverte, c'est pourquoi dans toute la suite (sauf lorsque cela sera précisé), les germes d'oxyde de zinc ont été réalisés avec de l'acétate de zinc dihydrate pur à 98%.

1.3.6 Modification de l'électrode transparente conductrice

Jusqu'à présent l'ITO a été utilisé comme substrat, mais étant donné que sa conductivité diminue lors du recuit à 400°C, ce qui peut diminuer les performances photovoltaïques, il est important de voir si la méthode de dépôt des germes est transposable à un substrat de FTO (oxyde d'étain dopé au fluor) qui lui ne subit aucune modification durant le recuit.

Les substrats de FTO utilisés sont composés d'une lame de verre de 2,2 mm d'épaisseur, recouverte d'environ 600 nm de FTO. Ces substrats achetés chez Solaronix S.A. transmettent plus de 70% de la lumière entre 450 et 800 nm et ont une résistance carrée de $7 \Omega/\square$. Ces substrats ont les mêmes dimensions que ceux d'ITO, à savoir 2 cm x 1 cm, en revanche ceux de FTO (figure 39a) sont beaucoup plus rugueux que ceux d'ITO (figure 39b). En effet, leur rugosité RMS sont respectivement 36,4 nm et 2,7 nm. La question est maintenant de savoir à quel point cette différence va modifier l'orientation et la morphologie de la couche dense.

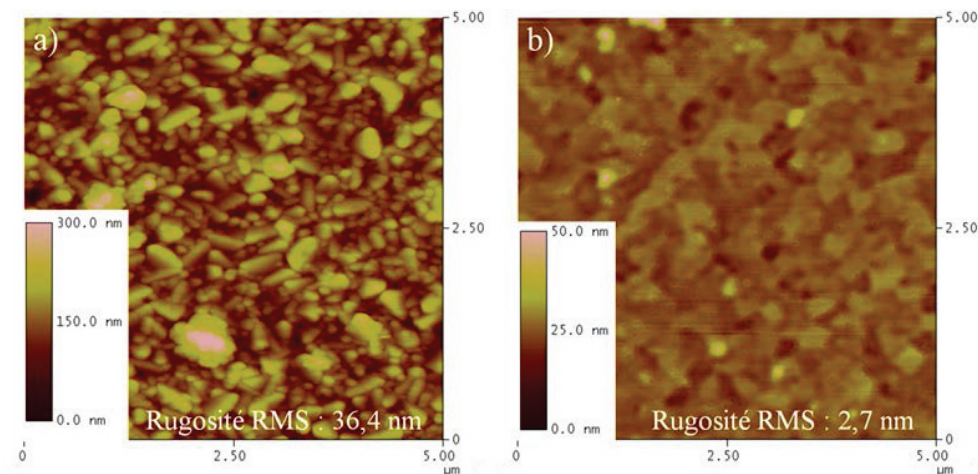


Figure 39 : Images AFM des substrats a) de FTO et b) d'ITO utilisés durant cette thèse.

L'orientation des germes ne semble pas être influencée par la rugosité du support (figure 40). En effet, le rapport de l'intensité de la raie (0002) sur celle de la raie (10-11) de l'oxyde de zinc est quasiment identique pour les deux substrats. La largeur à mi-hauteur des raies de diffraction de l'oxyde de zinc déposé sur le FTO semble plus étroite que celle du ZnO déposé sur l'ITO. La valeur de cette largeur est cependant très difficile à évaluer avec précision, étant donné que les raies sont à peine plus intenses que le bruit de fond.

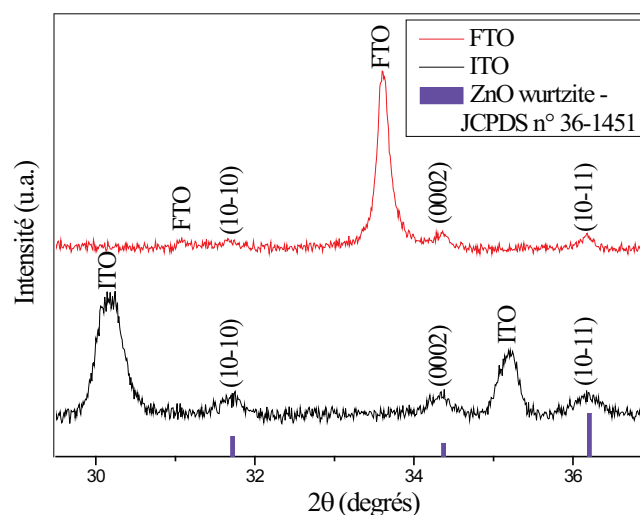


Figure 40 : Diffractogrammes de rayons X de couches denses d'oxyde de zinc déposées sur différents substrats (ITO et FTO). Les traits violets correspondent aux plans de Bragg de la structure wurtzite de l'oxyde de zinc extraits de la fiche JCPDS n°36-1451. Les raies du substrat (ITO (courbe noire) ou FTO (courbe rouge)) sont également indexées.

La morphologie des germes déposés sur un substrat de FTO (figure 41a) est différente de celle obtenue lorsque l'ITO est utilisé (figure 37). Les particules composant la couche dense sont toujours compactes (insert de la figure 41a). En revanche, la couche n'est plus plane étant donné qu'elle suit la morphologie du FTO. Malgré la forte rugosité, les germes recouvrent toujours toute la surface du FTO (figure 41a) et grâce à leur caractère compact, le FTO ne peut pas être en contact avec le colorant ou l'électrolyte. L'épaisseur de la couche dense est difficilement mesurable en raison de la forte rugosité (figure 41b). On pourrait penser que le changement de morphologie de la couche de germes lors du passage d'un substrat d'ITO à un substrat de FTO peut modifier l'organisation et l'orientation des nanobâtonnets, mais cela n'est pas le cas (cela sera prouvé dans la partie 2.3.9 de ce chapitre)

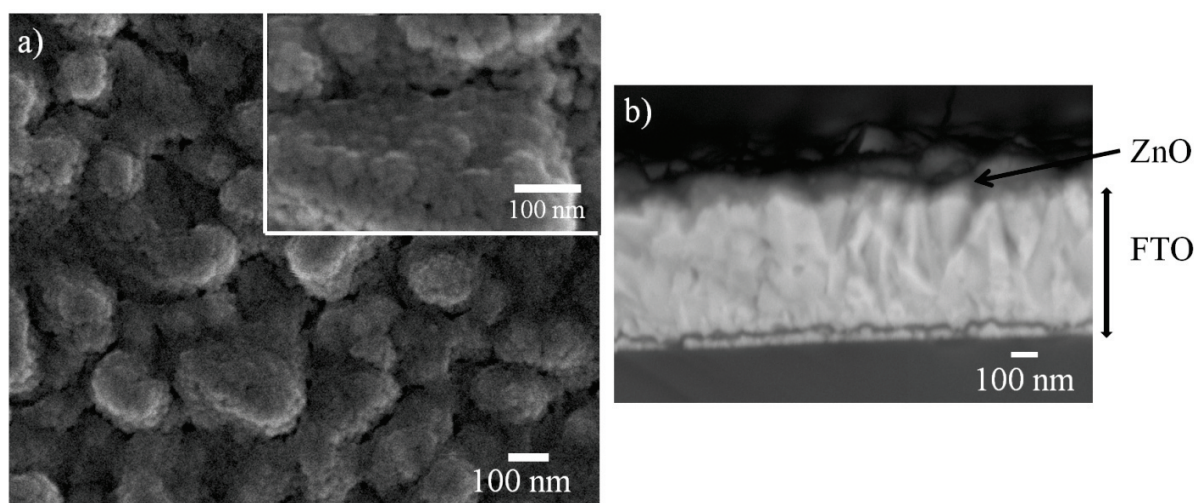


Figure 41 : Images MEB a) vue de dessus (plus fort grossissement en insert) et b) vue de profil de la couche dense d'oxyde de zinc déposée sur un substrat de FTO.

Finalement, malgré quelques modifications de morphologie, les propriétés des germes essentielles à la croissance des nanobâtonnets et à la réalisation de cellules photovoltaïques (caractère compact, orientation,...) sont conservées lorsque l'ITO est remplacé par du FTO. Ce dernier peut donc également être utilisé comme support des germes.

1.4 Conclusion

Une couche dense d'oxyde de zinc respectant les critères présentés dans l'introduction a donc bien pu être élaborée. Pour que cette couche soit homogène et adhère bien au substrat il faut dissoudre 0,11 g

d'acétate de zinc dihydrate dans 100 mL d'un mélange d'éthanol anhydre (99,8 mL) et d'eau distillée (0,2 mL). L'obtention d'une couche homogène, épaisse et bien orienté est possible en déposant, sous atmosphère sèche, 5 fois 40 μ L de cette solution d'acétate de zinc dihydrate (pureté de 99%) sur un substrat. Entre chaque dépôt, un recuit de 400°C pendant 20 minutes est nécessaire pour que la rugosité de la couche ne soit pas trop importante. Les plans (000 l) des germes ainsi obtenus, sont semble-t-il, tous parallèles à la surface du substrat. La couche compacte a une épaisseur de 55 ± 5 nm et une rugosité RMS de $3,0 \pm 0,3$ nm.

Les couches denses d'oxyde de zinc employées dans la suite, sont élaborées en suivant ce protocole. Seulement l'acétate de zinc dihydrate pur à 99% est remplacé par le même composé pur à 98%, à cause de la découverte tardive des effets bénéfiques de l'augmentation de la pureté de l'acétate de zinc dihydrate sur l'orientation de la couche de germes.

2 Synthèse de nanobâtonnets d'oxyde de zinc

2.1 Introduction

Une fois que la couche de germes est déposée sur le substrat, les nanobâtonnets d'oxyde de zinc peuvent croître sur cette dernière. Afin que les performances des cellules photovoltaïques soient optimales, leur morphologie doit répondre à certains critères. Ils doivent avoir très peu de défauts structuraux et un diamètre inférieur ou égal à 100 nm. Il est également nécessaire qu'ils soient monocristallins, de longueur homogène et variable (jusqu'à environ 10 μm) pour des temps de synthèse courts (≤ 3 h) et des températures de réaction faibles (≤ 130 °C). La croissance homogène de ZnO en solution doit également être évitée.

La partie qui va suivre est consacrée à la compréhension et à l'optimisation de la synthèse hydrothermale, qui a été développée durant cette thèse, afin de satisfaire le mieux possible les critères définis précédemment dans le but d'optimiser les rendements de cellules solaires à colorant.

2.2 Synthèse hydrothermale standard

2.2.1 Protocole de la synthèse hydrothermale standard

Dans toute la suite de ce chapitre, les substrats d'ITO sont utilisés. L'éthylènediamine ($\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$, pureté $\geq 99\%$) fournit par Sigma Aldrich® et l'acétate de zinc dihydrate (98%) provenant de chez Alfa Aesar sont les deux réactifs employés dans cette thèse pour faire croître les nanobâtonnets d'oxyde de zinc. L'éthylènediamine (EDA) est une amine primaire couramment employée dans l'industrie. Cette base est quelquefois utilisée pour faire croître des bâtonnets de ZnO en solution.^{241,276,277} En revanche, à ma connaissance, aucune croissance de nanobâtonnets de ZnO sur un substrat n'a été réalisée à partir de ce précurseur. En ce qui concerne le précurseur de zinc, l'acétate de zinc dihydrate a été choisi, car il est peu cher et surtout il s'agit du même réactif que celui employé lors du dépôt de germes.

Les nanobâtonnets d'oxyde de zinc sont synthétisés par voie hydrothermale. La synthèse standard qui va être utilisée comme comparatif durant toute la thèse consiste à mélanger 10 mL d'une solution aqueuse d'EDA non vieilli à l'air (20 Vol%) et 24 mL d'une solution aqueuse d'acétate de zinc dihydrate (0,72 mol.L⁻¹). Ce mélange, qui a un pH de 8,2, est ensuite placé dans un autoclave composé d'une chemise en téflon, entouré d'un corps en acier inoxydable (figure 42). Les concentrations respectives de l'acétate de zinc dihydrate et de l'EDA dans le réacteur sont $C_{\text{Zn(OAc)}_2}^{\text{Ref}} = 5,05.10^{-1}$ mol.L⁻¹ et $C_{\text{EDA}}^{\text{Ref}} =$

$8,8 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ ($C_{\text{EDA}}^{\text{Ref}} / C_{\text{Zn(OAc)}_2}^{\text{Ref}} = 1,74$). Le substrat recouvert de germes est suspendu horizontalement à l'envers (les germes orientés vers le bas) dans l'autoclave (figure 42). Une fois fermé, ce dernier est placé dans une étuve à 110°C pendant 2 heures. Le temps écoulé entre le moment où l'éthylènediamine est prélevé dans sa bouteille et l'instant où l'autoclave est placé dans l'étuve doit être le plus court possible ($\leq 10 \text{ min}$). Au bout des deux heures de réaction, le réacteur est refroidi dans un bain d'eau pendant 10 minutes. Pour finir, le substrat est rincé à l'eau distillée et séché dans une étuve à 50°C pendant 30 minutes.

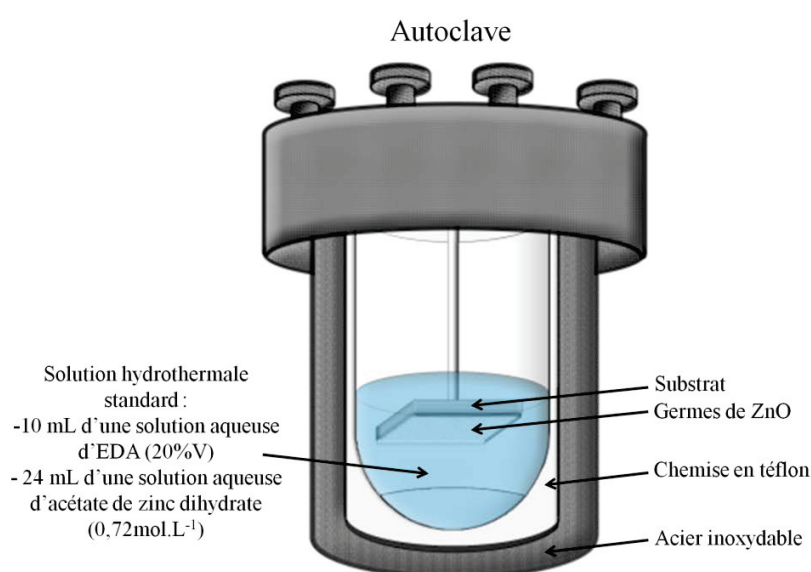


Figure 42 : Schéma montrant une vue en coupe de l'autoclave utilisé durant la thèse.

2.2.2 Caractérisation du ZnO obtenu dans les conditions standard

Dans les conditions de synthèse standard décrites ci-dessus, des nanobâtonnets d'oxyde de zinc croissent bien sur le substrat, mais du ZnO se forme également en solution. Les morphologies du ZnO obtenues par nucléation homogène et hétérogène vont être étudiées séparément dans la suite.

2.2.2.1 Caractérisation des nanobâtonnets de ZnO accrochés au substrat

Les nanobâtonnets synthétisés à partir des conditions standard sont bien orientés perpendiculairement au substrat (figure 43a). Ils ont cependant tendance à se courber légèrement à leur extrémité (figure 43b). Leur longueur n'est pas homogène, en revanche celle des plus grands l'est (figure

43b). La surface supérieure apparaît donc comme plate, ce qui est essentiel pour permettre un bon contrôle de l'épaisseur du spiro-OMeTAD dépassant au-dessus des nanobâtonnets. En effet, cette épaisseur doit être fine et homogène ce qui n'est possible que si la surface supérieure des bâtonnets est plate et homogène.

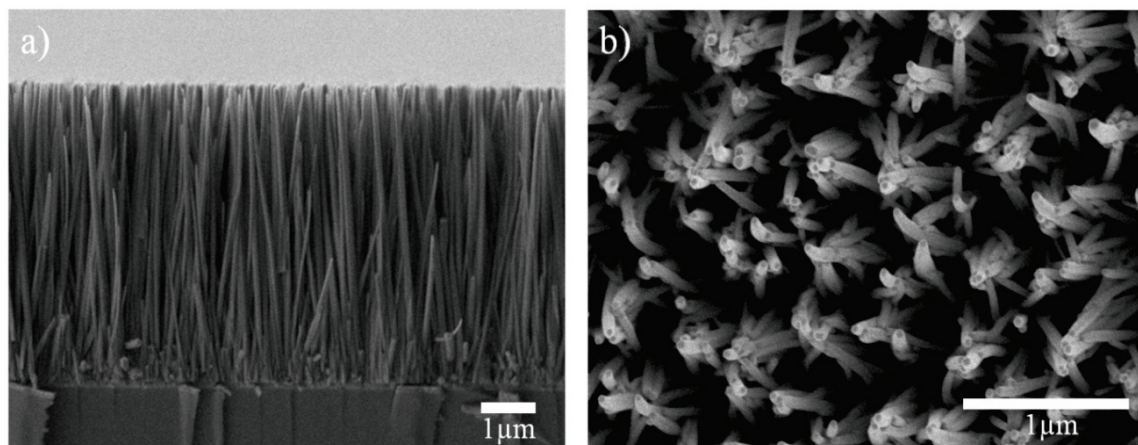


Figure 43 : Images MEB représentatives des nanobâtonnets synthétisés à partir des conditions standard. Ils sont vus a) de côté et b) de dessus.

Afin de savoir si la synthèse est reproductible, treize échantillons sont élaborés en suivant à chaque fois le protocole standard. La longueur moyenne et le diamètre moyen des nanobâtonnets de chaque échantillon sont représentés sur la figure 44.

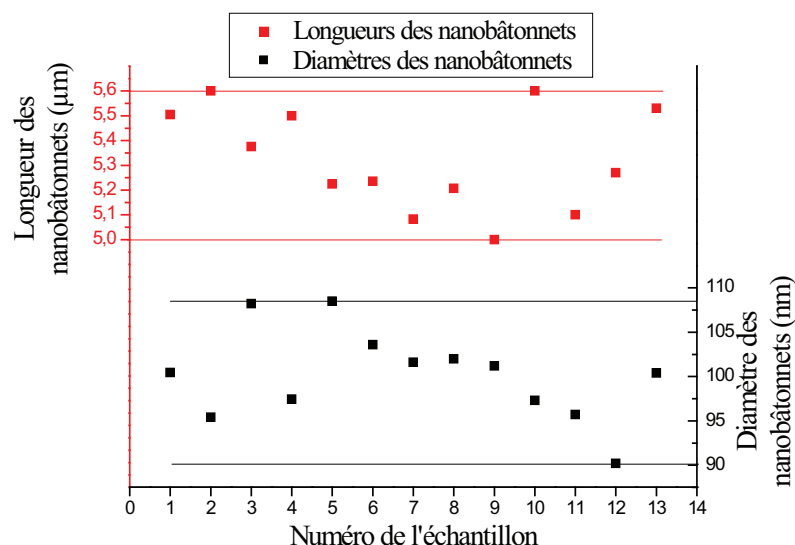


Figure 44 : Longueur moyenne (carré rouge) et diamètre moyen (carré noir) des nanobâtonnets de chacun des treize échantillons synthétisés dans les conditions standard.

La longueur des nanobâtonnets varie de 5,0 à 5,6 μm et le diamètre de 90,2 à 108,5 nm avec une valeur moyenne respective de 5,3 μm et 101,4 nm. Sachant que les nanobâtonnets sont synthétisés par voie hydrothermale, la variation de longueur de 0,6 μm reste acceptable. Cependant, un tel écart peut être problématique, lorsque l'épaisseur du spiro-OMeTAD doit être contrôlée avec précision. Le diamètre moyen des nanobâtonnets est d'environ 100 nm ce qui correspond à la valeur maximale fixée par le cahier des charges de la synthèse. Cette valeur qui correspond à la limite entre les nanobâtonnets et les microbâtonnets a été fixée afin d'obtenir des nanobâtonnets ayant une surface spécifique élevée, ce qui permettra de greffer un nombre important de molécules de colorants lors de la réalisation de la cellule photovoltaïque.

La figure 45 présente un diffractogramme des rayons X caractéristique des nanobâtonnets synthétisés dans les conditions standard. Toutes les raies de diffraction peuvent être indexés dans la structure wurtzite du ZnO. La très bonne orientation des nanobâtonnets est confirmée par cette même figure. En effet, les plans (0002) qui constituent les faces supérieures des nanobâtonnets sont quasiment les seuls à diffracter. La largeur à mi-hauteur, $\text{FWHM} \approx 0,10^\circ$, est vraiment étroite, ce qui traduit une excellente cristallinité.

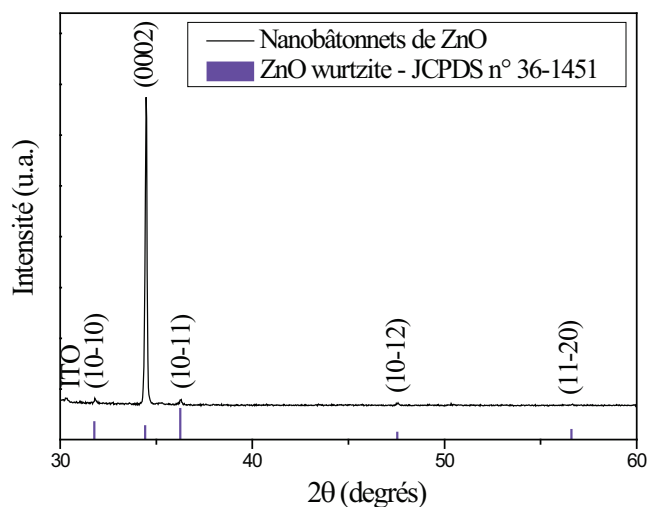


Figure 45 : Diffractogramme de rayons X représentatif des nanobâtonnets de ZnO obtenus dans les conditions de synthèse standard. Les traits violets correspondent aux plans de Bragg de la structure wurtzite de l'oxyde de zinc extraits de la fiche JCPDS n°36-1451.

Les plans (000 l) perpendiculaires aux nanobâtonnets sont visibles sur l'image de microscopie électronique en transmission (MET) à haute résolution (figure 46a).

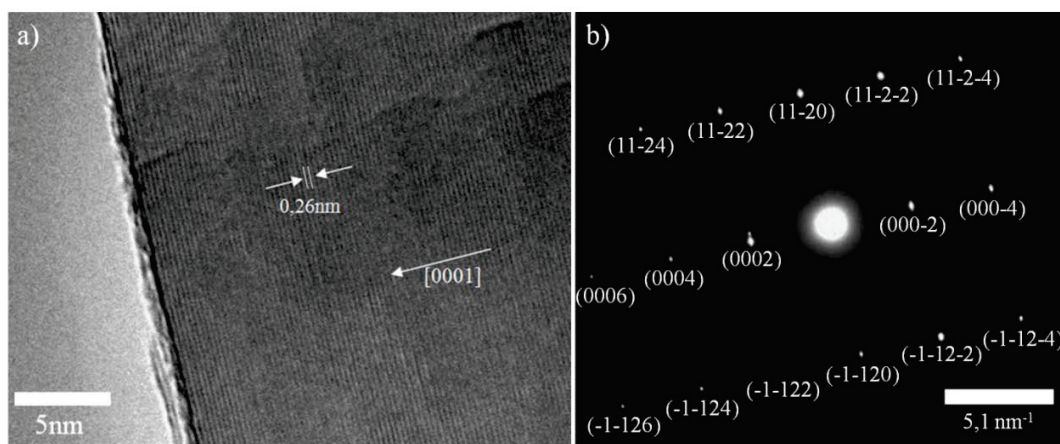


Figure 46 : a) Image MET haute résolution représentative des nanobâtonnets de ZnO obtenus dans des conditions de synthèse standard. b) Cliché de diffraction électronique d'un nanobâtonnets isolé.

Ces plans (000 l) ont une distance interréticulaire de 0,26 nm. L'absence de joints de grain et de dislocation sur la figure 46a et sur toutes les images des différents nanobâtonnets observés est à noter. Ce résultat laisse à penser que les nanobâtonnets sont monocristallins. Le cliché de diffraction électronique

effectué sur un nanobâtonnet isolé confirme ce caractère monocristallin (figure 46b). En effet, les taches de diffraction d'un matériau polycristallin forment des cercles concentriques, ce qui n'est pas le cas ici. La distance d'une tache au centre (point le plus lumineux) est reliée à la distance interréticulaire entre les plans du réseau cristallin. Les taches de la figure 46b peuvent être attribuées aux plans (000*l*), (11-2*l*) et (-1-12*l*) de la structure wurtzite du ZnO.

Des mesures de photoluminescence à température ambiante ont également été réalisées sur trois échantillons différents (figure 47). Chacun a été élaboré en suivant le protocole standard.

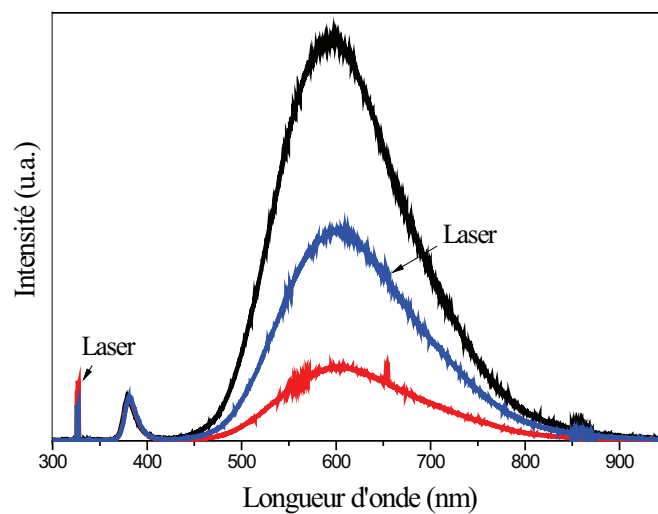


Figure 47 : Spectres de photoluminescence de trois substrats recouverts de nanobâtonnets d'oxyde de zinc, normalisés par rapport à la raie d'émission situé à 381 nm. Chaque échantillon a été synthétisé en suivant le protocole standard.

Tous les pics principaux sont situés au même endroit sur les trois échantillons. Celui à 325 nm correspond à la longueur d'onde d'excitation du laser (le second ordre est visible à 650 nm). La raie d'émission située à 381 nm (3,26eV) est due à la recombinaison des excitons libres, c'est-à-dire qu'un électron se trouvant au bord de la bande de conduction se désexcite directement dans la bande de valence (sur certaines courbes, le second ordre est décelable à 762 nm). Aucun effet de confinement n'est observé, ce qui est normal étant donné que le diamètre des nanobâtonnets est beaucoup plus grand que le rayon de Bohr des excitons dans l'oxyde de zinc massif (≈ 2 nm). Une large bande d'émission centrée à 600 nm, qui se traduit par une luminescence jaune-orangé, est également fortement présente. Cette bande caractéristique de l'oxyde de zinc synthétisé par voie hydrothermale est la plupart du temps attribuée à la présence d'oxygène interstitiel.^{278,279} La quantité relative de défauts présents dans différents échantillons

de morphologie identique peut être évaluée grossièrement en comparant la valeur que prend, pour chaque échantillon, le rapport de l'intensité du pic des défauts sur celle de la raie située à 381 nm. Ce rapport varie fortement d'un échantillon à un autre (figure 47). La densité de défauts structuraux présents dans les trois échantillons synthétisés d'après le même protocole est donc différente, malgré une morphologie identique. Dans la suite, nous présenterons une méthode permettant diminuer le plus possible ces défauts, étant donné que leur présence peut être à l'origine des nombreuses recombinaisons dans la cellule photovoltaïque.

En résumé, les nanobâtonnets de ZnO obtenus en respectant les conditions de synthèse standard sont monocristallins et bien orientés perpendiculairement au substrat. La longueur des plus longs est homogène sur tout le support et la densité de défauts structuraux varie d'une synthèse à l'autre.

2.2.2.2 Caractérisation du ZnO en suspension

Dans les conditions de synthèse standard, en plus de la croissance de nanobâtonnets sur le substrat, un matériau blanc se forme également au sein du milieu réactionnel. Le diffractogramme des rayons X confirme que ce matériau est bien de l'oxyde de zinc de type wurtzite (figure 48a). La morphologie obtenue est présentée sur la figure 48b. Une partie de l'oxyde de zinc récupéré en solution se présente sous la forme de bâtonnets aux dimensions variables et une autre partie ressemble à des pinceaux. Chaque pinceau peut être décrit plus ou moins comme un agglomérat de bâtonnets de ZnO alignés et resserrés à une extrémité (insert de l'image b de la figure 48). Les dimensions de ces pinceaux ($\approx 10 \mu\text{m}$) sont quasiment de deux ordres de grandeurs supérieurs à l'épaisseur de la couche de spiro-OMeTAD dépassant au dessus des nanobâtonnets fixés sur le substrat (maximum quelques centaines de nanomètres). Si un pinceau vient à se fixer sur ces nanobâtonnets, le contact entre ce premier et l'électrode d'or est alors inévitable. Cette situation étant néfaste au bon fonctionnement de la cellule photovoltaïque, la croissance de pinceaux est donc à proscrire.

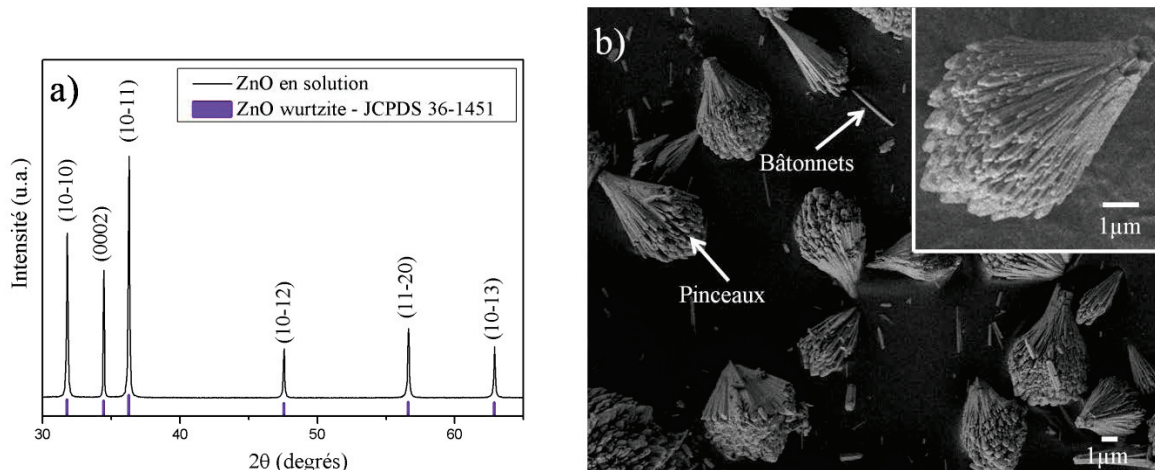


Figure 48 : a) Diffractogramme de rayons X du matériau présent en solution à la fin de la synthèse hydrothermale standard. Les traits violets correspondent aux plans de Bragg de la structure wurtzite de l'oxyde de zinc extrait de la fiche JCPDS n°36-1451. b) Image MEB de ce même matériau (zoom sur un pinceau en insert).

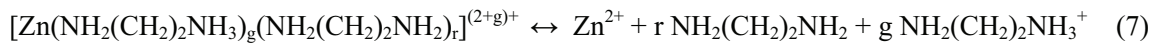
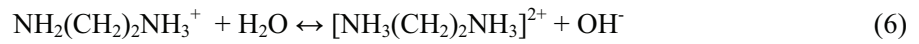
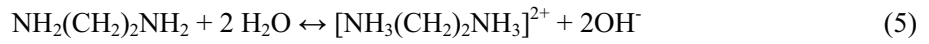
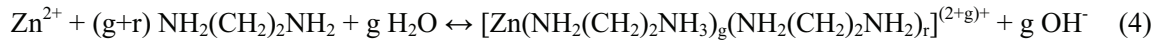
Dans la suite, l'un des objectifs sera de comprendre l'origine de cette double morphologie de l'oxyde de zinc en solution, afin d'empêcher sa croissance. Avant cela, il est essentiel d'identifier les réactions mises en jeu lors de la croissance des nanobâtonnets d'oxyde de zinc sur les germes.

2.2.3 Réactions chimiques mises en jeu durant la croissance de l'oxyde de zinc

Dans cette partie, les réactions chimiques ayant lieu durant la synthèse hydrothermale sont présentées. En revanche, l'origine des différentes morphologies sera expliquée ultérieurement.

Lorsque les réactifs sont mélangés à température ambiante, la majorité des cations Zn^{2+} sont chélatés par l'EDA.^{277,280} M. S. Shapnik *et al.*^{281,282} ont prouvé que les cations Zn^{2+} ne forment pas seulement des complexes avec deux ou trois molécules d'EDA non chargées ($g = 0$ et $r = 2$ ou 3 , équation 4), mais également avec de l'éthylènediamine protonée ($g \neq 0$, $1 \leq g+r \leq 3$, g et r sont des entiers naturels, équation 4). L'hydrolyse nécessaire à la formation d'EDA protonée s'accompagne de la libération en solution d'anions OH^- (équation 4). La présence de telle ou telle espèce dépend du pH de la solution. Au pH utilisé (7,8 - 9,95) dans la suite, différents complexes zinc-éthylènediamine/éthylènediamine protonée coexistent dans le milieu réactionnel.²⁸¹ L'hydrolyse d'EDA non complexée fournit également des anions OH^- à la solution (équations 5 et 6). Durant la synthèse hydrothermale, l'augmentation de la température (110°C) entraîne la décomposition d'une partie des différents complexes de zinc formés à température

ambiante (équation 7).²⁷⁷ Par conséquent, les concentrations d'éthylènediamine, d'éthylènediamine protonée et de cations Zn^{2+} augmentent dans la solution. La libération d'EDA et d'EDA protonée peut fournir des anions OH^- supplémentaires à la solution, de la même façon que précédemment (équations 5 et 6). La libération de cations Zn^{2+} (équation 7) et la présence d'anions OH^- (équations 4, 5 et 6) permettent la condensation de ZnO (équation 8).



Le rôle principal de l'EDA dans la synthèse est donc de fournir les anions OH^- , essentiels à la croissance de ZnO . Ces réactions ne permettent cependant pas d'expliquer la morphologie en forme de pinceau qu'adopte une partie du ZnO en solution.

2.3 Influence de différents paramètres de synthèse sur les propriétés et la morphologie de l'oxyde de zinc

Nous avons modifié les paramètres du protocole décrit précédemment, afin de déterminer leurs rôles dans la croissance des nanobâtonnets et/ou des pinceaux. Les conditions de synthèses (température, durée,...) qui ne sont pas modifiées restent identiques à celles de la synthèse standard.

2.3.1 Modification du volume d'acétate de zinc dihydrate ($0,72 \text{ mol.L}^{-1}$) ajouté à 10 mL d'éthylènediamine (20 Vol%)

L'évolution des nanobâtonnets et des pinceaux est tout d'abord étudiée lorsque le volume de la solution aqueuse d'acétate de zinc dihydrate $V_{\text{Zn(OAc)}_2}$ ($0,72 \text{ mol.L}^{-1}$) varie entre 18 et 28 mL, alors que celui de la solution aqueuse d'EDA (20 Vol%) reste constant et égal à 10 mL. Dans le protocole standard, $V_{\text{Zn(OAc)}_2}$ est égal à 24 mL. La température de la synthèse hydrothermale est de 110°C et sa durée de 2 heures comme dans le protocole standard.

2.3.1.1 Présence d'hydroxyacétate de zinc hydraté lorsqu'un volume d'acétate de zinc dihydrate ($0,72 \text{ mol.L}^{-1}$) supérieur à 21 mL est ajouté à 10 mL d'éthylènediamine (20 Vol%)

Pour $V_{\text{Zn(OAc)}_2} \geq 22 \text{ mL}$, un précipité blanc se forme immédiatement après mélange des solutions d'EDA et d'acétate de zinc dihydrate. Il apparaît bien avant que l'autoclave ne soit placé dans l'étuve. Ce précipité, comme tous les autres par la suite, est récupéré par centrifugation et lavé 3 fois à l'eau distillée. Son diffractogramme de rayons X est visible sur la figure 49.

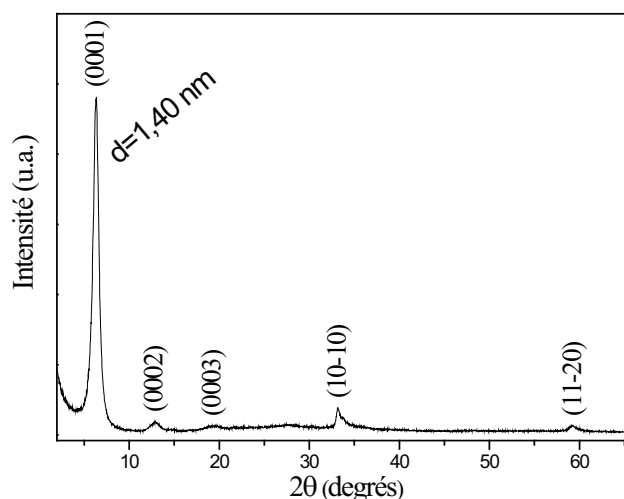


Figure 49 : Diffractogramme de rayons X du précipité qui se forme immédiatement après le mélange de 10 mL d'EDA (20 Vol%) avec un volume d'acétate de zinc dihydrate ($0,72 \text{ mol.L}^{-1}$) supérieur ou égal à 22 mL.

Le diffractogramme de ce précipité est similaire à celui de l'hydroxyacétate de zinc hydraté $(\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O})$.^{283,284} Le composé récupéré est donc isomorphe à ce dernier. L'hydroxyacétate de zinc fait partie de la famille des hybrides lamellaires triples couches.²⁸⁵ Ce type de

matériau, qui peut être indexé dans un système hexagonal, est composé de feuillets (ici inorganiques) empilés et séparés par des anions acétates dans le cas du composé étudié.²⁸³ L'unité structurale du feuillet d'hydroxyacétate de zinc hydraté est $[\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$.²⁸³ Dans ce feuillet, les trois cinquièmes des atomes de zinc sont en position octaédrique et deux cinquièmes en position tétraédrique. La distance interfeuillet du composé récupéré par centrifugation et celle de l'hydroxyacétate de zinc idéal ($\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) sont respectivement de 1,40 nm et de 1,34 nm.²⁸³ L'écartement plus important des feuillets du précipité obtenu en mélangeant l'EDA et l'acétate de zinc dihydrate est généralement lié à la présence d'acétate et/ou d'eau excédentaire(s).²⁸³

Afin de connaître la composition exacte du précipité récupéré après le mélange d'éthylènediamine et d'acétate de zinc, une analyse chimique du composé a été effectuée par le service central d'analyse du CNRS à Vernaison. Cette analyse chimique a permis de déterminer le pourcentage massique de zinc, de carbone et d'hydrogène contenu dans le matériau. Les valeurs obtenues sont respectivement de 49,2%, 8,69% et 2,84%. La formule chimique théorique de l'hydroxyacétate de zinc est : $\text{Zn}_5(\text{OH})_{10-2x}(\text{CH}_3\text{COO})_{2x} \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Les valeurs de x et n dans la formule précédente ont été calculées à partir des pourcentages massiques de zinc et de carbone donnés par l'analyse chimique. Après calcul (voir annexes), la formule chimique du composé récupéré s'écrit : $\text{Zn}_5(\text{OH})_{7,6}(\text{CH}_3\text{COO})_{2,4} \cdot 3,7\text{H}_2\text{O}$. Lorsqu'on la compare à la formule théorique ($\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), il apparaît clairement que le composé récupéré possède un excédent d'acétate, ce qui confirme les résultats précédents. Le pourcentage massique d'hydrogène extrait de la formule $\text{Zn}_5(\text{OH})_{7,6}(\text{CH}_3\text{COO})_{2,4} \cdot 3,7\text{H}_2\text{O}$ et celui donné par l'analyse chimique sont respectivement de 3,37 et 2,84%. Cette différence est acceptable.²⁸⁴ La formule calculée ne doit donc pas être trop éloignée de la composition exacte du matériau récupéré.

Une analyse thermogravimétrique entre 20°C et 600°C sous air à la vitesse de 2°C par minute a également été effectuée sur le précipité qui se forme immédiatement après mélange d'EDA et d'acétate de zinc dihydrate (figure 50). Le thermogramme enregistré montre une première perte de masse de 9,7% qui est due au départ de molécules d'eau. La perte de masse suivante vers 81°C est due à la condensation des groupements hydroxydes. La dernière réaction vers 128°C correspond à la décomposition de la partie organique. Au final, le matériau récupéré après chauffage est de l'oxyde de zinc et la perte de masse totale est de 39,1%. Si l'on suppose que la formule du composé récupéré est celle calculée précédemment, à savoir : $\text{Zn}_5(\text{OH})_{7,6}(\text{CH}_3\text{COO})_{2,4} \cdot 3,7\text{H}_2\text{O}$, la perte de masse associée à sa décomposition en ZnO est de 38,8% ce qui est proche de la valeur expérimentale (39,1%).

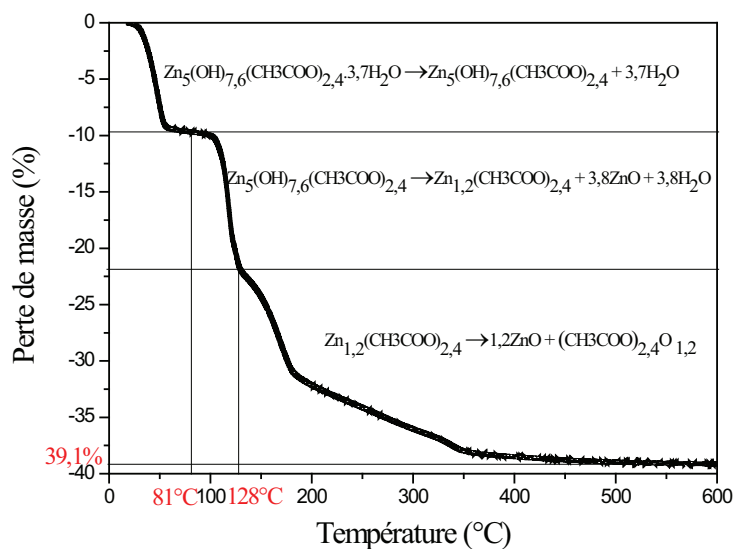
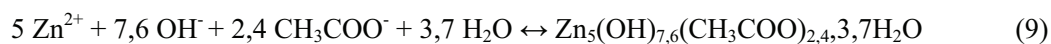


Figure 50 : Thermogramme du composé qui précipite immédiatement après mélange de l'EDA et de l'acétate de zinc dihydrate.

Le matériau qui précipite immédiatement suite au mélange de 10 mL de solution aqueuse d'EDA (20 Vol%) et d'un volume supérieur ou égal à 22 mL d'une solution aqueuse d'acétate de zinc est donc de l'hydroxyacétate de zinc de formule $\text{Zn}_5(\text{OH})_{7,6}(\text{CH}_3\text{COO})_{2,4} \cdot 3,7\text{H}_2\text{O}$. Ce précipité se forme selon la réaction suivante :



Dans la suite, le rôle que joue ce précipité sur la morphologie de l'oxyde de zinc va être étudié.

2.3.1.2 Evolution de la morphologie du ZnO en solution

L'évolution de la morphologie du ZnO en solution lorsque le volume de la solution aqueuse d'acétate de zinc dihydrate $V_{\text{Zn}(\text{OAc})_2}$ ($0,72 \text{ mol.L}^{-1}$) varie entre 18 et 28 mL, alors que celui de la solution aqueuse d'EDA reste constant (20 Vol%) et égal à 10 mL, est visible sur la figure 51.

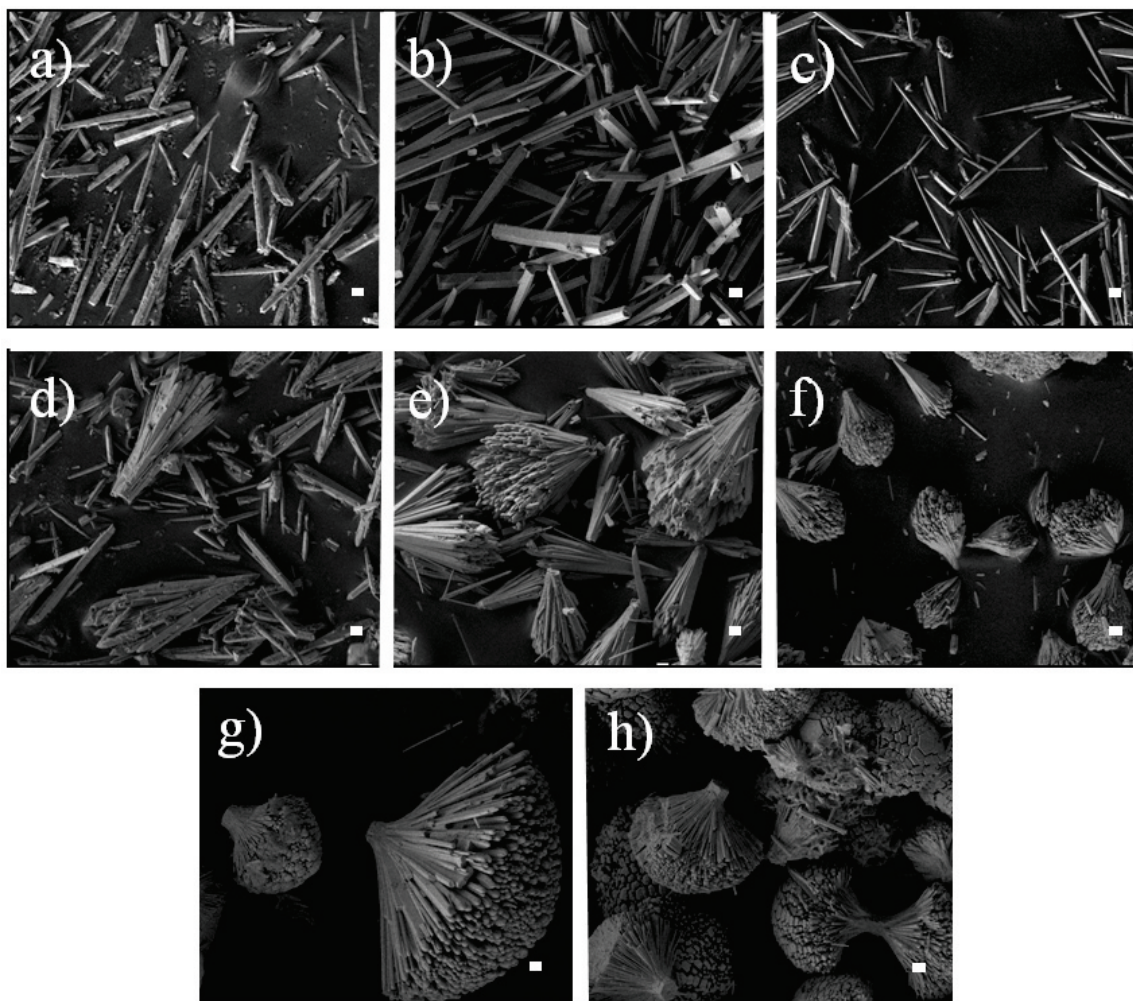


Figure 51 : Images MEB de l'oxyde de zinc présent en solution après une synthèse hydrothermale utilisant 10 mL d'une solution aqueuse d'EDA (20 Vol%) et un volume de solution aqueuse d'acétate de zinc dihydrate de a) 19 mL, b) 20 mL, c) 21 mL, d) 22 mL, e) 23 mL, f) 24 mL, g) 26 mL et h) 28mL. Le pH du milieu réactionnel avant le début de la synthèse est respectivement de 9,80 ; 9,55 ; 9,25 ; 8,80 ; 8,55 ; 8,20 ; 7,95 et 7,75 (chaque barre d'échelle correspond à 1 μ m).

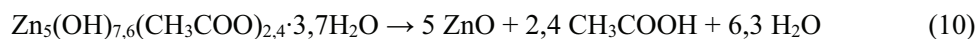
Lorsque $V_{\text{Zn(OAc)}_2}$ augmente, le pH du milieu réactionnel diminue (voir légende de la figure 51). En effet, il passe de 9,80 pour $V_{\text{Zn(OAc)}_2} = 19$ mL à 7,75 pour $V_{\text{Zn(OAc)}_2} = 28$ mL. Pour $V_{\text{Zn(OAc)}_2} < 19$ mL (pH > 9,8), l'oxyde de zinc ne semble pas se former en solution durant la synthèse hydrothermale, c'est pour cela qu'aucune image de la figure 51 ne correspond à $V_{\text{Zn(OAc)}_2} = 18$ mL. Ce volume correspond donc à la limite de formation du ZnO en solution. Y. Tak *et al.*²⁵⁹ ont effectué avec d'autres réactifs, la même expérience que celle décrite dans cette partie et ils ont observé le même phénomène que celui que nous décrivons, à savoir l'absence de croissance de ZnO pour des volumes de sel de zinc trop faibles. D'après eux, cette non formation de ZnO est due à une valeur de pH trop élevée, ce qui est tout à fait possible ici,

car l'ajout de solution aqueuse d'acétate de zinc ($0,72 \text{ mol.L}^{-1}$) à 10 mL d'EDA (20 Vol%) s'accompagne d'une diminution du pH (légende de la figure 51). Donc, pour $V_{\text{Zn(OAc)}_2} \leq 18 \text{ mL}$ le pH est plus élevé que pour des volumes plus importants. L'absence de ZnO dans l'autoclave à la fin de la synthèse hydrothermale, lorsque $V_{\text{Zn(OAc)}_2} \leq 18 \text{ mL}$, est donc sans doute due à un pH trop élevé, qui favorise la dissolution du ZnO, plutôt que sa formation. Ce résultat semble être confirmé par le fait que les germes présents sur le substrat placé dans l'autoclave sont dissous pour $V_{\text{Zn(OAc)}_2} < 18 \text{ mL}$.

Pour $V_{\text{Zn(OAc)}_2} > 18 \text{ mL}$, de l'oxyde de zinc croît en solution durant la synthèse hydrothermale. Des bâtonnets de ZnO sont obtenus pour $19 \text{ mL} \leq V_{\text{Zn(OAc)}_2} \leq 21 \text{ mL}$ (figure 51a, b et c). Pour $22 \text{ mL} \leq V_{\text{Zn(OAc)}_2} \leq 28 \text{ mL}$, des bâtonnets ainsi que des pinceaux sont présents en solution après la fin de la synthèse (figure 51d à h). La présence de ces deux morphologies (bâtonnets et pinceaux) peut être expliquée par les considérations suivantes.

La croissance sous forme de bâtonnets est possible étant donné que l'énergie de surface des plans apolaires dans le ZnO est plus faible que celui des faces polaires. L'éthylènediamine est sans doute également responsable en partie de la croissance de ZnO sous forme de nanobâtonnets. En effet, il a été montré que l'EDA se fixe préférentiellement sur les faces latérales apolaires $\{10\cdot10\}$,²⁵⁸ ce qui permet automatiquement la croissance sous forme de nanobâtonnets, étant donné que les ions en solution ont uniquement accès aux faces polaires ((0001),(000-1)).

La croissance de ZnO sous forme de pinceaux est un peu plus surprenante. Il est important de noter que les pinceaux croissent en solution uniquement lorsque de l'hydroxyacétate de zinc est initialement présent en solution avant le début de la réaction ($V_{\text{Zn(OAc)}_2} \geq 22 \text{ mL}$). La présence initiale de $\text{Zn}_5(\text{OH})_{7,6}(\text{CH}_3\text{COO})_{2,4}\cdot 3,7\text{H}_2\text{O}$ semble donc essentielle à la croissance de ZnO sous forme de pinceaux. La formation de pinceaux est certainement due à la décomposition de l'hydroxyacétate de zinc en oxyde de zinc (équation 10), lorsque la température dans l'autoclave augmente.



Cette décomposition fournit des sites de nucléation qui sont responsables de la croissance du ZnO sous forme de pinceaux. Ces résultats sont en accord avec ceux de X. Hu *et al*, qui ont montré que la présence d'un matériau hybride lamellaire ($\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) durant la synthèse joue un rôle important dans la morphologie finale du ZnO en solution.²⁸⁶

En revanche, en ce qui concerne la croissance proprement dite, les deux morphologies résultent à peu près des mêmes réactions chimiques. Pour $19 \text{ mL} \leq V_{\text{Zn(OAc)}_2} \leq 21 \text{ mL}$, la croissance des bâtonnets en solution est régie par les réactions décrites dans la partie 2.2.3 précédent et qui font intervenir les équations 4 à 8. Pour $V_{\text{Zn(OAc)}_2} \geq 22 \text{ mL}$, la croissance des bâtonnets et des pinceaux se fait grâce à ces mêmes réactions (équations 4 à 8). Cependant, les complexes zinc-éthylènediamine ne sont plus les seuls à libérer des cations Zn^{2+} et des anions OH^- en solution (équation 7). La redissolution partielle de l'hydroxyacétate de zinc (équation 9 dans le sens indirect) entraîne également la libération de ces espèces qui sont nécessaires à la formation de ZnO (équation 8). En effet, il y a de fortes chances que tout l'hydroxyacétate de zinc ne se décompose pas en solution (équation 10) pour fournir des sites de nucléation aux pinceaux. Une partie est sans doute redissoute (équation 9 dans le sens indirect) quand la température augmente.

La masse de ZnO en solution ne cesse d'augmenter lorsque le volume de la solution aqueuse d'acétate de zinc dihydrate ($0,72 \text{ mol.L}^{-1}$) ajouté à 10 mL de solution aqueuse d'EDA (20 Vol%) augmente (figure 52). Malgré l'apparition de pinceaux pour $V_{\text{Zn(OAc)}_2} \geq 22 \text{ mL}$, aucun changement brusque de masse n'est visible sur la figure 52. Cette évolution de la masse du ZnO en solution sera confrontée par la suite à l'évolution de la longueur des nanobâtonnets qui croissent sur un substrat.

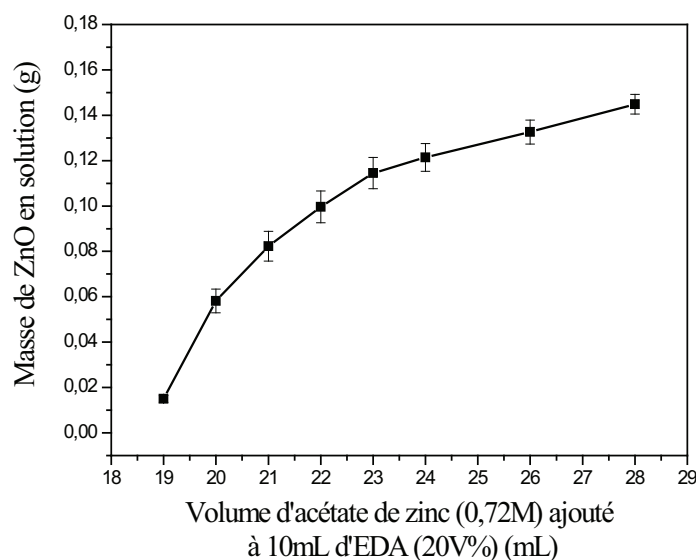


Figure 52 : Evolution de la masse de ZnO récupérée en solution après la synthèse hydrothermale en fonction du volume de solution aqueuse d'acétate de zinc dihydrate ($0,72 \text{ mol.L}^{-1}$) ajouté à 10 mL de solution aqueuse d'EDA (20 Vol%).

Maintenant que la morphologie et le mécanisme de croissance du ZnO en solution ont été expliqués, il ne reste plus qu'à comprendre la croissance des nanobâtonnets sur le substrat qui s'effectue en parallèle.

2.3.1.3 Evolution de la morphologie des nanobâtonnets sur le substrat

La croissance de ZnO sur le substrat sous forme de nanobâtonnets est possible grâce à la différence d'énergie de ses surfaces polaires et apolaires et grâce à la présence d'EDA qui se fixe préférentiellement sur les faces latérales. La croissance proprement dite, quelle que soit la valeur de $V_{\text{Zn(OAc)}_2}$, est régie par les mêmes réactions que précédemment, à savoir les équations 4 à 8. Pour $V_{\text{Zn(OAc)}_2} \geq 22$ mL, la libération d'ion Zn^{2+} et OH^- en solution suite à la dissolution d'une partie de l'hydroxyacétate de zinc (équation 9 dans le sens indirect) participe sans doute également à la croissance des nanobâtonnets.

L'évolution de la morphologie des nanobâtonnets de ZnO sur le substrat, lorsque le volume de la solution aqueuse d'acétate de zinc dihydrate $V_{\text{Zn(OAc)}_2}$ ($0,72 \text{ mol.L}^{-1}$) varie entre 18 et 28 mL, alors que celui de la solution aqueuse d'EDA est gardé constant (20 Vol%) et égal à 10 mL, est visible sur la figure 53.

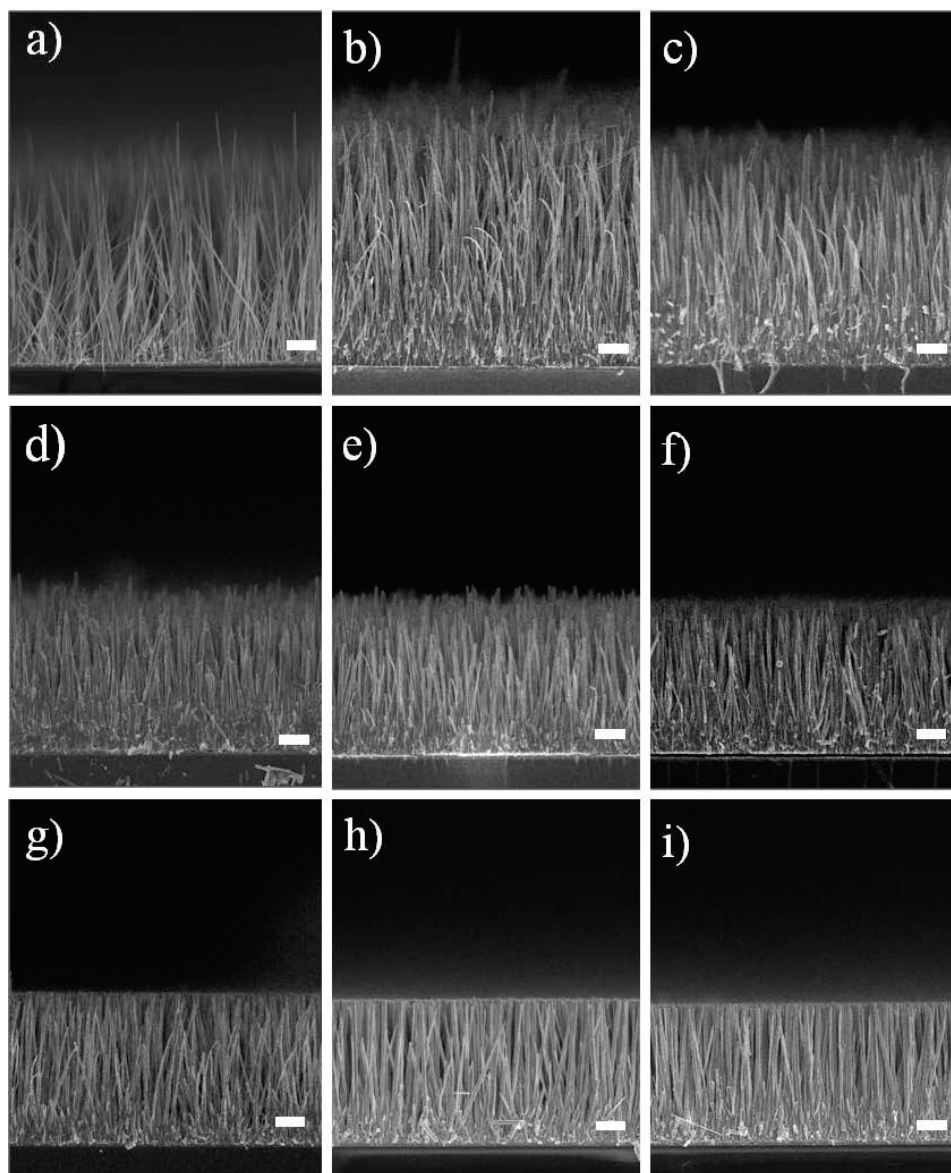


Figure 53 : Images MEB des nanobâtonnets de ZnO sur le substrat après une synthèse hydrothermale utilisant 10 mL d'une solution aqueuse d'EDA (20 Vol%) et un volume de solution aqueuse d'acétate de zinc dihydrate de a) 18 mL, b) 19 mL, c) 20 mL, d) 21 mL, e) 22 mL, f) 23 mL, g) 24 mL, h) 26mL et i) 28 mL. Le pH respectifs du milieu réactionnel avant le début de la synthèse est respectivement de 9,95 ; 9,80 ; 9,55 ; 9,25 ; 8,80 ; 8,55 ; 8,20 ; 7,95 et 7,75 (chaque barre d'échelle correspond à 1 μm).

Excepté pour $V_{\text{Zn(OAc)}_2} = 18 \text{ mL}$ (figure 53a), la longueur moyenne des nanobâtonnets diminue lorsque le volume de solution aqueuse d'acétate de zinc dihydrate ($0,72 \text{ mol.L}^{-1}$) ajouté au milieu réactionnel augmente (figure 53b à i). Cette diminution, qui est à relier à l'augmentation dans un même temps de la masse de ZnO en solution, peut sans doute être expliquée par le fait que l'augmentation de la

sursaturation favorise la nucléation homogène du ZnO en solution au détriment de la nucléation hétérogène des nanobâtonnets sur le substrat.^{237,238}

Outre le fait que la longueur des nanobâtonnets obtenus pour $V_{\text{Zn(OAc)}_2} = 18 \text{ mL}$ ne suive pas la tendance générale, une diminution de leur densité sur le substrat est également visible (figure 53a). Comme cela a été expliqué au préalable pour $V_{\text{Zn(OAc)}_2} < 18 \text{ mL}$, les germes déposés sur le substrat se dissolvent durant la synthèse hydrothermale. On peut donc supposer que pour $V_{\text{Zn(OAc)}_2} = 18 \text{ mL}$, la diminution de la densité de nanobâtonnets est due à une dissolution partielle de la couche dense de ZnO. Ce volume correspond à la limite entre la dissolution et la formation de ZnO, d'où des nanobâtonnets plus courts que ceux obtenus pour $V_{\text{Zn(OAc)}_2} = 19 \text{ mL}$.

Lorsque $V_{\text{Zn(OAc)}_2}$ augmente, la longueur des nanobâtonnets devient de plus en plus homogène (figure 53). Il est possible que cette amélioration soit liée à la diminution du pH dans le milieu réactionnel (légende de la figure 53), mais il faut cependant noter que cela reste une hypothèse, car aucune preuve confirmant le rôle du pH n'a pu être mise en avant durant cette thèse. Pour $V_{\text{Zn(OAc)}_2} \geq 24 \text{ mL}$ ($\text{pH} \leq 8,20$), la longueur des nanobâtonnets les plus longs est totalement homogène, la surface supérieure qu'ils forment est donc parfaitement plate et parallèle à la surface du substrat, ce qui est essentiel pour permettre un bon contrôle de l'épaisseur du spiro-OMeTAD dépassant au-dessus des nanobâtonnets. Par conséquent, dans la suite, le volume de solution aqueuse d'acétate de zinc dihydrate ($0,72 \text{ mol.L}^{-1}$) utilisé sera forcément supérieur ou égal à 24 mL ($\text{pH} \leq 8,2$). L'un des objectifs de cette thèse est de synthétiser des nanobâtonnets les plus longs possibles pour des durées de synthèses courtes. Etant donné que les nanobâtonnets obtenus pour $V_{\text{Zn(OAc)}_2} = 26$ ou 28 mL sont moins longs pour le même temps de synthèse que ceux synthétisés avec $V_{\text{Zn(OAc)}_2} = 24 \text{ mL}$ ($\text{pH} = 8,2$), ce dernier volume sera utilisé durant le reste de la thèse. Cependant dans la suite, lorsque la quantité de matière d'acétate de zinc dihydrate et d'EDA sera modifiée, il ne sera plus possible de raisonner en termes de volume. Les quantités de matière seront donc choisies de telle sorte que le pH du milieu réactionnel soit environ de 8,2 ce qui semble être un pH permettant d'obtenir des nanobâtonnets de longueur relativement homogène.

Différents paramètres peuvent être modifiés afin de pouvoir moduler la longueur des nanobâtonnets et d'empêcher la croissance du ZnO en solution qui a lieu lorsqu'un volume de 24 mL de solution aqueuse d'acétate de zinc dihydrate et un volume de 10 mL de solution aqueuse d'EDA (20 Vol%) sont chauffés pendant 2 heures à 110°C dans un autoclave.

2.3.2 Modification du positionnement du substrat dans l'autoclave

Dans cette partie, la concentration des réactifs, la durée et la température de synthèse sont celles indiquées dans le protocole standard. Au début de cette thèse, durant chaque synthèse hydrothermale, le substrat était placé au fond de l'autoclave avec les germes orientés vers le haut. Dans cette configuration de nombreux pinceaux qui se forment en solution se déposent et se fixent sur les nanobâtonnets qui croissent sur le substrat (figure 54a). Afin de diminuer ce phénomène, l'idée a été de suspendre le substrat à l'horizontale avec les germes orientés vers le bas. Afin que cela soit possible, une pièce visible sur la figure 54c a été spécialement fabriquée. Le substrat est fixé à l'extrémité de la tige (figure 42) à l'aide d'un scotch double face, fait en polyimide (Kapton®) qui résiste à de fortes températures ($\approx 400^{\circ}\text{C}$) et à beaucoup d'acides et de bases. Avec ce nouveau montage, les germes se trouvent à 1,5 cm du fond de l'autoclave.

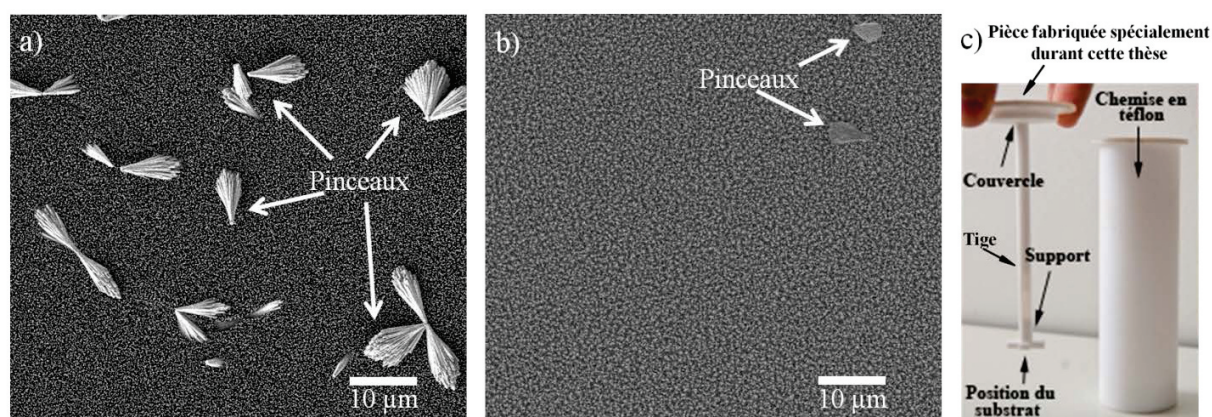


Figure 54 : Images MEB montrant la densité de pinceaux de ZnO déposés sur les nanobâtonnets durant la synthèse hydrothermale, lorsque le substrat est a) placé au fond de l'autoclave, b) positionné horizontalement avec les germes orientés vers le bas. c) Photographie de la pièce spécialement fabriquée pour permettre la fixation du substrat à « l'envers ».

Ce montage, bien qu'il n'empêche pas la fixation des pinceaux sur les nanobâtonnets qui croissent sur le substrat, permet d'en diminuer fortement la densité (figure 54b). Les quelques pinceaux restant peuvent diminuer considérablement les performances des cellules photovoltaïques. Il faut donc continuer à modifier les paramètres de synthèse afin de déterminer ceux qui permettent d'empêcher la croissance de ZnO en solution.

2.3.3 Modification de la concentration des précurseurs

Dans toute la suite, le terme « nanobâtonnets » fait référence à ceux qui croissent sur le substrat et non à ceux présents en solution lors de la synthèse hydrothermale. Dans le protocole standard, la concentration en EDA ($C_{\text{EDA}}^{\text{Ref}}$) dans le milieu réactionnel est de $8,8 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ et celui d'acétate de zinc dihydrate ($C_{\text{Zn(OAc)}_2}^{\text{Ref}}$) est de $5,05 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ ($C_{\text{EDA}}^{\text{Ref}} / C_{\text{Zn(OAc)}_2}^{\text{Ref}} = 1,74$). Dans cette partie, la concentration d'acétate de zinc dihydrate ($[\text{Zn(OAc)}_2]$) et celle d'éthylènediamine ($[\text{EDA}]$) sont modifiées proportionnellement, c'est-à-dire que le rapport $[\text{EDA}]/[\text{Zn(OAc)}_2]$ est gardé constant et égal à 1,74 et que le volume de la solution est toujours égal à 34 mL. Le rapport $[\text{Zn(OAc)}_2]/C_{\text{Zn(OAc)}_2}^{\text{Ref}}$ (avec $C_{\text{Zn(OAc)}_2}^{\text{Ref}} = 5,05 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$) varie de 0,25 à 2,0. Un rapport de 1,0 correspond aux conditions standard.

Le pH du milieu réactionnel introduit dans l'autoclave varie entre 8,1 et 8,4 ce qui est proche de 8,2, valeur fixée précédemment. La figure 55 représente l'évolution de la longueur et du diamètre des nanobâtonnets obtenus après une synthèse hydrothermale de 2 heures à 110°C avec différentes valeurs du rapport $[\text{Zn(OAc)}_2]/C_{\text{Zn(OAc)}_2}^{\text{Ref}}$ et un rapport $[\text{EDA}]/[\text{Zn(OAc)}_2]$ égal à 1,74.

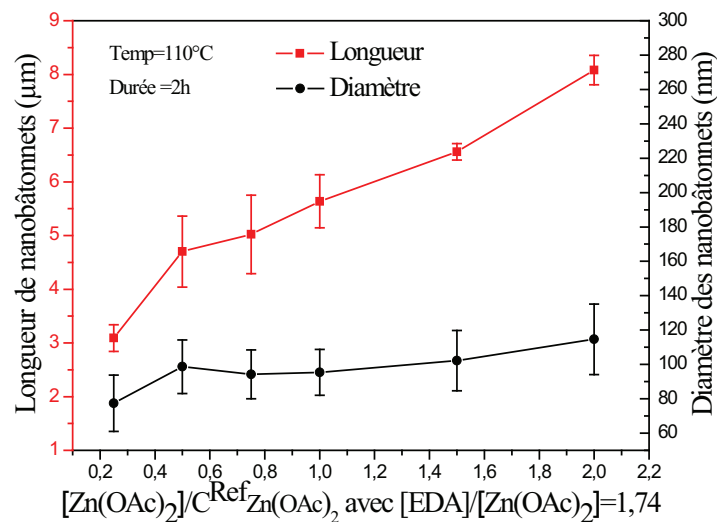


Figure 55 : Evolution de la longueur (courbe rouge) et du diamètre (courbe noire) des nanobâtonnets fixés sur le substrat en fonction du rapport $[\text{Zn(OAc)}_2]/C_{\text{Zn(OAc)}_2}^{\text{Ref}}$, avec $[\text{EDA}]/[\text{Zn(OAc)}_2]=1,74$.

La longueur des nanobâtonnets augmente lorsque la concentration des réactifs augmente. La longueur maximale de $8,08 \pm 0,27 \mu\text{m}$ est obtenue pour un rapport de 2,0 et la longueur minimale de $3,09 \pm 0,25 \mu\text{m}$ pour un rapport de 0,25. La longueur des nanobâtonnets est proportionnelle à la concentration de la solution, ce qui est en accord avec les résultats obtenus avec d'autres réactifs.^{249,18} Cette évolution est

généralement attribuée à la modification de la sursaturation.^{249,18} Il est tout de même important de noter qu'avec un rapport égal à 2,0, une longueur d'environ 8 μm est atteinte. Cette longueur est proche des 10 μm souhaités. A la vue de la marge d'erreur, il est difficile de se prononcer sur l'évolution du diamètre des nanobâtonnets en fonction de la concentration des réactifs. Un diamètre aux alentours de 100 nm est généralement observé, excepté pour un rapport de 0,25 pour lequel le diamètre est de 77 ± 16 nm.

La modification de la concentration des réactifs permet donc d'obtenir des nanobâtonnets de longueur très variée, ce qui est une très bonne chose pour la réalisation de cellules photovoltaïques d'épaisseur différentes. En revanche, quelle que soit la valeur du rapport $[\text{Zn}(\text{OAc})_2]/C_{\text{Zn}(\text{OAc})_2}^{\text{Ref}}$, du ZnO est toujours présent en solution au bout de 2 heures de réaction à 110°C. Il n'est donc pas possible de s'affranchir du ZnO en solution en modifiant la concentration des précurseurs.

La modification de la concentration ne semble pas influencer l'orientation des nanobâtonnets (figure 56). En effet, la raie de diffraction des plans (0002) est de loin la plus intense quelle que soit la valeur du rapport $[\text{Zn}(\text{OAc})_2]/C_{\text{Zn}(\text{OAc})_2}^{\text{Ref}}$, ce qui signifie que tous les nanobâtonnets sont orientés perpendiculairement au substrat. En réalité, les autres raies ((10-10), (10-11), (10-12) et (11-20)) sont également présentes, mais leur intensité est tellement faible qu'elles ne sont pas ou peu visibles sur la figure 56.

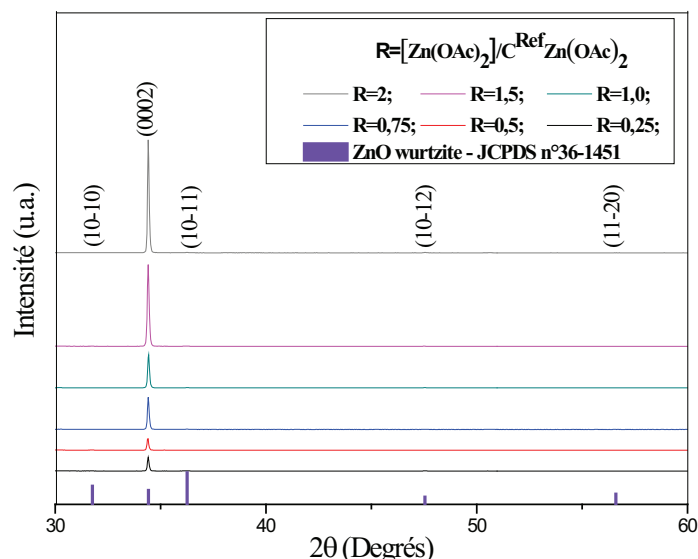


Figure 56 : Diffractogrammes de rayons X des nanobâtonnets de ZnO obtenus pour différentes valeurs du rapport $[\text{Zn}(\text{OAc})_2]/C_{\text{Zn}(\text{OAc})_2}^{\text{Ref}}$ (0,25 : courbe noire ; 0,5 : rouge ; 0,75 : bleue ; 1 : verte ; 1,5 : rose ; 2 : grise). Les traits violets correspondent aux plans de Bragg de la structure wurtzite de l'oxyde de zinc extraits de la fiche JCPDS n°36-1451.

Des mesures de photoluminescence ont également été réalisées sur les nanobâtonnets élaborés à partir de différentes concentrations de précurseurs (figure 57a). Tous les échantillons présentent des défauts structuraux (bosse à 600 nm). Comme précédemment, la quantité relative de défauts présents dans différents échantillons peut être évaluée grossièrement en comparant la valeur que prend, pour chaque échantillon, le rapport de l'intensité du pic des défauts sur celle de la raie située à 381 nm. Aucune relation n'est visible entre la densité de défauts présents dans les nanobâtonnets et l'augmentation du rapport $[\text{Zn}(\text{OAc})_2]/C_{\text{Zn}(\text{OAc})_2}^{\text{Ref}}$ (figure 57b). Ce résultat était prévisible étant donné qu'il a été montré précédemment que la densité des défauts varie énormément entre plusieurs synthèses totalement identiques.

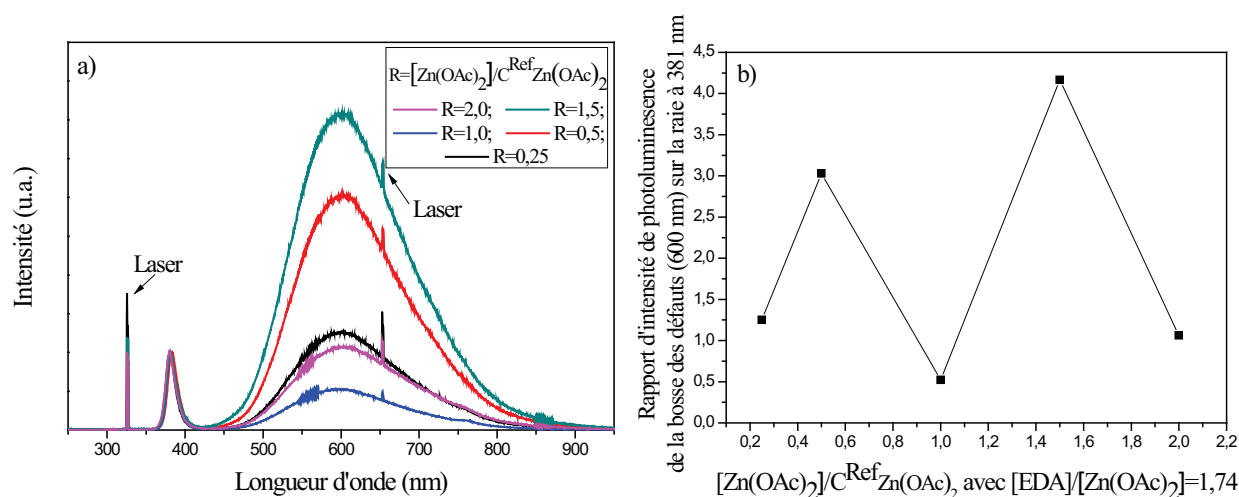


Figure 57 : a) Spectres de photoluminescence des nanobâtonnets synthétisés à partir de différentes concentrations de précurseurs ($[\text{Zn}(\text{OAc})_2]/C_{\text{Zn}(\text{OAc})_2}^{\text{Ref}} = 0,25$ (courbe noir) ; 0,5 (rouge) ; 1,0 (bleue) ; 1,5 (verte) ; 2,0 (rose)). Chaque spectre a été normalisé par rapport à la raie d'émission à 381 nm. b) Graphique montrant l'évolution du rapport de l'intensité du pic des défauts sur celle de la raie située à 381 nm en fonction de $[\text{Zn}(\text{OAc})_2]/C_{\text{Zn}(\text{OAc})_2}^{\text{Ref}}$.

En résumé, la modification de la concentration des réactifs influence principalement la longueur des nanobâtonnets de ZnO. Les autres paramètres morphologiques restent relativement inchangés.

2.3.4 Modification de la durée de la synthèse hydrothermale

L'évolution de la longueur et du diamètre des nanobâtonnets en fonction de la durée de la synthèse hydrothermale (30 min à 1080 min) est visible sur la figure 58. Les autres paramètres de la synthèse sont ceux du protocole standard.

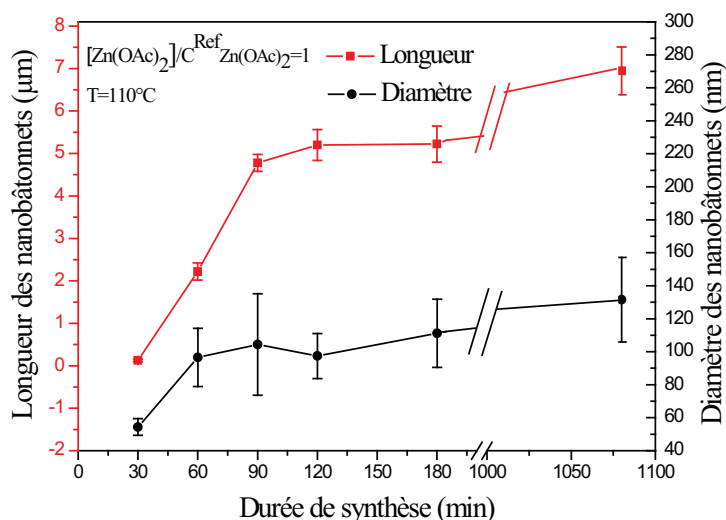


Figure 58 : Evolution de la longueur (courbe rouge) et du diamètre (courbe noire) des nanobâtonnets attachés au substrat en fonction de la durée de la synthèse hydrothermale

Après une durée de 30 minutes nécessaire à la montée en température de la solution dans l'autoclave, la longueur des nanobâtonnets augmente linéairement avec la durée de la réaction, jusqu'à atteindre une valeur de $4,77 \pm 0,20 \mu\text{m}$, pour un temps de 90 minutes. Pour des durées de réactions supérieures, l'augmentation de la longueur est fortement ralentie. Au bout de 1080 minutes, les nanobâtonnets atteignent quasiment les $7 \mu\text{m}$. Durant les premiers instants de la réaction, énormément de matière (Zn^{2+} , OH^-) est disponible, ce qui permet la croissance rapide de nanobâtonnets sur le substrat (équation 8 dans le sens direct). Au fur et à mesure de la réaction, la concentration des précurseurs en solution diminue. La réaction de dissolution du ZnO (équation 8 dans le sens indirect) devient donc de plus en plus concurrentielle à celle de la cristallisation, ce qui explique le ralentissement de croissance observé sur la figure 58. Dans la réaction couramment employée et décrite dans la littérature qui utilise de l'HMTA et du nitrate de zinc, une diminution de la longueur des nanobâtonnets est observée pour des temps de synthèse très longs,¹⁹ ce qui n'est pas le cas ici. Le diamètre des nanobâtonnets augmente durant les 60 premières minutes et se stabilise aux alentours des 100 nm pour une durée de réaction plus longue. Les

nanobâtonnets atteignent donc leur diamètre d'équilibre (100 nm) au bout d'une heure. Pour une très longue durée (1080 minutes), le diamètre semble toutefois augmenter légèrement (131 ± 26 nm).

La modification de la température permet d'obtenir des nanobâtonnets de longueur variable. Pour un temps de synthèse supérieur ou égal à environ 40 minutes, du ZnO apparaît en solution. En revanche, pour une durée de 30 minutes, il n'a pas encore eu le temps de se former. Ce dernier résultat semble à première vue intéressant, étant donné qu'il montre la possibilité de faire croître des nanobâtonnets sur le substrat tout en empêchant la nucléation de ZnO en solution. Cependant, il n'est pas utilisable pour une application photovoltaïque. En effet, les nanobâtonnets obtenus suite à une synthèse de 30 minutes ont une longueur de $0,13 \pm 0,03$ μm , alors que l'épaisseur de la couche poreuse de TiO_2 dans les cellules solides à colorant se compte en micromètre. Les nanobâtonnets sont donc beaucoup trop courts. Au bout de 30 minutes de réaction, la répartition des nanobâtonnets sur le substrat n'est pas encore homogène, ce qui est également problématique pour la réalisation d'une cellule photovoltaïque. En effet, dans certaines zones du substrat, aucun nanobâtonnet n'a encore eu le temps de croître. La longueur de $0,13 \pm 0,03$ μm a été calculée en ne prenant pas en compte les zones non recouvertes de nanobâtonnets.

Pour des durées de synthèse allant de 60 à 1080 minutes, les nanobâtonnets sont toujours orientés perpendiculairement au substrat (figure 59a). En effet, pour chaque échantillon, l'intensité de la raie de diffraction associée aux plans (0002) est beaucoup plus importante que les autres raies qui ne sont visibles qu'à fort grossissement (ce qui n'est pas le cas ici). Pour une synthèse de 30 minutes, la présence de nanobâtonnets n'est pas détectée figure 59a. Le faisceau de rayons X a très certainement frappé une zone non recouverte de nanobâtonnets, ou alors le temps de comptage était trop faible pour pouvoir extraire les raies de diffraction du bruit de fond.

La quantité relative de défauts structuraux présents dans les nanobâtonnets obtenus à partir de différents temps de synthèse est déterminée par photoluminescence. Aucune relation n'est visible entre la densité de défauts et la durée de la réaction (figure 59b), sans doute pour les mêmes raisons que citées précédemment.

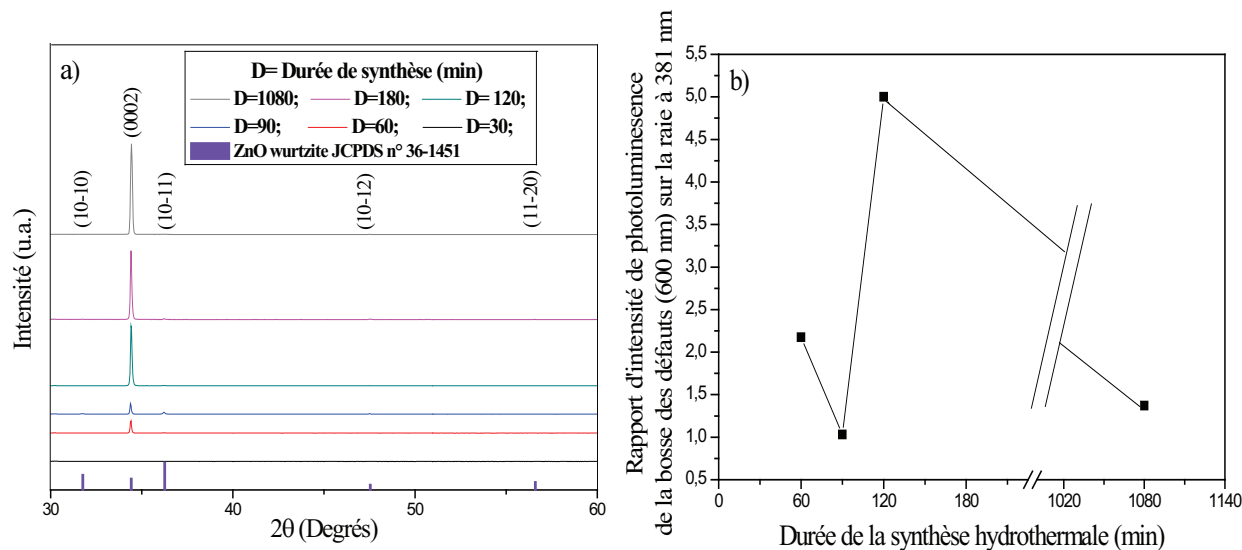


Figure 59: a) Diffractogrammes de rayons X des nanobâtonnets de ZnO obtenues pour différents temps de synthèse (30 min : courbe noire ; 60 min : rouge ; 90 min : bleue ; 120 min : verte ; 180 min : rose ; 1080 min : grise). Les traits violets correspondent aux plans de Bragg de la structure wurtzite de l'oxyde de zinc extraits de la fiche JCPDS n°36-1451. b) Graphique montrant l'évolution du rapport de l'intensité du pic de photoluminescence des défauts sur celle de la raie située à 381 nm en fonction de la durée de la réaction.

La croissance des nanobâtonnets se déroule donc en deux étapes. La première, durant laquelle la longueur des nanobâtonnets augmente très rapidement et la seconde, durant laquelle la croissance est beaucoup plus lente. Avant que ces deux étapes puissent avoir lieu, un délai de 30 minutes environ est nécessaire pour la montée en température de l'autoclave. Pour des temps de synthèse supérieurs à ce délai, la croissance des nanobâtonnets se fait perpendiculairement au substrat. Quelle que soit la durée de la synthèse, les nanobâtonnets contiennent toujours des défauts structuraux.

2.3.5 Modification de la température de la réaction hydrothermale

L'effet de la température de synthèse sur la longueur et le diamètre des nanobâtonnets, pour une durée de réaction de 2 et 18 heures est présenté respectivement sur la figure 60a et la figure 60b. La concentration des réactifs est la même que dans le protocole standard.

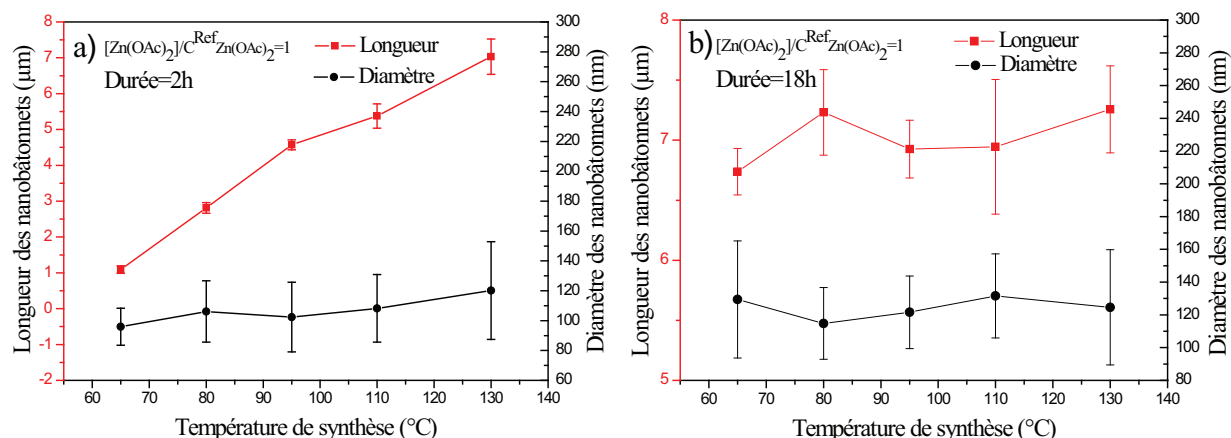


Figure 60 : Evolution de la longueur (courbe rouge) et du diamètre (courbe noire) des nanobâtonnets en fonction de la température de réaction, pour une durée de synthèse de a) 2 heures et b) 18 heures.

Pour une durée de réaction de 2 heures, une relation quasi-linéaire entre la longueur des nanobâtonnets et la température de synthèse est observée. La même évolution avait été observée par M. Guo *et al.*¹⁸ pour d'autres réactifs. La longueur varie de $1,09 \pm 0,10 \mu\text{m}$ pour une température de 65°C à $7,3 \pm 0,49 \mu\text{m}$ pour une température de 130°C . Pour une durée de réaction plus longue (18 heures), la longueur des nanobâtonnets est aux alentours de $7 \mu\text{m}$, quelle que soit la température de synthèse. Etant donné que pour une durée de réaction de 18 heures, la longueur des nanobâtonnets est similaire, la différence de longueur observée pour deux heures de synthèse est liée à une différence de vitesse de croissance. Plus la température de synthèse est basse, plus la vitesse de croissance est lente. Pour les deux durées de réaction, le diamètre des nanobâtonnets n'évolue pas beaucoup. Il prend une valeur moyenne de 106 nm et 125 nm pour des temps de croissance respectifs de 2 et 18 heures.

Lorsque la durée de la réaction est fixée à 2 heures, des pincesaux de ZnO sont observés à la surface des nanobâtonnets fixés sur le substrat pour des températures de synthèse supérieures ou égales à 80°C (figure 61a). En revanche, pour une température de 65°C et la même durée de réaction, aucun pinceau n'est visible (figure 61b).

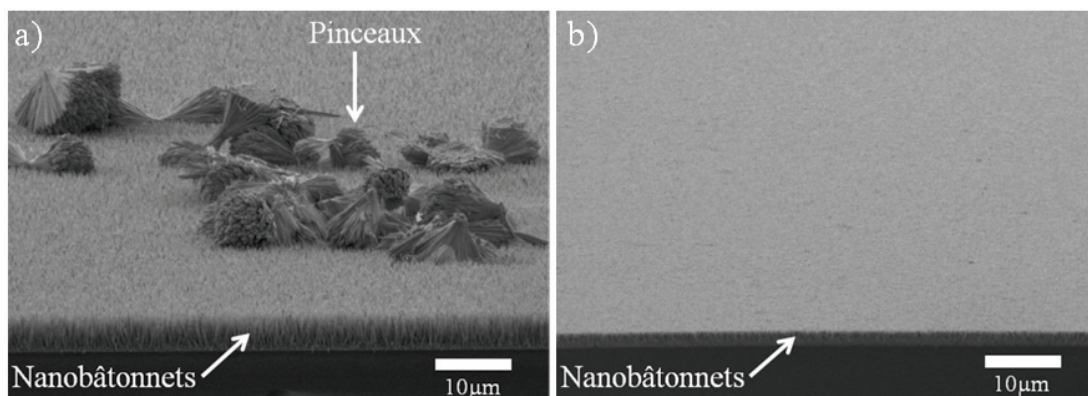


Figure 61 : Images MEB représentatives de la face supérieure de substrats incliné à 85° après deux heures de synthèse hydrothermale à a) 110°C et b) 65°C.

L'absence de pinceaux pour une température de 65°C peut être due au fait que l'hydroxyacétate de zinc n'a pas encore eu le temps de se décomposer en ZnO. Le diffractogramme de rayons X du précipité récupéré après deux heures de synthèse à 65°C (figure 62) confirme bien cette hypothèse. En effet, de l'hydroxyacétate de zinc est bien présent en solution à la fin de la synthèse. De plus, ce précipité ne semble pas contenir de ZnO, ce qui prouve bien l'absence de pinceaux et de bâtonnets en solution. Il faut tout de même noter qu'une très faible quantité de pinceaux ou de bâtonnets non détectable par diffraction des rayons X peut être présente en solution à la fin de la réaction. La figure 62 confirme également que tout l'hydroxyacétate de zinc se décompose en ZnO après deux heures de réaction à 80°C.

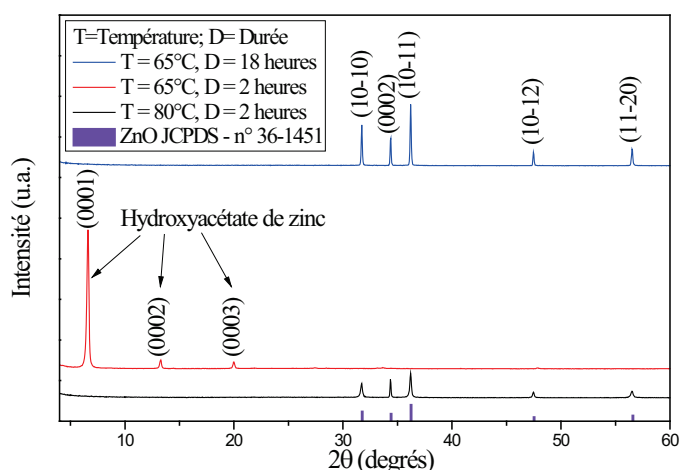


Figure 62 : Diffractogrammes de rayons X des précipités présents dans l'autoclave à la fin de la synthèse, obtenus pour différentes températures (65°C et 80°C) et durées de réaction (2 h et 18 h). Les traits violets correspondent aux plans de Bragg de la structure wurtzite de l'oxyde de zinc extraits de la fiche JCPDS n°36-1451.

La synthèse hydrothermale effectuée à 65°C pendant deux heures permet donc de faire croître des nanobâtonnets d'environ 1 μm de long sur le substrat, sans que de l'oxyde de zinc se forme en même temps en solution. Ces conditions sont donc idéales pour réaliser des cellules photovoltaïques de faible épaisseur (1 μm) étant donné qu'il est impossible que des pinceaux viennent se fixer sur les nanobâtonnets qui croissent sur le support. De plus, sachant que la vitesse de croissance moyenne est lente ($\approx 0,5 \mu\text{m.h}^{-1}$), la longueur des nanobâtonnets ne varie quasiment pas d'un échantillon à l'autre. La figure 61b prouve également que l'hydroxyacétate de zinc ne se fixe pas sur les nanobâtonnets, ce qui est également une condition importante pour un bon fonctionnement de la cellule. En effet, l'hydroxyacétate de zinc pourrait être la source de courts-circuits dans la cellule. Cependant, ce protocole ne permet pas d'obtenir des cellules épaisses ($\geq 5 \mu\text{m}$), étant donné que l'augmentation de la durée de réaction qui est nécessaire à l'augmentation de la longueur des nanobâtonnets, s'accompagne de la décomposition de l'hydroxyacétate de zinc en ZnO (figure 62), donc de la formation de pinceaux.

Les nanobâtonnets obtenus au bout de 2 heures de réaction, en faisant varier la température de synthèse, sont tous orientés perpendiculairement au substrat (figure 63a). Tous ont également des défauts structuraux. Pour les mêmes raisons que précédemment, aucune relation ne semble exister entre la quantité des défauts présents dans les nanobâtonnets et la température de réaction (figure 63b).

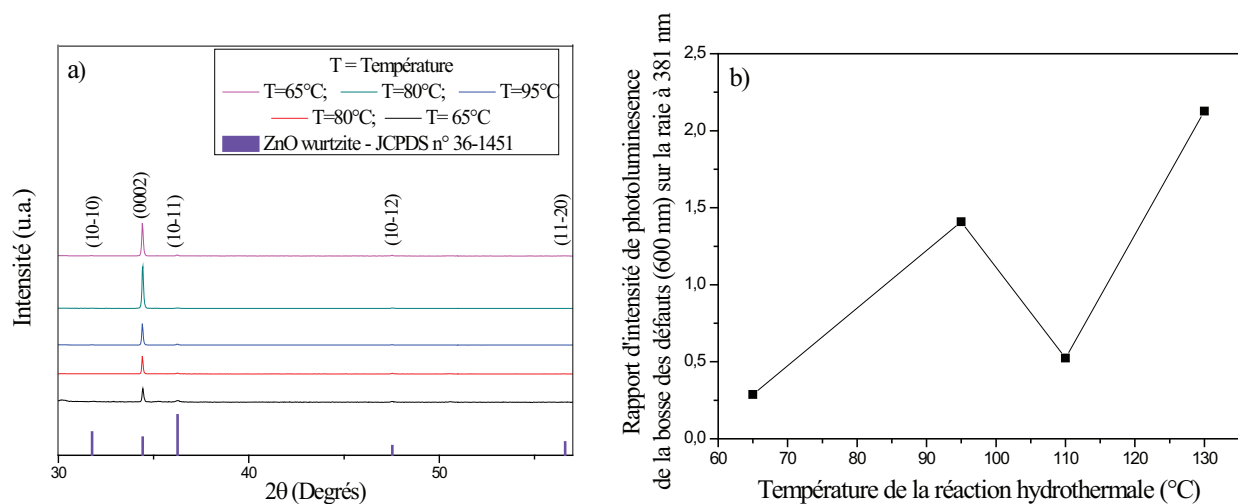


Figure 63 : a) Diffractogrammes de rayons X des nanobâtonnets de ZnO obtenus pour une durée de 2 heures et différentes températures de synthèse (65°C : courbe noire ; 80°C : rouge ; 95°C : bleue ; 110°C : verte ; 130°C : rose) (durée : 2h). Les traits violets correspondent aux plans de Bragg de la structure wurtzite de l'oxyde de zinc extraits de la fiche JCPDS n°36-1451. b) Graphique montrant l'évolution du rapport de l'intensité du pic des défauts sur celle de la raie située à 381 nm en fonction de la température de la réaction (durée : 2h).

Le principal résultat à retenir de cette partie est la croissance de nanobâtonnets de ZnO sur le substrat, sans la moindre trace de ZnO en solution, lorsque la durée et la température de la réaction hydrothermale sont respectivement fixées à 2 heures et 65°C. La longueur des nanobâtonnets ainsi obtenus est de $1,09 \pm 0,10 \mu\text{m}$. Ultérieurement, il sera prouvé que ce protocole permet même la croissance de nanobâtonnets de 2 ou 3 μm de long. En revanche, des longueurs plus importantes sont difficilement atteintes lorsque la température de synthèse n'est que de 65°C. Un autre protocole permettant à la fois la croissance de longs nanobâtonnets ($\geq 5 \mu\text{m}$) et inhibant la formation de ZnO en solution, doit donc encore être développé.

2.3.6 Influence du vieillissement de l'éthylènediamine

Jusqu'à présent, le temps passé par l'EDA à l'air a été minimisé le plus possible. Dans cette partie, 50 mL de solution aqueuse d'EDA (20 Vol%) sont placés dans un bécher non recouvert et laissés tels quels à l'air ambiant pendant 0 minute, 1 heure ou 3 heures. Au bout de ce délai, 10 mL sont prélevés et mélangés à 24 mL de solution aqueuse d'acétate de zinc dihydrate. La solution ainsi obtenue est mise dans l'autoclave, qui est immédiatement placé pendant 2 heures dans l'étuve à 110°C.

Afin de pouvoir comprendre les résultats de la synthèse hydrothermale, il est important d'étudier l'évolution du précipité qui se forme immédiatement après le mélange de l'EDA vieillie à l'air et de l'acétate de zinc dihydrate. Le diffractogramme des précipités récupérés est visible sur la figure 64.

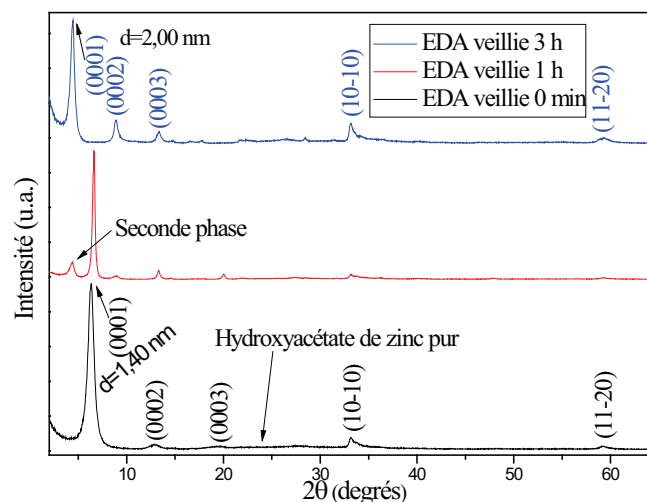
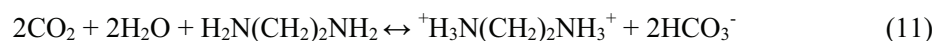


Figure 64 : Diffractogrammes de rayons X des précipités qui se forment immédiatement après le mélange de l'acétate de zinc dihydrate ($0,72 \text{ mol.L}^{-1}$) et de l'éthylènediamine (20 Vol%) pour un vieillissement préalable de l'EDA à l'air ambiant de 0 minutes (courbe noire), 1 heure (courbe rouge) et 3 heures (courbe bleue).

Comme précédemment, en l'absence de vieillissement de l'éthylènediamine, le précipité qui se forme immédiatement après mélange des réactifs est de l'hydroxyacétate de zinc hydraté. Après vieillissement de l'EDA à l'air pendant une heure, le précipité n'est plus monophasique. En effet, il est composé d'un mélange d'hydroxyacétate de zinc et d'une seconde phase. Pour un temps d'exposition de l'EDA à l'air encore plus long (3 heures), seule cette seconde phase inconnue se forme lors du mélange des réactifs. Le vieillissement de l'EDA à l'air permet donc l'apparition d'une nouvelle phase en solution au détriment de l'hydroxyacétate de zinc.

Cette nouvelle phase présente également les caractéristiques d'un hybride lamellaire triple couches, c'est-à-dire que le feuillet est composé de trois « rangées » d'atomes de zinc. En effet, les raies de diffractions (000*l*), (10-10) et (11-20) sont présentes comme pour l'hydroxyacétate de zinc (figure 64). Le positionnement de ces deux dernières raies est le même pour les deux phases, il est donc fort possible que leurs feuillets respectifs aient la même unité structurale, à savoir : $[\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$. Seules les raies (000*l*) sont décalées vers les petits angles, ce qui est dû à l'augmentation de la distance interlamellaire. Cette distance passe de 1,40 nm pour l'hydroxyacétate de zinc à 2,00 nm pour la nouvelle phase. Cette différence est sans doute due à la présence d'un autre anion que l'acétate entre les feuillets.

Afin de connaître l'espèce ou les espèces présentes entre les feuillets, une analyse chimique a été effectuée sur la phase inconnue (tableau 6). Le pourcentage massique d'azote dans le composé est de 0,15%. Cette valeur est beaucoup trop faible pour que de l'éthylènediamine ou un de ces dérivés soit présent entre les feuillets. La nouvelle espèce présente entre les feuillets ne provient donc pas du milieu réactionnel étant donné qu'il ne contient que de l'acétate de zinc, de l'EDA et de l'eau. Sachant que cette nouvelle phase ne se forme qu'après exposition de l'EDA à l'air, une réaction entre ces deux composants doit être à l'origine de l'introduction d'une nouvelle espèce dans la solution. L'éthylènediamine est connue pour réagir avec le CO_2 ²⁸⁷ présent dans l'air suivant la réaction suivante :



Au regard de la réaction 11, il est possible que des hydrogénocarbonates soient présent en solution

Pour une solution ayant un pH de 8,2, l'hydrogénocarbonate (HCO_3^-) est l'espèce majoritaire en solution, bien que des carbonates (CO_3^{2-}) soient également présents (équation 12).²⁸⁸



Afin de confirmer la présence de groupements à base de carbonate dans le matériau lamellaire, ce dernier a été caractérisé par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) (figure 65).

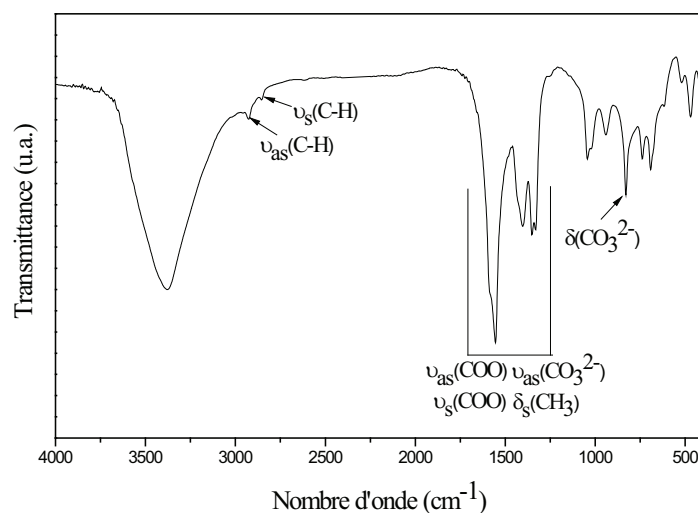


Figure 65 : Spectre infrarouge de la phase inconnue. Ce spectre a été indexé grâce aux travaux de M. Bucca *et al.*²⁸⁹ et de T. Biswick *et al.*²⁸⁴

La bande à 830 cm⁻¹ est due au « bending mode » $\delta(\text{CO}_3^{2-})$ des carbonates (CO_3^{2-}).²⁸⁹ Un groupement à base de carbonate est donc bien présent dans la phase récupérée après mélange d'EDA vieillie (3 heures) et d'acétate de zinc dihydrate. D'autres modes de vibration sont encore visibles sur la figure 65, dont deux à 2926 cm⁻¹ et à 2855 cm⁻¹. Les bandes de vibration situées entre 3000 cm⁻¹ et 2800 cm⁻¹ sont généralement dues à l'élongation symétrique et antisymétrique des liaisons $\nu(\text{C-H})$. Or, ni les hydrogénocarbonates, ni les feuillets inorganiques ne contiennent de liaisons C-H. La seule espèce présente dans le milieu réactionnel ayant des liaisons C-H est l'acétate. La phase inconnue contient donc également des anions acétates. Etant donné que la concentration des hydrogénocarbonates en solution est supérieure à celle des carbonates, il paraît évident, que la formule chimique du matériau hybride lamellaire inconnu soit : $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{CH}_3\text{COO})_{2x}(\text{HCO}_3)_{2-2x} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($0 \leq x \leq 1$). Cependant, il a été prouvé que des matériaux hybrides contenant des carbonates peuvent se former alors que les hydrogénocarbonates sont majoritaires en solution.²⁸⁸ La formule chimique $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{CH}_3\text{COO})_{2y}(\text{CO}_3)_{1-y} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ ($0 \leq y \leq 1$) peut donc également correspondre au composé inconnu. Afin de déterminer la valeur des inconnus x , y , n et m ,

une analyse thermogravimétrique entre 20°C et 600°C sous air à la vitesse de 2°C par minute a été effectuée sur le composé à identifier.

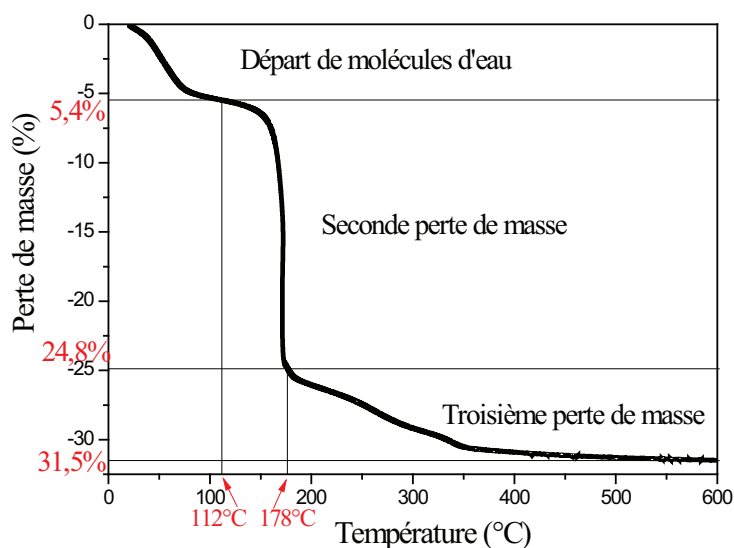


Figure 66 : Thermogramme du composé qui précipite immédiatement après mélange d'acétate de zinc dihydrate et d'EDA vieillie pendant trois heures.

Une première perte de masse de 5,4% due certainement au départ de molécules d'eau est visible sur le thermogramme (figure 66). Deux pertes de masse sont ensuite visibles à 112°C et 178°C. Elles sont dues à la condensation des groupements hydroxydes et à la décomposition des parties organiques. Il est cependant difficile de savoir quelle perte de masse est reliée à quel changement dans le matériau. Au final, le matériau récupéré après chauffage est de l'oxyde de zinc et la perte de masse totale est de 31,5%.

En combinant les mesures thermogravimétriques et les analyses chimiques effectuées sur le composé, par le service central d'analyse du CNRS à Vernaison, les inconnues x , y , n et m peuvent maintenant être déterminées. Le tableau 6 compare les formules chimiques obtenues aux résultats expérimentaux (perte de masse et analyse chimique). Il faut savoir qu'afin d'obtenir la meilleure adéquation possible entre les formules chimiques et les résultats expérimentaux, le nombre de groupements hydroxyde a également été modifié.

Tableau 6 : Comparaison entre les données (pertes de masse et pourcentage massique) expérimentales de la phase inconnue et les mêmes données calculées pour les formules chimiques : $\text{Zn}_5(\text{OH})_{8,2}(\text{OAc})_1(\text{HCO}_3)_{0,8} \cdot 1,9\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Zn}_5(\text{OH})_7(\text{OAc})_{1,2}(\text{CO}_3)_{0,9} \cdot 1,9\text{H}_2\text{O}$ avec $\text{OAc} = \text{CH}_3\text{COO}^-$.

	Valeurs expérimentales	$\text{Zn}_5(\text{OH})_{8,2}(\text{OAc})(\text{HCO}_3)_{0,8} \cdot 1,9\text{H}_2\text{O}$	$\text{Zn}_5(\text{OH})_7(\text{OAc})_{1,2}(\text{CO}_3)_{0,9} \cdot 1,9\text{H}_2\text{O}$
% Zn	52,0%	53,8%	54,1%
% C	6,79%	5,5%	6,6%
% H	2,26%	2,6%	2,4%
% N	0,15%	0%	0%
Perte de masse totale	31,5%	33%	32,6%
1 ^{ère} perte de masse	5,4%	5,6%	5,7%
2 ^{ème} et 3 ^{ème} perte de masse	26,1%	27,4%	26,9%

Si l'on suppose que des anions hydrogénocarbonates sont présents dans la phase qui se forme immédiatement après mélange de l'acétate de zinc dihydrate et de l'EDA vieillie (3 heures), la formule chimique la plus en accord avec les résultats expérimentaux est : $\text{Zn}_5(\text{OH})_{8,2}(\text{CH}_3\text{COO})(\text{HCO}_3)_{0,8} \cdot 1,9\text{H}_2\text{O}$. Toutes les pertes de masse et tous les pourcentages massiques déterminés à partir de la formule précédente sont proches des résultats expérimentaux (tableau 6). Il est donc fort possible que la phase qui se forme lors du mélange des réactifs est $\text{Zn}_5(\text{OH})_{8,2}(\text{CH}_3\text{COO})(\text{HCO}_3)_{0,8} \cdot 1,9\text{H}_2\text{O}$.

Cependant, les résultats obtenus en supposant que le précipité récupéré contient des carbonates, sont encore plus proches ou tout du moins identiques aux valeurs expérimentales (tableau 6). Seul le pourcentage massique de zinc s'éloigne de la valeur expérimentale. La formule chimique associée à ces résultats est : $\text{Zn}_5(\text{OH})_7(\text{CH}_3\text{COO})_{1,2}(\text{CO}_3)_{0,9} \cdot 1,9\text{H}_2\text{O}$. Il est important de noter que l'unité structurale du feuillet de ce composé est loin de la composition théorique $([\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})]^{2+})$.

Les deux formules précédentes peuvent correspondre au matériau récupéré, même si la deuxième est plus proche des résultats expérimentaux. Afin de savoir laquelle de ces deux structures permet d'obtenir une distance interlamellaire de 2,00 nm, un enregistrement synchrotron sur cette phase a été

effectué. Cependant, les calculs n'ont jamais convergé sans doute à cause de la structure trop désordonnée du matériau. Il n'est donc pas possible de connaître la formule chimique exact du matériau inconnu.

Donc, au final, le matériau qui précipite immédiatement après mélange d'acétate de zinc dihydrate et d'EDA vieillie pendant 3 heures est un matériau lamellaire triple couche, composé de feuillets ayant une structure du type : $[\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$. Ces feuillets sont séparés soit par des anions acétate et carbonate, soit par des anions acétate et hydrogénocarbonate. Dans la suite, ce précipité sera appelé phase 1. Maintenant que la structure de la phase 1 a été étudiée, il est important de savoir quelle modification va entraîner la présence de ce nouveau précipité lors de la synthèse hydrothermale. Dans la suite de ce paragraphe, toutes les synthèses ont été effectuées avec de l'EDA qui a été vieillie pendant trois heures à l'air ambiant. Les autres paramètres de la synthèse sont identiques à ceux du protocole standard.

Aucune modification de l'orientation (figure 67a et b), ni des dimensions (figure 67b) des nanobâtonnets qui croissent sur le substrat n'est visible. En effet, ils sont toujours orientés perpendiculairement au substrat et ont une longueur et un diamètre respectifs d'environ 5,3 μm et 100 nm. La longueur des nanobâtonnets les plus longs est toujours homogène (figure 67b). Mais, sur la figure 67c prise à faible grossissement et avec une forte inclinaison du substrat, aucun pinceau n'est visible à la surface des nanobâtonnets, ce qui n'est pas le cas lorsque l'EDA n'est pas vieillie (figure 61a).

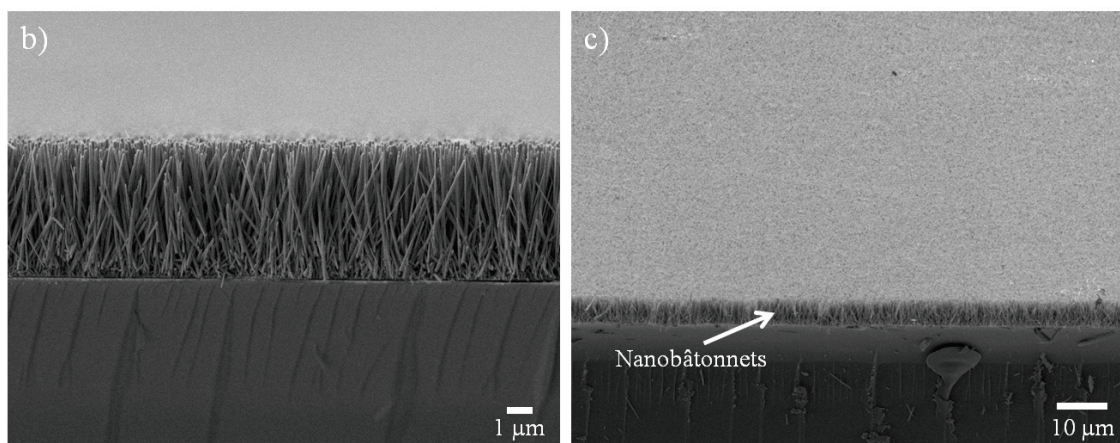
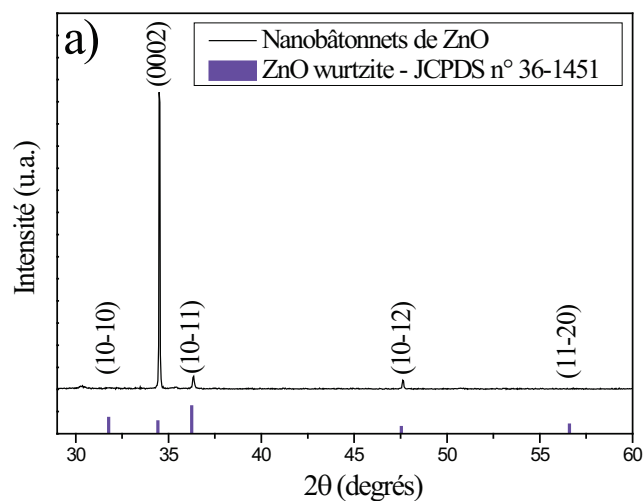


Figure 67 : a) Diffractogramme de rayons X des nanobâtonnets obtenus après vieillissement de l'EDA à l'air pendant 3 heures. Les traits violets correspondent aux plans de Bragg de la structure wurtzite de l'oxyde de zinc extraits de la fiche JCPDS n°36-1451. Images MEB représentatives des mêmes nanobâtonnets vus b) de côté (90°) et c) avec une inclinaison de 80° du substrat.

Cette absence de pinceaux à la surface des nanobâtonnets est due à la non formation de ZnO en solution au bout de 2 heures de réaction à 110°C. En effet, le diffractogramme du précipité récupéré en solution à la fin de la synthèse hydrothermale confirme que seule la phase 1 est présente à la fin de la réaction. On remarque également que cette phase ne semble pas se fixer sur les nanobâtonnets de ZnO (figure 67c).

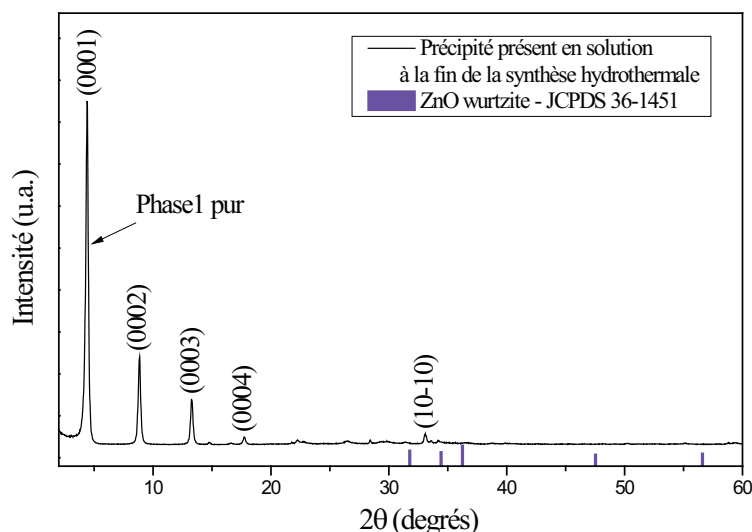


Figure 68 : Diffractogramme de rayons X du précipité présent dans l'autoclave à la fin de la synthèse, obtenu après vieillissement préalable de l'EDA pendant 3 heures à l'air ambiant. Les traits violets correspondent aux plans de Bragg de la structure wurtzite de l'oxyde de zinc extraits de la fiche JCPDS n°36-1451.

Sur une série de plusieurs synthèses hydrothermales identiques d'une durée de 2 heures chacune, la présence d'une faible quantité de ZnO dans le précipité récupéré en solution à la fin de la réaction est quelque fois décelable sur le diffractogramme (ce qui n'est pas le cas sur celui de la figure 68). Ceci prouve que la décomposition de la phase 1 nécessaire à la croissance de pinceaux a quand même lieu. Elle est juste plus lente que celle de l'hydroxyacétate de zinc. La phase 1 est donc plus stable thermiquement que l'hydroxyacétate de zinc. Pour une synthèse hydrothermale à 110°C, une durée de 2 heures correspond juste à la limite d'apparition des pinceaux en solution, lorsque l'EDA a été préalablement vieillie.

Le vieillissement de l'EDA permet donc d'empêcher (pendant un certain temps) la formation des pinceaux, tout en autorisant la croissance de longs nanobâtonnets ($> 5 \mu\text{m}$). La réalisation de cellules photovoltaïques épaisses est donc envisageable, étant donné que le dépôt de pinceaux sur les nanobâtonnets est évité. Hormis ce retard dans la croissance des pinceaux, aucune modification de la morphologie des nanobâtonnets n'est observée. Il ne reste plus qu'à prouver que des nanobâtonnets encore plus longs ($\approx 10 \mu\text{m}$) peuvent être synthétisés avec de l'EDA vieillie.

Lorsque de l'EDA vieillie est mélangée à l'acétate de zinc dihydrate de telle sorte que le rapport $[\text{Zn}(\text{OAc})_2]/C_{\text{Zn}(\text{OAc})_2}^{\text{Ref}}$ fasse 2 et non plus 1 comme précédemment ($[\text{EDA}]/[\text{Zn}(\text{OAc})_2]=1,74$), les nanobâtonnets obtenus après 2 heures de synthèse à 110°C ont une longueur de $8,3 \mu\text{m}$ (figure 69). Pour cette concentration, aucun pinceau (ou alors très peu) sont détectés comme dans la partie précédente.

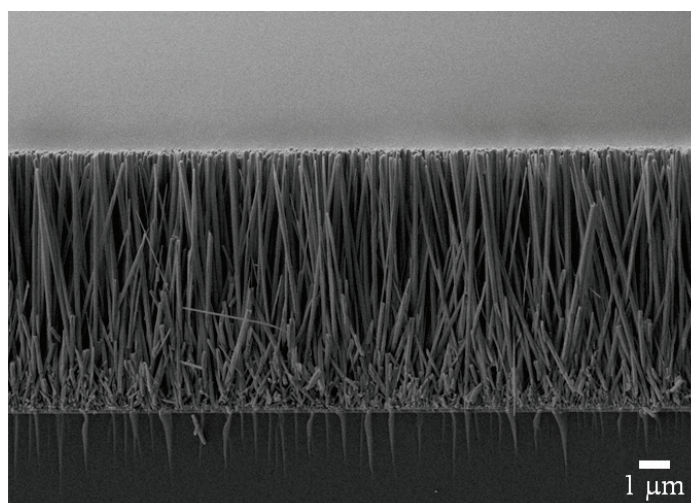


Figure 69 : Image MEB des nanobâtonnets obtenus après vieillissement de l'EDA et pour un rapport $[\text{Zn}(\text{OAc})_2]/C_{\text{Zn}(\text{OAc})_2}^{\text{Ref}}$ égal à deux. La durée et la température de synthèse hydrothermale sont respectivement de 2 heures et 110°C.

Cette longueur de 8,3 μm est proche des 10 μm fixé par le cahier des charges, dont l'objectif était de synthétiser de longs nanobâtonnets. Des nanobâtonnets de 8,3 μm peuvent être considérés comme longs et l'objectif fixé par le cahier des charges peut donc être considéré comme rempli, même si cette longueur est légèrement inférieure au 10 μm . Le vieillissement de l'EDA et l'augmentation de la concentration des réactifs permettent donc à la synthèse hydrothermale développée durant cette thèse de remplir simultanément tous les critères fixés par le cahier des charges de la synthèse (ce cahier est décrit dans la partie 2.3 du chapitre I). En effet, la durée de la synthèse est courte (2 h), la température est relativement basse (110°C), aucun ZnO ne se forme en solution, les nanobâtonnets monocristallins sont longs (proche des 10 μm) et fins (100 nm) et la longueur des plus grands est homogène. Seuls les défauts structuraux sont peut être encore trop nombreux.

2.3.7 Influence d'un recuit post synthèse hydrothermale

Comme nous l'avons vu précédemment, des défauts structuraux sont présents dans les nanobâtonnets et leur densité est très variable d'un échantillon à l'autre même lorsque les synthèses sont identiques (figure 47). Contrôler ces défauts pendant la synthèse hydrothermale semble donc peu aisé ; en revanche, il a souvent été observé qu'un recuit permettrait de diminuer ces défauts.^{278,290,291} L'effet d'un recuit sur les nanobâtonnets synthétisés durant cette thèse a donc été testé. Les nanobâtonnets élaborés suivant le protocole standard ont été soit recuits pendant 6 heures sous air à 200°C, soit recuits pendant 6

heures sous un mélange N_2 (95%) / H_2 (5%) à 300°C. L'évolution des défauts a été étudiée par photoluminescence (figure 70). Deux des échantillons présentés sur cette figure ont été recuits sous air et le troisième sous N_2/H_2 .

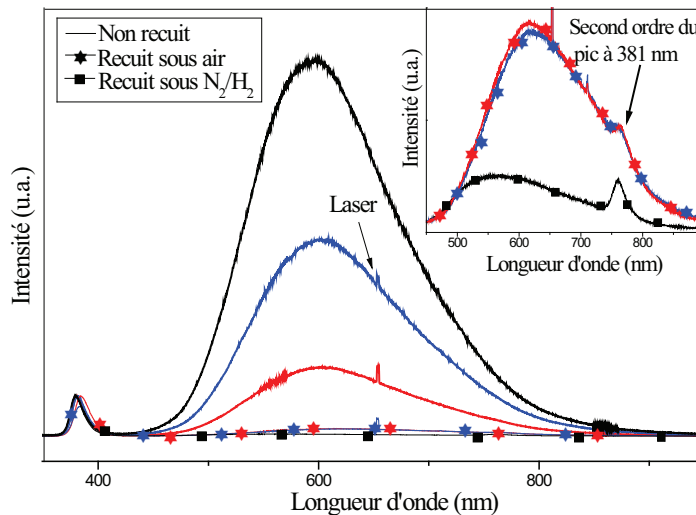


Figure 70 : Spectres de photoluminescence des nanobâtonnets de ZnO non recuits (trait continu), recuits sous air à 200°C pendant 6 heures (étoile) et recuits sous N_2 (95%) / H_2 (5%) à 300°C pendant 6 heures (carré). Chaque spectre a été normalisé par rapport à la raie d'émission à 381 nm. En insert : agrandissement de l'intervalle allant de 450 à 900 nm pour les échantillons recuits. Une couleur donnée correspond à un échantillon dont la photoluminescence est mesurée avant et après recuit. Chacun des trois échantillons (noir, bleu et rouge) a été synthétisé dans les conditions standard.

Pour les nanobâtonnets recuits, le rapport de l'intensité du pic des défauts (visible) sur celle de la raie située à 381 nm est nettement plus faible que celui des nanobâtonnets non recuits. Ce qui peut être expliqué par une diminution des défauts structuraux présents dans les nanobâtonnets.

Une bosse caractéristique de défauts située aux alentours des 600 nm est généralement attribuée à la présence d'oxygène interstitiel dans le ZnO.^{278,279} Il a été prouvé qu'un recuit sous air ne permet pas de supprimer cet oxygène interstitiel.²⁹¹ Or l'intensité de la bosse des défauts diminue fortement lors du recuit sous air, ce qui laisse penser qu'un excès d'oxygène n'est donc pas le seul responsable de la luminescence dans le visible. Les nanobâtonnets synthétisés par voie chimique présentent également quelquefois une raie d'émission centrée vers 575 nm. Cette raie est attribuée à la présence de groupements OH à la surface de l'oxyde de zinc.²⁹⁰ Y. H. Leung *et al.* ont montré qu'un recuit sous air permet de supprimer une grande partie de ces groupements.²⁹⁰ Des groupements OH sont sans doute présents à la surface des nanobâtonnets. Cependant, ils ne sont certainement pas les seuls responsables de la luminescence dans le

visible. En effet, pour des nanobâtonnets non recuits, la bosse des défauts se situe à 600 nm et non pas à 575 nm. Il est donc fort probable que de l'oxygène en position interstitielle soit responsable d'une partie de la luminescence dans le visible. Un décalage de la bosse des défauts vers les plus grandes longueurs d'onde est visible après un recuit sous air. Ce nouveau positionnement peut être expliqué par le fait qu'après disparition totale des groupements OH de la surface, l'oxygène interstitiel est seul responsable de la luminescence dans le visible. N. H. Alvi *et al.* ont montré qu'un excès d'oxygène peut entraîner une luminescence à 620 nm.²⁹² Cette longueur d'onde correspond parfaitement à la luminescence de nos échantillons après recuit sous air, la présence d'oxygène interstitielle est donc très probable.

Un recuit sous N_2/H_2 permet de supprimer les groupements OH présents à la surface de l'oxyde de zinc²⁹¹ et de diminuer fortement la concentration d'oxygène interstitiel dans les nanobâtonnets.²⁹⁰ La disparition simultanée des deux principaux défauts responsables de la luminescence dans les nanobâtonnets explique la très faible intensité de la bosse des défauts visible sur le spectre de photoluminescence de l'échantillon recuit sous N_2/H_2 . Après recuit sous atmosphère réductrice, la légère bosse encore présente dans le visible est sans doute due à des lacunes d'oxygène.²⁹³

Un recuit des nanobâtonnets, que ce soit sous air ou sous N_2/H_2 , permet de diminuer le nombre de défauts présents. La dégradation des groupements OH présents à la surface de l'oxyde de zinc est possible sous les deux atmosphères. En revanche, seule l'atmosphère réductrice permet de diminuer la concentration de l'oxygène située en position interstitielle.

2.3.8 Modification de la taille du substrat recouvert par les germes

Maintenant que toutes les conditions fixées par le cahier des charges (décrit dans la partie 2.3 du chapitre I) sont remplies, il ne reste plus qu'à modifier quelques paramètres en vue de l'incorporation des nanobâtonnets dans une cellule photovoltaïque. Pour l'instant, les germes sont déposés sur la totalité du substrat qui fait 2 cm x 1 cm et la croissance des nanobâtonnets se fait donc également sur tout le substrat. Cependant dans une cellule photovoltaïque hybride à colorant, les nanobâtonnets ne doivent pas couvrir la totalité du substrat. Une partie des germes présents sur la totalité de la surface a donc été enlevée afin d'empêcher la croissance des nanobâtonnets sur tout le substrat. Les germes ont été enlevés à l'aide d'un coton tige imbibé d'acide chlorhydrique dilué dans l'eau (5V %). La surface du substrat recouvert par les germes et par conséquent, par les nanobâtonnets est 1,1 cm x 1 cm. Ces dimensions seront utilisées pour chaque cellule photovoltaïque (figure 89 visible dans la partie 1.1 du chapitre III présentant les dimensions des cellules photovoltaïques utilisées durant cette thèse). Tous les autres paramètres de synthèse des nanobâtonnets sont ceux indiqués dans le protocole standard. Aucun des paramètres caractéristiques des

nanobâtonnets, excepté leur longueur, ne semble influencé par la diminution de la surface de croissance. Dans les conditions standard, les nanobâtonnets ont une longueur moyenne de 5,3 μm (figure 71a). Une diminution de la surface de germes permet aux nanobâtonnets d'atteindre une longueur moyenne de 6,6 μm (figure 71b).

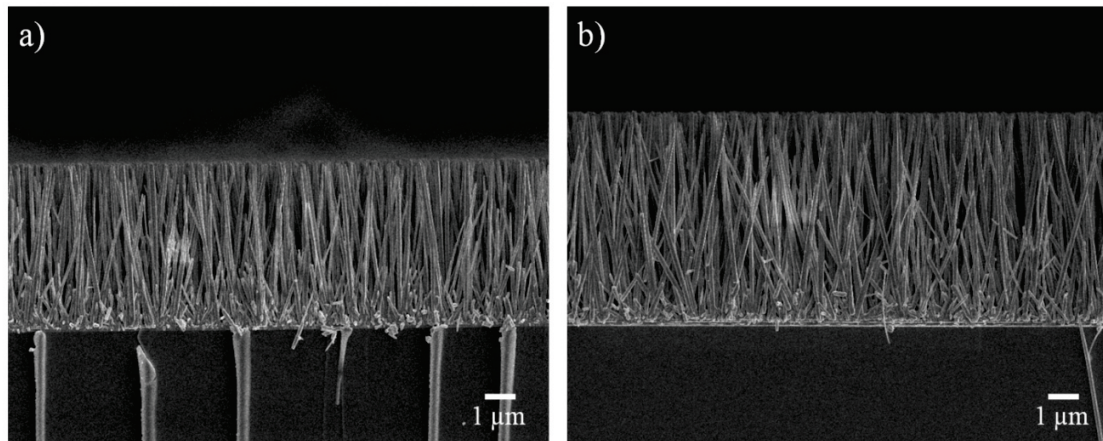


Figure 71 : Images MEB de nanobâtonnets (vus de côté) obtenus après synthèse hydrothermale sur une couche dense faisant a) 2 cm x 1 cm, et b) 1,1 cm x 1 cm.

Une diminution de la surface de la couche dense entraîne donc une augmentation de la longueur des nanobâtonnets, ce qui est logique étant donné que la quantité de matière (Zn^{2+} et OH^-) disponible en solution n'est pas modifiée, alors que la surface de croissance est diminuée. Il faudra donc tenir compte de ce paramètre, au moment de la réalisation de la cellule photovoltaïque.

2.3.9 Croissance des nanobâtonnets sur un substrat de FTO

Dans cette partie et dans la suivante, la croissance des nanobâtonnets respecte tous les paramètres définis dans le protocole standard. Jusqu'à présent, toutes les croissances de nanobâtonnets ont été réalisées sur substrats d'ITO. En raison des fortes températures de recuit (400°C) nécessaires au dépôt de germes, l'emploi d'un substrat de FTO est essentiel en vue de l'application photovoltaïque. Le FTO est plus rugueux que l'ITO (figure 39), ce qui peut modifier l'orientation des nanobâtonnets et l'homogénéité des longueurs. Cependant, cela ne semble pas le cas. En effet, le diffractogramme des nanobâtonnets synthétisés sur FTO (figure 72a) est tout à fait semblable à celui obtenu pour des nanobâtonnets sur ITO

(figure 45). De plus, la longueur des plus grands nanobâtonnets est toujours homogène et égale à environ 5,3 μm (figure 72b).

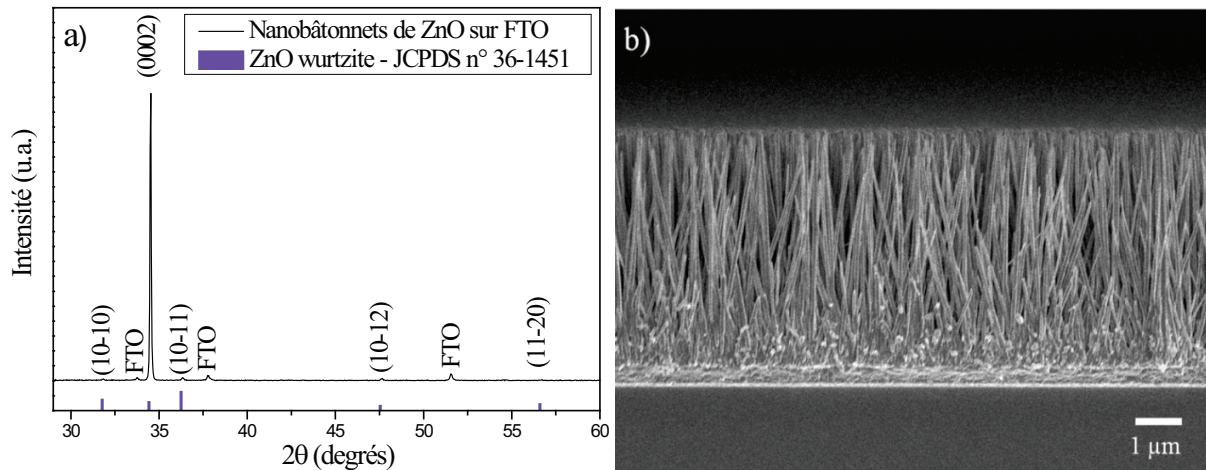


Figure 72 : a) Diffractogramme de rayons X et b) image MEB des nanobâtonnets synthétisés sur un substrat de FTO. Sur le diffractogramme, les traits violets correspondent aux plans de Bragg de la structure wurtzite de l'oxyde de zinc extraits de la fiche JCPDS n°36-1451. Les raies du FTO (substrat) sont également indexées sur le diffractogramme.

Etant donné qu'aucune différence de morphologie entre les nanobâtonnets qui croissent sur ITO et sur FTO n'est visible, ce dernier peut donc remplacer l'ITO utilisé jusqu'à présent.

2.3.10 Influence de l'orientation des germes

Comme nous l'avons vu précédemment dans la partie 1.3.6 de ce chapitre, une meilleure orientation des germes peut être obtenue lorsque la pureté de l'acétate de zinc dihydrate est de 99%. Cependant, en raison de la découverte tardive de l'intérêt d'augmenter la pureté d'acétate de zinc dihydrate, toutes les couches denses utilisées jusqu'à maintenant ont été élaborées avec de l'acétate de zinc dihydrate pur à 98%. J. Song *et al.* ont prouvé que l'amélioration de l'orientation des germes améliore également celle des nanobâtonnets.²⁶³ Ce résultat est confirmé dans notre cas. En effet, seule la raie de diffraction associée aux plans (0002) est visible sur le diffractogramme de rayons X des nanobâtonnets obtenus sur des germes très bien orientés (figure 73). Les autres raies ((10-10), (10-11) et (10-12)) qui sont décelables sur le diffractogramme des nanobâtonnets classiques (figure 45), ne le sont pas sur la figure 73.

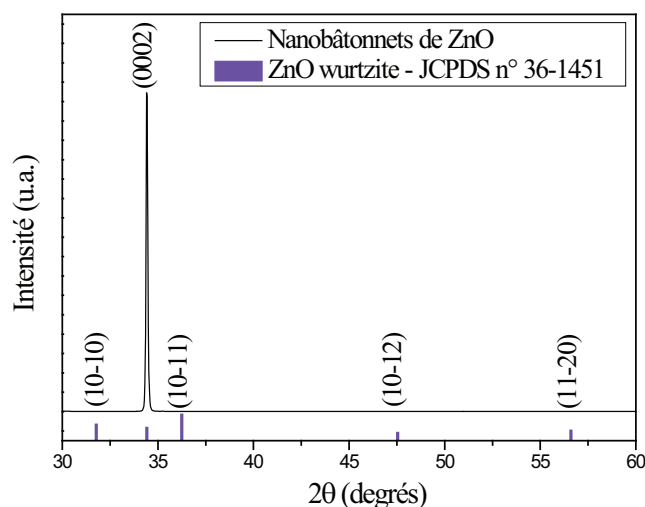


Figure 73 : Diffractogramme de rayons X des nanobâtonnets de ZnO synthétisés sur une couche de germes obtenus à partir d'acétate de zinc pur à 99%. Les traits violets correspondent aux plans de Bragg de la structure wurtzite de l'oxyde de zinc extraits de la fiche JCPDS n°36-1451.

Malgré l'amélioration de l'orientation des nanobâtonnets, ces germes ne seront pas utilisés dans la suite à cause de la raison évoquée ci-dessus.

2.4 Conclusion

Les effets des différents paramètres sur la morphologie des nanobâtonnets viennent d'être passés en revue. Il est important de retenir quelques résultats pour la suite de cette étude.

- Les nanobâtonnets de ZnO synthétisés par voie hydrothermale sont toujours orientés perpendiculairement au substrat et monocristallins quelles que soient les conditions de réaction.

- Lorsque 10 mL de solution aqueuse d'éthylènediamine (20 Vol%) sont mélangés à 24 mL de solution aqueuse d'acétate de zinc dihydrate ($0,72 \text{ mol.L}^{-1}$), la longueur des plus grands nanobâtonnets, obtenus après synthèse hydrothermale, est homogène. Avant le début de la réaction, le pH du milieu réactionnel est de 8,2 et de l'hydroxyacétate de zinc est présent en solution à condition que l'EDA ne soit pas vieillie à l'air au préalable. L'hydroxyacétate de zinc est à l'origine de la croissance de pinceaux de ZnO en solution.

- L'utilisation d'un suspenseur de substrat permettant l'orientation de la couche dense des germes vers le fond de l'autoclave permet de diminuer fortement le nombre de pinceaux fixés sur les nanobâtonnets qui croissent sur le substrat.

- La modification de la concentration des réactifs, ainsi que de la durée de réaction ne permet pas d'empêcher la croissance de ZnO en solution tout en obtenant une longueur de nanobâtonnets suffisante. La longueur des nanobâtonnets augmente lorsque la concentration des réactifs ou le temps de synthèse augmente. Cependant au delà de 90 minutes de réaction, la redissolution du ZnO entraîne une importante diminution de la vitesse de croissance des nanobâtonnets.

- Pour une durée de réaction de 2 heures, plus la température de synthèse est élevée, plus la longueur des nanobâtonnets est importante. Une réaction de 2 heures à 65°C permet d'obtenir des nanobâtonnets d'environ 1 μm de long, tout en empêchant la formation de ZnO en solution.

- Le vieillissement de l'EDA à l'air entraîne la précipitation d'une phase lamellaire d'« hydroxyacétate-hydrogénocarbonate de zinc » ou d'« hydroxyacétate-carbonate de zinc » (phase 1) à la place de l'hydroxyacétate de zinc qui se forme en l'absence de vieillissement de l'EDA. La présence de cette nouvelle phase permet de retarder la formation de pinceaux de ZnO lors de la croissance hydrothermale. Il est donc possible de synthétiser de longs nanobâtonnets ($\geq 8 \mu\text{m}$) tout en inhibant la croissance de ZnO en solution.

- Un recuit post synthèse hydrothermale des nanobâtonnets sous air ou sous N_2/H_2 permet de diminuer la densité des défauts structuraux présents dans le ZnO.

- La diminution de la surface de germes disponibles pour la croissance des nanobâtonnets entraîne une augmentation de leur longueur.

- La morphologie des nanobâtonnets de ZnO ne semble pas altérée par le passage de l'ITO au FTO.

Au final, l'écart entre les nanobâtonnets de ZnO est le seul paramètre qui n'est pas maîtrisé.

3 Contrôle de l'écart entre les nanobâtonnets

3.1 Introduction

Comme vu précédemment, les problèmes de pénétration du spiro-OMeTAD au sein de la structure poreuse de dioxyde de titane peuvent être à l'origine des performances moindres des cellules solides.^{9,11} L'adoption par l'oxyde d'une morphologie de nanobâtonnet peut permettre une meilleure introduction du conducteur de trous solide. Cependant pour les cellules épaisses ($\approx 10 \mu\text{m}$), la pénétration du spiro-OMeTAD entre les nanobâtonnets peut ne pas être totale. Dans ce cas là, une légère augmentation de l'espacement entre les nanobâtonnets peut s'avérer bénéfique à l'introduction du conducteur de trous. Il est donc important de contrôler leur écart. C'est pourquoi, deux méthodes permettant de modifier l'espacement entre les nanobâtonnets ont été mises au point durant cette thèse.

3.2 Contrôle de l'écart entre les nanobâtonnets à l'aide de particules submicroniques de polystyrène

3.2.1 Partie théorique

La première méthode développée pour contrôler l'écart entre les nanobâtonnets est présentée sur la figure 74. Elle consiste tout d'abord à déposer sur la couche dense de ZnO une monocouche de particules de polystyrène $-(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5))_n-$ (étape 1), puis à diminuer leur diamètre (étape 2) jusqu'à ce qu'il ait la même valeur que celui d'un nanobâtonnet ($\approx 100 \text{ nm}$). Ensuite, une fine couche d'un matériau résistant aux conditions de synthèse hydrothermale (température, réactifs,...) et empêchant la croissance des nanobâtonnets est déposée sur le substrat (étape 3). Après cela, les particules de polystyrène sont retirées (étape 4), laissant apparaître la couche de germes. Avant que le masque ne soit retiré (étape 6), le substrat est soumis à une synthèse hydrothermale afin que les nanobâtonnets puissent croître sur les germes non protégés (étape 5). L'utilisation de particules de polystyrène ayant initialement des diamètres différents permet la modification de l'écartement des nanobâtonnets.

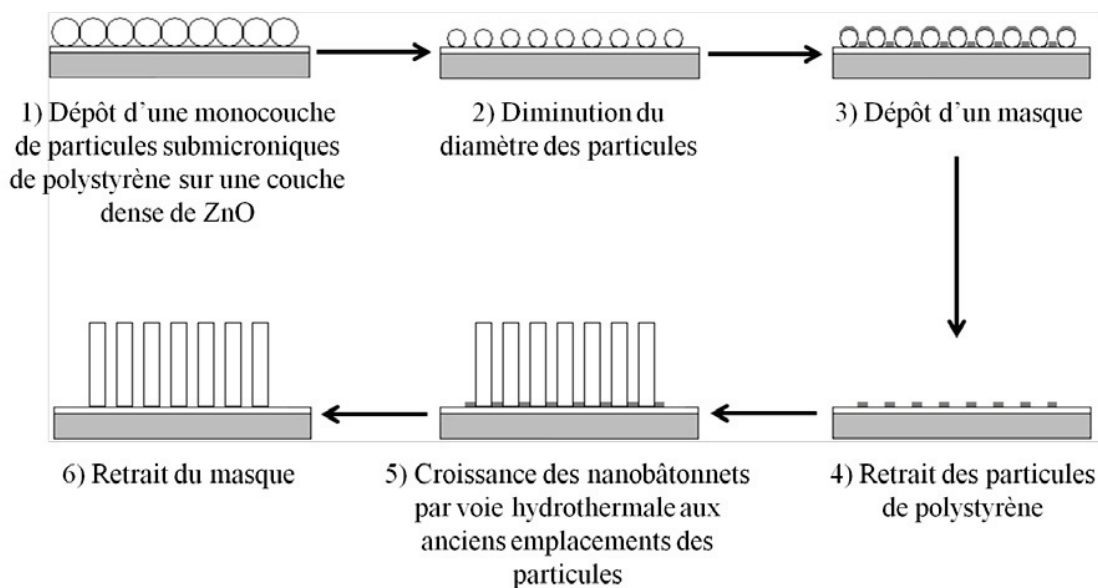


Figure 74 : Schéma du protocole théorique permettant, grâce à l'emploi de particules submicroniques de polystyrène, le contrôle de l'écart entre les nanobâtonnets.

Cette méthode multiétapes qui semble relativement rapide et qui ne nécessite pas l'emploi d'appareil « sophistiqué » s'avèrera relativement délicate et compliquée à mettre en œuvre.

3.2.2 Partie pratique

3.2.2.1 Dépôt d'une monocouche de polystyrène sur la couche dense de ZnO

Dans cette partie, comme dans les précédentes, la couche dense d'oxyde de zinc est déposée sur de l'ITO. Les particules de polystyrène utilisées dans la thèse proviennent de chez Microparticles GmbH. Elles ont un diamètre de 619 ± 19 nm et sont dispersées dans de l'eau (10 wt%).

Les particules de polystyrène sont déposées comme relaté dans de nombreux travaux^{294,295,296} par spin-coating. Pour cela, 15 μ L d'un mélange équivolumique de solution aqueuse de polystyrène et d'éthanol anhydre sont dispersés sur les germes d'oxyde de zinc. L'obtention de la monocouche nécessite deux étapes : une première de 5 secondes à 500 rpm et une deuxième de 10 secondes à 1500 rpm. Ces deux étapes permettent respectivement de répartir la solution sur tout le substrat et d'enlever l'excédent de matière.²⁹⁶ Une fois les particules déposées sur le substrat, ce dernier est séché à 50°C pendant 15 minutes dans une étuve. L'arrangement des particules de polystyrène sur la couche dense de ZnO est visible sur la figure 75a.

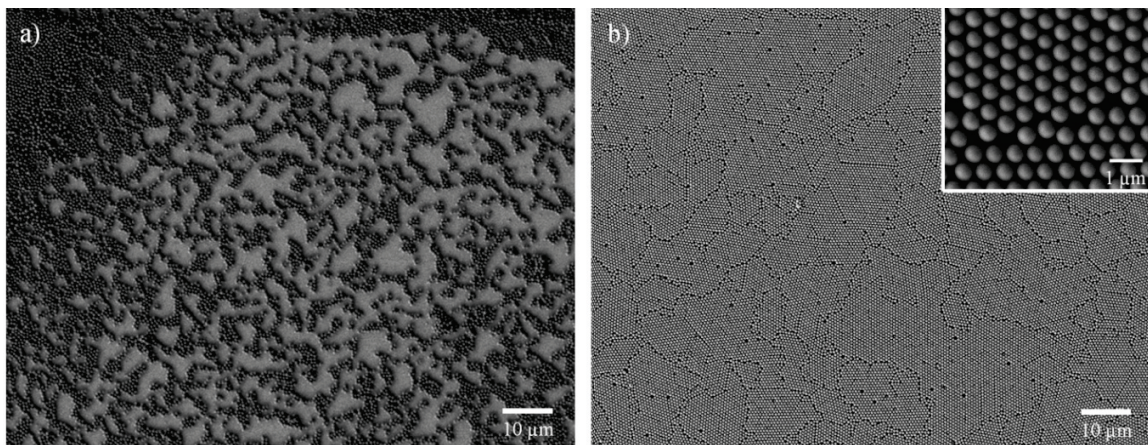


Figure 75 : Images MEB des particules de polystyrène déposées sur a) une couche dense de ZnO et b) sur un substrat de verre traité afin d'améliorer sa mouillabilité (zoom sur la monocouche de polystyrène en insert).

La répartition des particules sur les germes n'est pas homogène et de nombreuses zones ne sont pas recouvertes de polystyrène. Cette inhomogénéité est très certainement due à une mauvaise mouillabilité de la couche dense de ZnO par la solution contenant les particules de polystyrène. Afin de confirmer cette hypothèse, les particules sont déposées sur un substrat de verre (2 cm x 1 cm) ayant subi un traitement permettant d'améliorer sa mouillabilité. Ce traitement est semblable à celui utilisé par C. L. Haynes *et al.*²⁹⁷ Il consiste à nettoyer pendant 5 minutes le substrat à l'acétone dans un bain à ultrasons, puis à le placer pendant 1 heure dans une solution piranha ($\text{H}_2\text{SO}_4/30\%\text{H}_2\text{O}_2$ (3:1 V/V)) chauffée à 80°C et finalement à le remettre pendant 3 heures dans les ultrasons mais cette fois-ci dans un mélange $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ (1:1:5 V/V/V). Avant de déposer le polystyrène par spin-coating, le substrat est rincé à l'eau distillée et séché pendant 15 minutes à 50°C dans l'étuve. La répartition des particules de polystyrène sur le substrat de verre traité est visible sur la figure 75b. Ces particules forment une monocouche compacte sur le substrat. Elles sont arrangées hexagonalement à courte distance (insert de la figure 75b). Quelques défauts, comme des pertes d'organisation et des lacunes, sont tout de même présents dans la couche.

Il est donc bien possible d'obtenir une monocouche de polystyrène mais pour cela, le substrat doit subir un traitement qui ne peut pas être utilisé lorsqu'il est recouvert de germes de ZnO. En effet, l'oxyde de zinc se dissout au contact des réactifs utilisés lors du traitement. La monocouche de particules de polystyrène doit donc être transférée du substrat de verre sur le substrat recouvert de germes de ZnO. F. Sun *et al.*²⁹⁸ expliquent qu'en introduisant doucement le substrat de verre dans un bécher d'eau distillée (étape 1 de la figure 76), la monocouche de polystyrène surnage en se détachant (étape 2 de la figure 76), les particules de polystyrène étant hydrophobes. Il est ensuite possible de la transférer sur le substrat

recouvert des germes en positionnant le substrat sous la monocouche et en les retirant délicatement hors de l'eau (étape 3 de la figure 76). Le substrat est ensuite placé dans l'étuve pendant 30 minutes à 50°C.

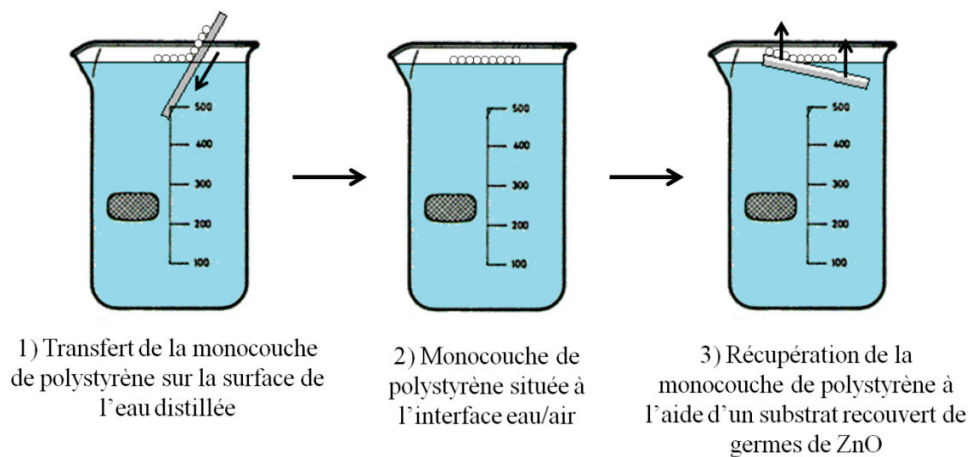


Figure 76 : Schéma du protocole de transfert de la monocouche de polystyrène sur la couche dense d'oxyde de zinc.

La figure 77 présente l'organisation des particules de polystyrène après transfert de celles-ci sur les germes de ZnO. Leur arrangement est le même qu'avant transfert (figure 75b), seules quelques particules supplémentaires de polystyrène sont déposées sur la monocouche.

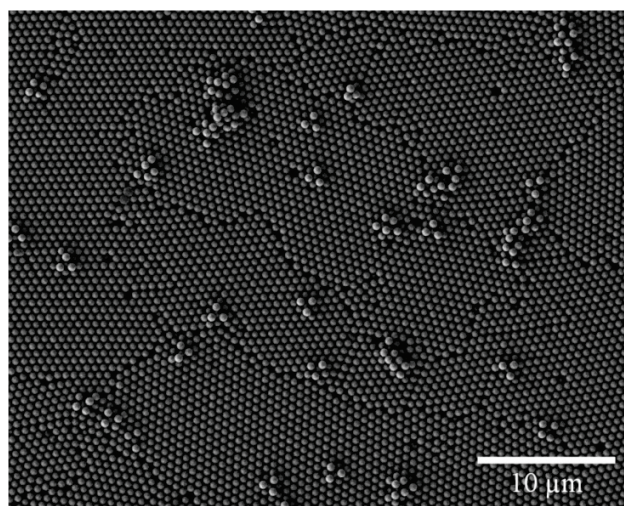


Figure 77 : Image MEB des particules de polystyrène transférées, à partir d'un substrat de verre, sur la couche dense d'oxyde de zinc.

Il est donc bien possible, en utilisant une méthode indirecte, de déposer une monocouche de particules de polystyrène sur la couche dense d'oxyde de zinc et cela sur une très grande surface.

3.2.2.2 Réduction du diamètre des particules de polystyrène

Une fois la monocouche de polystyrène déposée sur la couche dense de ZnO, l'étape suivante consiste à diminuer le diamètre des particules (étape 2 de la figure 74). Y.-J. Xiang *et al.* ont montré que la taille des particules de polystyrène traitées par plasma d'oxygène diminue.²⁹⁹ En effet, la surface du polystyrène est dégradée $-(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5))_n-$ au contact du plasma oxygène, ce qui entraîne la formation de composés volatiles.^{300,301} Après le traitement, la surface du polymère est composée de groupements contenant des atomes d'oxygène tel que C-O, C=O et O-C=O.^{300,301} L'évolution du diamètre des particules de polystyrène utilisées, en fonction de la durée du traitement au plasma d'oxygène (33W), est visible sur la figure 78.

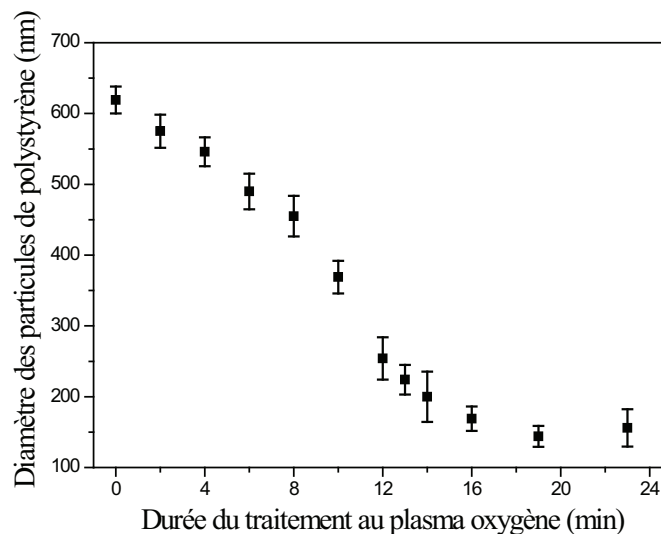


Figure 78 : Evolution du diamètre des particules de polystyrène en fonction de la durée qu'elles ont passée en contact du plasma d'oxygène.

Durant les huit premières minutes, la taille des particules de polystyrène évolue quasi-linéairement avec la durée du traitement. Au-delà de cette durée, le diamètre diminue fortement avant de se stabiliser aux alentours de 150 nm. L'arrêt de l'évolution de la taille du polystyrène après 16 minutes de traitement est sûrement dû au fait que toute la surface du polymère ait réagi avec l'oxygène et que par conséquent

plus aucun site permettant une nouvelle réaction n'est disponible. La diminution brutale du diamètre après huit minutes peut être attribuée à l'évolution de la morphologie du polystyrène. En effet, au-delà de cette durée la morphologie sphérique des particules évolue progressivement vers une morphologie conique. La figure 79a montre qu'après 10 minutes de traitement, la morphologie des particules n'est plus tout à fait sphérique. Pour une durée de traitement de 19 minutes, les cônes ont totalement remplacé les sphères (figure 79b).

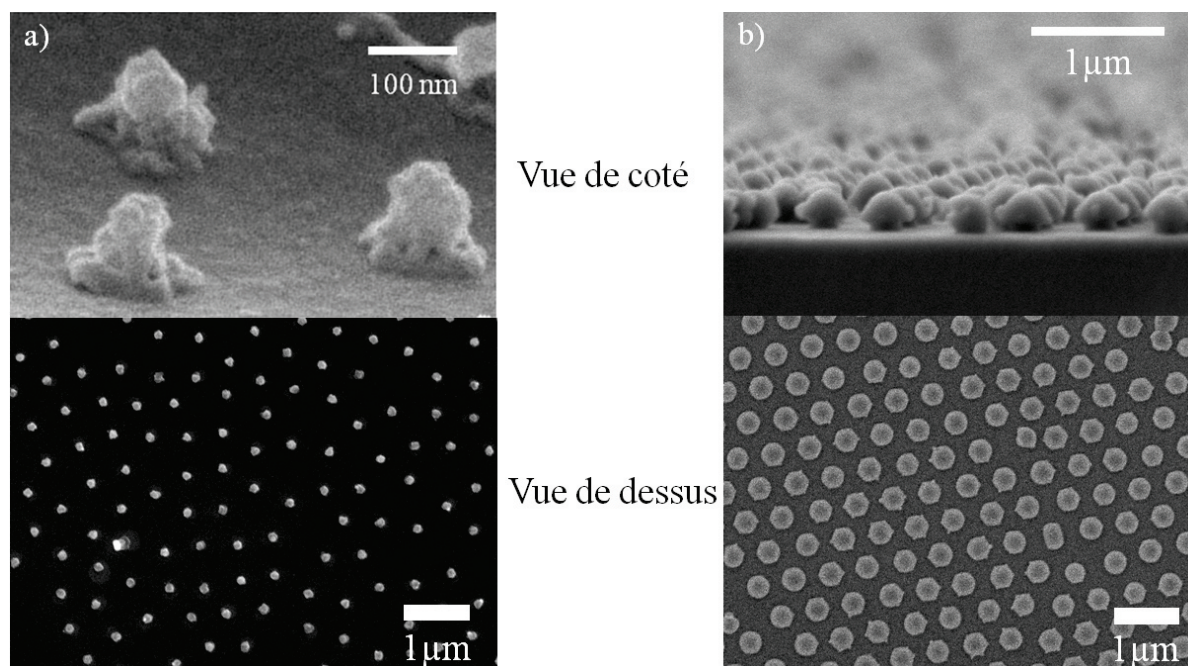


Figure 79 : Images MEB des particules de polystyrène (vue de côté et de dessus) après qu'elles aient subi a) 19 minutes et b) 10 minutes de traitement au plasma d'oxygène.

L'objectif était d'obtenir des particules faisant 100 nm, afin d'avoir croissance d'un nanobâtonnet par empreintes. Après un traitement au plasma d'oxygène de 19 minutes, leur taille est de 144 ± 15 nm (figure 79b) ce qui n'est pas trop éloigné de la valeur recherchée. Cette durée de traitement sera donc conservée par la suite. Cependant, la morphologie du polystyrène obtenu est conique. Afin de savoir si la morphologie du polystyrène a une influence sur la suite du protocole, des particules traitées pendant 10 minutes seront également utilisées dans les prochaines étapes. Ces particules sont encore à peu près sphériques et ont un diamètre de 369 ± 23 nm (figure 79c).

3.2.2.3 Dépôt d'un masque

Le matériau constituant le masque qui sera déposé sur la couche dense de ZnO recouverte de particules de polystyrène (étape 3 de la figure 74) doit posséder un certain nombre de propriétés. Il doit pouvoir être déposé en fine couche afin que les particules de polystyrène puissent être retirées. Il est impératif qu'il résiste à la synthèse hydrothermale, sachant que toute croissance de nanobâtonnets sur ce matériau est proscrite. Il est également essentiel qu'il puisse être enlevé après la réaction hydrothermale sans que les nanobâtonnets et que la couche de germes soient abîmés.

De nombreux matériaux (polymère et métaux) ont été testés, mais aucun ne répondait à tous les critères. Notre choix s'est donc porté vers une fine couche (5 nm) d'iridium qui sera déposée par pulvérisation cathodique sur la couche dense de ZnO recouverte de particules de polystyrène. Les conditions de dépôt sont présentées en annexes. L'iridium résiste à la synthèse hydrothermale et n'autorise pas la croissance de nanobâtonnets. Il ne peut en revanche pas être retiré du substrat. L'iridium permet toutefois de valider le protocole choisi et de tester les étapes de retrait des particules réduites (étape 4 de la figure 74) et la synthèse hydrothermale (étape 5 de la figure 74). En revanche, en vue d'une application photovoltaïque, il est essentiel que l'iridium, qui est un matériau opaque, soit retiré, ce qui n'a pas été possible.

3.2.2.4 Retrait des particules de polystyrène

Une fois l'iridium déposé, les particules de polystyrène peuvent être retirées (étape 4 de la figure 74). Pour cela, le substrat est plongé pendant 2 minutes dans un bain de dichlorométhane (CH_2Cl_2) placé dans les ultrasons. La figure 80a montre que les particules de polystyrène, qui ont été préalablement traitées au plasma d'oxygène pendant 10 minutes, sont toutes dissoutes en présence du dichlorométhane, ce qui laisse des empreintes d'environ 350 nm sur le substrat. En revanche, le même traitement ne dissout quasiment aucune des particules qui ont été préalablement soumises au plasma d'oxygène pendant 19 minutes (figure 80b).

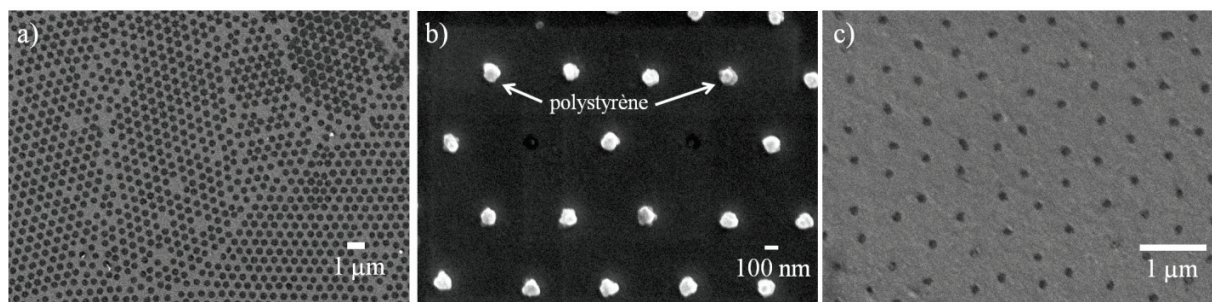


Figure 80 : Images MEB de la surface du substrat après que ce dernier, recouvert de particules de polystyrène préalablement traitées pendant a) 10 minutes et b) 19 minutes au plasma d'oxygène ait été placé pendant 2 minutes dans un bain de dichlorométhane. c) : Image MEB de la surface du substrat après que les particules de polystyrène soumises pendant 19 minutes au plasma d'oxygène aient été frottées délicatement avec un coton tige.

La différence observée entre les particules préalablement traitées pendant 10 minutes et 19 minutes peut provenir du changement de morphologie du polystyrène. En effet, lorsque ce dernier a une morphologie quasi-sphérique, la partie inférieure de la sphère n'est pas recouverte (ou alors très peu) par l'iridium qui est déposé par au dessus. La répartition de l'iridium sur la couche dense de ZnO et sur les particules sphériques est visible sur l'étape 3 de la figure 74 (visible dans la partie 3.2.1 de ce chapitre). Le dichlorométhane peut donc entrer en contact du polystyrène et le dissoudre. Les ultrasons permettent la désolidarisation du substrat et des particules non dissoutes. En revanche, pour une morphologie conique, l'iridium recouvre totalement les particules, ce qui empêche tout contact entre ces dernières et le dichlorométhane. Les ultrasons ne permettent pas de retirer les particules du substrat car ils ne peuvent pas rompre la couche d'iridium qui est continue sur tout le substrat.

Les particules de polystyrène ayant subi un traitement plasma de 19 minutes peuvent tout de même être retirées (figure 80c). Pour cela, il suffit de frotter délicatement la surface du substrat avec un coton tige. La couche d'iridium ne semble pas être abîmée et le diamètre de chacune des zones non recouvertes de ce métal est légèrement inférieur à 150 nm.

Au final, il est donc possible de retirer les particules de polystyrène, recouvertes d'iridium, quelques soit leur taille. Il ne reste plus qu'à réaliser une synthèse hydrothermale sur les substrats recouverts de germes de ZnO et d'iridium.

3.2.2.5 Croissance des nanobâtonnets de ZnO

Les deux types de substrat préalablement élaborés sont soumis à une synthèse hydrothermale de 2 heures à 80°C (étape 5 de la figure 74). Les résultats de la croissance sont visibles sur la figure 81.

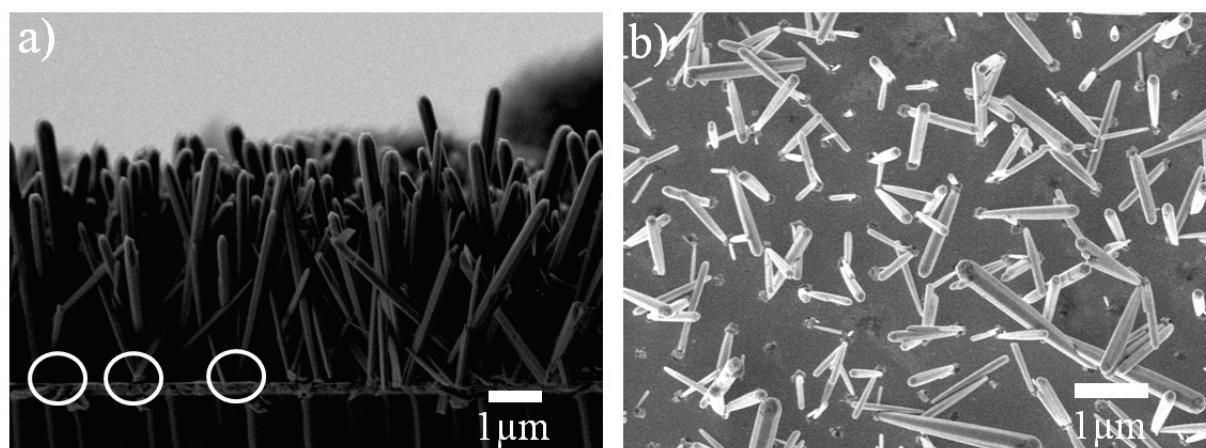


Figure 81 : Images MEB des nanobâtonnets synthétisés sur un substrat sur lequel se trouvait au préalable des particules de polystyrène ayant subi un traitement au plasma d'oxygène de a) 10 minutes et b) 19 minutes. Les nanobâtonnets sont vus de profil sur l'image a) et de dessus sur l'image b).

Dans le cas des particules de polystyrène soumises à 10 minutes de traitement plasma, les nanobâtonnets croissent bien aux anciens emplacements des particules. En revanche, plusieurs nanobâtonnets occupent un même emplacement (cercle blanc de la figure 81a). Ce résultat n'est pas surprenant, étant donné que le diamètre des nanobâtonnets est inférieur à celui des empreintes laissées par le polystyrène (≈ 350 nm). Lorsque le polystyrène subit un traitement plasma de 19 minutes, il apparaît clairement que les nanobâtonnets ne croissent que sur les germes de ZnO. Dans ce cas là, il arrive également quelquefois que plusieurs nanobâtonnets occupent une même empreinte laissée par une particule de polystyrène (figure 81b). La diminution de la densité des nanobâtonnets lorsque la durée du traitement au plasma d'oxygène augmente, est due au fait que le diamètre des empreintes diminue. Pour un traitement de 19 minutes, cette densité est trop faible en vue d'une application photovoltaïque, étant donné qu'une surface d'oxyde importante est nécessaire à un bon fonctionnement de la cellule. Un traitement plasma de 10 minutes semble un bon compromis car la surface disponible pour le greffage du colorant sur les nanobâtonnets reste conséquente même si elle diminue forcément. Il faut principalement retenir que l'espacement des nanobâtonnets est supérieur à celui des nanobâtonnets dont l'écart n'est pas contrôlé (figure 43a), ce qui était l'objectif de toute cette partie.

La présence du masque d'iridium a totalement modifié la morphologie des bâtonnets. La longueur des plus grands n'est plus homogène et ils sont également moins alignés perpendiculairement au substrat. Le diamètre des bâtonnets est plus hétérogène, certains atteignant des diamètres supérieurs à 300 nm.

En résumé, cette première méthode mise au point durant la thèse permet bien d'écarter les bâtonnets de ZnO. Une modification des paramètres de la réaction hydrothermale devrait sans doute permettre d'obtenir des nanobâtonnets ayant les mêmes caractéristiques que précédemment (longueur des plus grands homogène, diamètre d'environ 100 nm...). De même, l'utilisation de particules de polystyrène ayant un diamètre initial différent de celles utilisées jusqu'à présent, devrait permettre de modifier l'écart entre ces nanobâtonnets. Cette méthode ne pouvant pas être appliquée aux cellules photovoltaïques à cause de la présence d'iridium, une deuxième méthode permettant de contrôler l'écart des nanobâtonnets et ne présentant pas cet inconvénient, a été mise au point.

3.3 Contrôle de l'écart entre les nanobâtonnets de ZnO par photolithographie interférométrique Deep UV

3.3.1 Principe de la méthode

Une deuxième méthode permettant de modifier l'écart entre les nanobâtonnets de ZnO a été mise au point en collaboration avec l'équipe « photon » de l'Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M). Cette méthode consiste à graver, par photolithographie interférométrique Deep UV, des tranchées dans une résine préalablement déposée sur la couche dense d'oxyde de zinc (figure 82a). Au niveau des tranchées, les germes de ZnO ne sont plus recouverts par la résine. L'objectif est d'utiliser une résine résistante à la synthèse hydrothermale et n'autorisant pas la croissance de ZnO sur sa surface. Ainsi, lorsque le substrat est soumis à une réaction hydrothermale, les nanobâtonnets ne croissent que dans les tranchées où les germes de ZnO sont accessibles (figure 82b). La modification de la distance entre les nanobâtonnets de ZnO est possible en changeant l'écartement des tranchées. La résine employée doit également pouvoir être dissoute à la fin de la synthèse hydrothermale et avant le greffage du colorant sur les nanobâtonnets.

Cette nouvelle méthode, comparée à la précédente utilisant des particules de polystyrène, permet de graver des motifs réguliers sur une grande surface et de contrôler avec précision à l'aide de différentes techniques de masquage l'étendue spatiale des surfaces gravées. La résine utilisée pour bloquer la croissance des nanobâtonnets à certains endroits peut être éliminée ce qui n'était pas le cas de l'iridium

précédemment. Cette nouvelle méthode présente cependant l'inconvénient d'utiliser une méthode de lithographie assez lourde, ce qui n'était pas le cas de la précédente.

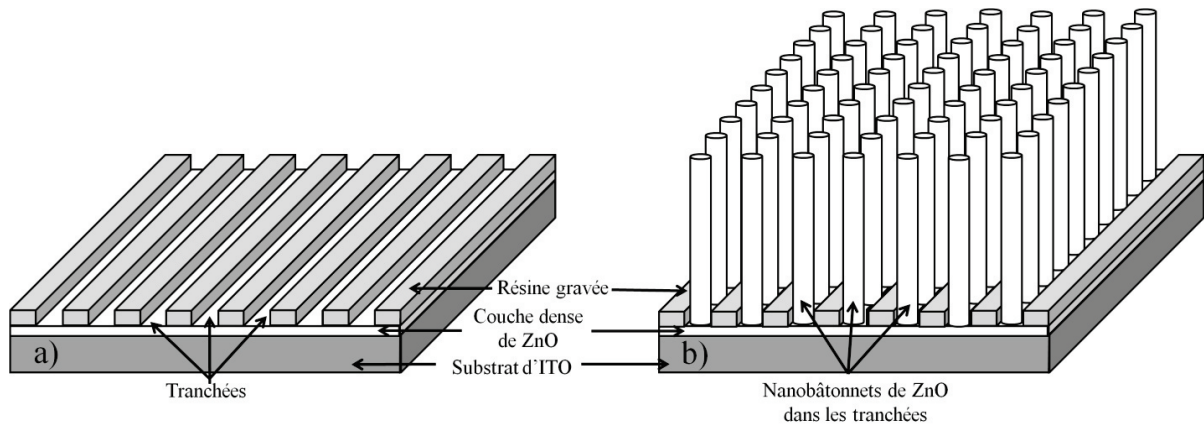


Figure 82 : Schéma du substrat d'ITO recouvert d'une couche dense de ZnO et d'une résine gravée par photolithographie interférométrique Deep UV a) avant et b) après synthèse hydrothermale de nanobâtonnets d'oxyde de zinc.

L'étape de gravure de la résine qui est détaillée dans la partie suivante est donc de première importance dans le contrôle de l'écart entre les nanobâtonnets de ZnO.

3.3.2 Procédé de photolithographie

Toute la partie photolithographie a été mise au point et réalisée par l'équipe « photon » de l'IS2M. Les notions abordées ci-dessous sont en partie extraites de la thèse effectuée par Ali Dirani au sein de ce laboratoire.³⁰²

Le procédé lithographique employé peut être divisé en deux grandes parties. La première consiste à déposer une résine compacte sur la couche de germes de ZnO et la deuxième à graver la résine.

3.3.2.1 Dépôt d'une résine compacte sur la couche dense de ZnO

Afin d'améliorer l'adhérence et l'uniformité du film de résine sur la couche de ZnO, le substrat d'ITO recouvert de germes de ZnO est nettoyé à l'éthanol avant le dépôt du film. Une fois le substrat nettoyé, la résine est déposée par spin-coating pendant 1 minute à 1500 rpm. Le film obtenu contient près

de 20% de volume libre en raison de l'évaporation du solvant (acétate de 1-méthoxy-2-propyle ($C_6H_{12}O_3$), 98%). Afin de réduire une grande partie de ce volume libre, le substrat est placé pendant deux minutes sur une plaque chauffante sous air à 120°C. Ce recuit permet également d'éliminer les traces de solvant restant. Au final, la résine déposée a une épaisseur d'environ 50 nm. Cette valeur est relativement faible par rapport aux valeurs habituellement utilisées à l'IS2M, ceci afin de favoriser une ouverture des tranchées jusqu'à la couche dense de ZnO.

La résine qui recouvre la couche dense de ZnO est une résine positive à amplification chimique destinée à l'industrie de la microélectronique. Elle est composée d'une matrice de polymère transparente à la longueur d'irradiation utilisée durant la gravure (193 nm), d'un photogénérateur d'acide (PAG) et éventuellement d'additifs. Le PAG utilisé est le triphenyl sulfonium perfluorobutyl sulfonate. Le PAG présent dans la résine est capable de libérer un acide fort, suite à l'absorption d'un photon ayant une longueur d'onde de 193 nm. Cet acide est capable de réagir avec le polymère dans certaines conditions afin de rendre ce dernier soluble dans le développeur (solution aqueuse basique). Le polymère est un terpolymère linéaire visible sur la figure 83. Il est composé des trois monomères suivants : MAMA pour 2-méthyle-2-adamantyl méthacrylate, GBLMA pour α -gamma butyrolactone méthacrylate et HAMA pour 3-hydroxy-1-adamantyl méthacrylate.

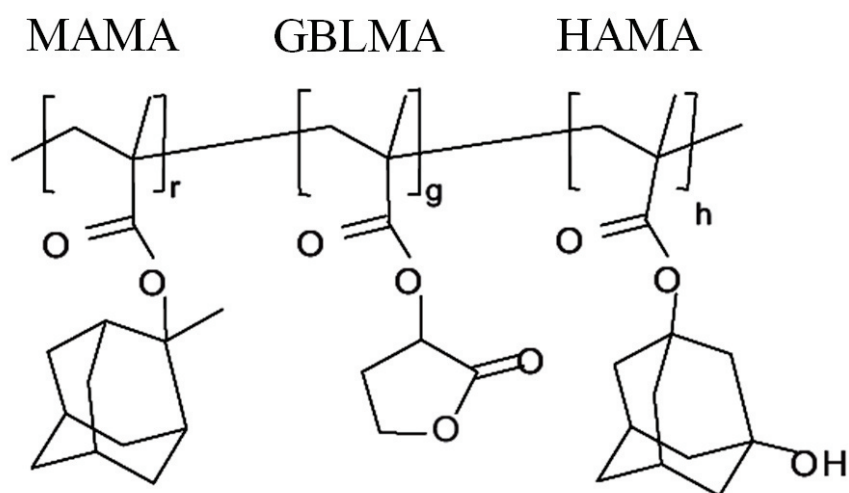


Figure 83 : Structure moléculaire du terpolymère utilisé dans la résine. D'après A. Dirani.³⁰²

Chaque monomère a sa spécificité :

- Le monomère MAMA est le groupement protecteur qui est éliminé lors de la gravure 193 nm. Ainsi, les parties irradiées, initialement hydrophobes à cause de ce monomère, deviennent plus hydrophiles suite à la formation d'un groupement OH, ce qui rend le polymère soluble dans le développeur (solution aqueuse basique). Les parties insolées sont alors éliminées, ce qui est caractéristique d'une résine positive.

- Le monomère GBLMA sert à augmenter la solubilité de la résine dans le développeur aqueux basique et aide à contrôler la température de transition vitreuse.

- Le monomère HAMA permet essentiellement d'améliorer l'adhésion du polymère sur la couche de ZnO et de contrôler la solubilité du PAG.

La résine déposée sur la couche dense de ZnO est maintenant prête à être gravée.

3.3.2.2 Gravure de la résine

La gravure de la résine se fait par photolithographie interférométrique. Cette méthode consiste à exposer la résine à une figure d'interférence obtenue par la superposition d'ondes planes cohérentes (provenant d'une même source). L'intensité lumineuse reçue au niveau de la résine présente donc une modulation sinusoïdale de période pouvant être variée. Le schéma du montage utilisé à l'IS2M est visible sur la figure 84.

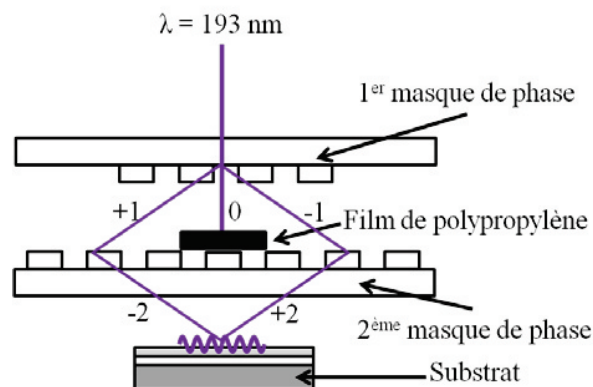


Figure 84 : Montage interférométrique employé pour la gravure de la résine. Image s'inspirant de figures présentes dans la thèse à A. Dirani.³⁰²

Un laser ArF émettant dans l'ultraviolet profond (Deep UV), à une longueur d'onde de 193 nm est utilisé. Associé à un montage interférométrique, ce laser permet de graver des motifs ayant une périodicité inférieure à 100 nm. Le faisceau laser est diffracté par un premier masque de phase principalement en ordre -1 et +1. Les masques de phase réalisés à partir de silice fondue sont transparents à 193 nm. L'ordre zéro du faisceau laser incident est bloqué à la sortie du premier masque par un film en polypropylène, opaque à 193 nm. Les faisceaux diffractés en ordre +1 et -1 se recombinent et génèrent une figure d'interférence au niveau du substrat après passage dans un second masque de phase favorisant la diffraction à l'ordre 2. Le premier et le second masque utilisés ont respectivement une période de 400 et 300 nm, ce qui permet d'imprimer un motif ayant une période de 600 nm dans la résine. Comme expliqué précédemment, le PAG (photogénérateur d'acide) présent dans la résine va libérer un acide fort, suite à l'absorption d'un photon ayant une longueur d'onde de 193 nm. Cet acide est uniquement généré dans les zones de la résine dans lesquelles l'intensité lumineuse dépasse une valeur seuil, y créant ainsi un motif latent dont les dimensions dépendent de la figure d'interférence irradiant la résine.

Une fois l'irradiation terminée, le substrat est très rapidement placé pendant deux minutes sur une plaque chauffante à 120°C. Ce recuit permet d'activer la réaction de déprotection du motif MAMA par action avec l'acide photogénéré. Cette réaction produit un polymère composé de groupements OH (hydrophiles) soluble dans le développeur et une molécule d'acide. La résine utilisée est dite de tonalité positive étant donné qu'elle devient soluble dans le développeur après avoir été soumise à une radiation. L'acide généré suite à la déprotection du polymère peut lui-même déprotéger un autre polymère. Ce mécanisme est appelé amplification chimique. Le recuit à 120°C favorise également la diffusion de l'acide dans la résine, améliorant ainsi sa réactivité et par conséquent l'efficacité de la déprotection.

Une fois le recuit terminé, le film peut être développé. Pour cela, le substrat est plongé dans une solution aqueuse basique commerciale (MF-26A) fabriquée par Rohm & Haas Co., contenant 2,7% d'hydroxyde de tétraméthylammonium. Le substrat est ensuite rincé à l'eau distillée puis séché.

La morphologie de la résine obtenue à la fin de la gravure par photolithographie interférométrique à 193 nm est visible sur la figure 85.

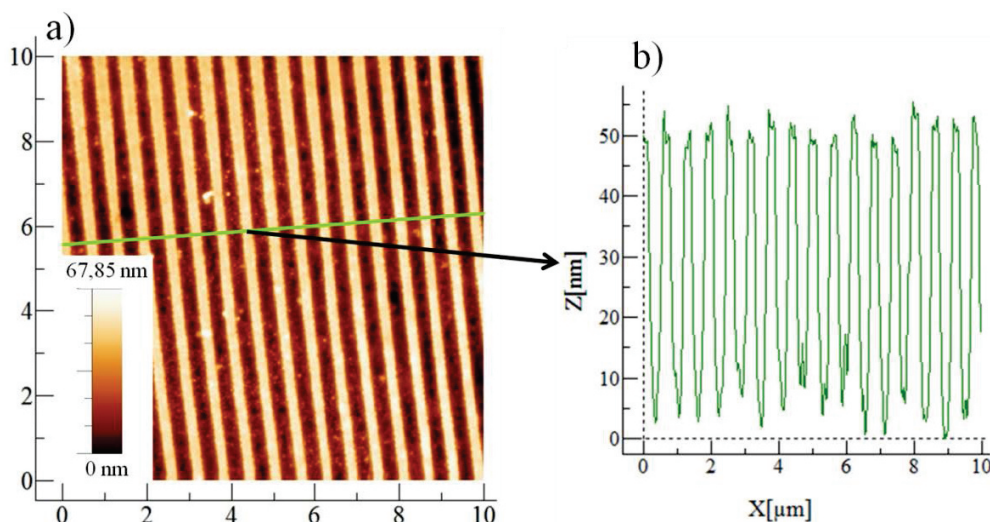


Figure 85 : a) Image AFM de la résine déposée sur la couche dense de ZnO et gravée par photolithographie interférométrique Deep UV. b) Profil de la même résine ayant une épaisseur d'environ 50 nm avant gravure.

La gravure de la résine est homogène (figure 85a). La période du motif fait bien 600 nm comme prévue et les tranchées ont une largeur d'environ 300 nm. Ces deux dimensions seront utilisées dans la partie 3.3.3 suivante. En prenant en compte le fait que l'épaisseur de la couche dense de ZnO peut varier d'environ 15 nm en différents points du substrat (figure 38 visible dans la partie 1.3.5 de ce chapitre), à la vue de la figure 85b, on peut supposer que les tranchées atteignent la surface de la couche dense de ZnO se trouvant sous la résine.

La morphologie du motif obtenu par l'équipe « photon » de l'IS2M semble adaptée à son application, à savoir de permettre le contrôle de l'écart entre les nanobâtonnets de ZnO. Il ne reste plus qu'à vérifier la résistance de la résine à la synthèse hydrothermale ainsi que l'absence de croissance de ZnO sur cette même résine.

3.3.3 Croissance de nanobâtonnets de ZnO sur le substrat gravé

3.3.3.1 Comportement de la résine durant la synthèse hydrothermale

Avant d'utiliser les motifs élaborés dans la partie précédente, d'autres de périodes 850 μm et composés de tranchées faisant environ 400 μm de large, sont gravés dans la résine afin de mieux pouvoir observer la croissance des nanobâtonnets de ZnO. La figure 86 présente la répartition des nanobâtonnets sur le substrat gravé avec un motif macroscopique, après que ce dernier ait été soumis à une synthèse hydrothermale de 2 heures à 80°C.

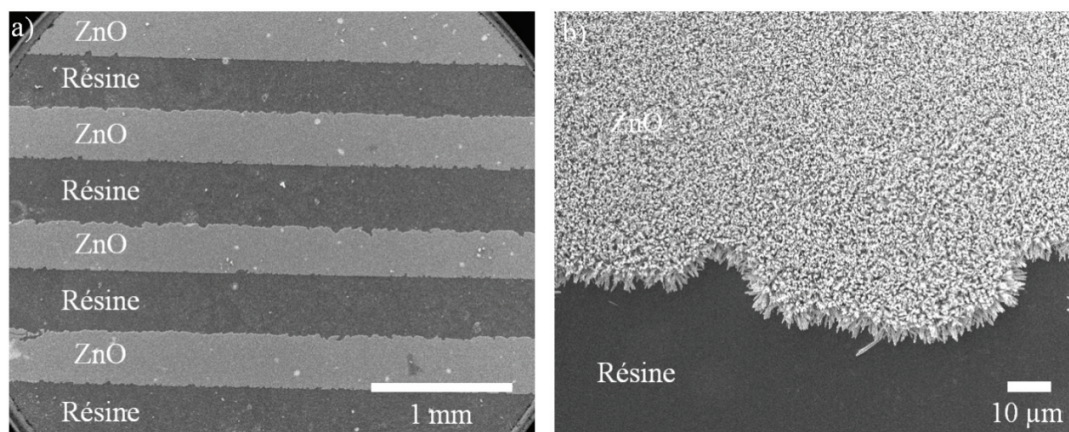


Figure 86 : a) et b) Images MEB d'un substrat d'ITO/germes de ZnO, recouvert d'une résine gravée avec un motif de période 850 µm, soumis à une synthèse hydrothermale de 2 heures à 80°C. b) Zoom à la limite d'une tranchée.

La morphologie du motif gravé est encore visible à la fin de la synthèse hydrothermale (figure 86a), ce qui prouve que la résine ne se dissout pas et qu'elle reste fixée à la couche dense de ZnO durant la réaction hydrothermale. Aucun nanobâtonnet de ZnO ne croît sur la résine (figure 86b). En revanche, ces derniers sont bien présents dans les tranchées, dans lesquelles les germes de ZnO sont accessibles, ce qui signifie qu'aucune des différentes étapes du procédé de lithographie ne vient perturber la nature de la surface.

Tous les paramètres sont donc réunis pour permettre la modification de l'écartement des nanobâtonnets de ZnO.

3.3.3.2 Croissance de nanobâtonnets sur une couche dense de ZnO recouverte d'un motif de période 600 nm

La morphologie et la répartition du ZnO obtenu après une synthèse hydrothermale de 2 heures à 80°C sur un substrat recouvert d'un motif de période 600 nm (figure 85) est visible sur la figure 87.

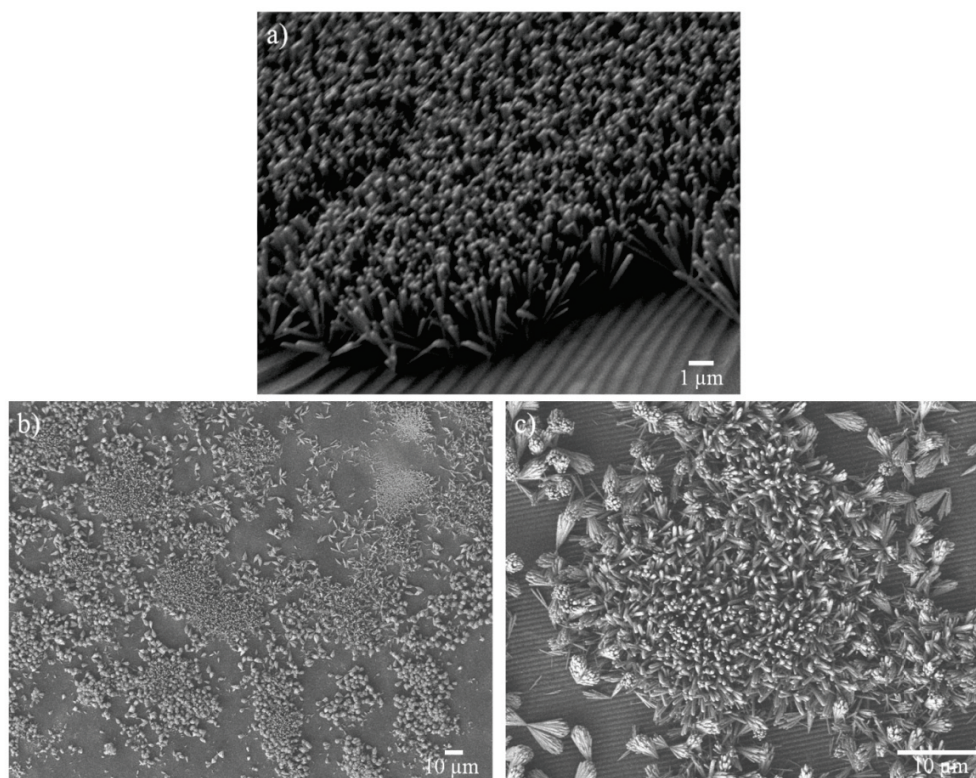


Figure 87 : a) b) et c) Images MEB d'un substrat d'ITO/germes de ZnO, recouvert d'une résine gravée avec un motif de période 600 nm, placé pendant 2 heures à 80°C dans l'autoclave contenant les réactifs nécessaires à la croissance hydrothermale. a) Le substrat est incliné. b) Le substrat est vu de dessus. c) Zoom de l'image b).

La croissance des nanobâtonnets a bien lieu dans les tranchées où les germes de ZnO sont accessibles (figure 87a). Aucun nanobâtonnet ne semble croître sur la résine (figure 87a). Sur cette figure la morphologie des tranchées n'est pas régulière, car il s'agit d'un des tout premiers échantillons réalisé et à ce moment là, le procédé de gravure de la résine n'était pas encore totalement maîtrisé. Sur la figure 87b et figure 87c, l'étape de gravure était totalement contrôlée, les tranchées obtenues sont donc uniformes comme sur la figure 85. La croissance des nanobâtonnets de ZnO est inhomogène sur le substrat (figure 87b). En effet, certaines zones sont recouvertes de nanobâtonnets et d'autres en sont dépourvues. Au préalable, il avait été supposé que les germes d'oxyde de zinc étaient accessibles dans les tranchées (figure 85b). Finalement, il semblerait qu'une fine couche de résine de quelques nanomètres d'épaisseur soit toujours présente dans certaines tranchées, ce qui peut expliquer l'absence de croissance de ZnO à ces endroits. Cette couche n'est pas due aux produits chimiques, ni aux étapes du procédé employé puisque ce sont les mêmes que ceux qui ont permis d'obtenir le résultat visible sur la figure 86. En regardant de plus près, on se rend compte que non seulement des nanobâtonnets croissent sur le substrat, mais des pincesaux

sont également présents (figure 87c). Ces pinceaux ne se forment pas en solution comme tous ceux étudiés précédemment. En effet, ils croissent sur le substrat, auquel ils sont reliés à leur extrémité. Les nanobâtonnets de ZnO sont regroupés, alors que les pinceaux croissent ponctuellement. Cette différence de répartition peut être due à une accessibilité différente aux germes d'oxyde de zinc. On peut supposer que lorsque la surface de germes disponible est suffisamment grande dans les tranchées, le ZnO adopte la morphologie de nanobâtonnet habituelle. En revanche, lorsque une faible surface de germes est accessible (quelques nanomètres carrés), des pinceaux se forment. La croissance de pinceaux semble donc être due à l'étroitesse de la surface de la couche dense de ZnO dépourvue de résine.

En vue de l'application photovoltaïque, il est essentiel de faire croître des nanobâtonnets de ZnO sur la totalité de la surface gravée. Pour cela, il faut réussir à retirer les quelques nanomètres de résine encore présents sur les germes de ZnO dans les tranchées. L'idée a donc été de dégrader cette fine couche organique à l'aide d'un traitement au plasma d'oxygène (33W). Des films de résine de 120 nm d'épaisseur ont été déposés sur un wafer de silicium et exposés plus ou moins longtemps au plasma, afin d'étudier l'influence du plasma d'oxygène sur le polymère. L'évolution de l'épaisseur de ces films, mesurée en ellipsométrie (à l'IS2M) en fonction de la durée du traitement au plasma d'oxygène est visible sur la figure 88a.

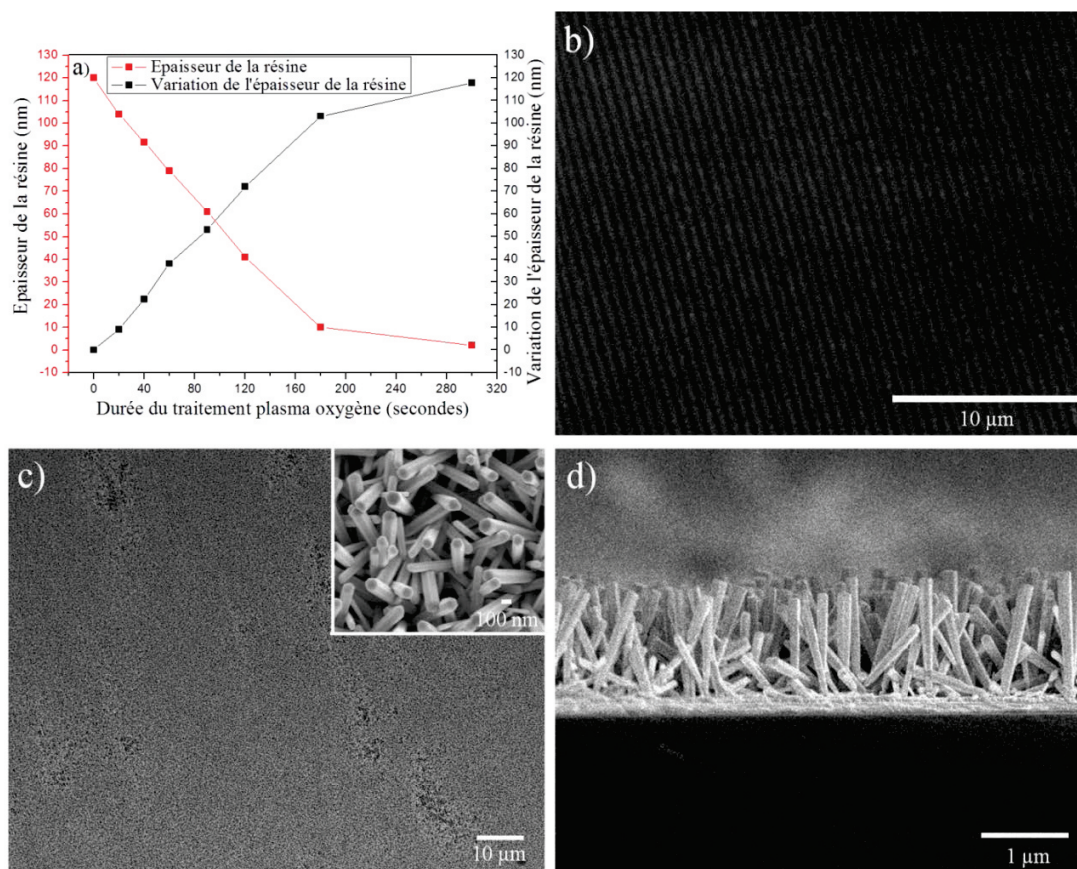


Figure 88: a) Evolution de l'épaisseur (courbe rouge) et de la variation d'épaisseur (courbe noire) de la résine en fonction de la durée du traitement au plasma d'oxygène. b), c) et d) Images MEB d'un substrat d'ITO/germes de ZnO recouvert d'une résine de période 600 nm traitée pendant 40 secondes au plasma d'oxygène (33W). c) et d) Le traitement plasma est suivi d'une synthèse hydrothermale de 2 heures à 65°C. c) Substrat vu du dessus. d) Substrat vu de profil (coupé parallèlement aux tranchées).

La résine se dégrade bien au contact du plasma d'oxygène. Durant les trois premières minutes, son épaisseur décroît linéairement avec l'augmentation de la durée du traitement au plasma d'oxygène. Au delà de cette durée, quasiment plus aucune évolution de l'épaisseur n'est visible. Au bout de 40 secondes d'exposition, 22 nm de résine ont été retirés. Cette durée de traitement semble à première vue suffisante pour finir de dégrader la couche organique pouvant encore se trouver dans les tranchées. Elle est également suffisamment courte pour ne pas enlever totalement la résine se situant en dehors des tranchées. Ce dernier résultat est confirmé par la figure 88b. Sur cette figure il est clairement visible que le motif gravé par photolithographie est toujours présent sur le substrat après un traitement plasma oxygène (33W) de 40 secondes. La répartition des nanobâtonnets, sur le substrat recouvert d'une résine de période 600 nm placée pendant 40 seconde dans un plasma d'oxygène est visible sur la figure 88c et d. Les nanobâtonnets ont été obtenus suite à une synthèse hydrothermale de 2 heures à 65°C. Les nanobâtonnets sont présents

sur une grande partie de la surface gravée (figure 88c). Le traitement au plasma d'oxygène permet donc bien d'enlever les résidus organiques présents dans les tranchées. Seuls quelques endroits sont dépourvus de nanobâtonnets (zones plus sombres sur la figure 88c). Sur la figure 88d, il est clairement visible que la longueur des nanobâtonnets les plus longs ainsi que leur orientation est beaucoup plus aléatoire en présence de la résine qu'en son absence. Ces modifications sont certainement liées à la diminution de la surface de croissance disponible. Un ajustement des paramètres de la synthèse hydrothermale permettrait peut être de retrouver une morphologie identique des nanobâtonnets avec et sans résine. Le substrat de la figure 88d a été coupé par inadvertance parallèlement aux tranchées, celles-ci ne sont donc pas visibles.

Une fois la réaction hydrothermale terminée, la résine restante entre les nanobâtonnets peut être retirée en plongeant le substrat dans un bain d'acétate de 1-méthoxy-2-propyle placé dans les ultrasons.

Cette collaboration avec l'équipe « photon » de l'IS2M a bien permis de modifier l'écart entre les nanobâtonnets. Cette méthode, contrairement à la précédente employant des particules de polystyrène recouvertes d'iridium, peut être incorporée en l'état dans le procédé d'élaboration d'une cellule photovoltaïque. Il nous a juste manqué un peu de temps pour homogénéiser la longueur des nanobâtonnets, ce qui est une condition essentielle pour le bon fonctionnement de la cellule. C'est pour cette raison qu'aucune cellule photovoltaïque incorporant cette méthode n'a été réalisée.

3.4 Conclusion et perspectives

Deux méthodes différentes ont donc été mises au point pour modifier l'écart entre les nanobâtonnets de ZnO afin d'améliorer l'introduction du spiro-OMeTAD, au cas où sa pénétration entre les nanobâtonnets d'oxyde semi-conducteur poserait problème.

La première consiste à déposer une monocouche de polystyrène sur un substrat de verre, puis à transférer cette monocouche sur une couche dense de ZnO. Une fine couche d'iridium est ensuite évaporée sur les particules de polystyrène dont le diamètre a été préalablement réduit. En fonction du diamètre des particules, celles-ci sont retirées soit par sonication dans un bain de dichlorométhane, soit en frottant délicatement avec un coton tige. Finalement, il s'avère que les bâtonnets de ZnO croissent uniquement sur les empreintes laissées par les particules de polystyrène sur le substrat. L'écartement des bâtonnets ainsi obtenus est différent de celui des nanobâtonnets synthétisés en l'absence de masque. Avec cette méthode, l'écartement entre les bâtonnets est facilement modifiable en changeant le diamètre des particules de polystyrène. Cependant, à cause de la présence d'iridium, cette méthode ne peut pas être utilisée dans le procédé d'élaboration des cellules photovoltaïques. Il serait sans doute intéressant de

remplacer dans le futur, l'iridium par un oxyde semi-conducteur n'autorisant pas la croissance de ZnO sur sa surface. Si cet oxyde est transparent dans le visible et si le positionnement de ses bandes de conduction et de valence ne perturbe pas le fonctionnement de la cellule, il ne sera pas obligatoire de le retirer avant l'assemblage de la cellule. Avec l'emploi d'un tel oxyde, le problème lié à l'utilisation de l'iridium serait résolu.

La deuxième méthode permettant de contrôler l'espacement entre les nanobâtonnets consiste à graver par photolithographie interférométrique Deep UV des tranchées dans une résine déposée sur la couche dense d'oxyde de zinc. Afin de retirer la totalité de la couche organique au niveau des tranchées ainsi gravées, un traitement du substrat au plasma d'oxygène est essentiel. Aucune croissance de ZnO n'étant possible sur la résine, les nanobâtonnets croissent uniquement sur les germes de ZnO qui sont uniquement accessibles au fond des tranchées. Cette résine présente également l'avantage de pouvoir être retirée une fois la synthèse hydrothermale terminée. Avec cette méthode, la distance entre les nanobâtonnets de ZnO est modifiable en changeant l'écartement des tranchées.

Quelle que soit la méthode utilisée pour modifier la distance entre les nanobâtonnets, il semblerait que la diminution de la surface de la couche dense de ZnO accessible modifie la morphologie et l'orientation des nanobâtonnets. L'amélioration de cette morphologie et de cette orientation est sans doute possible en ajustant les conditions de synthèse des nanobâtonnets.

Chapitre III : Réalisation et caractérisation des cellules solaires hybrides solides à base de nanobâtonnets d'oxyde de zinc

1 Réalisation de la cellule hybride solide à base de nanobâtonnets de ZnO

Maintenant que la croissance des nanobâtonnets de ZnO est contrôlée, ces derniers peuvent être incorporés dans une cellule photovoltaïque. Toute la partie suivante est donc consacrée aux différentes étapes techniques nécessaires à la réalisation de la cellule photovoltaïque. Il est important de noter que la thématique sur le photovoltaïque hybride a débuté au sein du laboratoire avec cette thèse. Tout le « design » des cellules photovoltaïques qui sera présenté dans la suite a donc été mis au point durant ces trois années. Afin d'accélérer le développement des cellules hybrides solides au sein du laboratoire, j'ai suivi une formation de 5 jours sur l'élaboration de cellules photovoltaïques au sein de l'institut XLIM de Limoges, ce qui peut expliquer certaines ressemblances des cellules réalisées durant cette thèse et celles développées à Limoges.

1.1 Structure de la cellule solaire hybride solide développée

La figure 89 présente la structure de la cellule solaire qui sera utilisée par la suite. Le dispositif solaire comprend un substrat de verre ($2 \times 1 \text{ cm}^2$) recouvert de FTO gravé et non d'ITO, car la conductivité de ce dernier diminue lors du recuit à 400°C nécessaire à la formation de germes d'oxyde de zinc. La répartition du FTO sur le substrat de verre après gravure est visible sur la figure 89a. Une couche active faisant $11 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ est ensuite déposée comme sur la figure 89b. La couche active comprend la couche dense de ZnO, les nanobâtonnets, le colorant et le spiro-OMeTAD. Pour finir, deux électrodes d'or (deux pixels) indépendantes sont évaporées (figure 89c). La surface active de chaque pixel de la cellule est de $0,16 \text{ cm}^2$. Elle correspond à la surface sur laquelle se superpose ce pixel, la couche active et le FTO.

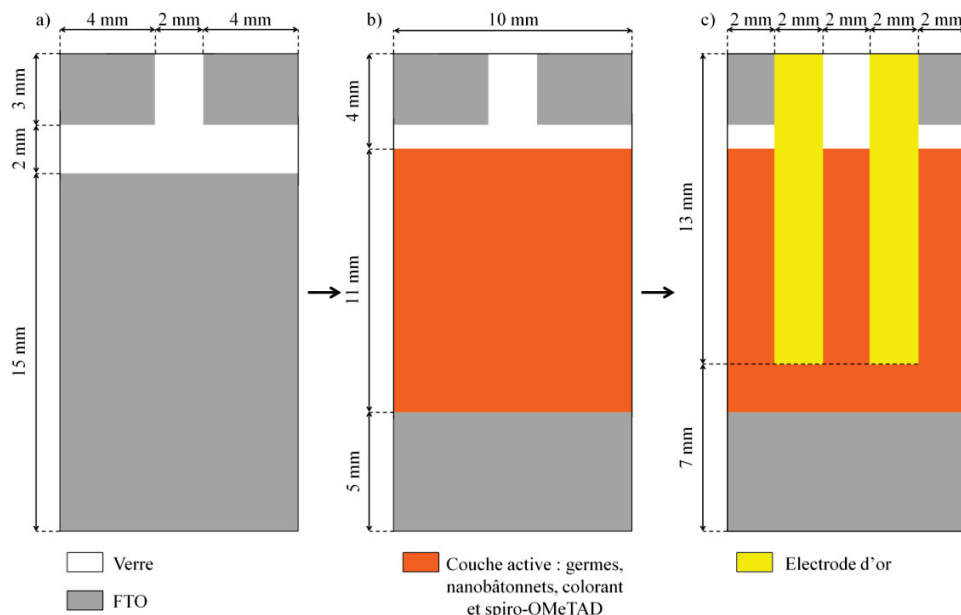


Figure 89 : Schéma des différentes étapes nécessaires à la réalisation de la cellule solaire utilisée durant la thèse.

1.2 Gravure chimique du substrat

En vue de l'application photovoltaïque, une partie de l'oxyde d'étain dopé au fluor (FTO) présent à la surface du substrat ($2 \times 1 \text{ cm}^2$) est dissoute par attaque acide. Les surfaces de FTO, ne devant pas être retirées (figure 89a), sont recouvertes de Kapton® résistant à l'attaque. De la poudre de zinc métallique servant de catalyseur est ensuite placée sur les surfaces à dissoudre. L'attaque débute lorsque quelques gouttes d'acide chlorhydrique sont déposées à la surface du zinc. A la fin de la réaction, les substrats sont immédiatement lavés à l'eau distillée.

1.3 Dépôt de la couche dense d'oxyde de zinc

Avant de déposer la couche dense de germes de ZnO sur le substrat gravé, celui-ci est nettoyé comme tous les autres substrats utilisés jusqu'à maintenant. La procédure de nettoyage, qui est la même que celle utilisée précédemment, consiste à passer aux ultrasons successivement le substrat dans un bain d'acétone et d'éthanol. Chaque bain dure une heure et se termine par un rinçage à l'eau distillée. Après avoir été séché pendant 15 minutes à 50°C , le substrat est ensuite traité pendant 5 minutes par plasma oxygène (33W).

Les germes de ZnO sont ensuite déposés comme précédemment sur la totalité des 2 cm² du substrat gravé. La procédure optimisée consiste à dissoudre 0,11 g d'acétate de zinc dihydrate (pur à 98%) dans 100mL d'un mélange d'éthanol anhydre (99,8mL) et d'eau distillée (0,2mL). Une fois l'acétate de zinc totalement dissout, 5 fois 40 µL de cette solution sont déposés sur le substrat gravé sous atmosphère sèche. Entre chaque dépôt de 40 µL, une fois que la totalité des solvants (éthanol et eau) est évaporée, un recuit de 400°C pendant 20 minutes est effectué (pour plus de détail sur la procédure et sur la morphologie de la couche dense voir chapitre II, partie 1).

La couche dense, obtenue à partir de la méthode précédente, est présente sur toute la surface du substrat. Or, dans les cellules photovoltaïques, elle ne doit pas recouvrir tout le substrat gravé (figure 89b). Il est donc indispensable d'enlever une partie de l'oxyde de zinc. Pour cela, les zones à retirer sont frottées avec un coton tige préalablement trempé dans une solution aqueuse d'acide chlorhydrique (5 Vol%). En contact de l'acide chlorhydrique, les germes de ZnO sont immédiatement dissouts. Le substrat est ensuite lavé à l'eau distillée et séché pendant 30 minutes à 50°C dans l'étuve.

1.4 Croissance des nanobâtonnets d'oxyde de zinc sur la couche dense de ZnO

Les conditions de la synthèse hydrothermale ont été fixées de telle sorte que les nanobâtonnets synthétisés, sur le substrat de FTO recouvert d'une couche dense de ZnO faisant 1,1 cm², aient une longueur de 1 µm. Pour cela, de l'éthylènediamine non vieillie à l'air est utilisée. Le rapport de concentration des réactifs ($[EDA]/[Zn(OAc)_2]$) est comme précédemment égal à 1,74. En revanche, la concentration d'acétate de zinc dihydrate ($[Zn(OAc)_2]$) dans le milieu réactionnel n'est pas égal à $C_{Zn(OAc)_2}^{Ref}$ ($5,05 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$) comme dans la synthèse standard. $[Zn(OAc)_2]$ a été fixée de telle sorte que $[Zn(OAc)_2]/C_{Zn(OAc)_2}^{Ref} = 0,5$. Le volume de la solution introduite dans l'autoclave est de 34 mL. Après avoir fixé le substrat sur le support spécialement conçu, l'autoclave est fermé et placé pendant deux heures dans une étuve à 65°C. Dans ces conditions, aucun ZnO n'a le temps de se former en solution, même lorsque l'éthylènediamine n'est pas vieillie à l'air (voir chapitre II, partie 2.3.5). A la fin de la réaction, l'autoclave est refroidi pendant 10 minutes dans un bain d'eau. Le substrat est rincé à l'eau distillée et séché dans une étuve à 50°C pendant 30 minutes. Les nanobâtonnets ne croissent ni sur le FTO, ni sur le verre. La surface du substrat qu'ils recouvrent est donc identique à celle de la couche dense de ZnO, à savoir 1,1cm². La morphologie des nanobâtonnets synthétisés d'après ce protocole est visible sur la figure 90a.

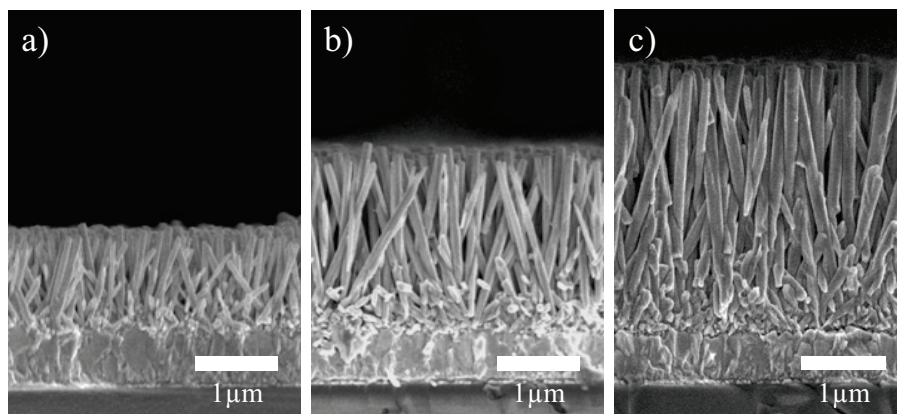


Figure 90 : Images MEB des nanobâtonnets de ZnO obtenus après une synthèse hydrothermale de 2 heures à 65°C avec un rapport $[\text{Zn}(\text{OAc})_2]/C_{\text{Zn}(\text{OAc})_2}^{\text{Ref}}$ égal à 0,5. Ces conditions de synthèse ont été répétées a) une, b) deux et c) trois fois sur un même substrat.

La longueur des plus grands nanobâtonnets de ZnO obtenus dans ces conditions est homogène et elle est de $1,0 \pm 0,1 \mu\text{m}$. Cette valeur est bien celle espérée. Leur diamètre moyen, de 90 nm, est légèrement inférieur à celui de quasiment tous les nanobâtonnets présentés dans la partie 2 du chapitre II, qui eux ont un diamètre moyen de 100 nm.

Des nanobâtonnets de $2,0 \pm 0,2 \mu\text{m}$ et $3,1 \pm 0,2 \mu\text{m}$ de long ont également été synthétisés (figure 90b et c), afin d'étudier l'impact de leur longueur sur les performances photovoltaïques. Une longueur de 2,0 ou 3,1 μm a été obtenue en répétant respectivement 2 ou 3 fois, sur un même substrat, la réaction précédente. Entre chaque synthèse, la solution hydrothermale « utilisée » est remplacée par un milieu réactionnel neuf. Aucune interruption n'est visible sur les nanobâtonnets aux endroits auxquels ils recommencent à croître au début de la deuxième et de la troisième synthèse. Le diamètre a tendance à augmenter avec la répétition des synthèses. Les nanobâtonnets de 2,0 et 3,1 μm , ont respectivement un diamètre de 100 nm et 125 nm. Malgré le fait que cette dernière valeur soit légèrement supérieure au cahier des charges (100 nm), ce protocole de synthèse sera tout de même conservé. La longueur des nanobâtonnets les plus longs est homogène quel que soit le nombre de fois qu'est répétée la synthèse hydrothermale. Lorsque l'EDA n'est pas vieillie à l'air, la répétition de la synthèse à 65°C pendant 2 heures est obligatoire pour synthétiser des nanobâtonnets de plusieurs micromètres tout en inhibant la formation de ZnO en solution. Des durées ou des températures de synthèse plus élevées entraîneraient automatiquement la croissance de ZnO en solution. En revanche, l'exposition de l'EDA à l'air permet également d'obtenir des nanobâtonnets de plusieurs micromètres de long, tout en empêchant la formation de pinceaux en solution. Dans ce cas là, des températures et des durées de réaction plus importantes peuvent être utilisées, tout en faisant attention qu'aucun ZnO ne se forme en solution. Cependant,

l'éthylènediamine vieillie n'a pas été employée, car les avantages qu'elle procure durant la réaction hydrothermale n'ont été découverts qu'à la fin de la thèse.

Les diffractogrammes des rayons X des nanobâtonnets obtenus en répétant la synthèse hydrothermale une, deux et trois fois confirment la bonne orientation de ces nanobâtonnets perpendiculairement au substrat (figure 91). Aucun joint de grains, ni aucune dislocation n'est décelable sur les images MET à haute résolution (figure 92a, b et c), quelle que soit la longueur de ces nanobâtonnets. Pour les trois longueurs de nanobâtonnets, les plans (000 l) ayant une distance interréticulaire de 0,26 nm sont visibles sur les images MET. L'allure des clichés de diffraction électronique semble confirmer la monocristallinité de ces nanobâtonnets (figure 92d, e et f) pour les mêmes raisons que celles évoquées dans le chapitre II, partie 2.2.2.1. Ce caractère monocristallin et la très bonne orientation des nanobâtonnets est en accord avec tous les résultats précédemment cités dans la partie 2 du chapitre II.

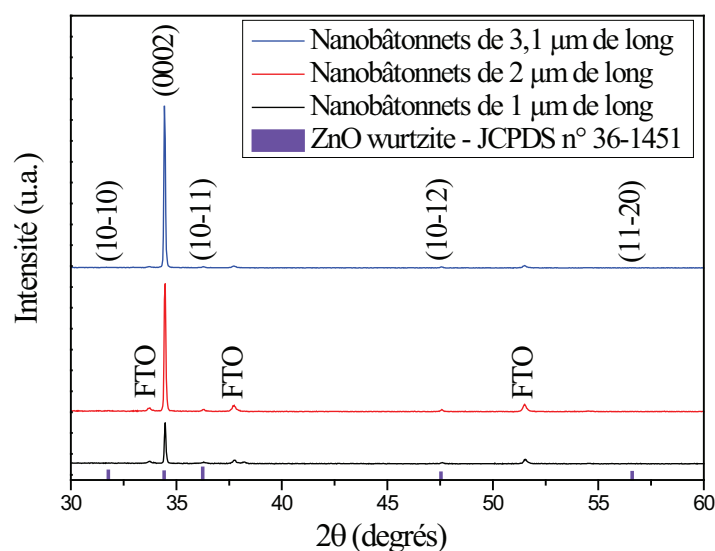


Figure 91 : Diffractogrammes des rayons X des nanobâtonnets de ZnO obtenus en répétant une fois (courbe noire), deux fois (courbe rouge) et trois fois (courbe bleue) une synthèse hydrothermale de 2 heures à 65°C avec un rapport $[Zn(OAc)_2]/C_{Zn(OAc)_2}^{Ref}$ égal à 0,5. Sur le diffractogramme, les traits violets correspondent aux plans de Bragg de la structure wurtzite de l'oxyde de zinc extraits de la fiche JCPDS n°36-1451. Les raies du FTO (substrat) sont également indexées.

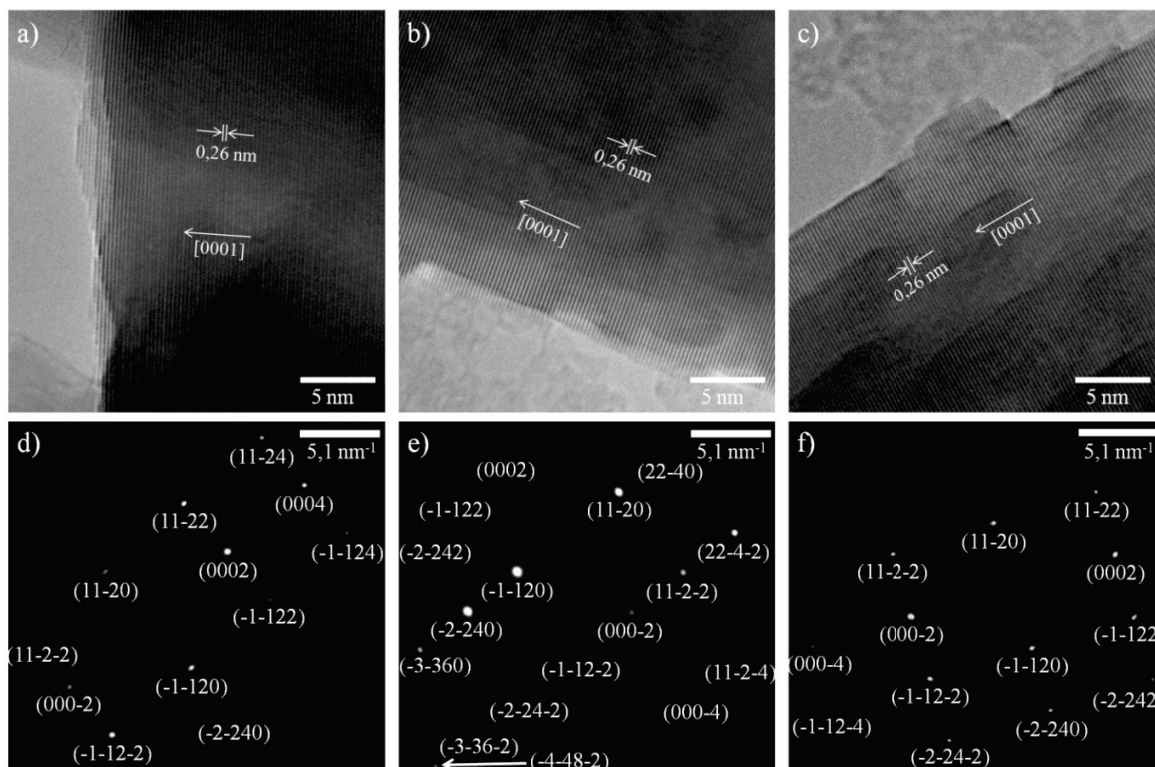


Figure 92 : a), b) et c) Images MET à haute résolution et d), e) et f) clichés de diffractions électroniques des nanobâtonnets synthétisés en répétant une fois (a et d), deux fois (b et e) et trois fois (c et f) la même réaction que précédemment.

Les nanobâtonnets employés dans les cellules photovoltaïques ont donc une longueur de 1,0, 2,0 et 3,1 μm . L'objectif était également d'utiliser de longs nanobâtonnets ($\approx 10 \mu\text{m}$). Nous expliqueront dans la suite du rapport pourquoi cela n'a pas été réalisé.

1.5 Photosensibilisation des nanobâtonnets d'oxyde de zinc

Le N719, le D102 et le D149 sont les trois colorants qui ont été utilisés pour sensibiliser les nanobâtonnets d'oxyde de zinc. Le D102 et le D149 sont deux colorants organiques à base d'indoline et le N719 est un complexe de ruthénium, couramment utilisé dans les cellules à colorants. La structure chimique de ce dernier est visible sur la figure 19 (chapitre I, partie 1.4.2.4) et celles des deux colorants organiques sont présentées sur la figure 21 (chapitre I, partie 1.4.2.4.). Le N719 et le D149 ont été achetés chez Sigma Aldrich® et le D102 est produit par la société japonaise Mistubishi Paper Mills Ltd. Tous les colorants sont utilisés sans purification.

Le film de nanobâtonnets de ZnO est photosensibilisé en le plongeant dans une solution de 0,5 mmol.L⁻¹ de colorant (N719 ou D102 ou D149). Le complexe de ruthénium (N719) et les colorants organiques (D149 et le D102) sont dissous dans 16 mL respectivement d'éthanol anhydre et d'un mélange équimolaire d'acétonitrile et de tert-butanol. Afin de faciliter la dissolution des photosensibilisateurs, l'agitation de la solution se fait à 50°C sur une plaque chauffante. Cette solution est préparée dans un flacon fermé et opaque à la lumière visible afin d'éviter toute évaporation du solvant et toute dégradation du colorant. Une fois la dissolution terminée, la température de la plaque chauffante est maintenue à 50°C. La photosensibilisation des nanobâtonnets de ZnO commence lorsque le substrat est immergé dans la solution de colorant se trouvant toujours dans le flacon opaque et refermable. Les nanobâtonnets sont sensibilisés soit pendant 10 minutes, soit pendant 1 heure à 50°C. Après l'immersion, les nanobâtonnets sont rincés à l'éthanol s'ils ont été sensibilisés avec le N719. Lorsque l'une des deux molécules organiques (D102 et D149) est utilisée, l'acétonitrile est employé à la place de l'éthanol. Cette phase de rinçage permet de retirer le colorant non greffé. Une fois rincé, le substrat est séché à l'air ambiant.

1.6 Infiltration entre les nanobâtonnets d'oxyde de zinc du verre moléculaire (spiro-OMeTAD)

Une fois le colorant greffé, l'infiltration du verre moléculaire (spiro-OMeTAD), dont la structure chimique est visible sur la figure 22, peut débuter.

Le spiro-OMeTAD qui se présente sous la forme d'une poudre jaune et qui est fourni par Merck KGaA est tout d'abord dissout dans le chlorobenzène. Sa concentration dépend de l'épaisseur de la cellule qu'il doit infiltrer. Lorsqu'il est déposé sur des nanobâtonnets de 1,0, 2,0 et 3,1 µm, sa concentration respective est fixée à 210, 300 et 370 mg.mL⁻¹. La solution contenue dans un flacon fermé est agitée et chauffée à 50°C sur une plaque chauffante pendant 30 minutes afin de permettre la dissolution totale du verre moléculaire.

De la tert-butylpyridine (t-Bp) (Sigma Aldrich®) et du Li(CF₃SO₂)₂N (Li-TFSI) (Tokyo Chemical Industry) (TCI) sont ensuite ajoutés à la solution de spiro-OMeTAD. Comme cela a été vu précédemment (chapitre I, partie 1.4.2.5), ces additifs permettent entre autres d'augmenter la mobilité des porteurs de charge dans le verre moléculaire et de diminuer les problèmes de recombinaison.^{183, 185,186} La t-Bp est ajoutée dans un rapport massique de 3,2 : 40 (t-Bp/Spiro-OMeTAD)) par rapport à la masse de spiro-OMeTAD introduite dans la solution. Ensuite, le Li-TFSI préalablement dissout dans l'acétonitrile (170

mg.mL⁻¹) est ajouté avec un rapport massique de 1,3 : 40 (Li-TFSI/Spiro-OMeTAD)). Afin d'homogénéiser la solution de Spiro-OMeTAD dopé, celle-ci est agitée à température ambiante.

Le film de spiro-OMeTAD imbibant et recouvrant les nanobâtonnets est déposé par spin-coating. Pour cela, 70 μ L de la solution de spiro-OMeTAD sont répartis de façon homogène sur toute la surface du substrat. Après un délai de 10 secondes permettant une imprégnation de toute l'épaisseur du film de ZnO, le substrat est mis en rotation pendant 25 secondes. La vitesse de rotation est de 1500 rpm lorsque les nanobâtonnets ont une longueur de 1,0 μ m et de 2000 rpm lorsqu'ils font 2,0 et 3,1 μ m. La répartition du spiro-OMeTAD entre les nanobâtonnets recouverts de colorant est visible sur la figure 93.

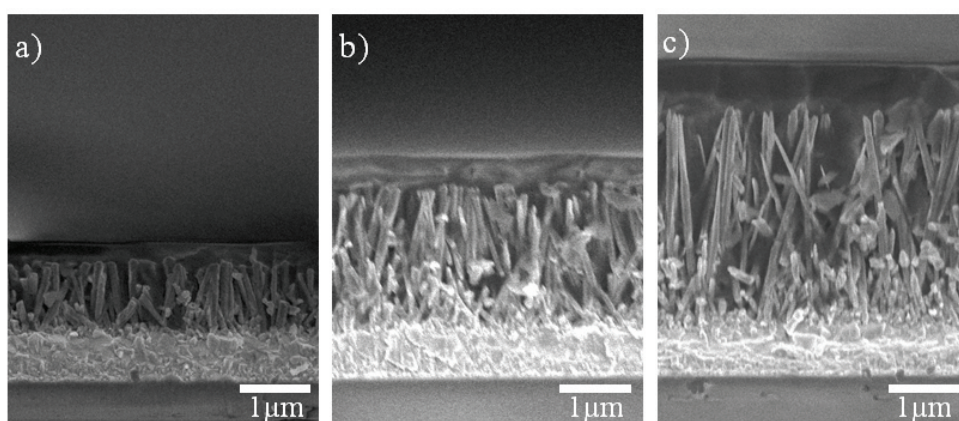


Figure 93 : Images MEB de substrats, vus de profils, recouverts de nanobâtonnets faisant a) 1,0 μ m, b) 2,0 μ m et c) 3,1 μ m eux mêmes recouverts de colorant et infiltrés par le spiro-OMeTAD.

Quelle que soit la longueur des nanobâtonnets, la répartition du spiro-OMeTAD semble être homogène sur toute l'épaisseur de la cellule. Le spiro-OMeTAD dépasse au dessus des nanobâtonnets, ce qui est essentiel pour empêcher tout court-circuit qu'entraînerait un contact entre la contre-électrode et les nanobâtonnets. L'épaisseur dépassant au dessus des nanobâtonnets ayant une longueur de 1,0 \pm 0,1 μ m, de 2,0 \pm 0,2 μ m et de 3,1 \pm 0,2 μ m est respectivement de 0,3 \pm 0,1 μ m, de 0,4 \pm 0,2 μ m et 0,6 \pm 0,2 μ m. Les meilleurs rendements dans les cellules solides à base de TiO₂ poreux sont généralement obtenus lorsque l'épaisseur du spiro-OMeTAD au dessus des nanobâtonnets est inférieure à 300 nm.³⁰³ Les valeurs que nous avons obtenues sont légèrement supérieures. En revanche, il est difficile de réduire la valeur moyenne de cette épaisseur au regard de la variation possible de la longueur des nanobâtonnets et de l'épaisseur de la couche de spiro-OMeTAD d'un échantillon à un autre.

A la fin du dépôt, le spiro-OMeTAD est réparti sur tout le substrat (2 cm²). Or, il ne doit recouvrir qu'une surface de 1,1 cm² comme le montre la figure 89b. L'excédent de spiro-OMeTAD est enlevé à l'aide d'un coton tige imbibé d'acétone.

1.7 Évaporation de la contre-électrode d'or

Une fois que le spiro-OMeTAD est infiltré, il ne reste plus qu'à déposer la contre-électrode d'or pour que la cellule solaire soit opérationnelle. Parmi les différents matériaux possibles, l'or a été choisi pour les raisons évoquées dans le chapitre I, partie 1.4.2.6. Le dépôt de la contre-électrode d'or s'effectue par évaporation sous vide à travers un masque qui a été conçu et élaboré durant la thèse. Ce masque, visible sur la figure 94, s'inspire de celui utilisé à l'institut XLIM de Limoges. Il est composé de deux pièces : l'une en laiton qui détermine la géométrie des pixels présents sur les substrats (figure 89c) et l'autre en aluminium servant à positionner et à maintenir les substrats en place. Ce masque permet de définir, sur un même substrat, deux surfaces actives indépendantes faisant chacune 0,16 cm². L'évaporation de deux pixels par substrat, permet déjà d'estimer l'homogénéité de la couche active.

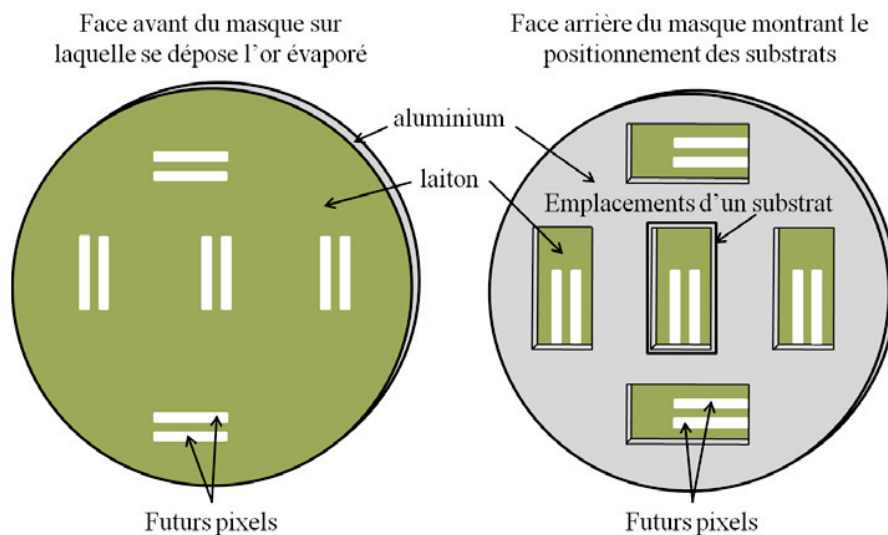


Figure 94 : Schéma du masque utilisé durant l'évaporation de la contre-électrode d'or.

L'évaporation de l'or se fait en plusieurs étapes. Les substrats positionnés dans le masque sont tout d'abord mis dans l'évaporateur. De l'or est ensuite placé dans un creuset en tungstène se trouvant dans l'évaporateur. Lorsque le vide dans l'évaporateur est inférieur à $3 \cdot 10^{-6}$ Torr ($4 \cdot 10^{-6}$ mbar), le creuset est

chauffé, entraînant l'évaporation de l'or par effet Joule. L'or évaporé se condense par la suite sur la couche active de la cellule photovoltaïque accessible à travers le masque. Durant les premiers instants, la vitesse d'évaporation est de $0,03 \text{ nm.s}^{-1}$, puis elle est progressivement augmentée jusqu'à $0,15 \text{ nm.s}^{-1}$. Au final, chaque pixel a une épaisseur environ égale à 100 nm. L'épaisseur est contrôlée en temps réel durant l'évaporation, grâce à une balance à quartz. Une fois que la température de la cellule est redescendue à la valeur ambiante, ses performances peuvent être mesurées.

2 Performances des cellules hybrides solides à base de nanobâtonnets d'oxyde de zinc

2.1 Introduction

L'infiltration du spiro-OMeTAD au sein de la structure poreuse de TiO_2 habituellement utilisée dans les cellules à colorant est un des facteurs limitant les performances des cellules solides. En effet, cette infiltration n'est que de 60-65% lorsque la couche poreuse a une épaisseur de $2,8 \mu\text{m}$.¹¹ Dans cette thèse, le film de TiO_2 poreux est remplacé par des nanobâtonnets de ZnO . Nous espérons que cette nouvelle morphologie va améliorer l'incorporation du spiro-OMeTAD entre l'oxyde dans les cellules à colorant solide et diminuer les problèmes de recombinaisons habituellement présents dans les cellules solides. Cette amélioration devrait permettre d'élaborer des cellules plus épaisses que celle à base de TiO_2 dont l'épaisseur optimale est de $2 \mu\text{m}$.

Une fois les cellules optimisées, nous pourrions connaître l'épaisseur de cellule permettant d'obtenir le meilleur rendement. Nous pourrions ainsi savoir si cette épaisseur dépasse bien l'épaisseur optimale des cellules solides à base de TiO_2 poreux, comme nous l'avions supposé (voir chapitre I partie 1.5). L'évolution des performances photovoltaïques en fonction de différents paramètres, comme par exemple le vieillissement des cellules à l'air, a également été testés.

Le simulateur solaire AM1.5G utilisé pour déterminer les caractéristiques densité de courant-tension ($J(V)$) est calibré avant chaque série de mesure afin de se placer dans les conditions standard d'illumination (100 mW.cm^{-2}). Plus d'informations sur le dispositif de mesure sont données en annexes. Chaque mesure se fait en boîte à gants sous atmosphère de diazote et dans les 24 heures qui suivent le dépôt de la contre-électrode d'or.

2.2 Mise en évidence de l'importance de l'absence de « pinceaux » de ZnO à la surface des nanobâtonnets

La figure 95 présente les caractéristiques $J(V)$ sous obscurité et sous illumination (AM1.5G, 100 mW.cm^{-2}) obtenues pour des cellules incorporant des nanobâtonnets de $3 \mu\text{m}$ de long recouverts ou non de pinceaux. Une synthèse hydrothermale de 2 heures à 80°C avec un rapport $[\text{Zn}(\text{OAc})_2]/C_{\text{Zn}(\text{OAc})_2}^{\text{Ref}}$ égal à 1 permet d'obtenir des nanobâtonnets de $3,0 \mu\text{m}$ recouverts de pinceaux. Des nanobâtonnets ayant environ la même longueur ($3,1 \mu\text{m}$) mais non recouverts de pinceaux ont été obtenus en respectant le protocole décrit dans le chapitre III partie 1.4. Les deux échantillons sont sensibilisés exactement dans les mêmes

conditions avec le D102. L'infiltration du spiro-OMeTAD entre les nanobâtonnets de 3 μm et l'évaporation de la contre-électrode d'or sont réalisés suivant la procédure décrite dans les parties 1.6 et 1.7 précédentes.

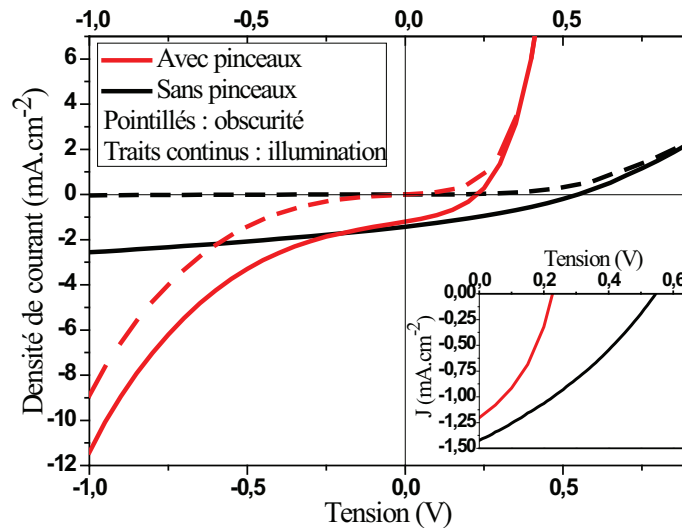


Figure 95 : Caractéristiques $J(V)$ sous obscurité (traits en pointillés) et sous éclairage (AM1.5G , 100 mW.cm^{-2}) (traits continus) des cellules photovoltaïques ayant des nanobâtonnets de ZnO d'environ $3 \mu\text{m}$ de long recouverts (courbe rouge) ou non (courbe noire) de pinceaux. Les nanobâtonnets sont sensibilisés avec le D102. Un zoom du quatrième cadran (tension positive et densité de courant négative) est présenté en insert.

Une importante diminution des paramètres photovoltaïques (surtout le V_{OC}) est observée lorsque des pinceaux sont déposés à la surface des nanobâtonnets. Les courants de fuite, qui sont visibles lorsque la tension appliquée est négative, sont beaucoup plus importants lorsque des pinceaux sont présents dans la cellule photovoltaïque. Cette différence est facilement compréhensible au regard de la figure 96 sur laquelle la surface supérieure de la cellule est visible.

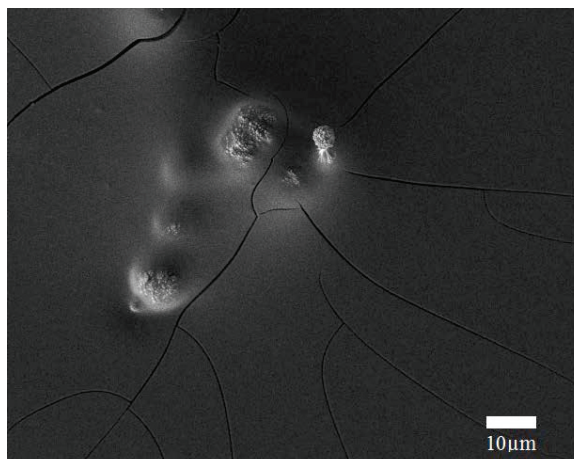


Figure 96 : Image MEB vue de dessus de la cellule ayant des nanobâtonnets de 3,0 μm de long et recouvert de pinceaux.

Des pinceaux dépassent au dessus de la couche bloquante de spiro-OMeTAD. Ces pinceaux sont à l'origine de la formation de fissures dans le spiro-OMeTAD suite à l'évaporation de chlorobenzène. La mise en contact du ZnO (pinceaux ou nanobâtonnets entre les fissures) et de la contre-électrode d'or est responsable de l'apparition de nano courts-circuits. Ces courts-circuits sont responsables de l'important courant de fuite observé. Ce dernier est sans doute à l'origine de la légère diminution de la résistance parallèle, visible sur la figure 95, lorsque les pinceaux sont présents. La présence des pinceaux et des fissures sont sans doute également responsables de l'importante diminution du V_{oc} observée sur la figure 95.

L'absence de pinceaux à la surface des nanobâtonnets est donc essentielle au bon fonctionnement des cellules photovoltaïques. Ce résultat suffit à justifier le soin apporté à l'identification des conditions de synthèse empêchant la croissance de pinceaux.

2.3 Choix du colorant utilisé dans les cellules photovoltaïques

Les performances des cellules photovoltaïques hybrides dépendent énormément des colorants utilisés (voir chapitre I, partie 1.4.2.4.). Nous avons sélectionné trois colorants, à savoir : le N719, le D102 et le D149. Afin de limiter le plus possible la dissolution du ZnO^{119} et la formation de complexes $\text{Zn}^{2+}/\text{colorant}^{120,121}$ qui peuvent avoir lieu lorsque les nanobâtonnets sont sensibilisés avec le N719, la photosensibilisation se fait à 50°C pendant 10 minutes. Pour une durée de sensibilisation aussi courte, les problèmes liés au greffage du N719 sur le ZnO sont minimisés.¹²⁰ Bien que l'emploi de colorant à base

d'indoline (D149 ou D102) permet de diminuer la réaction entre le colorant et l'oxyde de zinc,^{114,122,127} la sensibilisation des nanobâtonnets par ces deux colorants se fait également à 50°C pendant 10 minutes.

Trois cellules ayant des nanobâtonnets de 1 μm ont donc été réalisées, chacune sensibilisée avec un des trois colorants cités précédemment. Les caractéristiques $J(V)$ sous illumination (AM1.5G, 100 mW.cm^{-2}) de ces cellules sont visibles sur la figure 97 et les paramètres photovoltaïques associés dans le tableau 7. Chaque caractéristique $J(V)$ présentée ci-dessous est représentative d'une série de mesures effectuées sur plusieurs cellules identiques.

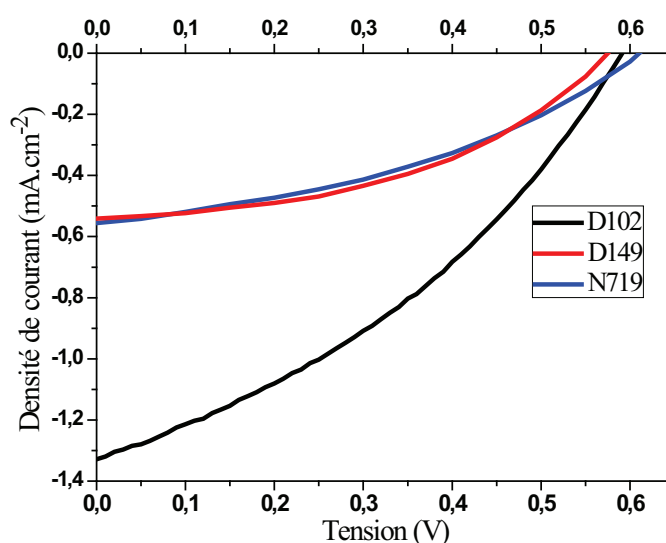


Figure 97 : Caractéristiques $J(V)$ sous éclaircissement (AM1.5G, 100 mW.cm^{-2}) des cellules photovoltaïques composées de nanobâtonnets de ZnO de 1,0 μm de long sensibilisés avec le D102 (courbe noire), le D149 (courbe rouge) et le N719 (courbe bleue).

Tableau 7 : Paramètres photovoltaïques établis à partir des courbes $J(V)$ sous illumination mesurées sur des cellules photovoltaïques composées de nanobâtonnets de ZnO faisant 1,0 μm de long et sensibilisées soit avec le D102, soit avec le D149, soit avec le N719.

Colorant utilisé	V_{OC} (mV)	J_{SC} (mA.cm^{-2})	FF (%)	Rendement (%)
N719	610	0,56	0,38	0,13
D149	575	0,54	0,45	0,14
D102	591	1,33	0,36	0,28

Le photo-courant généré dans les cellules sensibilisées avec le D102 ($1,33 \text{ mA.cm}^{-2}$) est plus élevé que celui produit par les dispositifs sensibilisés avec le N719 ou le D149 ($0,56 \text{ mA.cm}^{-2}$ et $0,54 \text{ mA.cm}^{-2}$). Cette différence est à l'origine du meilleur rendement des cellules à base de D102 (0,28%). Comme précisé précédemment (chapitre I, partie 1.5), deux autres groupes ont également développé des cellules hybrides solides à base de nanobâtonnets de ZnO et de spiro-OMeTAD. Les cellules de J. Conradt *et al.* sensibilisées avec du N719 atteignent une efficacité de 0,14%, un V_{OC} de 470 mV et un J_{SC} de $0,54 \text{ mA.cm}^{-2}$.¹⁹² Le rendement de 0,13% de nos dispositifs à base de N719 est donc semblable aux leurs. Celui de nos cellules sensibilisées avec le D102 (0,28%) est supérieur aux 0,09% obtenus par N. O. V. Plank *et al.* sur des cellules dont les performances ont été mesurées directement après leur assemblage.¹⁸⁰ Leur dispositif se compose de D102, de spiro-OMeTAD et de nanobâtonnets de ZnO de 600 nm de long et de 60 nm de diamètre. Bien que nos résultats soient supérieurs à ceux de N. O. V. Plank *et al.*, ils restent tout de même très inférieurs au meilleur rendement (4,1%) des cellules solides composées d'un film de TiO_2 poreux et de D102.¹⁵⁰ Il est donc nécessaire d'optimiser les cellules fabriquées au laboratoire, afin d'augmenter leur efficacité. Pour cela, il est essentiel de bien prendre en compte et de comprendre les paramètres qui ont une influence sur cette dernière.

Afin de comprendre les différences de performances des cellules sensibilisées avec différents colorants, leur absorbance a été mesurée, avant que les contre-électrodes d'or soient évaporées. La figure 98 présente les résultats obtenus.

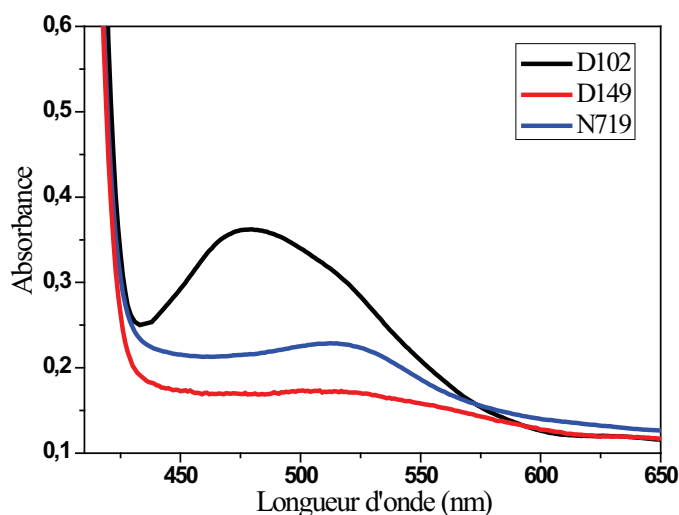


Figure 98 : Spectres d'absorbance de dispositifs composés d'un substrat de FTO, d'une couche dense de ZnO, de nanobâtonnets d'oxyde de zinc d'un micromètre de long, d'un colorant (D102 (courbe noire) ou de D149 (courbe rouge) ou de N719 (courbe bleue)) et de spiro-OMeTAD.

Les bandes d'absorption de différents composants de la cellule photovoltaïque sont visibles sur la figure 98. L'importante absorbance qui commence à apparaître dans le proche UV est due au ZnO dont le gap est de 3,3 eV environ. Les bandes d'absorption du D102 (courbe noire de la figure 98), du D149 (courbe rouge de la figure 98) et du N719 (courbe bleue de la figure 98) sont également visibles respectivement autour de 480 nm, de 500 nm et de 510 nm. La quantité de rayonnement visible absorbée par les cellules à base de D102 est supérieure aux dispositifs utilisant le N719 ou le D149, ce qui peut expliquer la différence de courant généré par ces trois cellules (figure 97 et tableau 7). En effet, plus le nombre de photons absorbés est grand, plus le nombre de porteurs de charge générés est important.

L'absorbance moindre du N719 comparée à celle du D102 pour une épaisseur de cellule donnée est due à un coefficient d'extinction molaire plus faible dans le cas du complexe de ruthénium ($13900 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)¹⁵¹ que dans le cas du D102 ($55800 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$).¹⁵⁰ En revanche, les coefficients d'extinction molaire du D102 et du D149 sont assez similaires, celui du D149 ($68700 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)¹⁵⁰ est même supérieur. La différence d'absorbance observée entre les cellules utilisant le D102 et celles à base de D149, n'est pas due au coefficient d'extinction molaire des deux colorants. Cette différence est due à une dissolution du D149 greffé sur les nanobâtonnets dans le mélange spiro-OMeTAD/chlorobenzène déposée par-dessus, au moment de l'imprégnation de l'oxyde par le spiro-OMeTAD. En effet, la dissolution du D149 de couleur violette dans la solution de spiro-OMeTAD jaunâtre est immédiatement visible après dépôt de la solution sur les nanobâtonnets recouverts de colorant. E. Guillén *et al.* avaient déjà observé qu'une dissolution du D149 greffé sur du ZnO était possible dans certains solvants.¹²² Suite à la dissolution d'un grand nombre de molécules de colorant, celles encore présentes sur les nanobâtonnets d'oxyde de zinc de $1 \mu\text{m}$ ne permettent pas de générer une densité de courante supérieur à $0,55 \text{ mA.cm}^{-2}$ (tableau 7). Cette dissolution du colorant est également observée pour des températures et des durées de greffage plus importantes.

En raison de son coefficient d'extinction molaire élevé et de son absence de dissolution dans la solution de spiro-OMeTAD, le D102 est le seul colorant utilisé les cellules dans les résultats sont présentés ci-après.

2.4 Effet de la durée de sensibilisation des nanobâtonnets d'oxyde de zinc

La durée de sensibilisation du ZnO peut avoir un impact non négligeable sur les performances des cellules solaires.¹²⁰ C'est pour cette raison que des nanobâtonnets de ZnO ayant une longueur de $1 \mu\text{m}$ ont été sensibilisés, soit pendant 10 minutes, soit pendant 1 heure dans une solution de D102 ($0,5 \text{ mmol.L}^{-1}$).

Après infiltration du spiro-OMeTAD et avant dépôt de la contre-électrode d'or, l'absorbance de ces cellules a été mesurée (figure 99).

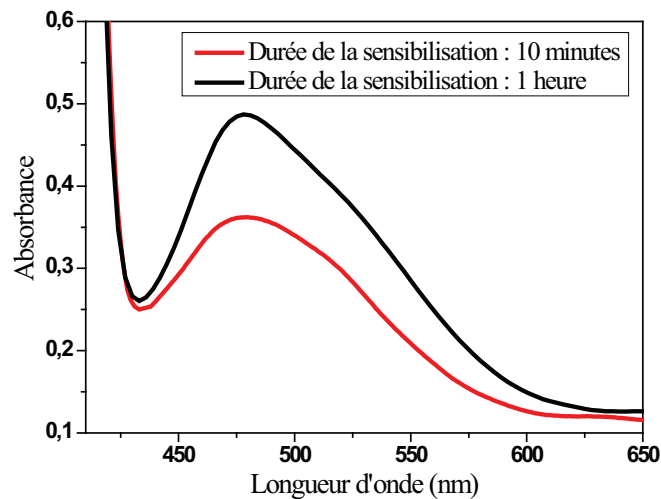


Figure 99 : Spectres d'absorbance de cellules photovoltaïques hybrides solides sensibilisées 10 minutes (courbe rouge) ou 1 heure (courbe noire) dans une solution de D102. Les nanobâtonnets de ZnO de ces cellules ont une longueur d'1 μm et la mesure d'absorbance a été effectuée avant évaporation de la contre-électrode d'or.

L'absorbance dans le visible des cellules sensibilisées 1 heure est supérieure à celle des dispositifs sensibilisés 10 minutes. Cette amélioration de l'absorbance, résultant de l'allongement de la durée de sensibilisation, est très probablement due à une augmentation de la quantité de colorant greffé sur les nanobâtonnets d'oxyde de zinc. En effet, plus la concentration en colorant est importante pour une épaisseur donnée, plus le nombre de photons absorbés augmente.

Les caractéristiques $J(V)$ sous éclairement (AM1.5G , 100 mW.cm^{-2}) des cellules sensibilisées 10 minutes et 1 heure avec le D102 sont visibles sur la figure 100.

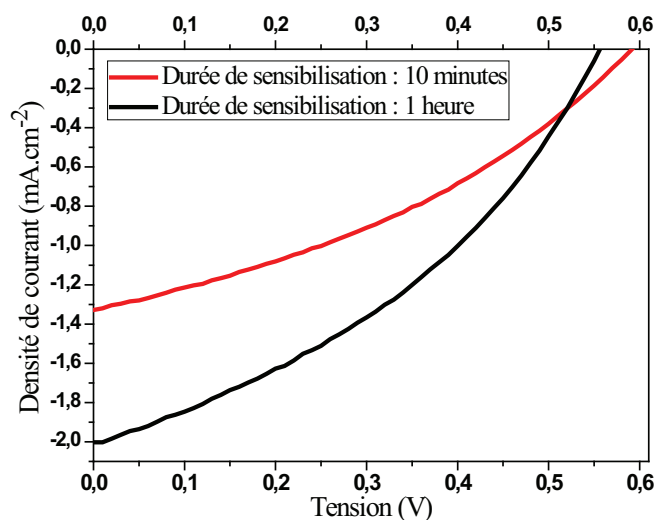


Figure 100 : Caractéristiques J(V) sous éclairage (AM1.5G, 100 mW.cm⁻²) des cellules photovoltaïques sensibilisées 10 minutes (courbe rouge) ou 1 heure (courbe noire) dans une solution de D102. Les nanobâtonnets présents dans les dispositifs ont une longueur de 1 µm.

Comme on pouvait s’y attendre à la vue des résultats d’absorbance (figure 99), le photo-courant généré par la cellule sensibilisée une heure (2,00 mA.cm⁻²) est bien supérieur à celui du dispositif sensibilisé moins longtemps (1,33 mA.cm⁻²). Les paramètres photovoltaïques détaillés, déduits de la figure 100, sont regroupés dans le tableau 8. Une heure d’immersion des nanobâtonnets dans la solution de D102, permet d’atteindre un rendement de 0,42%.

Tableau 8 : Paramètres photovoltaïques extraits des courbes J(V) sous illumination mesurées sur des cellules photovoltaïques composées de nanobâtonnets de ZnO faisant 1 µm de long et sensibilisées soit 10 minutes soit une heure dans une solution de D102.

Durée de la photosensibilisation (min)	V _{OC} (mV)	J _{SC} (mA.cm ⁻²)	FF (%)	Rendement (%)
10	591	1,33	0,36	0,28
60	557	2,00	0,38	0,42

Cette étude confirme le fait que la sensibilisation du ZnO avec un colorant à base d’indoline permet de ralentir la dissolution de l’oxyde dans la solution de colorant,¹²² phénomène de dissolution souvent observé avec le N719.^{119,120,121} En effet, K. Keis *et al.* ont montré qu’une immersion supérieure à quelques minutes de la future cellule dans le N719 entraîne une diminution de ses performances.¹²⁰ En revanche,

dans le cas du D102, l'allongement de la durée de sensibilisation augmente l'efficacité de la cellule, tout du moins pour des durées de sensibilisation inférieure ou égale à 1 heure.

Au regard de ces conclusions, la durée de sensibilisation du ZnO par le D102 est fixée à 1 heure.

2.5 Effet du recuit des nanobâtonnets de ZnO sur les caractéristiques J(V) des cellules photovoltaïques

Jusqu'à présent, tous les nanobâtonnets incorporés dans les cellules n'avaient subi aucun traitement thermique. Dans le chapitre II partie 2.3.7, nous avons montré qu'un recuit post synthèse hydrothermale des nanobâtonnets à 300°C pendant 6 heures sous N_2/H_2 permettait de diminuer fortement la concentration d'oxygène présent en position interstitielle dans les nanobâtonnets.²⁸⁹ Ce recuit permet également de dégrader les groupements OH présents à la surface des nanobâtonnets.²⁹⁰ La diminution du nombre de défauts structuraux dans les nanobâtonnets, qui constituent des pièges éventuels pour les électrons, devrait se traduire par une augmentation du courant collecté. Afin d'étudier l'influence de ce recuit sur les performances photovoltaïques, deux cellules photovoltaïques composées de nanobâtonnets de 1 μm , de D102 et de spiro-OMeTAD ont été réalisées. L'une des deux a été recuite à 300°C pendant 6 heures sous N_2/H_2 avant la sensibilisation au D102 et l'autre non. Les caractéristiques photovoltaïques sous illumination (AM1.5G, 100 $mW.cm^{-2}$) de ces deux cellules sont présentées sur la figure 101.

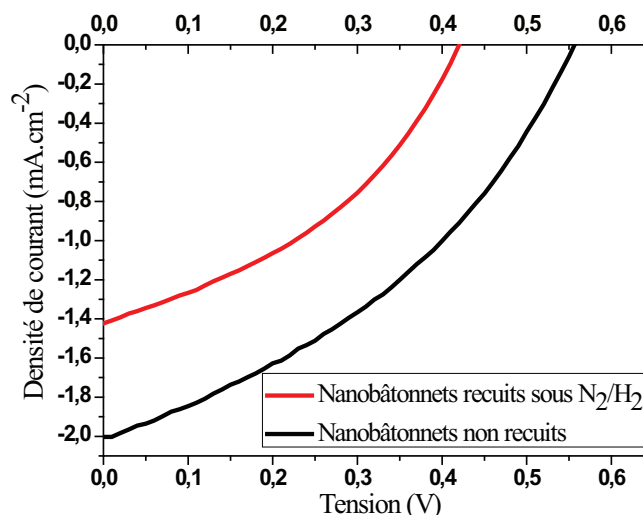


Figure 101 : Caractéristiques J(V) sous éclaircissement (AM1.5G, 100 $mW.cm^{-2}$) des cellules photovoltaïques solides dont les nanobâtonnets de 1 μm n'ont pas été recuits (courbe noire) ou ont été recuits après la synthèse hydrothermale à 300°C pendant 6 heures sous N_2/H_2 (courbe rouge).

Contrairement à ce que l'on attendait, le recuit des nanobâtonnets s'accompagne d'une diminution du V_{OC} et du J_{SC} . L'évolution de la densité de courant de court-circuit peut être comprise en regardant le spectre d'absorbance de ces deux cellules (figure 102).

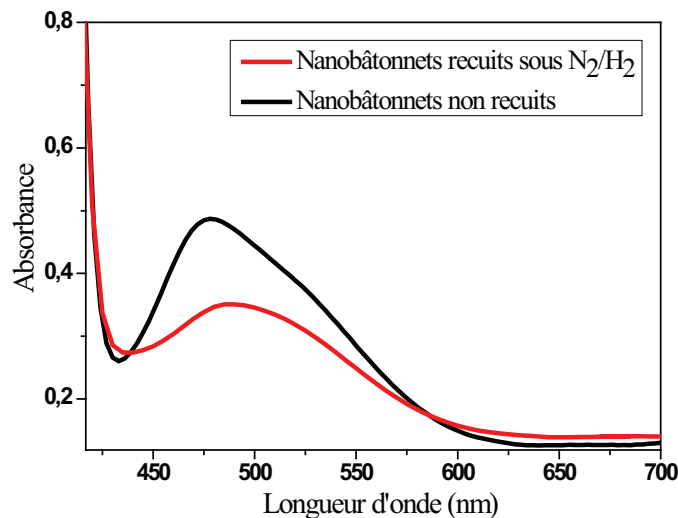


Figure 102 : Spectres d'absorbance de cellules photovoltaïques hybrides solides composées de nanobâtonnets de 1 μm de long non recuits (courbe noire) et recuits pendant 6 heures à 300°C sous N_2/H_2 (courbe rouge). Le recuit a été effectué avant la sensibilisation des nanobâtonnets par le D102. Les spectres d'absorbances ont été mesurés avant que la contre-électrode ne soit évaporée.

La cellule, composée de nanobâtonnets non recuits, absorbe une quantité plus importante de photons entre 450 et 575 nm que celle ayant des nanobâtonnets recuits. Cette différence d'absorbance peut expliquer le moindre courant généré par les cellules incorporant des nanobâtonnets recuits. Comme cela a été prouvé précédemment, le recuit permet de diminuer les défauts structuraux dans l'oxyde, mais il entraîne également la décomposition des groupements OH présents à la surface des nanobâtonnets. Or, ces groupements OH sont essentiels lors de l'étape de sensibilisation de la cellule, car le greffage du colorant sur l'oxyde est possible grâce à la formation de liaisons ester entre les fonctions acide carboxylique de l'acide et les groupements OH présents à la surface des nanobâtonnets.^{304,305} La diminution du nombre de groupements à la surface de l'oxyde de zinc, permet à une quantité moindre de colorant d'être greffé, ce qui peut expliquer la diminution d'absorbance observée sur la figure 102, lorsque les nanobâtonnets sont recuits. Des résultats similaires ont été obtenus par Y.F. Hsu *et al.*³⁰⁶ et A. K. K. Kyaw *et al.*³⁰⁷ Finalement, la dégradation des groupements OH suite au recuit est responsable de la diminution du courant généré par les cellules alors qu'au départ, le recuit des nanobâtonnets devait permettre

l'augmentation du courant généré par les cellules photovoltaïques grâce à une diminution des pièges pouvant bloquer les électrons.

L'emploi de nanobâtonnets recuits dans les cellules photovoltaïques n'entraîne pas seulement une diminution du J_{SC} . Le V_{OC} diminue également. Cette diminution peut être due à une modification de la position de la bande de conduction du ZnO suite au recuit.

Puisque le recuit entraîne une diminution des performances photovoltaïques. Cette étape peut donc être éliminée du protocole.

2.6 Influence de la longueur des nanobâtonnets d'oxyde de zinc sur les performances des cellules photovoltaïques

L'épaisseur optimale des cellules hybrides solides à base de TiO_2 poreux et de spiro-OMeTAD est inférieure à 3 μm ,^{8,150,177,178,12,190} alors que celle des cellules liquides est de l'ordre de 10 μm . Cette faible épaisseur des dispositifs solides est due en partie à une diminution du facteur de remplissage, c'est-à-dire de la fraction volumique de pores remplis par le conducteur de trous, lorsque l'épaisseur du film poreux de TiO_2 augmente.¹¹ Lorsque la valeur du facteur de remplissage devient trop faible, les performances des cellules sont grandement diminuées^{9,11} à cause de l'augmentation du nombre de recombinaisons à l'interface oxyde/colorant/spiro-OMeTAD. En résumé, au delà d'une certaine épaisseur du film poreux de TiO_2 , le remplissage des pores devient donc trop faible pour permettre le bon fonctionnement de la cellule.

Cette contrainte d'épaisseur dans les cellules solides est un handicap dans le choix des composants incorporés dans les cellules solides. En effet, cette faible épaisseur nécessite l'emploi de colorant ayant un coefficient d'extinction molaire important, ce qui restreint grandement le nombre de colorants pouvant être utilisés dans ces cellules.

Nous avons donc remplacé le film poreux de TiO_2 par des nanobâtonnets d'oxyde de zinc dans l'espoir d'augmenter l'épaisseur de la cellule solide. Nous avons supposé que l'emploi de nanobâtonnets améliorerait le remplissage de l'espace vide entre l'oxyde et diminuerait les problèmes de recombinaisons habituellement rencontrées dans les cellules solides. La partie suivante, étudie l'évolution du facteur de remplissage et des caractéristiques photovoltaïques en fonction de la longueur des nanobâtonnets de ZnO.

2.6.1 Remplissage de l'espace entre les nanobâtonnets par le spiro-OMeTAD lors de l'augmentation de l'épaisseur de la cellule

Une pénétration efficace du spiro-OMeTAD est essentielle au bon fonctionnement des cellules photovoltaïques. Au regard des images MEB des nanobâtonnets de ZnO imprégnés par le spiro-OMeTAD (figure 93), la pénétration du conducteur de trous semble uniforme sur toute l'épaisseur des cellules réalisées et tous les espaces entre les nanobâtonnets semblent remplis quelle que soit la longueur des nanobâtonnets (1,0 μm , 2,0 μm ou 3,1 μm). Afin de confirmer cette observation, il est important de déterminer le facteur de remplissage qui correspond au rapport volumique de l'espace entre les nanobâtonnets remplis par le spiro-OMeTAD. La méthode de calcul utilisée pour déterminer ce facteur, s'inspire de celle développée par I-Kang Ding *et al.*¹¹ Pour déterminer le facteur de remplissage, le volume libre entre les nanobâtonnets et le volume de spiro-OMeTAD se trouvant entre les nanobâtonnets doivent être connus. Il est important de noter que le volume occupé par le colorant est négligé dans la méthode de calcul décrite ci-dessous qui est expliquée plus en détail en annexes.

- Le volume libre entre les nanobâtonnets est égal au volume total (couche dense de ZnO + nanobâtonnets de ZnO + vide entre les nanobâtonnets) moins le volume occupé par le ZnO. Le volume occupé par le ZnO est déduit de la masse de ZnO déterminé par ICP-AES (voir annexes). Ces mesures ont été effectuées au sein de l'IPHC (Institut Pluridisciplinaire Hubert Curien). Le volume total est obtenu en multipliant la surface du substrat recouverte de nanobâtonnets par la longueur exacte de ces derniers déterminée en observant une coupe transverse de l'échantillon.

- Le volume de spiro-OMeTAD entre les nanobâtonnets est égal au volume de spiro-OMeTAD total présent sur le substrat moins le volume de la couche de spiro-OMeTAD se trouvant au dessus des nanobâtonnets. Le volume total de spiro-OMeTAD est déduit de mesures d'absorbance. Le volume de spiro-OMeTAD se situant au dessus des nanobâtonnets est déterminé par l'observation au MEB d'une coupe transverse du substrat.

Une fois le volume de spiro-OMeTAD entre les nanobâtonnets et le volume libre entre les nanobâtonnets connus, le facteur de remplissage qui est égal au rapport de ces deux volumes peut être calculé. Les taux de remplissage calculés pour différentes épaisseurs de cellules sont regroupés dans le tableau 9.

Tableau 9 : Pourcentage de l'espace entre les nanobâtonnets de ZnO rempli par le spiro-OMeTAD. La longueur des nanobâtonnets est soit de 1,0 μm , soit de 2,0 μm , soit de 3,1 μm .

Longueur des nanobâtonnets incorporés dans la cellule (μm)	Facteur de remplissage (%)
1,0	97 \pm 10
2,0	96 \pm 12
3,1	95 \pm 11

Pour chaque longueur de nanobâtonnet, les valeurs des facteurs de remplissage présentées dans le tableau 9 ont été calculées à partir de plusieurs échantillons. L'importante différence entre les mesures (environ 10%) n'est pas forcément due à une évolution du facteur de remplissage d'un échantillon à un autre, mais plutôt à la multiplication des erreurs de mesures, lors de la détermination des différents volumes nécessaires pour calculer ce facteur.

Quelle que soit la longueur des nanobâtonnets de ZnO, le facteur de remplissage est proche de 100%. Quasiment tout l'espace libre entre les nanobâtonnets est donc rempli par le spiro-OMeTAD. Le remplacement de la structure poreuse habituellement utilisée dans les cellules à colorant par des nanobâtonnets, permet donc d'améliorer, comme nous l'avions supposé, le taux de remplissage de l'espace entre l'oxyde. En effet, lorsque les nanobâtonnets ont une longueur de 3,1 μm , nous avons obtenu un facteur de remplissage de 95 \pm 11%, alors que I-Kang Ding *et al.*¹¹ estiment que le taux de remplissage d'un film poreux de TiO_2 ayant une épaisseur de 2,8 μm est de 60-65%. Il est également important de remarquer que l'augmentation de la longueur des nanobâtonnets, tout du moins lorsque cette longueur reste inférieure à 3,1 μm , ne semble pas affecter le facteur de remplissage contrairement aux structures poreuses dont l'augmentation de l'épaisseur entraîne automatiquement une diminution du remplissage des pores.¹¹ Pour les faibles épaisseurs de cellules que nous avons testées ($\leq 3,1 \mu\text{m}$) aucun problème d'introduction du spiro-OMeTAD est détecté, il n'est donc pas nécessaire d'augmenter l'espace entre les nanobâtonnets pour ces longueurs. Toutefois, dans le cas de longueurs de nanobâtonnets plus importantes ($\approx 10 \mu\text{m}$), qui n'ont pas été testées durant ce travail de thèse et/ou dans le cas où l'on envisage de modifier le conducteur de trous, il reste important de pouvoir contrôler la densité de bâtonnets sur le substrat.

En résumé, l'utilisation de nanobâtonnets de ZnO permet donc de s'affranchir des problèmes d'incorporation du spiro-OMeTAD entre l'oxyde, qui sont récurrents lorsqu'une structure poreuse est

utilisée à la place des nanobâtonnets. Grâce à l'emploi de nanobâtonnets, le faible remplissage de l'espace entre l'oxyde par le spiro-OMeTAD n'est plus un obstacle à l'augmentation de l'épaisseur de la cellule, étant donné que cette morphologie d'oxyde permet un remplissage quasi-total quelle que soit la longueur des nanobâtonnets ($\leq 3,1 \mu\text{m}$).

2.6.2 Influence de l'augmentation de la longueur des nanobâtonnets sur la quantité de photons absorbée par la cellule

Des mesures d'absorbance ont également été effectuées sur des cellules photovoltaïques à base de nanobâtonnets de ZnO de longueurs variables, sensibilisées avec le D102, infiltrées avec le spiro-OMeTAD et non recouvertes d'une contre-électrode d'or. L'évolution de l'absorbance avec la longueur des nanobâtonnets incorporés dans ces cellules est visible sur la figure 103.

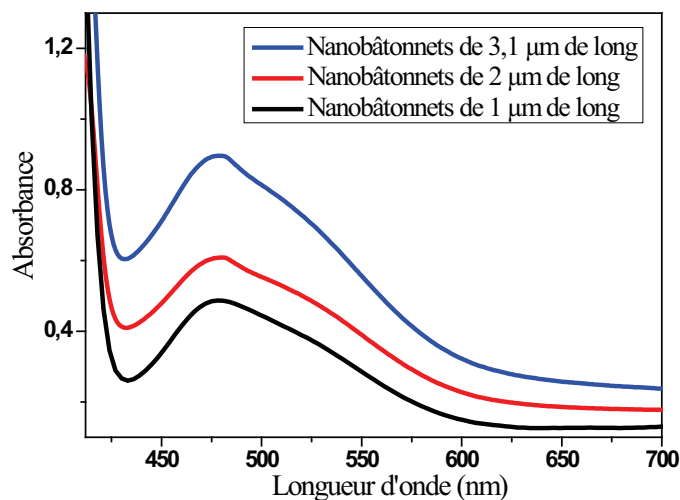


Figure 103 : Spectres d'absorbance des cellules photovoltaïques hybrides solides dont les composants principaux sont le D102, le spiro-OMeTAD et des nanobâtonnets de ZnO ayant une longueur de 1 μm (courbe noire), de 2 μm (courbe rouge) et 3,1 μm (courbe bleue). La mesure d'absorbance a été effectuée l'avant évaporation de la contre-électrode d'or.

L'allongement des nanobâtonnets de 1,0 μm à 3,1 μm permet à la cellule d'absorber un plus grand nombre de photons dans le visible, ce qui permet la génération d'une densité supérieure d'excitons. En l'absence de problème majeur lors de la dissociation de ces excitons ou lors du déplacement des charges libres vers les électrodes, l'augmentation de la longueur des nanobâtonnets devrait engendrer une hausse

de la densité de courant mesurée. Afin de savoir si cette augmentation du courant a bien lieu, l'évolution des caractéristiques photovoltaïques avec l'épaisseur de la cellule a été étudiée.

2.6.3 Caractéristiques photovoltaïques des cellules de longueur de nanobâtonnets variable

Les caractéristiques $J(V)$ dans l'obscurité et sous illumination (AM1.5G, 100 mW.cm^{-2}) des cellules ayant des nanobâtonnets de $1,0 \text{ }\mu\text{m}$, de $2,0 \text{ }\mu\text{m}$ ou de $3,1 \text{ }\mu\text{m}$ de long ont été mesurées. Les résultats obtenus sont visibles sur la figure 104. Chaque caractéristique $J(V)$ présentée ci-dessous est représentative d'une série de mesures effectuées sur plusieurs cellules identiques. Les paramètres photovoltaïques déterminés à partir de la figure 104 sont regroupés dans le tableau 10.

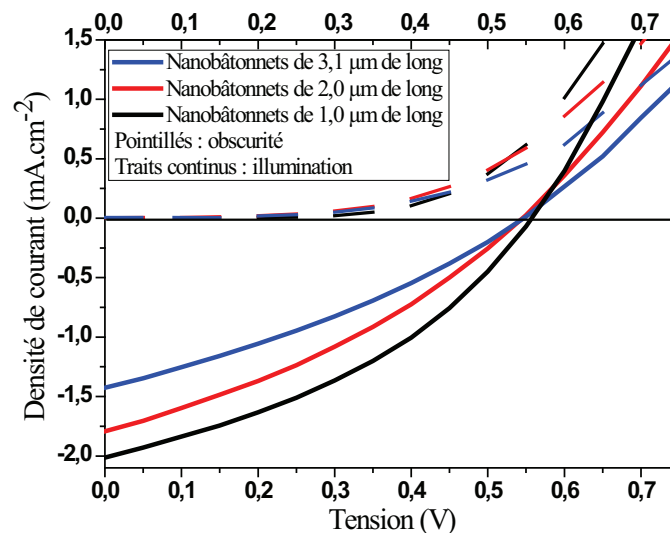


Figure 104 : Caractéristiques $J(V)$ dans l'obscurité (courbes en pointillés) et sous éclaircissement (AM1.5G, 100 mW.cm^{-2}) (courbes continues) des cellules photovoltaïques ayant des nanobâtonnets faisant $1 \text{ }\mu\text{m}$ (courbe noire), $2 \text{ }\mu\text{m}$ (courbe rouge) et $3,1 \text{ }\mu\text{m}$ (courbe bleue) de long. Les cellules sont sensibilisées avec le D102 et infiltrées par le spiro-OMeTAD.

Tableau 10 : Paramètres photovoltaïques extraits des courbes J(V) sous illumination mesurées sur des cellules photovoltaïques ayant différentes longueurs de nanobâtonnets.

Longueur des nanobâtonnets (μm)	V_{OC} (mV)	J_{SC} (mA.cm^{-2})	FF (%)	Rendement (%)
1,0	557	2,00	0,38	0,42
2,0	546	1,80	0,33	0,33
3,1	546	1,42	0,32	0,25

Contrairement à ce que les résultats d'absorbance laissent supposer, la cellule ayant des nanobâtonnets de 1 μm est la plus efficace. L'épaisseur optimale des cellules solides à base de nanobâtonnets de ZnO n'est donc pas supérieure à celles utilisant une structure poreuse de TiO_2 ($\approx 2 \mu\text{m}$), contrairement à ce que nous avons supposé. Lorsque les nanobâtonnets ont une longueur de 1,0 μm , le V_{OC} vaut 557 mV, le J_{SC} et le facteur de forme (FF) sont respectivement de 2,00 mA.cm^{-2} et 0,38, ce qui donne un rendement final de 0,42%. Le V_{OC} obtenu pour des longueurs de nanobâtonnets de 2,0 μm ou 3,1 μm est semblable à celui de la cellule ayant des nanobâtonnets de 1 μm de long. En revanche, le J_{SC} , le facteur de forme et, par conséquent, le rendement diminuent lorsque la longueur des nanobâtonnets augmente jusqu'à 3,1 μm . Une augmentation de la longueur des nanobâtonnets de 1,0 à 3,1 μm se fait donc au détriment des performances des cellules photovoltaïques. Différentes hypothèses peuvent être avancées afin d'expliquer ce comportement.

- Premièrement, la diminution des performances des cellules solides lorsque leur épaisseur augmente est habituellement attribuée à des problèmes de pénétration du spiro-OMeTAD entre l'oxyde.^{9,11} Mais cela ne peut pas être notre cas étant donné que le facteur de remplissage des cellules est quasiment de 100% pour les trois longueurs de nanobâtonnets testées (tableau 9).

- Deuxièmement, l'augmentation de l'épaisseur moyenne de la couche de spiro-OMeTAD dépassant au dessus des nanobâtonnets lorsque la longueur des nanobâtonnets augmente (voir figure 93) peut être en partie responsable de la diminution du J_{SC} , du FF et du rendement.³⁰³ Mais l'épaisseur moyenne de cette couche de spiro-OMeTAD ne peut pas être diminuée à cause d'éventuelles variations de longueur des nanobâtonnets et de l'épaisseur de la couche de spiro-OMeTAD lors de la réalisation de la cellule (plus de détails sont donnés dans le chapitre III partie 1.6).

- Troisièmement, la mobilité des trous dans le spiro-OMeTAD dopé (mesurée sur le matériau isolé) est aux alentours de $10^{-3} \text{ cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$ et la mobilité des électrons dans les nanobâtonnets de ZnO (mesurée

sur un nanobâtonnet isolé) est quasiment toujours supérieure à $1 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.^{16,221} La mobilité des porteurs de charge est donc très probablement trop déséquilibrée pour permettre une collecte efficace des charges (le meilleur facteur de forme mesuré n'est que de 0,38). En effet, une différence de mobilité trop importante entre les matériaux constituant une cellule photovoltaïque peut être à l'origine de l'apparition d'une charge d'espace dans la cellule s'opposant au passage des porteurs de charge. Lorsque la longueur des nanobâtonnets augmente, l'extraction des charges devient de plus en plus difficile, d'où une diminution du J_{SC} et du FF. L. J. A. Koster *et al.* ont montré que la présence dans la cellules d'une charge d'espace due à une différence de mobilité des porteurs de charges dans les matériaux utilisés se traduisait par une relation non linéaire entre densité de puissance lumineuse du simulateur éclairant la cellule (P_{inc}) et le J_{SC} . La relation est alors du type : $J_{SC} = \beta(P_{inc})^\alpha$, avec α compris entre 0 et 1 et β une constante.³⁰⁸ Nous avons donc mesuré l'évolution de la densité de courant de court-circuit d'une cellule ayant des nanobâtonnets de $3,1 \text{ }\mu\text{m}$ en fonction de la densité de puissance lumineuse incidente (figure 105).

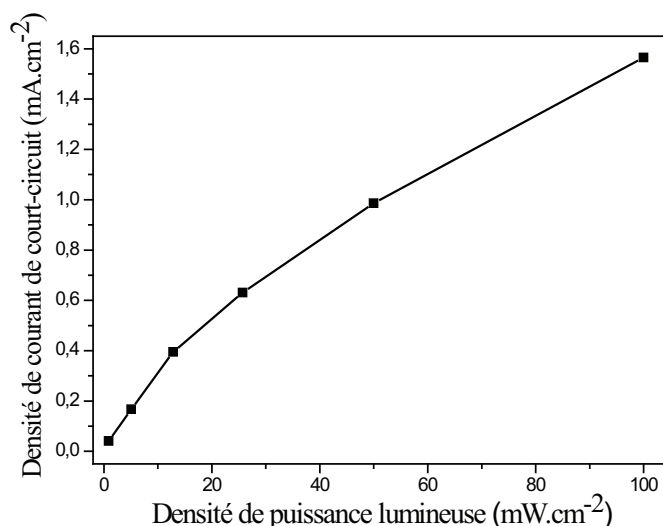


Figure 105 : Evolution de la densité de courant de court-circuit d'une cellule ayant des nanobâtonnets de $3,1 \text{ }\mu\text{m}$ de long en fonction de la densité de puissance lumineuse incidente.

L'évolution du J_{SC} avec la densité de puissance lumineuse incidente suit bien une loi du type $J_{SC} = \beta(P_{inc})^\alpha$, avec $\alpha = 0,69$ et $\beta = 0,066$. Il est donc très probable qu'en raison d'un déséquilibre trop important de la mobilité des électrons et des trous, une charge d'espace se forme lorsque la cellule est éclairée. Mais ce résultat ne permet pas d'affirmer la présence d'une telle charge d'espace car une évolution du type $J_{SC} = \beta(P_{inc})^\alpha$ peut également être attribuée à des phénomènes de recombinaisons bimoléculaires.^{309,310}

La diminution des performances photovoltaïques des cellules avec l'augmentation de la longueur des nanobâtonnets est très certainement due à la troisième hypothèse, à savoir une différence trop importante entre la mobilité des électrons dans le ZnO et la mobilité des trous dans le spiro-OMeTAD. Cependant, nous n'avons pas eu le temps de confirmer cette hypothèse et la seconde ne peut donc pas totalement être exclue. Pour les mêmes raisons, l'impact d'éventuelles recombinaisons bimoléculaires sur les performances des cellules ayant des nanobâtonnets de différentes longueurs n'a pas non plus pu être déterminé.

Les résultats de la figure 104 et du tableau 10 laissent à penser que l'augmentation des performances des cellules est possible en diminuant encore plus la longueur des nanobâtonnets ($< 1 \mu\text{m}$). Cette hypothèse reste à vérifier. En effet, nous sommes en présence de deux phénomènes qui influencent de façon contraire l'évolution des performances des cellules. D'un côté, l'augmentation de la longueur des nanobâtonnets entraîne une diminution du courant généré soit à cause de la présence d'une charge d'espace ou à cause de l'augmentation de l'épaisseur de la couche de spiro-OMeTAD dépassant au dessus des nanobâtonnets (premier phénomène). D'un autre côté, l'allongement des nanobâtonnets permet de collecter plus de photons, donc de générer plus de charges (figure 103) (deuxième phénomène). Pour les faibles épaisseurs de cellule, ce dernier phénomène est prépondérant. Dans ce cas là, l'augmentation de la longueur des nanobâtonnets s'accompagne de l'augmentation des performances des cellules. En revanche, pour les cellules plus épaisses, le premier phénomène est celui qui prédomine. Leur efficacité diminue donc lorsque les nanobâtonnets s'allongent. Il existe ainsi une longueur de nanobâtonnets optimale. Au regard des résultats que nous avons obtenus, cette longueur est forcément inférieure à $2 \mu\text{m}$, en revanche elle peut être supérieure ou inférieure à $1 \mu\text{m}$, ce qui signifie qu'une cellule ayant une longueur comprise entre ces deux valeurs peut être plus performante que la cellule incorporant des nanobâtonnets de $1 \mu\text{m}$.

En résumé, bien que le facteur de remplissage des cellules à base de nanobâtonnets de ZnO soit supérieur à celui des cellules poreuses de TiO_2 , l'épaisseur optimale de ces dernières cellules (environ $2 \mu\text{m}$) reste supérieure à celle des dispositifs incorporant des nanobâtonnets. C'est pour cette raison que nous n'avons pas réalisé de cellules ayant des nanobâtonnets de longueur supérieure à $3,1 \mu\text{m}$. Parmi les différentes longueurs de nanobâtonnets que nous avons testé, celle de $1 \mu\text{m}$ permet d'obtenir les meilleurs résultats photovoltaïques. Avec cette longueur, un rendement de $0,42\%$ est obtenu. Cette valeur, qui reste très faible comparée aux meilleures cellules solides, est tout de même bien supérieure aux $0,09\%$ obtenus par N.O. V. Plank *et al.* pour des cellules non vieilles et ayant les mêmes composants que les nôtres.¹⁸⁰

2.7 Impact du vieillissement des cellules à l'air sur leur performance

Les caractéristiques $J(V)$ des cellules précédentes ont toutes été mesurées dans les 24 heures qui ont suivi l'évaporation de la contre-électrode d'or car N. O. V. Plank *et al.* ont montré que le vieillissement des cellules pouvait avoir un impact non négligeable sur leur performance.¹⁸⁰ Afin de vérifier ce résultat dans le cas de nos cellules, des cellules photovoltaïques ayant différentes longueurs de nanobâtonnets ont été conservées pendant un mois à l'abri de la lumière dans une boîte non hermétiquement fermée. Les cellules sont donc en permanence en contact avec l'oxygène présent dans l'air. Les performances de ces cellules vieilles ont été mesurées. Les caractéristiques $J(V)$ obtenues sont visibles sur la figure 106 et les performances photovoltaïques associées sont regroupées dans le tableau 11. Chaque caractéristique $J(V)$ présentée ci-dessous est représentative d'une série de mesures effectuées sur plusieurs cellules identiques.

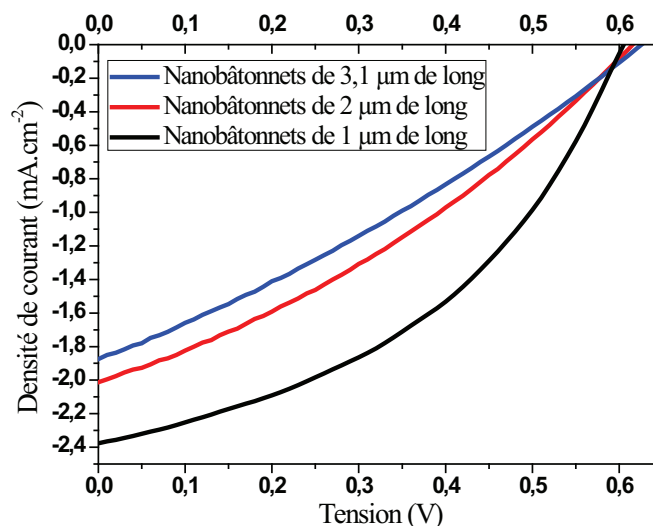


Figure 106 : Caractéristiques $J(V)$ sous illumination (AM1.5G, 100 mW.cm^{-2}) des cellules photovoltaïques vieillies pendant un mois à l'abri de la lumière dans une boîte non hermétiquement fermée. Les nanobâtonnets de ces cellules ont une longueur de $1 \mu\text{m}$ (courbe noire), $2 \mu\text{m}$ (courbe rouge) et $3,1 \mu\text{m}$ (courbe bleue). Les cellules sont sensibilisées avec le D102 et infiltrées par le spiro-OMeTAD.

Tableau 11 : Paramètres photovoltaïques établis à partir des courbes J(V) sous illumination mesurées sur des cellules photovoltaïques vieilles pendant un mois et ayant différentes longueurs de nanobâtonnets. Entre parenthèses les valeurs du tableau 10 ont été reportées, afin de faciliter la comparaison entre les cellules vieilles et non vieilles.

Longueur des nanobâtonnets (μm)	V_{OC} (mV)	J_{SC} (mA.cm^{-2})	FF (%)	Rendement (%)
1,0	604 (557)	2,37 (2,00)	0,43 (0,38)	0,61 (0,42)
2,0	615 (546)	2,01 (1,80)	0,32 (0,33)	0,40 (0,33)
3,1	626 (546)	1,88 (1,42)	0,30 (0,32)	0,35 (0,25)

Une augmentation du V_{OC} et du J_{SC} des cellules vieilles est visible, par rapport aux mêmes cellules non vieilles et ayant la même longueur de nanobâtonnets. Après vieillissement, les cellules les plus performantes sont toujours celles qui ont des nanobâtonnets de 1,0 μm . Pour cette longueur de nanobâtonnets, les cellules ont un V_{OC} de 604 mV, un J_{SC} de 2,37 mA.cm^{-2} , un facteur de forme de 0,43 et un rendement de 0,61%. Cette valeur est supérieure aux 0,25% obtenus par N. O. V. Plank *et al.* pour des cellules vieilles pendant un mois dans l'obscurité et ayant la même structure que les nôtres (couche dense de ZnO/nanobâtonnets de ZnO/colorant à base d'indoline/spiro-OMeTAD).¹⁸⁰

Une augmentation de l'efficacité des cellules après un vieillissement d'un mois a déjà été observée dans des cellules hybrides à base de ZnO ou TiO_2 .^{12,180,311} Cette amélioration des performances photovoltaïques n'a pas encore été expliquée. Toutefois, deux hypothèses sont souvent avancées. D'après la première, le vieillissement des cellules peut améliorer le contact entre l'or et le spiro-OMeTAD. La seconde explique que la surface de l'oxyde de zinc peut perdre des atomes d'oxygène lorsqu'elle est en contact avec certaines molécules organiques ou lorsque la cellule est placée sous vide durant l'évaporation de la contre-électrode, ce qui peut rendre la surface du ZnO riche en électrons. Dans ce cas là, l'oxyde devient un donneur d'électrons, ce qui peut perturber le fonctionnement de la cellule. Une exposition à l'air pendant un mois, comme durant le vieillissement, peut permettre à la surface du ZnO de se régénérer.

Les trois cellules dont les caractéristiques sont présentées sur la figure 106, ont été envoyées à l'institut XLIM de Limoges, afin que des mesures EQE puissent être effectuées. A leur arrivée à Limoges, leur temps de vieillissement est d'environ 6 semaines. En plus des spectres EQE, les caractéristiques J(V) des cellules ont également été déterminées avec leur appareillage. Les conditions de mesure de ces

caractéristiques sont un peu différentes de celles utilisées jusqu'à présent. A Limoges, la mesure se fait sous air et la cellule est beaucoup plus proche du simulateur (les conditions expérimentales sont décrites en détail dans la thèse de U. Melhem³¹²). Sa température est donc supérieure. Un facteur de correction M permettant de compenser les différences d'irradiance entre le simulateur solaire et le spectre solaire standard sur la gamme de longueurs d'onde sur laquelle la cellule est sensible, a également été pris en compte durant les mesures J(V). Le calcul et l'utilisation de ce facteur sont présentés dans la thèse de U. Melhem.³¹² La valeur du facteur M de nos cellules est de 1,25. Les caractéristiques J(V) obtenues dans ces conditions sont visibles sur la figure 107. Les résultats photovoltaïques extraits de cette figure sont regroupés dans le tableau 12.

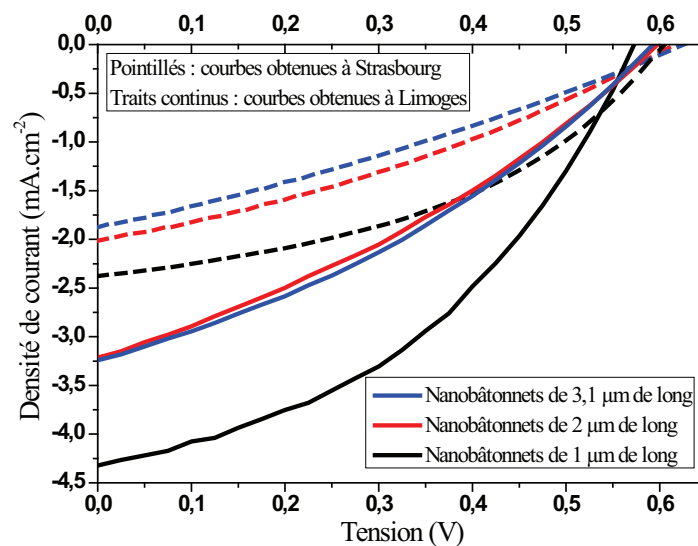


Figure 107 : Traits continus : caractéristiques J(V) sous illumination (AM1.5G, 100 mW.cm⁻²) des cellules photovoltaïques vieillies (environ 6 semaines) mesurées à Limoges. Ces mesures ont été faites sous air et avec la prise en compte d'un facteur de correction valant 1,25. Traits pointillés : caractéristiques J(V) sous illumination (AM1.5G, 100mW.cm⁻²) des mêmes cellules mesurées après un mois de vieillissement à Strasbourg. Ces dernières caractéristiques sont les mêmes que celles de la figure 106. Les cellules ont des nanobâtonnets de 1 µm (courbe noire), 2 µm (courbe rouge) et 3,1 µm (courbe bleue) de longueur. Les cellules sont sensibilisées avec le D102 et infiltrées par le spiro-OMeTAD.

Tableau 12 : Paramètres photovoltaïques extraits des courbes J(V) sous illumination mesurées à Limoges. Entre parenthèses : paramètres photovoltaïques extraits des courbes J(V) sous illumination mesurées à Strasbourg (valeurs identiques à celles du tableau 11).

Longueur des nanobâtonnets (μm)	V_{OC} (mV)	J_{SC} (mA.cm^{-2})	FF (%)	Rendement (%)
1,0	573 (604)	4,32 (2,37)	0,42 (0,43)	1,04 (0,61)
2,0	598 (615)	3,21 (2,01)	0,32 (0,32)	0,62 (0,40)
3,1	593 (626)	3,24 (1,88)	0,34 (0,30)	0,65 (0,35)

Les résultats de Limoges sont très différents de ceux que nous avons obtenus à Strasbourg. Leurs valeurs de J_{SC} et par conséquent de rendement, pour une épaisseur de cellule donnée, sont toujours largement supérieures aux nôtres. Les cellules ayant des nanobâtonnets de $1,0 \mu\text{m}$ atteignent même un rendement supérieur à 1%, ce qui est quasiment le double des valeurs habituellement mesurées à Strasbourg. Ces différences peuvent provenir soit de l'allongement de la durée de vieillissement des cellules, soit de la différence d'atmosphère (air ou N_2) entourant les cellules durant les mesures J(V), soit de la température des cellules qui est plus élevée à Limoges durant la détermination des caractéristiques J(V). L'influence de ces derniers facteurs sera étudiée dans la partie suivante. Il est cependant sûr, que la différence de résultats observée ne peut pas être attribuée à l'utilisation ou non d'un facteur correctif. Etant donné que la valeur corrective est supérieure à 1, son utilisation entraîne une diminution de la valeur du J_{SC} et non une augmentation.

Les mesures J(V) de Limoges diffèrent des résultats obtenus jusqu'à présent. En effet, au regard de ces caractéristiques, une légère augmentation des performances des cellules est visible lorsque la longueur des nanobâtonnets passe de $2,0 \mu\text{m}$ à $3,1 \mu\text{m}$, ce qui est tout l'opposé de nos résultats précédents. Il faut savoir que nous avons mesuré à Strasbourg plusieurs séries de cellules d'épaisseurs différentes (nanobâtonnets de $1,0 \mu\text{m}$ ou $2,0 \mu\text{m}$ ou $3,1 \mu\text{m}$) et à chaque fois les cellules ayant des nanobâtonnets de $3 \mu\text{m}$ présentaient les performances les plus basses et cela quelle que soit la durée du vieillissement. Il est possible que la cellule ayant des nanobâtonnets de $2,0 \mu\text{m}$ ait été légèrement endommagée durant le trajet jusqu'à Limoges, ce qui peut expliquer une légère baisse de son efficacité.

Malgré toutes les différences observées entre les mesures effectuées à Strasbourg et celles de Limoges, les spectres EQE des cellules ont tout de même été mesurés (figure 108) (les conditions de mesures sont présentées dans le thèse de U. Melhem³¹²). En revanche, tant que nous ne connaissons pas exactement l'origine de ces différences, il est inutile de vouloir interpréter l'évolution de l'intensité des spectres d'EQE. C'est pourquoi les intensités ont été normalisées.

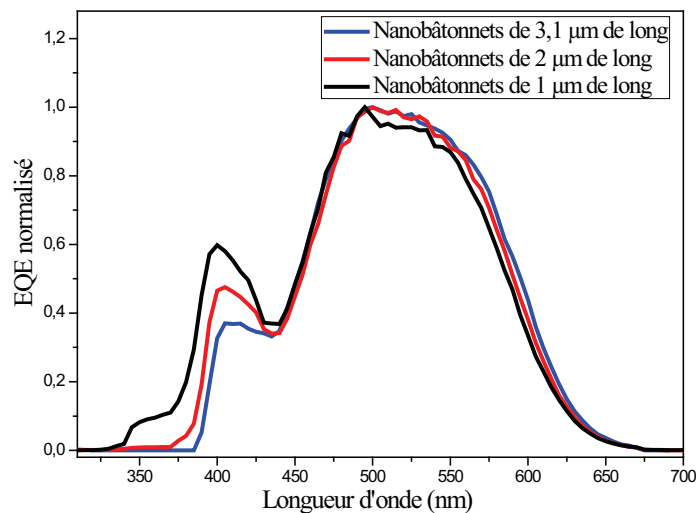


Figure 108 : Spectres EQE normalisés de cellules vieillies environ 6 semaines. Les nanobâtonnets de ces cellules ont une longueur de 1 μm (courbe noire), 2 μm (courbe rouge) et 3,1 μm (courbe bleue).

Les trois spectres ont une forme assez semblable, avec un pic principal (430 nm à 675 nm) très semblable pour chaque cellule. En revanche, la contribution des cellules diffère pour les faibles longueurs d'onde (< 430 nm). Pour ces longueurs d'onde, la contribution est d'autant plus importante que la longueur des nanobâtonnets est faible. Le ZnO absorbe les rayonnements lumineux ayant une longueur d'onde inférieure ou égale à 430 nm (figure 103), ce qui correspond à la longueur d'onde à partir de laquelle une différence entre les spectres EQE est visible. Il est donc possible que les différences observées sur la figure 108 soient liées à l'absorption du ZnO. En effet, plus la longueur des nanobâtonnets de ZnO est importante, plus l'oxyde est capable d'absorber une quantité importante de photons, ce qui diminue par conséquent le nombre de photons pouvant être absorbés par le colorant pour les longueurs d'onde inférieures à 430 nm et par conséquent le nombre de charges générées pour les mêmes longueurs d'onde.

En résumé, le vieillissement des cellules pendant un mois à l'air et dans l'obscurité entraîne une augmentation de leurs performances pour des raisons qui ne sont pas encore totalement comprises. Les performances des cellules sont différentes selon le lieu (Strasbourg ou Limoges) où sont effectuées les mesures $J(V)$. Cette différence peut être due à un allongement de la durée de vieillissement de la cellule ou alors à la modification de l'atmosphère l'entourant, ou bien encore à un changement de sa température. La dégradation de l'une ou l'autre cellule durant le voyage ne peut pas non plus être exclue. En raison de toutes ces inconnues, peu d'informations ont pu être tirées du spectre EQE.

2.8 Influence de l'atmosphère et de la température sur les performances des cellules photovoltaïques

Afin de savoir si les différences observées entre les caractéristiques $J(V)$ mesurées à Limoges et à Strasbourg sont dues à une modification de la température de la cellule et/ou à un changement de l'atmosphère l'entourant, nous avons récupéré les échantillons envoyés à Limoges, afin de les tester à nouveau. Pour étudier l'influence que peut avoir l'atmosphère qui entoure la cellule sur ses performances, les caractéristiques $J(V)$ de la cellule en provenance de Limoges et ayant des nanobâtonnets de $3,1\ \mu\text{m}$ ont été mesurées (durant la même demi-journée) sous atmosphère de diazote et dans l'air. Afin de pouvoir réaliser les mesures dans l'air, le dispositif de mesure a été sorti de la boîte à gant remplie de diazote et remonté à l'identique en dehors. Au regard de l'éloignement entre le simulateur et la cellule photovoltaïque durant la mesure (voir annexes) sous air ou sous diazote, la température de la cellule doit être proche de la température ambiante. Afin de connaître l'impact de la température sur les performances photovoltaïques de la cellule, un souffleur d'air chaud est utilisé pour augmenter sa température jusqu'à environ $50\text{-}60^\circ\text{C}$ durant la mesure de la caractéristique $J(V)$ sous air. Il va de soi qu'utiliser un souffleur d'air ne permet pas de fixer précisément la température. Les résultats présentés ci-dessous, sont les derniers obtenus durant cette thèse. Par la suite, il sera important de répéter les mêmes expériences, mais en maîtrisant cette fois ci parfaitement la température des cellules, afin de pouvoir la modifier à notre gré. L'évolution des performances photovoltaïques en fonction de ces différentes températures pourra alors être précisément étudiée.

L'évolution des caractéristiques $J(V)$ sous illumination (AM1.5G , $100\ \text{mW.cm}^{-2}$) de la cellule de retour de Limoges et ayant des nanobâtonnets de $3,1\ \mu\text{m}$ en fonction de l'atmosphère qui l'entoure et de sa température est visible sur la figure 109. Le tableau 13 regroupe les paramètres photovoltaïques extraits de la figure 109. Il est important de noter que ces mesures ont été effectuées sur une cellule qui a été élaborée

environ deux mois auparavant. Durant ces deux mois, elle est vieillie dans une boîte non hermétiquement fermée et à l'abri de la lumière, sauf lors des différentes mesures de ses caractéristiques J(V).

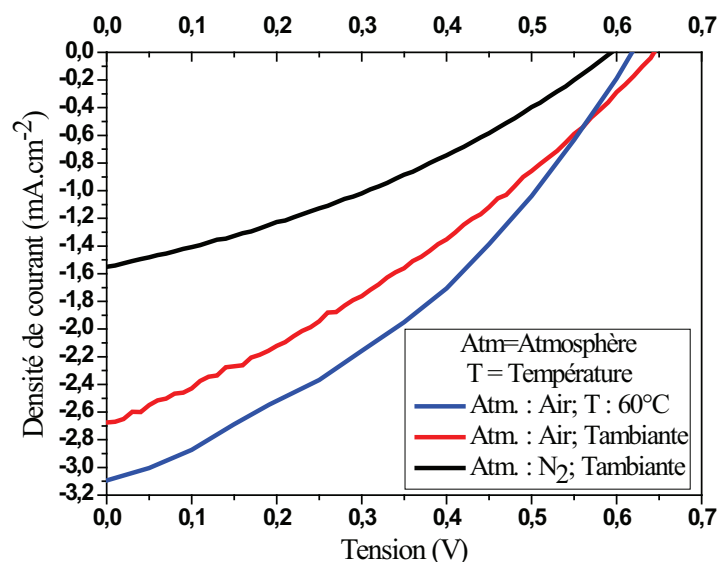


Figure 109 : Caractéristiques J(V) sous illumination (AM1.5G, 100 mW.cm⁻²) d'une cellule ayant des nanobâtonnets de 3,1 μm, sensibilisée avec le D102 et infiltrée par le spiro-OMeTAD. Les mesures ont été effectuées sous diazote (courbe noire) et sous air (courbe rouge et bleue). La cellule est soit à température ambiante (courbe noire et rouge), soit chauffée (courbe bleue).

Tableau 13 : Paramètres photovoltaïques établis à partir des courbes J(V) sous illumination mesurées sur la même cellule (nanobâtonnets de 3,1 μm) mais dans des conditions différentes. Les mesures ont été effectuées soit sous diazote, soit sous air et dans certains cas la cellule a été chauffée.

Atmosphère sous laquelle se trouve la cellule	Température de la cellule	V _{OC} (mV)	J _{SC} (mA.cm ⁻²)	FF (%)	Rendement (%)
N ₂	Ambiante	594	1,55	0,34	0,31
Air	Ambiante	644	2,67	0,32	0,55
Air	Chauffée	618	3,09	0,36	0,68

L'augmentation de la durée de vieillissement de la cellule ne semble pas être responsable des différences observées entre les courbes J(V) obtenues à Limoges et à Strasbourg. En effet, les performances, obtenues dans les conditions habituelles (atmosphère de diazote et température ambiante),

de la cellule vieillie deux mois (tableau 13) sont semblables à celles de la même cellule vieillie un mois (voir tableau 11 pour connaître les paramètres photovoltaïques de la cellule ayant des nanobâtonnets 3,1 μm et vieillie un mois).

Le J_{SC} , le V_{OC} et le rendement de la cellule entourée d'oxygène sont supérieurs à ceux obtenus lorsque la cellule est dans la boîte à gants remplie de diazote. Des résultats identiques ont été observés pour des cellules photovoltaïques hybrides composées d'un oxyde comme le ZnO et d'un polymère donneur d'électrons.^{311,313,314} Afin que le ZnO soit un bon accepteur d'électrons, sa surface doit être riche en oxygène (voir partie 2.7 précédente).^{311,314} Sous air ambiant, l'oxygène est capable de diffuser à travers la couche organique (spiro-OMeTAD) jusqu'à l'oxyde, ce qui permet un bon fonctionnement.³¹³ Or, sous une atmosphère inerte (N_2), les oxydes à base de métaux de transition ont tendance à perdre leurs oxygènes de surface. L'oxyde devient donc donneur d'électrons, ce qui diminue les performances photovoltaïques de la cellule.³¹³ La présence d'air permet donc d'expliquer tout du moins en partie l'augmentation des performances observées lorsque les caractéristiques $J(V)$ sont mesurées à Limoges.

Une augmentation du J_{SC} et du rendement de la cellule est également observée lorsqu'elle est chauffée. La différence entre les caractéristiques $J(V)$ obtenus à Limoges et Strasbourg est donc également due en partie à la différence de température de la cellule. Nous n'avons pour l'instant aucun résultat permettant d'expliquer cette évolution. A l'heure actuelle, l'hypothèse d'un rééquilibrage de la mobilité des électrons dans le ZnO et de la mobilité des trous dans le spiro-OMeTAD est celle qui nous semble la plus plausible pour expliquer l'amélioration des performances de la cellule, lorsque celle-ci est chauffée. En effet, la mobilité des électrons diminue dans le ZnO lorsque la température augmente.³¹⁵ Il est probable que celle des trous évolue dans le même sens pour le spiro-OMeTAD. Si la mobilité dans le ZnO diminue plus vite que celle dans le spiro-OMeTAD, alors la diminution de l'écart entre les valeurs de ces deux mobilités peut permettre une amélioration des performances des cellules. Pour que cette hypothèse soit correcte, il faut bien sûr que la mobilité dans le ZnO diminue plus vite que celle dans le spiro-OMeTAD, ce que nous n'avons pas eu le temps de confirmer ou d'infirmer.

La présence d'air ainsi que l'augmentation de la température des cellules peuvent donc expliquer l'augmentation des performances photovoltaïques observées lorsque les courbes $J(V)$ sont enregistrées à Limoges. Cependant, il est difficile de comparer les résultats de Limoges (tableau 12) à ceux que nous avons obtenus lorsque la cellule est chauffée sous air (tableau 13) en raison de l'utilisation d'un facteur correctif dans un cas et pas dans l'autre. Ces nouveaux résultats très intéressants méritent une étude plus poussée afin de comprendre exactement leur origine. Il est également important d'étudier dans la suite l'évolution des performances de la cellule en fonction de la durée de son éclairage lorsqu'elle est en

contact d'air ou de diazote, car bien que la présence d'air semble augmenter ses performances, la présence d'oxygène est également connue pour détériorer rapidement la cellule sous éclairnement.

2.9 Conclusion

Dans cette partie, les nanobâtonnets élaborés durant cette thèse ont été incorporés dans des cellules photovoltaïques. Chacune de ces cellules photovoltaïques comprend une électrode de FTO, une couche dense de ZnO, des nanobâtonnets de ZnO non recuits, un colorant appelé D102, du spiro-OMeTAD et une contre-électrode d'or.

La modification de la longueur des nanobâtonnets de ZnO a permis de montrer que pour des longueurs inférieures ou égales à 3,1 μm , le spiro-OMeTAD remplissait quasiment tout l'espace disponible entre les nanobâtonnets, ce qui n'est pas le cas lorsqu'une structure poreuse est utilisée. Malgré cette différence en défaveur des structures poreuses, l'épaisseur optimale des cellules utilisant des nanobâtonnets de ZnO est inférieure à celle des cellules employant du TiO_2 poreux ($\approx 2 \mu\text{m}$). En effet, des nanobâtonnets de 1,0 μm de long permettent d'obtenir des meilleures performances photovoltaïques que des nanobâtonnets faisant 2,0 μm ou 3,1 μm . Il est fort probable que la diminution des performances observées, lorsque la longueur des nanobâtonnets devient trop importante soit due à une trop grande différence entre la mobilité des électrons dans le ZnO et la mobilité des trous dans le spiro-OMeTAD, ce qui peut créer une charge d'espace s'opposant à l'extraction des charges.

Différents facteurs influencent l'efficacité de nos cellules photovoltaïques hybrides solides. Les performances d'une même cellule mesurée immédiatement après son assemblage et un mois après sont différentes. En effet, une nette augmentation de son efficacité est observée après un mois de vieillissement dans l'obscurité et en contact avec l'air. L'atmosphère entourant le dispositif photovoltaïque, ainsi que sa température sont deux autres facteurs pouvant modifier ses paramètres photovoltaïques. Les performances d'une cellule sont améliorées lorsqu'elle est chauffée et lorsqu'elle est entourée d'oxygène. Lorsqu'elle est placée dans une atmosphère de diazote, son efficacité est moindre.

Lorsque la cellule photovoltaïque ayant des nanobâtonnets de 1 μm est vieillie et lorsqu'elle est chauffée sous air, son rendement dépasse les 1%, ce qui est nettement supérieur aux résultats de la littérature obtenus pour des cellules comprenant des nanobâtonnets de ZnO, un colorant et du spiro-OMeTAD. Cette valeur reste cependant très inférieure à celles de certaines cellules hybrides solides à base de TiO_2 poreux.

Conclusion générale

L'objectif de ce travail de thèse était d'élaborer des cellules photovoltaïques hybrides solides à base d'oxyde de zinc et de spiro-OMeTAD, d'épaisseurs variables, dans le but d'étudier leurs performances photovoltaïques. A cette fin, la structure nanoporeuse de TiO_2 , classiquement employée dans les cellules à colorant, a été remplacée par des nanobâtonnets de ZnO dans l'espoir d'augmenter l'épaisseur optimale des cellules solides qui ne dépassent que très rarement les 2 μm , alors que celle des cellules liquides est d'environ 10 μm . Il a été supposé que l'usage de nanobâtonnets favoriserait l'introduction du spiro-OMeTAD dans la cellule et diminuerait les phénomènes de recombinaison, qui sont les deux principaux problèmes entraînant la limitation de l'épaisseur des cellules solides.

Une fois que l'électrode transparente est gravée, l'étape suivante dans la réalisation de la cellule consiste à déposer une couche dense de germes de ZnO sur cette électrode. Cette couche permet la croissance organisée des nanobâtonnets de ZnO et elle empêche également tout contact entre l'électrode transparente et le colorant ou le spiro-OMeTAD. Pour pouvoir remplir ces deux rôles, il est essentiel qu'elle soit homogène, compacte, d'une épaisseur environ égale à 50 nm et que ses plans (0001) soient orientés parallèlement au substrat. Une telle couche a été obtenue en dissolvant 0,11 g d'acétate de zinc dihydrate dans 100 mL d'un mélange d'éthanol anhydre (99,8 mL) et d'eau distillée (0,2 mL). Afin qu'elle soit homogène, épaisse et bien orientée, nous avons montré que 5 fois 40 μL de cette solution d'acétate de zinc dihydrate (pureté de 99%) devait être déposé sur un substrat sous atmosphère sèche. Il est également important que chaque dépôt soit recuit pendant 20 minutes à 400°C, ceci afin de diminuer au maximum la rugosité de la couche. Au final, cette couche dense a une épaisseur de 55 ± 5 nm et une rugosité RMS de $3,0 \pm 0,3$ nm.

La couche de germes de ZnO obtenue étant optimale, l'étape suivante, à savoir la croissance de nanobâtonnets de ZnO , peut être réalisée. Une nouvelle synthèse hydrothermale à basse température ($\leq 130^\circ\text{C}$), durant au maximum quelques heures ($\leq 3\text{h}$) et employant des réactifs bon marché, a été développée. Les nanobâtonnets de ZnO monocristallins ainsi obtenus ont un diamètre aux alentours des 100 nm. Ils sont orientés perpendiculairement au substrat et ont une longueur pouvant varier en fonction des conditions de synthèse. L'étude précise de divers paramètres influençant la synthèse nous a permis de comprendre les phénomènes et les réactions chimiques mis en jeu. La réaction consiste à mélanger 10 mL d'une solution aqueuse d'éthylènediamine (20%V) et un volume donné d'une solution aqueuse d'acétate de zinc dihydrate ($0,72 \text{ mol.L}^{-1}$) ($\text{V}_{\text{Zn}(\text{OAc})_2}$), puis à placer ce mélange ainsi que le substrat recouvert de germes dans un autoclave avant de le placer dans une étuve. En fonction de la valeur de $\text{V}_{\text{Zn}(\text{OAc})_2}$, trois cas se distinguent. Lorsque $\text{V}_{\text{Zn}(\text{OAc})_2} < 18 \text{ mL}$, l'oxyde de zinc ne croît pas en solution. Pour des volumes supérieurs, la croissance des nanobâtonnets a lieu sur les germes du substrat, mais on retrouve également de l'oxyde de zinc en solution sous forme de bâtonnets de taille micronique. Pour $\text{V}_{\text{Zn}(\text{OAc})_2} \geq 22 \text{ mL}$, de

l'hydroxyacétate de zinc hydraté précipite immédiatement lors du mélange de l'acétate de zinc et de l'éthylènediamine non vieillie à l'air. Sa décomposition durant la réaction hydrothermale entraîne la formation de particules de ZnO ayant une morphologie « pinceaux ». Le volume $V_{\text{Zn(OAc)}_2} = 24 \text{ mL}$ a été retenu car il permet la croissance de nanobâtonnets sur le substrat relativement longs, et de longueur homogène (en tout cas pour les plus longs). Le problème de ces particules de ZnO en solution est qu'elles peuvent se fixer sur les nanobâtonnets présents sur le substrat, ce qui peut engendrer des courts-circuits dans la cellule photovoltaïque. Pour éviter cela, des paramètres comme la quantité de matière, la température et la durée de la réaction ont été modifiés afin de trouver les conditions permettant uniquement la croissance de ZnO sur le substrat. La modification de ces paramètres a permis d'obtenir des nanobâtonnets avec des longueurs allant de 100 nm à 8 μm . Lorsque la température de réaction est faible (65°C), il est possible d'inhiber pendant un certain temps la croissance de ZnO en solution. Ainsi, une réaction de 2 heures à 65°C permet d'obtenir des nanobâtonnets d'environ 1 μm de long, tout en empêchant la formation de pinceaux de ZnO. Afin d'obtenir des nanobâtonnets plus longs sans que ZnO ne se forme en solution, deux méthodes ont été développées. La première consiste à répéter plusieurs fois la réaction à 65°C sur le même substrat, mais en utilisant à chaque synthèse un nouveau milieu réactionnel. La deuxième consiste à laisser vieillir l'éthylènediamine à l'air avant de la mélanger à l'acétate de zinc. Le vieillissement de l'EDA entraîne la disparition de l'hydroxyacétate de zinc du milieu réactionnel et l'apparition d'une autre phase lamellaire d'« hydroxyacétate-hydrogénocarbonate de zinc » ou d'« hydroxyacétate-carbonate de zinc ». La présence de cette nouvelle phase qui semble plus stable thermiquement, permet de retarder la formation de pinceaux de ZnO lors de la croissance hydrothermale, même lorsque la température de synthèse est de 110°C. Avec cette deuxième méthode, il est possible de synthétiser des nanobâtonnets de longueur variable, pouvant dépasser les 8 μm , pour des temps de synthèse de 2 heures, tout en inhibant la croissance de ZnO en solution.

L'adoption par l'oxyde semi-conducteur d'une morphologie de nanobâtonnet est censée permettre une meilleure infiltration du conducteur de trous solide. Toutefois, nous avons supposé que dans les cellules épaisses (> 10 μm) son infiltration pouvait ne pas être totale. Deux méthodes permettant d'augmenter l'écart entre les nanobâtonnets ont donc été mises au point, afin de faciliter la pénétration du spiro-OMeTAD. La première consiste à déposer une monocouche de polystyrène submicronique sur la couche dense de germes de ZnO. Après diminution du diamètre de ces particules, une fine couche d'iridium est évaporée. Une fois les particules retirées, les nanobâtonnets peuvent croître dans les empreintes qu'elles ont laissées. Mais, à cause de la présence d'iridium, cette méthode ne peut pas être utilisée dans le procédé d'élaboration des cellules photovoltaïques. La deuxième méthode consiste à graver par photolithographie interférométrique Deep UV des tranchées dans une résine déposée sur la couche dense d'oxyde de zinc. Les nanobâtonnets ne peuvent pas croître sur la résine, ils sont donc

uniquement présents dans les tranchées, dans lesquelles la couche de germes de ZnO est accessible. La résine utilisée présente l'avantage de pouvoir être retirée une fois la synthèse hydrothermale terminée. Cependant, sa présence durant la synthèse hydrothermale modifie la morphologie et l'orientation des nanobâtonnets.

Les nanobâtonnets de ZnO ayant une longueur de 1,0 μm , de 2,0 μm ou de 3,1 μm peuvent maintenant être incorporés dans des cellules solides sensibilisées à colorant. Un recuit de ces nanobâtonnets est néfaste aux performances des cellules malgré une diminution de leurs défauts structuraux. Cette dégradation des performances est due à la décomposition des groupements OH présents à la surface des nanobâtonnets durant le recuit, essentiels au greffage du photosensibilisateur. Trois colorants ont été greffés sur le semi-conducteur : le N719, le D149 et le D102. Le D102, grâce à son coefficient d'extinction molaire élevé et à sa non dissolution dans la solution de spiro-OMeTAD qui est déposée sur le colorant durant l'élaboration de la cellule, permet d'obtenir les meilleurs rendements photovoltaïques. L'absorbance dans le visible ainsi que les performances des cellules sensibilisées avec ce colorant pendant 1 heure est supérieure à celle des dispositifs sensibilisés 10 minutes, sans doute grâce à l'augmentation de la quantité de colorant greffée sur les nanobâtonnets d'oxyde de zinc. Après avoir déterminé et optimisé les conditions d'élaboration des cellules, l'influence de la longueur des bâtonnets (1,0 ou 2,0 ou 3,1 μm) sur le rendement photovoltaïque peut être déterminée. Le taux de remplissage de l'espace vide entre les nanobâtonnets par le spiro-OMeTAD est quasiment de 100% quelle que soit la longueur des nanobâtonnets. Une augmentation de l'absorbance a également été observée avec l'augmentation de la longueur du ZnO. Toutefois, plus cette longueur augmente, plus la densité de courant de court-circuit, le facteur de forme et le rendement diminuent. Cette évolution, qui est contraire à nos hypothèses initiales, est sans doute due à un déséquilibre trop important entre la mobilité des électrons dans le ZnO et des trous dans le spiro-OMeTAD, ce qui entraîne la formation d'une charge d'espace s'opposant au passage des porteurs de charge. L'effet du vieillissement des cellules dans l'obscurité et sous air a également été mesuré ainsi que l'effet du recuit. Une augmentation de la tension de circuit ouvert, de la densité de courant de court-circuit et du rendement a été observée quelle que soit la longueur des nanobâtonnets. Cette amélioration est sans doute due à la régénération en oxygène de la surface du ZnO. Cet argument permet sans doute également d'expliquer les performances des cellules dont les caractéristiques $J(V)$ sont mesurées sous air, performances meilleures que celles dont les caractéristiques sont déterminées sous une atmosphère de diazote. Le fait de chauffer légèrement les cellules semble également améliorer leur efficacité pour des raisons qui ne sont pas encore clairement identifiées. Lorsque la cellule photovoltaïque ayant des nanobâtonnets de 1 μm est vieillie et lorsqu'elle est chauffée sous air, son rendement peut dépasser les 1%. Cette valeur, bien que faible, reste nettement supérieure aux 0,25%

publiés dans la littérature et obtenus pour des cellules ayant la structure : nanobâtonnets de ZnO | colorant | spiro-OMeTAD.

Les résultats acquis au cours de ce travail ouvrent la voie à de nombreuses perspectives. Il est tout d'abord essentiel de comprendre pour quelle raison l'efficacité des cellules diminue lorsque la longueur des nanobâtonnets passe de 1 μm à 3,1 μm . La formation d'une charge d'espace due à une différence trop importante entre la mobilité des électrons dans le ZnO et celle des trous dans le spiro-OMeTAD, semble l'hypothèse la plus plausible. Afin de confirmer cette hypothèse, il est important de mesurer ces deux mobilités. Pour déterminer celle des électrons dans les nanobâtonnets de ZnO, une collaboration avec le département magnétisme des objets nanostructurés de l'IPCMS a vu le jour. L'objectif est d'incorporer un nanobâtonnet dans un transistor à effet de champ afin de connaître la mobilité des électrons dans un nanobâtonnet. D'autres mesures, comme par exemple la technique des photo-courants/photo-tensions résolus en temps peuvent être appliquées à nos cellules afin de connaître le temps de recombinaison des charges photogénérées ainsi que leur temps d'extraction. Une fois les phénomènes limitant l'augmentation de l'épaisseur des cellules compris, il sera également important de déterminer précisément le rôle de l'oxygène ainsi que celui de la température sur nos dispositifs photovoltaïques.

Nous sommes parvenus durant cette thèse à maîtriser un grand nombre de paramètres jouant un rôle important dans le processus photovoltaïque. Cependant, les résultats obtenus peuvent encore être améliorés comme le prouve les travaux publiés en 2012 par C. Xu *et al.*³¹⁶ En effet, ces auteurs ont réussi à atteindre un rendement de 5,65% avec des cellules composées de nanobâtonnets de ZnO recouverts d'une fine couche de TiO_2 ayant une longueur de 50 μm , d'un colorant à base de ruthénium et de spiro-OMeTAD. En plus de tous les paramètres que nous avons étudiés, il serait donc intéressant de recouvrir nos nanobâtonnets de ZnO par du TiO_2 et d'étudier l'évolution des performances des cellules incorporant ces « nouveaux » nanobâtonnets en fonction de leur longueur, afin de comprendre vraiment les phénomènes limitant l'efficacité de nos cellules et qui sait peut être de dépasser les performances des cellules de C. Xu *et al.*

Au regard des résultats obtenus dans cette thèse, il n'a pas été nécessaire de modifier l'écart entre les nanobâtonnets. Le fait de recouvrir les nanobâtonnets d'une fine couche de TiO_2 , va peut être permettre d'augmenter l'épaisseur des cellules. Dans ce cas là, il est donc important de pouvoir contrôler l'écart entre les nanobâtonnets afin de faciliter l'introduction du spiro-OMeTAD ou d'un autre conducteur de trous entre les longs nanobâtonnets. Il est donc important de remplacer l'iridium dans la méthode mise au point durant cette thèse pour contrôler l'espacement des nanobâtonnets. L'iridium peut être remplacé par un oxyde semi-conducteur n'autorisant pas la croissance de ZnO sur sa surface. Si cet oxyde est transparent dans le visible et si le positionnement de ses bandes de conduction et de valence ne perturbe

pas le fonctionnement de la cellule, il n'est pas obligatoire de le retirer avant l'assemblage de la cellule. L'emploi de masques, nécessaires à la modification de la distance entre les nanobâtonnets, entraîne une croissance de nanobâtonnets aux morphologies inhomogènes. Il est donc important de déterminer les conditions de synthèse hydrothermale permettant d'obtenir à nouveau des nanobâtonnets homogènes en vue de l'application photovoltaïque.

Annexes

1 Techniques de caractérisation

1.1 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) permet d'observer des échantillons jusqu'à une taille de quelques nanomètres. Cette technique non destructive consiste à balayer la surface de l'échantillon avec un faisceau d'électrons. Au fur et à mesure du balayage, l'interaction entre le faisceau incident et la matière engendre l'émission d'électrons secondaires, d'électrons rétrodiffusés, d'électrons Auger, de photons et de rayons X. La récolte des électrons secondaires et/ou des électrons rétrodiffusés par des détecteurs permet de reconstruire une image de l'échantillon. Les électrons secondaires et ceux rétrodiffusés permettent d'obtenir respectivement une bonne définition des contours de la surface et une variation du contraste en fonction du numéro atomique des éléments présents dans l'échantillon.

Les images MEB présentées dans cette thèse ont été réalisées à l'aide d'un microscope électronique à balayage JEOL 6700F ayant une résolution de 2 nm. Avant le début de chaque observation, les échantillons sont métallisés dans un évaporateur de carbone.

1.2 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une méthode de caractérisation non destructive et facile à mettre en œuvre. Elle permet d'identifier les phases cristallines synthétisées. Elle fournit également des informations sur la cristallinité et sur l'orientation du matériau analysé. La figure 110 illustre le principe de la diffraction.

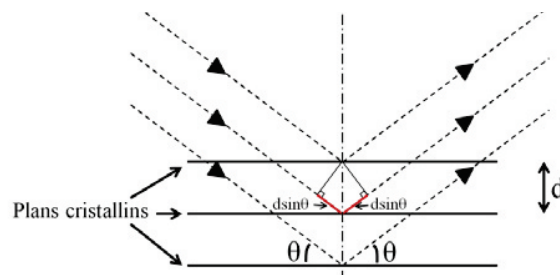


Figure 110 : Schéma du principe de la diffraction des rayons X par un matériau cristallisé

La différence de marche optique (trait rouge sur la figure) entre les ondes diffusées par deux plans cristallins consécutifs d'une phase cristalline est égale à $2d\sin\theta$, où d représente la distance interréticulaire et θ l'angle d'incidence des rayons X. Une raie de diffraction est uniquement observée lorsque ces deux ondes sont en phase. Pour que cela soit le cas, la différence de marche optique doit être égale à un multiple entier (n) de la longueur d'onde (λ). Cette condition de diffraction, appelée loi de Bragg est donc égale à :

$$2d\sin\theta = n\lambda$$

Chaque raie de diffraction correspond à une famille de plan de la phase étudiée. A l'aide de fiches JCPDS la phase du matériau analysé peut être identifiée.

Les diffractogrammes de rayons X ont été enregistrés sur un diffractomètre Siemens D5000 ayant une source de cuivre de longueur d'onde monochromatique $K\alpha_1$ égale à 0,154056 nm. Les mesures ont été effectuées dans une configuration θ - 2θ , ce qui signifie que le tube à rayons X est fixe, que l'échantillon et le détecteur se déplacent respectivement d'un angle θ et 2θ par rapport à la source.

1.3 Microscopie à force atomique (AFM)

La microscopie à force atomique consiste à mesurer l'interaction entre la surface à étudier et une pointe très fine fixée à l'extrémité d'un capteur de force (cantilever). Toutes les images AFM présentées, on été obtenues en mode « tapping ». Ce mode consiste à éloigner la pointe et la surface de quelques angströms et à faire osciller le cantilever à sa fréquence de résonance. L'interaction avec la surface décale la fréquence de résonance du cantilever. Ce décalage varie en fonction de la distance entre la pointe et la surface. Cette modification de la fréquence permet donc de déterminer la morphologie de la surface.

Les mesures AFM ont été effectuées à l'aide d'un appareil Nanoscope IIIa Dimension 3100 de Digital Instrument. Des cantilevers Nanosensors de silicium portés à une fréquence de résonance voisine de 300 kHz ont été utilisés.

La microscopie à force atomique permet également de déterminer la rugosité RMS (R_{RMS}) des surfaces étudiées. Le logiciel utilisé durant cette thèse calcul ces rugosité de la façon suivante :

$$R_{RMS} = \sqrt{\frac{1}{n} \times \sum_{i=1}^n (z_i - z_m)^2}$$

n est le nombre de points mesuré sur une surface donnée, z_i est la hauteur du point numéro i et z_m est la hauteur moyenne des n points.

1.4 Microscopie électronique en transmission (MET)

Comme pour le MEB, la microscopie électronique en transmission (MET) consiste à bombarder un échantillon avec un faisceau d'électron. Dans le cas du MET, le traitement à l'aide d'une caméra CCD des électrons transmis permet de visualiser une zone localisée de l'échantillon. Les différences de contraste observées, sur une image MET, sont dues à des différences de densité électronique. Pour que les électrons puissent traverser totalement l'échantillon, celui-ci doit être suffisamment fin. A haute résolution (fort grandissement), la visualisation des plans atomiques est possible, ce qui permet de déterminer la distance interréticulaire de ces plans, ainsi que de détecter la présence de joint de grains ou de défauts de type dislocation.

En plus de l'imagerie, la microscopie électronique en transmission permet également de réaliser des clichés de diffraction électronique. L'allure du cliché de diffraction fournit des renseignements sur la cristallinité (mono ou polycristallin) de la zone analysée.

Afin de pouvoir les observer, les nanobâtonnets de ZnO détachés du substrat par grattage sont dispersés dans l'éthanol puis déposés sur une grille de cuivre carboné. Le microscope haute résolution utilisé est un TOPCON EM-002B avec une tension d'accélération de 200 kV et une résolution point à point de 0,18 nm.

1.5 Photoluminescence

Le principe de la photoluminescence est d'exciter un matériau à l'aide d'un rayonnement lumineux afin d'étudier les photons réémis. L'absorption par un semi-conducteur d'un photon permet à un électron présent dans la bande de valence de franchir la bande interdite afin de se retrouver dans la bande de conduction. Pour que le photon puisse être absorbé par le semi-conducteur, son énergie doit être supérieure à celle de la bande interdite. Lorsque le semi-conducteur est isolé, l'électron excité se désexcite au bout d'un certain temps selon différents mécanismes pouvant être radiatifs ou non-radiatifs. Lorsque la transition est radiative, le photon émis, suite à la désexcitation de l'électron, a une énergie proche de celle

de la bande interdite. La présence d'impuretés, de défauts structuraux... dans le réseau cristallin entraîne l'apparition de niveaux d'énergie discrets dans la bande interdite. Le photon émis durant la désexcitation d'un électron peut donc également avoir une énergie inférieure à celle de la bande interdite.

Un laser He-Cd émettant à différentes longueurs d'onde a été employé pour exciter les échantillons. Un filtre passe bande a été utilisé pour isoler la raie à 325 nm. Un jeu de miroirs et de lentilles est utilisé pour focaliser le faisceau sur les nanobâtonnets de ZnO. Le signal réémis est ensuite collecté et guidé vers le spectromètre. Après dispersion des différentes longueurs d'onde du signal dans le spectromètre, le spectre obtenu est enregistré avec une caméra CCD refroidie à l'azote. Toutes les mesures de photoluminescence ont été effectuées à température ambiante.

1.6 Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique consiste à étudier la variation de masse de l'échantillon en fonction de la température.

Toutes les mesures ATG ont été réalisées sur un appareil Texas Instrument SDT Q600 entre 25°C et 600°C, sous air et avec rampe de température de 2°C.min⁻¹. Les creusets utilisés sont en platine.

1.7 Courbe J(V) mesurée à Strasbourg

Quasiment toutes les caractéristiques J(V) mesurées dans cette thèse l'ont été dans une boîte à gants remplie de diazote. Les caractéristiques J(V) de la cellule photovoltaïque sont obtenues en imposant à ses bornes une tension et en mesurant le courant généré. L'application de la tension et la mesure du courant se font grâce à une unité de mesure de type Keithley 2400. Le simulateur solaire Oriel 150 W AM1.5G utilisant une lampe xénon filtrée est calibré avant chaque série de mesures avec un puissancemètre optique THORLABS afin de se placer dans les conditions standard d'illumination (100 mW.cm⁻²). La cellule et le simulateur sont éloignés environ de 1,5 mètre durant la mesure.

1.8 Spectrophotométrie UV/visible

La spectrophotométrie UV/visible consiste à envoyer un rayon monochromatique ayant une intensité I_0 sur l'échantillon à analyser. En fonction de la longueur d'onde du rayonnement incident, pouvant aller de 200 nm à 800 nm, l'échantillon absorbe une quantité donnée de photons. L'absorption de

photons engendre une transition électronique entre deux états d'énergies différentes. L'intensité I du rayonnement transmis est mesurée à l'aide d'un détecteur. La connaissance des valeurs de I_0 et de I permet de déterminer celle de l'absorbance (A) qui est égale à :

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right)$$

Tous les spectres d'absorbance des cellules photovoltaïques ont été obtenus avec un spectrophotomètre UV/VIS/NIR Perkin Elmer Lambda 950. Toutes les mesures ont été effectuées de 800 nm à 200 nm, avec une vitesse moyenne de 267 nm.min⁻¹, une fente fixe de 2,0 nm sur toute la gamme spectrale et un pas de 1 nm.

2 Dépôt d'une fine couche d'iridium par pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique permet le dépôt de couches minces (notamment d'iridium) sur un substrat. Celle-ci consiste à placer un substrat ainsi qu'une cible d'iridium dans une enceinte. Lorsque le vide dans cette enceinte atteint 10^{-7} mbar, de l'argon y est introduit de telle sorte que la pression remonte jusqu'à $5 \cdot 10^{-3}$ mbar. L'application d'une différence de potentiel entre la cible (la cathode) et les parois du réacteur entraîne la formation d'un plasma froid d'argon. En raison du champ électrique présent, les espèces positives sont attirées vers la cible (cathode) avec laquelle elles rentrent en collision. Elles communiquent ainsi leur quantité de mouvement aux atomes de la cible, qui sont pulvérisés sous forme de particules neutres. Ces particules neutres d'iridium peuvent alors se condenser sur le substrat, permettant ainsi la formation d'une couche mince. Le dépôt dure au total 2 minutes. Au final, la couche d'iridium obtenue a une épaisseur environ égale à 5 nm.

3 Calculs

3.1 Calcul de la formule chimique du précipité se formant immédiatement après mélange d'éthylènediamine (20 Vol%) non vieillie et d'acétate de zinc dihydrate (0,72 mol.L⁻¹)

Lorsqu'un volume d'acétate de zinc dihydrate (0,72 mol.L⁻¹) supérieur ou égal à 22 mL est ajouté à 10 mL d'éthylènediamine (20 Vol%), un composé isomorphe à l'hydroxyacétate de zinc hydraté précipite. La formule théorique de l'hydroxyacétate de zinc est $Zn_5(OH)_{10-2x}(CH_3COO)_{2x} \cdot nH_2O$. Afin de connaître la composition exacte du précipité récupéré, c'est-à-dire de connaître la valeur que prennent x et n dans la formule précédente, le pourcentage massique de zinc, de carbone et d'hydrogène a été déterminé par analyse chimique par le service central d'analyse du CNRS à Vernaison. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 14.

Tableau 14 : Valeurs expérimentales des pourcentages massiques des éléments présents dans la phase isomorphe à l'hydroxyacétate de zinc hydraté.

Eléments chimiques	Pourcentages massiques mesurés (%)
Zn	49,2%
C	8,69%
H	2,84%

Les valeurs des inconnues x et n sont déterminées de la façon suivante :

- Avant de pouvoir déterminer ces deux valeurs, la masse molaire de $Zn_5(OH)_{10-2x}(CH_3COO)_{2x} \cdot nH_2O$ ($M_{\text{précipité}}$) doit être calculée. Cela est possible grâce à la relation suivante :

$$M_{\text{précipité}} = \frac{nb_{Zn} \times M_{Zn}}{w_{Zn}}$$

M_{Zn} est la masse molaire de zinc ($M_{Zn} = 65,38 \text{ g.mol}^{-1}$), w_{Zn} est la fraction massique de zinc (égale au pourcentage massique de zinc divisé par 100 ; $w_{Zn} = 0,492$) et nb_{Zn} est le nombre d'atome de zinc dans la formule $Zn_5(OH)_{10-2x}(CH_3COO)_{2x} \cdot nH_2O$ ($nb_{Zn} = 5$).

Après calcul : $M_{\text{précipité}}$ est égale à 664,4 g.mol⁻¹

- La valeur de x peut maintenant être calculée, en appliquant la formule précédente aux atomes de carbone et non plus de zinc. On a alors :

$$nb_C = \frac{M_{\text{précipité}} \times w_C}{M_C}$$

nb_C est égal à $4x$ (2 fois $2x$), $M_{\text{précipité}}$ à 664,4 g.mol⁻¹, w_C à 0,0869 et M_C à 12,01 g.mol⁻¹.

Après calcul : x est égal à 1,2. La formule chimique du précipité récupéré est donc : $Zn_5(OH)_{7,6}(CH_3COO)_{2,4} \cdot nH_2O$.

- La valeur de n peut maintenant être déterminée grâce à la relation suivante :

$$n = \frac{M_{\text{précipité}} - M_{\text{précipité sans } H_2O}}{M_{H_2O}}$$

M_{H_2O} est la masse molaire de l'eau ($M_{H_2O} = 18,02$ g.mol⁻¹) et $M_{\text{précipité sans } H_2O}$ est la masse molaire du précipité anhydre, i.e. la masse molaire de $Zn_5(OH)_{7,6}(CH_3COO)_{2,4}$ ($M_{\text{précipité sans } H_2O} = 597,9$ g.mol⁻¹).

Après remplacement des inconnues par leur valeur dans l'équation précédente, on obtient $n = 3,7$.

La formule chimique du composé récupéré est donc : $Zn_5(OH)_{7,6}(CH_3COO)_{2,4} \cdot 3,7H_2O$.

3.2 Calcul du facteur de remplissage des cellules photovoltaïques

La méthode de calcul du facteur de remplissage ($f_{\text{remplissage}}$) expliquée ci-dessous s'inspire de celle développée par I. Kang Ding *et al.*¹¹ Le facteur de remplissage est défini de la façon suivante :

$$f_{\text{remplissage}} = \frac{V_{\text{spiro entre nanobâtonnets}}}{V_{\text{libre entre nanobâtonnets}}}$$

$V_{\text{spiro entre nanobâtonnets}}$ est le volume de spiro-OMeTAD entre les nanobâtonnets et $V_{\text{libre entre nanobâtonnets}}$ est le volume libre entre les nanobâtonnets. Il est important de noter que la présence de colorant, dont le volume est très inférieur à ceux du ZnO et du spiro-OMeTAD, a été négligée dans toute la suite. En faisant cette approximation, $V_{\text{spiro entre nanobâtonnets}}$ et $V_{\text{libre entre nanobâtonnets}}$ peuvent être définis comme suit :

$$V_{\text{libre entre nanobâtonnets}} = V_{\text{total}} - V_{\text{ZnO}}$$

$$V_{\text{spiro entre nanobâtonnets}} = V_{\text{spiro total}} - V_{\text{spiro au dessus nanobâtonnets}}$$

V_{total} correspond au volume occupé par la couche dense de ZnO + le volume des nanobâtonnets de ZnO + le volume vide entre les nanobâtonnets, V_{ZnO} est le volume occupé par le ZnO, $V_{\text{spiro total}}$ est le volume total de spiro-OMeTAD présent dans la cellule et $V_{\text{spiro au dessus nanobâtonnets}}$ est le volume de spiro-OMeTAD se trouvant au dessus des nanobâtonnets.

Afin de pouvoir déterminer la valeur de tous ces volumes, des cellules photovoltaïques, sans contre-électrodes, ayant des nanobâtonnets soit de 1,0 μm , soit de 2,0 μm , soit de 3,1 μm de long, ont été réalisées selon le protocole décrit dans le chapitre III, partie 1. Seul le substrat de FTO a été remplacé par un substrat d'ITO, car l'épaisseur de ce dernier est plus faible, il est donc plus facile à découper. Une fois les cellules terminées, les différents volumes énoncés ci-dessus peuvent être déterminés :

- La première étape consiste à découper le substrat afin de retirer les parties non recouvertes de nanobâtonnets et de spiro-OMeTAD. Cette étape permet de délimiter de façon nette la surface du substrat recouverte par les nanobâtonnets et par le spiro-OMeTAD. La surface du substrat (S_{substrat}) ainsi découpé est déterminée à l'aide du logiciel Image J. Cette surface est ensuite à nouveau découpée en deux afin de pouvoir observer au MEB la longueur des nanobâtonnets ($l_{\text{nanobâtonnets}}$), ainsi que l'épaisseur de la couche de spiro-OMeTAD dépassant au dessus des nanobâtonnets ($e_{\text{spiro au dessus nanobâtonnets}}$). V_{total} et $V_{\text{spiro au dessus nanobâtonnets}}$ peuvent maintenant être calculé car :

$$V_{\text{total}} = S_{\text{substrat}} \times l_{\text{nanobâtonnets}}$$

$$V_{\text{spiro au dessus nanobâtonnets}} = S_{\text{substrat}} \times e_{\text{spiro au dessus nanobâtonnets}}$$

- L'étape suivante consiste à dissoudre le spiro-OMeTAD de la cellule dans un volume donné de chlorobenzène ($V_{\text{chlorobenzène}}$). $V_{\text{chlorobenzène}}$ a été fixé à 20 mL. La mesure de l'absorbance de la solution de spiro-OMeTAD (A_{spiro}) à une longueur d'onde de 389 nm permet de connaître la concentration de spiro-OMeTAD présent dans la cellule ($C_{\text{spiro total}}$) grâce à la loi de Beer-Lambert :

$$C_{\text{spiro total}} = \frac{A_{\text{spiro}}}{\epsilon \times l_{\text{cuve}}}$$

l_{cuve} est l'épaisseur de la cuve dans laquelle la solution de spiro-OMeTAD a été placée durant la mesure d'absorbance ($l_{\text{cuve}} = 1 \text{ cm}$) et ϵ le coefficient d'extinction molaire du spiro-OMeTAD à 389 nm ($\epsilon = 7,47.10^4 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ d'après I. Kang Ding *et al.*¹¹).

Maintenant que la valeur de $C_{\text{spiro-OMeTAD}}$ connue, celle de $V_{\text{spiro total}}$ peut également être calculé car l'on sait que :

$$V_{\text{spiro total}} = \frac{m_{\text{spiro total}}}{\rho_{\text{spiro}}}$$

$$n_{\text{spiro total}} = \frac{m_{\text{spiro total}}}{M_{\text{spiro}}}$$

$$C_{\text{spiro total}} = \frac{n_{\text{spiro total}}}{(V_{\text{spiro total}} + V_{\text{chlorobenzène}})}$$

M_{spiro} est la masse molaire de spiro-OMeTAD ($M_{\text{spiro}} = 1225,45 \text{ g.mol}^{-1}$), ρ_{spiro} est la masse volumique de spiro-OMeTAD ($\rho_{\text{spiro}} = 1,82 \text{ g.mL}^{-1}$ d'après I. Kang Ding *et al.*¹¹), $m_{\text{spiro total}}$ est la masse de spiro-OMeTAD présent dans la cellule et $n_{\text{spiro total}}$ est la quantité de matière de spiro-OMeTAD dans la cellule.

En combinant les trois dernières équations, on obtient :

$$V_{\text{spiro total}} = \frac{M_{\text{spiro}} \times C_{\text{spiro total}} \times V_{\text{chlorobenzène}}}{\rho_{\text{spiro}} - M_{\text{spiro}} \times C_{\text{spiro total}}}$$

Dans tous ces calculs, le volume occupé par les additifs ajoutés au spiro-OMeTAD a été négligé.

- La dernière étape consiste à déterminer la valeur de V_{ZnO} . Pour cela, après dissolution du colorant greffé sur les nanobâtonnets, la masse de ZnO présent dans la cellule (m_{ZnO}) a été déterminée par ICP-AES au sein de l'IPHC (Institut Pluridisciplinaire Hubert Curien). Une fois cette masse connue, il est facile de calculer la valeur de V_{ZnO} :

$$V_{\text{ZnO}} = \frac{m_{\text{ZnO}}}{\rho_{\text{ZnO}}}$$

ρ_{ZnO} est la masse volumique de ZnO ($\rho_{\text{ZnO}} = 5,606 \text{ mg.mL}^{-1}$ d'après le Tableau 3).

Une fois la valeur de ce dernier volume connue, tous les volumes nécessaires au calcul du facteur de remplissage ont été déterminés.

Références

- ¹ International Energy Agency (IEA), Key world energy statistics, 2011
- ² M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta and E. D. Dunlop, *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, 2012, **20**, 606
- ³ B. O'Regan and M. Grätzel, *Nature*, 1991, **353**, 737
- ⁴ A. Yella, H-W. Lee, H. N. Tsao, C. Yi, A. K. Chandiran, M. K. Nazeeruddin, E. W.-G. Diao, C.-Y. Yeh, S. M. Zakeeruddin and M. Grätzel, *Science*, 2011, **334**, 629
- ⁵ F. Fabregat-Santiago, J. Bisquert, Le Cevey, P. Chen, M. Wang, S. M. Zakeeruddin and M. Grätzel, *Journal of the American Chemical Society*, 2009, **131**, 558
- ⁶ J. Krüger, R. Plass, M. Grätzel, P. J. Cameron and L. M. Peter, *Journal of Physical Chemistry B*, 2003, **107**, 7536
- ⁷ H. J. Snaith and M. Grätzel, *Advanced Materials*, 2007, 3643
- ⁸ L. Schmidt-Mende, S. M. Zakeeruddin and M. Grätzel, *Applied Physics Letters*, 2005, **86**, 013504
- ⁹ L. Schmidt-Mende and M. Grätzel, *Thin Solid Films*, 2006, **500**, 296
- ¹⁰ N. Tétreault, E. Horvath, T. Moehl, J. Brillet, R. Smajda, S. Bungener, N. Cai, P. Wang, S. M. Zakeeruddin, L. Forro, A. Magrez and M. Grätzel, *ACS Nano*, 2010, **12**, 7644
- ¹¹ I-Kang Ding, N. Tétreault, J. Brillet, B. E. Hardin, E. H. Smith, S. J. Rosenthal, F. Sauvage, M. Grätzel and M. D. McGehee, *Advanced Functional Materials*, 2009, **19**, 2431
- ¹² J. Burschka, A. Dualeh, F. Kessler, E. Baranoff, N.-L. Cevey, C. Yi, M. K. Nazeeruddin and M. Grätzel, *Journal of the American Chemical Society*, 2011, **113**, 18042
- ¹³ Q. Zhang, C. S. Dandaneau, X. Zhou and G. Cao, *Advanced Materials*, 2009, **21**, 4087
- ¹⁴ M. Quintana, t. Edvinsson, A. Hagfeldt and G. Boschloo, *Journal of Physical Chemistry C*, 2007, **111**, 1035
- ¹⁵ B. Weintraube, Z. Zhou, Y. Li and Y. Deng, *Nanoscale*, 2010, **2**, 1573
- ¹⁶ M. Law, L. E. Greene, J. C. Johnson, R. Saykally and P. Yang, *Nature Materials*, 2005, **4**, 455
- ¹⁷ C. Xu, P. Shin, L. Cao and D. Gao, *Journal of Physical Chemistry C*, 2010, **114**, 125
- ¹⁸ M. Guo, P. Diao and S. Cai, *Journal of Solid State Chemistry*, 2005, **178**, 1864
- ¹⁹ Y. Lee, Y. Zhang, S. Lay Geok Ng, F. C. Kartawidjaja and J. Wang, *Journal of the American Ceramic Society*, 2009, **92**, 1940
- ²⁰ S. Shafiee and E. Topal, *Energy policy*, 2009, **37**, 181
- ²¹ Le groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat (GIEC), Quatrième rapport du GIEC, 2007
- ²² A. Luque and S. Hegedus, Handbook of photovoltaic science and engineering, *John Wiley and son*, 2011, Second edition
- ²³ American Society for Testing and Materials (ASTM), G173-03, ISO 9845-1, 1992
- ²⁴ M. Grätzel, *Journal of Photochemisrty and Photobiology A : Chemistry*, 2004, **164**, 3
- ²⁵ R. L. Willis, C. Olson, B. O'Regan, T. Lutz, J. Nelson and J. R. Durrant, *Journal of Physical Chemistry B*, 2002, **106**, 7605
- ²⁶ S. A. Sapp, C. M. Elliott, C. Contado, S. Caramori and C. A. Bignozzi, *Journal of the American Chemical Society*, 2002, **124**, 11215
- ²⁷ Z. Zhang, P. Chen, T. N. Murakami, S. M. Zakeeruddin, and M. Grätzel, *Advanced Functional Materials*, 2008, **18**, 341
- ²⁸ B. O'Regan, I. Lopez-Duarte, M. V. Martinez-Diaz, A. Forneli, J. Albero, A. Morandeira, E. Palomares, T. Torres and J. R. Durrant, *Journal of the American Chemical Society*, 2008, **130**, 2906
- ²⁹ D. Gupta, S. Mukhopadhyay and K. S. Narayan, *SolarEnergy Materials & Solar Cells*, 2010, **94**, 1309
- ³⁰ M.-S. Kim, B.-G. Kim and J. Kim, *Applied Materials & Interfaces*, 2009, **1**, 1264
- ³¹ L. Han, N. Koide, Y. Chiba and T. Mitate, *Applied Pysics Letters*, 2004, **84**, 2433
- ³² N. Koide, A. Islam, Y. Chiba, and L. Han, *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, 2006, **182**, 296
- ³³ J. F. Randall and J. Jacot, *Renewable Energy*, 2008, **28**, 1851
- ³⁴ C. J. Brabec, *Solar energy Materials & Solar Cells*, 2004, **83**, 273

- ³⁵ G. K. Mor, K. Shankar, M. Paulose, O. K. Varghese and C. A. Grimes, *Nano letters*, 2006, **6**, 215
- ³⁶ M. Murayama and T. Mori, *Proceedings of 2008 International Symposium on Electrical Insulating Materials*, 2008, 251
- ³⁷ J. B. Baxter and E. S. Aydil, *Applied Physics Letters*, 2005, **86**, 053114
- ³⁸ E. E. van Dyk and E. L. Meyer, *Renewable Energy*, 2004, **29**, 333
- ³⁹ E. Becquerel, *Compte rendu de l'Académie des Sciences*, 1839, **9**, 145
- ⁴⁰ E. Becquerel, *Compte rendu de l'Académie des Sciences*, 1839, **9**, 561
- ⁴¹ M. A. Green, *Physica E*, 2002, **14**, 11
- ⁴² W. G. Adams and R. E. Day, *Proceedings of the Royal Society of London*, 1876, **25**, 113
- ⁴³ C. E. Fritts, *American Association for the Advancement of Science Proceedings.*, 1883, **33**, 97
- ⁴⁴ C. E. Fritts, *American Journal of Science.*, 1883, **26**, 465
- ⁴⁵ D. M. Chapin, C. S. Fuller and G. L. Pearson, *Journal of Applied Physics*, 1954, **25**, 676
- ⁴⁶ D. C. Reynolds, G. Leies, L. L. Antes and R. E. Marburger, *Physical Review*, 1954, **96**, 533
- ⁴⁷ J. Zhao, A. Wang, M. A. Green, *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, 1999, **7**, 471
- ⁴⁸ M. A. Green, *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, 2009, **17**, 183
- ⁴⁹ O. Schultz, S. W. Glunz and G. P. Willeke, *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, 2004, **12**, 553
- ⁵⁰ M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa and W. Warta, *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, 2009, **17**, 85
- ⁵¹ S. Benagli, D. Borrello, E. Vallat-Sauvain, J. Meier, U Kroll, J. Hötzel, J. Spitznagel, J. Steinhauser, L. Castens and Y. Djeridane, *24th European Photovoltaic Solar Energy Conference & Exhibition*, 2009
- ⁵² C. J. Keavney, V. E. Haven, S. M. Vernon, *Conference Record, 21st IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, 1990, 141
- ⁵³ P. Jackson, D. Hariskos, E. Lotter, S. Paetel, R. Wuerz, R. Menner, W. Wischmann and M. Powalla, *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, 2011, **19**, 894
- ⁵⁴ W. Shockley and H. J. Quessier, *Journal of Applied Physics*, 1961, **32**, 510
- ⁵⁵ A. De Vos, *Journal of Physics D : Applied Physics.*, 1980, **13**, 839
- ⁵⁶ A. Yoshida, T. Agui, N. and Katsuya, K. Murasawa, H. Juso, K. Sasaki, T. Takamoto, *21st International Photovoltaic Science and Engineering Conference (PVSEC-21)*, 2011
- ⁵⁷ R. Bechara, *Thèse Université de Strasbourg*, 2009
- ⁵⁸ M. Hiramoto, H. Fujiwara and Masaaki, *Applied Physics Letters*, 1991, **58**, 1062
- ⁵⁹ R. F. Robert, *Science*, 2011, **332**, 293
- ⁶⁰ www.heliatek.com
- ⁶¹ H. Tributsch and M. Clavin, *Photochemistry and Photobiology*, 1971, **14**, 95
- ⁶² M. Matsumura, Y. Nomura and H. Tsubomura, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1977, **50**, 2533
- ⁶³ M. Grätzel, *Nature*, 2001, **414**, 338
- ⁶⁴ D. Cahen, G. Hodes, M. Grätzel, J. F. Guillemoles and I. Ries, *Journal Physical Chemistry B*, 2000, **104**, 2053
- ⁶⁵ J. Nelson and R. E. Chandler, *Coordination Chemistry Reviews*, 2004, **248**, 1181
- ⁶⁶ C.-H. Yang, S.-C. Lee, T.-C. Lin and S.-C. Chen, *Thin Solid Films*, 2008, **516**, 1984
- ⁶⁷ T. Bessho, S. M. Zakeeruddin, C.-Y. Yeh, E. W.-G. Diau and M. Grätzel, *Angewandte Chemie International Edition*, 2010, **49**, 6646
- ⁶⁸ Q. Yu, Y. Wang, Z. Yi, N. Zu, J. Zhang, M. Zhang and P. Wang, *ACS Nano*, 2010, **4**, 6032
- ⁶⁹ T. Kawashima, H. Matsui and N. Tanabe, *Thin Solid Films*, 2003, **445**, 241
- ⁷⁰ H. Liu, V. Avrutin, N. Izyumskaya, Ü. Özgür and H. Morkoç, *Superlattices and Microstructures*, 2010, **48**, 458
- ⁷¹ H. Lee, D. Hwang, S. Mu Jo, D. Kim, Y. Seo and D. Y. Kim, *Applied Material & Interfaces*, 2012, **4**, 3308
- ⁷² D. Gutiérrez-Tauste, I. Zumeta, E. Vigil, M. A. Hernandez-Fenolloso, X. Domènech and J. A. Atllon, *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, 2005, **175**, 165
- ⁷³ T. Yamaguchi, N. Tobe, D. Matsumoto, T. Nagai and H. Arakawa, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2010, **94**, 812
- ⁷⁴ I. Zumeta, B. Gonzalez, R. Espinosa, J. A. Ayllon and E. Vigil, *Semiconductor Science and Technology*, 2004, **19**, L52
- ⁷⁵ N. Memarian, I. Concina, A. Braga, S. M. Rozati, A. Vomiero and G. Sberveglieri, *Angewandte Chemie International Edition*, 2011, **50**, 12321
- ⁷⁶ L. Kavan and M. Grätzel, *Electrochimica Acta*, 1995, **40**, 643
- ⁷⁷ P. J. Cameron and L. M. Peter, *Journal of Physical Chemistry B*, 2003, **107**, 14394

- ⁷⁸ H. Melhem, P. Simon, L. Beouch, F. Goubard, M. Boucharef, C. Di Bin, Y. Leconte, B. Ratier, N. Herlin-Boime and J. Bouclé, *Advanced Energy Materials*, 2011, **1**, 908
- ⁷⁹ B. E. Hardin, H. J. Snaith and M. D. McGehee, *Nature Photonics*, 2012, **6**, 162
- ⁸⁰ Y. Fukai, Y. Kondo, S. Mori and E. Suzuki, *Electrochemistry Communications*, 2007, **9**, 1439
- ⁸¹ Z. Tebby, T. Uddin, Y. Nicolas, C. Olivier, T. Toupance, C. Labrugère and L. Hirsch, *Applied Materials & Interfaces*, 2011, **3**, 1485
- ⁸² J. Zhen Ou, R. A. Rani, M.-H. Ham, M. R. Field, Y. Zhang, H. Zheng, P. Reece, S. Zhuiykov, S. Sriram, M. Bhaskaran, R. B. Kaner and K. Kalantar-Zadeh, *ACS Nano.*, 2012, **6**, 4045
- ⁸³ B. Tan, E. Toman, Y. Li and Y. Wu, *Journal of the American Chemical Society*, 2007, **129**, 4162
- ⁸⁴ M. K. Nazeeruddin, F. De Angelis, S. Fantacci, A. Selloni, G. Viscaedi, P. Liska, S. Ito, B. Takeru and M. Grätzel, *Journal of the American Chemical Society*, 2005, **127**, 16835
- ⁸⁵ R. Jose, V. Thavasi and S. Ramakrishna, *Journal of the American Ceramic Society*, 2009, **92**, 289
- ⁸⁶ N.-G. Park, J. van de Lagemaat and A. J. Frank, *Journal of Physical Chemistry B*, 2000, **104**, 8989
- ⁸⁷ H. Han, L. Zan, J. Zhong and X. Zhao, *Journal of Materials Science*, 2005, **40**, 4921
- ⁸⁸ Y. Tachibana, J. E. Moser, M. Grätzel, D. R. Klug and J. R. Durrant, *Journal of Physical Chemistry.*, 1996, **100**, 20056
- ⁸⁹ A. Furube, M. Murai, S. Watanabe, K. Hara, R. Katoh and M. Tachiya, *Journal of Photochemistry and Photobiology A :Chemistry*, 2006, **182**, 273
- ⁹⁰ J. Kallioinen, G. Benkö, V. Sundström, J. E. I. Korppi-Tommola and A. P. Yartsev, *Journal of Physical Chemistry B.*, 2002, **106**, 4396
- ⁹¹ A. Hagfeldt and M. Grätzel, *Chemical Reviews*, 1995, **95**, 49
- ⁹² V. Thavasi, V. Renugopalakrishnan, R. Jose and S. Ramakrishna, *Materials Science and Engineering R*, 2009, **63**, 81
- ⁹³ C.-Y. Chen, M. Wang, J.-Y. Li, N. Pootrakulchote, L. Alibabaei, C.-h. Ngoc-le, J.-D. Decoppet, J.-H. Tsai, C. Grätzel, C.-G. Wu, S. M. Zakeeruddin and M. Grätzel, *ACS Nano*, **3**, 3103
- ⁹⁴ C. J. Barbé, F. Arendse, P. Comte, M. Jirousek, F. Lenzmann, V. Shklover and M. Grätzel, *Journal of American Ceramic Society*, 1997, **80**, 3157
- ⁹⁵ M. Ni, M. K. H. Leung, D. Y. C. Leung and K. Sumathy, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2006, **90**, 1331
- ⁹⁶ Y. Saito, S. Kambe, T. Kitamura, Y. Wada and S. Yanagida, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2004, **83**, 1
- ⁹⁷ S. Ito, T. N. Murakami, P. Comte, P. Liska, C. Grätzel, M. K. Nazeeruddin and M. Grätzel, *Thin Solid Films*, 2008, **516**, 4613
- ⁹⁸ P. M. Sommeling, B. C. O'Regan, R. R. Haswell, H. J. P. Smit, N. J. Bakker, J. J. T. Smits, J. M. Kroon and J. A. M. van Roosmalen, *Journal of Physical Chemistry B*, 2006, **110**, 19191
- ⁹⁹ B. C. O'Regan, J. R. Durrant, P. M. Sommeling and N. J. Bakker, *Journal of Physical Chemistry C*, 2007, **111**, 14001
- ¹⁰⁰ P. R. F. Barnes, A. Y. Anderson, S. E. Koops, J. R. Durrant and B. C. O'Regan, *Journal of Physical Chemistry C*, 2009, **113**, 1126
- ¹⁰¹ A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo and H. Pettersson, *Chemical Reviews*, 2010, **110**, 6595
- ¹⁰² P. Roy, D. Kim, K. Lee, E. Spiecker and P. Schmuki, *Nanoscale*, 2010, **2**, 45
- ¹⁰³ J. R. Jennings, A. Ghicov, L. M. Peter, P. Schmuki and A. B. Walker, *Journal of the American Chemical Society*, 2008, **130**, 13364
- ¹⁰⁴ X. Feng, K. Shankar, O. K. Varghese, M. Paulose, T. J. Latempa and C. A. Grimes, *Nano Letters*, 2008, **8**, 3781
- ¹⁰⁵ J.-Y. Liao, B.-X. Lei, H.-Y. Chen, D.-B. Kuang and C.-Y. Su, *Energy & Environmental Science*, 2012, **5**, 5750
- ¹⁰⁶ K. Shankar, G. K. Mor, H. E. Prakasam, S. Yoriya, M. Paulose, O. K. Varghese and C. A. Grimes, *Nanotechnology*, 2007, **18**, 065707
- ¹⁰⁷ O. K. Varghese, M. Paulose and C. A. Grimes, *Nature Nanotechnology*, 2009, **4**, 592
- ¹⁰⁸ J. Wang and Z. Lin, *Chemistry of Materials*, 2010, **22**, 579
- ¹⁰⁹ J. H. Park, T.-W. Lee and M. G. Kang, *Chemical Communications*, 2008, 2867
- ¹¹⁰ X. Dang, H. Yi, M.-H. Ham, J. Qi, D. S. Yun, R. Ladewski, M. S. Strano, P. T. Hammond and A. M. Belcher, *Nature Nanotechnology*, 2011, **6**, 377
- ¹¹¹ Z. L. Wang, *Journal of Physics : Condensed Matter*, 2004, R829
- ¹¹² Ü. Özgür, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S. J. Cho and H. Morkoç, *Journal of Applied Physics*, 2005, **98**, 041301
- ¹¹³ I. Gonzalez-Valls and M. Lira-Cantu, *Energy & Environmental Science*, 2009, **2**, 19

- ¹¹⁴ J. A. Anta, E. Guillen and R. Ten-Zaera, *Journal of Physical Chemistry C*, 2012, **116**, 11413
- ¹¹⁵ D. P. Singh, *Science of Advances Materials*, 2010, **2**, 245
- ¹¹⁶ J. B. Asbury, Y. Wang and T. Lian, *Journal of Physical Chemistry B*, 1999, **103**, 6643
- ¹¹⁷ K. Tennakone, P. K. M. Bandaranayake, P. V. V. Jayaweera, A. Konno and G. R. R. A. Kumara, *Physica E*, 2002, **14**, 190
- ¹¹⁸ K. Keis, C. Bauer, G. Boschloo, A. Hagfeldt, K. Westermark, H. Rensmo, H. Siegbahn, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2002, **148**, 57
- ¹¹⁹ F. Yan, L. Huang, J. Zheng, J. Huang, Z. Lin, F. Huang and M. Wei, *Langmuir*, 2010, **26**, 7153
- ¹²⁰ K. Keis, J. Lindgren, S.-E. Lindquist and A. Hagfeldt, *Langmuir*, 2000, **16**, 4688
- ¹²¹ H. Horiuchi, R. Katoh, K. Hara, M. Yanagida, S. Murata, H. Arakawa and M. Tachiya, *Journal of Physical Chemistry B*, 2003, **107**, 2570
- ¹²² E. Guillén, J. Idigoras, T. Berger, J. A. Anta, C. Fernandez-Lorenzo, R. Alcantara, J. Navas and J. Martin-Calleja, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2011, **13**, 207
- ¹²³ E. Galloppini, J. Rochford, H. Chen, G. Saraf, Y. Lu, A. Hagfeldt and G. Boschloo, *Journal of Physical Chemistry B*, 2006, **110**, 16159
- ¹²⁴ A. B. F. Martinson, J. E. McGarrah, M. O. K. Parpia and J. T. Hupp, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2006, **8**, 4655
- ¹²⁵ A. B. F. Martinson, J. W. Elam, J. T. Hupp and M. J. Pellin, *Nano Letters*, 2007, **7**, 2183
- ¹²⁶ C. Xu, P. Shin, L. Cao and D. Gao, *Journal of Physical Chemistry C*, 2010, **114**, 125
- ¹²⁷ G. Chen, K. Zheng, X. Mo, D. Sun, Q. Meng and G. Chen, *Materials Letters*, 2010, **64**, 1336
- ¹²⁸ C. Y. Jiang, X. W. Sun, G. Q. Lo and D. L. Kwong, *Applied Physics Letters*, 2007, **90**, 263501
- ¹²⁹ S. H. Ko, D. Lee, H. W. Kang, K. H. Nam, J. Y. Yeo, S. J. Hong, C. P. Grigoropoulos and H. J. Sung
- ¹³⁰ V.-M. Guérin and T. Pauporté, *Energy & Environmental Science*, 2011, **4**, 2971
- ¹³¹ F. Xu, M. Dai, Y. Lu and L. Sun, *Journal of Physical Chemistry C*, 2010, **114**, 2776
- ¹³² C. Y. Lin, Y.-H. Lai, H.-W. Chen, J.-G. Chen, C.-W. Kung, R. Vittal and K.-C. Ho, *Energy & Environmental Science*, 2011, **4**, 3448
- ¹³³ M. Saito and S. Fujihara, *Energy & Environmental Science*, 2008, **1**, 280
- ¹³⁴ N. Memarian, I. Concina, A. Braga, S. M. Rozati, A. Vomiero and G. Sberveglieri, *Angewandte Chemie International Edition*, 2011, **50**, 12321
- ¹³⁵ C. Xu, J. Wu, U. V. Desai and D. Gao, *Journal of the American Chemical Society*, 2011, **133**, 8122
- ¹³⁶ M. Law, L. E. Greene, A. Radenovic, T. Kuykendall, J. Liphardt and P. Yang, *Journal of Physical Chemistry B*, 2006, **110**, 22652
- ¹³⁷ K. Park, Q. Zhang, B. Battalla Garcia, X. Zhou, Y.-Ha Jeong and G. Cao, *Advanced Materials*, 2010, **22**, 2329
- ¹³⁸ M. K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Müller, P. Liska, N. Vlachopoulos and M. Grätzel, *Journal of the American Chemical Society*, 1993, **115**, 6382
- ¹³⁹ M. K. Nazeeruddin, P. Péchy, T. Renouard, S. M. Zakkeeruddin, R. Humphry-Baker, P. Comte, P. Liska, L. Cevey, E. Costa, V. Shklover, L. Spiccia, G. B. Deacon, C. A. Bignozzi and M. Grätzel, *Journal of the American Chemical Society*, 2001, **123**, 1613
- ¹⁴⁰ Y. Chiba, A. Islam, Y. Watanabe, R. Komiya, N. Koide and L. Han, *Japanese Journal of Applied Physics*, 2006, **45**, L638
- ¹⁴¹ Y. Cao, Y. Bai, Q. Yu, Y. Cheng, S. Liu, D. Shi, F. Gao and P. Wang, *Journal of Physical Chemistry C*, 2009, **113**, 6290
- ¹⁴² A. Mishra, M. K. R. Fischer and P. Bäuerle, *Angewandte Chemie International Edition*, 2009, **48**, 2474
- ¹⁴³ S. Ferrere and B. A. Gregg, *Journal of the American Chemical Society*, 1998, **120**, 843
- ¹⁴⁴ T. Bessho, E. C. Constable, M. Grätzel, A. Hernandez Redondo, C. E. Housecroft, W. Kylberg, M. K. Nazeeruddin, M. Neuburger and S. Schaffner, *Chemical Communications*, 2008, 3717
- ¹⁴⁵ T. Kinoshita, J.-I. Fujisawa, J. Nakazaki, S. Uchida, T. Kubo and H. Segawa, *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2012, **3**, 394
- ¹⁴⁶ C.-P. Hsieh, H.-P. Lu, C.-L. Chiu, C.-W. Lee, S.-H. Chuang, C.-L. Mai, W.-N. Yen, S.-J. Hsu, E. W.-G. Diao and C.-Y. Yeh, *Journal of Materials Chemistry*, 2010, **20**, 1127
- ¹⁴⁷ S. Eu, S. Hayashi, T. Umeyama, A. Oguro, M. Kawasaki, N. Kadota, Y. Matano and Imahori, *Journal of Physical Chemistry C*, 2007, **111**, 3528
- ¹⁴⁸ W. M. Campbell, K. W. Jolley, P. Wagner, K. Wagner, P. J. Walsh, K. C. Gordon, L. Schmidt-Mende, M. K. Nazeeruddin, Q. Wang, M. Grätzel, D. L. Officier, *Journal of Physical Chemistry C*, 2007, **111**, 11760

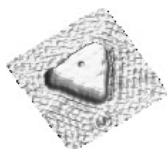
- ¹⁴⁹ C.-L. Wang, C.-M. Lan, S.-H. Hong, Y.-F. Wang, T.-Y. Pan, C.-W. Chang, H.-H. Kuo, M.-Y. Kuo, E. W.-G. Diau and C.-Y. Lin, *Energy & Environmental Science*, 2012, **5**, 6933
- ¹⁵⁰ L. Schmidt-Mende, U. Bach, R. Humphry-Baker, T. Horiuchi, H. Miura, S. Ito, S. Uchida and M. Grätzel, *Advanced Materials*, 2005, **17**, 813
- ¹⁵¹ S. Ito, S. M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, P. Liska, R. Charvet, P. Comte, M. K. Nazeeruddin, P. Péchy, M. Takata, H. Miura, S. Uchida and M. Grätzel, *Advanced Materials*, 2006, **18**, 1202
- ¹⁵² S. Ito, H. Miura, S. Uchida, M. Takata, K. Sumioka, P. Liska, P. Comte, P. Péchy and M. Grätzel, *Chemical Communications*, 2008, 5194
- ¹⁵³ M. Liang, M. Lu, Q.-L. Wang, W.-Y. Chen, H.-Y. Han, Z. Sun, S. Xue, *Journal of Power Sources*, 2011, **196**, 1657
- ¹⁵⁴ C. Olivier, F. Sauvage, L. Ducasse, F. Castet, M. Grätzel and T. Toupance, *ChemSusChem*, 2011, **4**, 731
- ¹⁵⁵ N. Koumura, Z.-S. Wang, S. Mori, M. Miyashita, E. Suzuki and K. Hara, *Journal of the American Chemical Society*, 2006, **128**, 14256
- ¹⁵⁶ H. Choi, I. Raabe, D. Kim, F. Teocoli, C. Kim, K. Song, J.-H. Yum, J. Ko, M. K. Nazeeruddin and M. Grätzel, *Chemistry - A European Journal*, 2010, **16**, 1193
- ¹⁵⁷ G. Zhang, H. Bala, Y. Cheng, D. Shi, X. Lv, Q. Yu and P. Wang, *Chemical Communications*, 2009, 2198
- ¹⁵⁸ W. Zeng, Y. Cao, Y. Bai, Y. Wang, Y. Shi, M. Zhang, F. Wang, C. Pan and P. Wang, *Chemistry of Materials*, 2010, **22**, 1915
- ¹⁵⁹ M. Grätzel, *Journal of Photochemistry and Photobiology C : Photochemistry Reviews*, 2003, **4**, 145
- ¹⁶⁰ G. Boschloo, L. Häggman and A. Hagfeldt, *Journal of Physical Chemistry C*, 2006, **110**, 13144
- ¹⁶¹ N. Kopidakis, N. R. Neale and A. J. Frank, *Journal of Physical Chemistry B*, 2006, **110**, 12489
- ¹⁶² J.-H. Yum, E. Baranoff, F. Kessler, T. Moehl, S. Ahmad, T. Bessho, A. Marchioro, E. Ghadiri, J.-E. Moser, C. Yi, M. K. Nazeeruddin and M. Grätzel, *Nature Communications*, 2011, **3**, 1
- ¹⁶³ T. Daeneke, T.-H. Kwon, A. B. Holmes, N. W. Duffy, U. Bach and L. Spiccia, *Nature Chemistry*, 2011, **3**, 211
- ¹⁶⁴ Y. Bai, Q. Yu, N. Cai, Y. Wang, M. Zhang and P. Wang, *Chemical Communications*, 2011, **47**, 4376
- ¹⁶⁵ P. Wang, S. M. Zakeeruddin, J. E. Moser, M. K. Nazeeruddin, T. Sekigushi and M. Grätzel, *Nature Materials*, 2003, **2**, 402
- ¹⁶⁶ J. Wu, Z. Lan, J. Lin, M. Huang, S. Hao, T. Sato and S. Yin, *Advanced Materials*, 2007, **19**, 4006
- ¹⁶⁷ S. Kim, D. Kim, H. Choi, M.-S. Kang, K. Song, S. O. Kang and J. Ko, *Chemical Communications*, 2008, 4951
- ¹⁶⁸ R. Komiya, L. Han, R. Yamanaka, A. Islam and T. Mitate, *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, 2004, **164**, 123
- ¹⁶⁹ B. O'Regan and D. T. Schwartz, *Journal of Applied Physics*, 1996, **80**, 4749
- ¹⁷⁰ K. Tennakone, G. R. R. A. Kumara, A. R. Kumarasinghe, K. G. U. Wijayantha and P. M. Sirimanne, *Semiconductor Science and Technology*, 1995, **10**, 1689
- ¹⁷¹ B. O'Regan, F. Lenzmann, R. Muis and J. Wienke, *Chemistry of Materials*, 2002, **14**, 5023
- ¹⁷² Q.-B. Meng, K. Takahashi, X.-T. Zhang, I. Sultanto, T. N. Rao, O. Sato and A. Fujishima, *Langmuir*, 2003, **19**, 3572
- ¹⁷³ I. Chung, B. Lee, J. He, R. P. H. Chang and M. G. Kanatzidis, *Nature Letter*, 2012, **485**, 487
- ¹⁷⁴ X. Liu, W. Zhang, S. Uchida, L. Cai, B. Liu and S. Ramakrishna, *Advanced Materials*, 2010, **22**, E150
- ¹⁷⁵ U. Bach, D. Lupo, P. Comte, J. E. Moser, F. Weidhörtel, J. Salbeck, H. Spreitzer and M. Grätzel, *Nature*, 1998, **395**, 583
- ¹⁷⁶ J. Krüger, R. Plass, M. Grätzel and H.-J. Matthieu, *Applied Physics Letters*, 2002, **81**, 367
- ¹⁷⁷ N. Cai, S.-J. Moon, L. Cevey-Ha, T. Moehl, R. Humphry-Baker, P. Wang, S. M. Zakeeruddin and M. Grätzel, *Nano Letters*, 2011, **11**, 1452
- ¹⁷⁸ A. Dualeh, F. De Angelis, S. Fantacci, T. Moehl, C. Yi, F. Kessler, E. Baranoff, M. K. Nazeeruddin and M. Grätzel, *Journal of Physical Chemistry C*, 2012, **116**, 1572
- ¹⁷⁹ M. Boucharef, C. D. Bin, M. S. Boumaza, M. Colas, H. J. Snaith, B. Ratier and J. Bouclé, *Nanotechnology*, 2010, **21**, 205203
- ¹⁸⁰ N. O. V. Plank, I. Howard, A. Rao, M. W. B. Wilson, C. Ducati, R. S. Mane, J. S. Bendall, R. R. M. Louca, N. C. Greenham, H. Miura, R. H. Friend, H. J. Snaith and M. E. Welland, *Journal of Physical Chemistry C*, 2009, **113**, 18515
- ¹⁸¹ H. J. Snaith, R. H.-Baker, P. Chen, I. Cesar, S. M. Zakeeruddin and M. Grätzel, *Nanotechnology*, 2008, **19**, 424003
- ¹⁸² U. Bach, *Thèse de l'école polytechnique fédérale de Lausanne*, 2000

- 183 J. Krüger, R. Plass, Le Cevey, M. Piccirelli and M. Grätzel, *Applied Physics Letters*, 2001, **79**, 2085
- 184 W. H. Howie, J. E. Harris, J. R. Jennings and L. M. Peter, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2007, **91**, 424
- 185 D. Poplavskyy and J. Nelson, *Journal of Applied Physics*, 2003, **93**, 341
- 186 H. J. Snaith and M. Grätzel, *Applied Physics Letters*, 2006, **89**, 262114
- 187 M. Wang, J. Liu, N.-L. Cevey-Ha, S.-J. Moon, P. Liska, R. Humphry-Baker, J.-E. Moser, C. Grätzel, P. Wang, S. M. Zakeeruddin and M. Grätzel, *Nano Today*, 2010, **5**, 169
- 188 H. J. Snaith, A. J. Moule, C. Klein, K. Meerholz, R. H. Friend and M. Grätzel, *Nano Letters*, 2007, **7**, 3372
- 189 H. J. Snaith, A. Petrozza, S. Ito, H. Miura and M. Grätzel, *Advanced Functional Materials*, 2009, **19**, 1810
- 190 H.S. Kim, C.-R. Lee, J.-H. Im, K.-B. Lee, T. Moehl, A. Marchioro, S.-J. Moon, R. Humphry-Baker, J.-H. Yum, J. E. Moser, M. Grätzel and N.-G. Park, *Nature Scientific Reports*, 2012, **2**, 591
- 191 J.-H. Yum, P. Chen, M. Grätzel and M. K. Nazeeruddin, *ChemSusChem*, 2008, **1**, 699
- 192 J. Conradt, J. Sartor, C. Thiele, F. Maier-Flaig, J. Fallert, H. Kalt, R. Schneider, M. Fotouhi, P. Pfundstein, V. Zibat and D. Gerthsen, *Journal of Physical Chemistry C*, 2011, **115**, 3539
- 193 C. Klingshirn, *ChemPhysChem*, 2007, **8**, 782
- 194 A. Said, *Thèse de l'université de la méditerranée*, 2007
- 195 P. Lawaetz, *Physical Review B*, 1972, **5**, 4039
- 196 C. Klingshirn, *ChemPhysChem*, 2007, **8**, 782
- 197 A. Dal Corso, M. Posternak, R. Resta and A. Baldereschi, *Physical Review B*, 1994, **50**, 10715
- 198 A. Sugunan, H. C. Warad, M. Botman and J. Dutta, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2006, **39**, 49
- 199 S. E. Harrison, *Physical Review*, 1954, **93**, 52
- 200 D. G. Thomas, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1957, **3**, 229
- 201 G. D. Mahan, *Journal of Applied Physics*, 1983, **54**, 3825
- 202 A. Janotti and C. G. Van de Walle, *Reports on Progress in Physics*, 2009, **72**, 126501
- 203 C. G. Van de Walle, *Physical Review Letters*, 2000, **85**, 1012
- 204 C. A. Wolden, T. M. Barnes, J. B. Baxter and E. S. Aydil, *Journal of Applied Physics*, 2005, **97**, 043522
- 205 D. C. Look, D. C. Reynolds, J. R. Sizelove, R. L. Jones, C. W. Litton, G. Cantwell and W. C. Harsh, *Solid State Communications*, 1998, **105**, 399
- 206 J. D. Albrecht, P. P. Ruden, S. Limpijumnong, W. R. L. Lambrecht and K. F. Brennan, *Journal of Applied Physics*, 1999, **86**, 6864
- 207 E. Ellmer, *Journal of Physics D : Applied Physics.*, 2001, **34**, 3097
- 208 S. B. Zhang, S. H. Wei and A. Zunger, *Physical Review B*, 2001, **63**, 075205
- 209 F. A. Kröger and H. J. Vink, *The Journal of Chemical Physics*, 1954, **22**, 250
- 210 S. A. Studenikin, N. Golego and M. Cocivera, *Journal of Applied Physics*, 1998, **84**, 2287
- 211 D. C. Reynolds, D. C. Look, B. Jogai, J. E. Van Nostrand, R. Jones and J. Jenny, *Solid State Communications*, 1998, **106**, 701
- 212 A. F. Kohan, G. Ceder, D. Morgan and C. G. Van de Walle, *Physical Review B*, 2000, **61**, 15019
- 213 X. Yang, G. Du, X. Wang, J. Wang, B. Liu, Y. Zhang, D. Liu, D. Liu, H. C. Ong and S. Yang, *Journal of Crystal Growth*, 2003, **252**, 275
- 214 R. Dingle, *Physical Review Letters*, 1969, **23**, 579
- 215 M. Liu, A. H. Kitai and P. Mascher, *Journal of Luminescence*, 1992, **54**, 35
- 216 S. J. Pearton, D. P. Norton, K. Ip, Y. W. Heo and T. Steiner, *Progress in Materials Science*, 2005, **50**, 293
- 217 D. Wang, X. Chu and M. Gong, *Nanotechnology*, 2007, **18**, 185601
- 218 J. X. Wang, X. W. Sun, Y. Yang, H. Huang, Y. C. Lee, O. K. Tan and L. Vayssieres, *Nanotechnology*, 2006, **17**, 4995
- 219 A. Wei, X. W. Sun, J. X. Wang, Y. Lei and X. P. Cai, *Applied Physics Letters*, 2006, **89**, 123902
- 220 J. P. Liu, C. X. Xu, G. P. Zhu, X. Li, Y. P. Cui, Y. Yang and X. W. Sun, *Journal of Physics D : Applied Physics*, 2007, **40**, 1906
- 221 W. Il Park, J. Suk Kim, G.-C. Yi, M. H. Bae and H.-J. Lee, *Applied Physics Letters*, 2004, **85**, 5052
- 222 R. S. Wagner and W. C. Ellis, *Applied Physics Letters*, 1964, **4**, 89
- 223 F. Dhalluin, *Thèse Université de Grenoble I*, 2010
- 224 M. H. Huang, Y. Wu, H. Feick, N. Tran, E. Weber and P. Yang, *Advanced Materials*, 2001, **13**, 113
- 225 S. C. Lyu, Y. Zhang and C. J. Lee, *Chemistry of Materials*, 2003, **15**, 3294
- 226 Y. Zhang, R. E. Russo and S. S. Mao, *Applied Physics Letters*, 2005, **87**, 043106

- 227 P. Yang, H. Yan, S. Mao, R. Russo, J. Johnson, R. Saykally, N. Morris, J. Phan, R. He and H.-J. Choi, *Advanced Functional Materials*, 2002, **12**, 323
- 228 W. I. Park, D. H. Kim, S.-W. Jung and G.-C. Yi, *Applied Physics Letters*, 2002, **80**, 4232
- 229 M. Izaki and T. Omi, *Journal of Electrochemical Society*, 1996, **143**, L53
- 230 T. Pauporté and D. Lincot, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2001, **517**, 54
- 231 S. Peulon and D. Lincot, *Journal of Electrochemical Society*, 1998, **145**, 864
- 232 J. Zhang, L. Sun, H. Pan, C. Liao and C. Yan, *New Journal of Chemistry*, 2002, **26**, 33
- 233 L. Guo, Y. Liang Ji, H. Xu, P. Simon and Z. Wu, *Journal of the American Chemical Society*, 2002, **124**, 14864
- 234 K. Govender, D. S. Boyle, P. B. Kenway and P. O'Brien, *Journal of Materials Chemistry*, 2004, **14**, 2575
- 235 D. S. Boyle, K. Govender and P. O'Brien, *Chemical Communications*, 2002, 80
- 236 H. Zhang, J. Feng, J. Wang and M. Zhang, *Materials Letters*, 2007, **61**, 5202
- 237 L. Vayssieres, K. Keis, S.-E. Lindquist and A. Hagfeldt, *Journal of Physical Chemistry B*, 2001, **105**, 3350
- 238 K. Yu, Z. Jin, X. Liu, J. Zhao, J. Feng, *Applied Surface Science*, 2007, **253**, 4072
- 239 M. A. Vergés, A. Mifsud and C. J. Serna, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 1990, **86**, 959
- 240 X. M. Sun, X. Chen, Z. X. Deng and Y. D. Li, *Materials Chemistry and Physics*, 2002, **78**, 99
- 241 Bin Liu and Hua Chun Zeng, *Journal of the American Chemical Society*, 2003, **125**, 4430
- 242 Z. Li, Y. Xiong and Y. Xie, *Inorganic Chemistry*, 2003, **42**, 8105
- 243 J. Wang and L. Gao, *Journal of Materials Chemistry*, 2003, **13**, 2551
- 244 H. Hu, X. Huang, C. Deng, X. Chen and Y. Qian, *Materials Chemistry and Physics*, 2007, **106**, 58
- 245 L. Tang, X.-B. Bao, H. Zhou and A.-H. Yuan, *Physica E*, 2008, **40**, 924
- 246 L. Vayssieres, *Advanced Materials*, 2003, **15**, 464
- 247 L. E. Green, M. Law, D. H. Tan, M. Montano, J. Goldberger, G. Somorjai and P. Yang, *Nano Letters*, 2005, **5**, 1231
- 248 J. Song and S. Lim, *Journal of Physical Chemistry C*, 2007, **111**, 596
- 249 M. Y. Cho, M. S. Kim, K. G. Yim, D. Y. Lee, J. S. Kim, J. S. Kim and J.-Y. Leem, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2011, **11**, 7482
- 250 Y.-J. Lee, T. L. Sounart, D. A. Scrymgeour, J. A. Voigt, J. W. P. Hsu, *Journal of Crystal Growth*, 2007, **304**, 80
- 251 K. H. Tam, C. K. Cheung, Y. H. Leung, A. B. Djuricic, C. C. Ling, C. D. Beling, S. Fung, W. M. Kwok, W. K. Chan, D. L. Phillips, L. Ding and W. K. Ge, *Journal of Physical Chemistry B*, 2006, **110**, 20865
- 252 Q. Zhao, T. Xie, L. Peng, Y. Lin, P. Wang, L. Peng and D. Wang, *Journal of Physical Chemistry C*, 2007, **111**, 17136
- 253 M. Guo, P. Diao, X. Wang and S. Cai, *Journal of Solid State Chemistry*, 2005, **178**, 3210
- 254 S. Baruah and J. Dutta, *Sci. Technol. Advanced Materials*, 2009, **10**, 013001
- 255 M. N. R. Ashfold, R. P. Doherty, N. G. Ndifor-Angwafor, D. Jason Riley and Y. Sun, *Thin Solid Films*, 2007, **515**, 8679
- 256 L. Schmidt-Mende and J. L. MacManus-Driscoll, *Materials Today*, 2007, **10**, 40
- 257 W.-J. Li, E.-W. Shi, W.-Z. Zhong, Z.-W. Yin, *Journal of Crystal Growth*, 1999, **203**, 186
- 258 N. J. Nicholas, G. V. Franks and W. A. Ducker, *Langmuir*, 2012, **28**, 7189
- 259 Y. Tak and K. Yong, *Journal of Physical Chemistry B*, 2005, **109**, 19263
- 260 Y. Tak, D. Park and K. Yong, *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 2006, **24**, 2047
- 261 J. X. Wang, X. W. Sun, Y. Yang, H. Huang, Y. C. Lee, O. K. Tan and L. Vayssieres, *Nanotechnology*, 2006, **17**, 4995
- 262 U. N. Maiti, S. Nandy, S. Karan, B. Mallik and K. K. Chattopadhyay, *Applied Surface Science*, 2008, **254**, 7266
- 263 J. Song and S. Lim, *Journal of Physical Chemistry C*, 2007, **111**, 596
- 264 G. Kenanakis, D. Vernardou, E. Koudoumas and N. Katsarakis, *Journal of Crystal*, 2009, **311**, 4799
- 265 Y. J. Kim, C.-H. Lee, Y. J. Hong and G.-C. Yi, *Applied Physics Letters*, 2006, **89**, 163128
- 266 S. Xu, Y. Wei, M. Kirkham, J. Liu, W. Mai, D. Davidovic, R. L. Snyder and Z. L. Wang, *Journal of the American Chemical Society*, 2008, **130**, 14958
- 267 C.-H. Chao, J.-S. Huang and C.-F. Lin, *Journal of Physical Chemistry C*, 2009, **113**, 512
- 268 X. Wang, C. J. Summers and Z. L. Wang, *Nano Letters*, 2004, **4**, 423
- 269 H. J. Fan, B. Fuhrmann, R. Scholz, F. Syrowatka, A. Dadgar, A. Krost and M. Zacharias, *Journal of Crystal Growth*, 2006, **287**, 34
- 270 J. W. P. Hsu, Z. R. Tian, N.C. Simmons, C. M. Matzke, J. A. Voigt and J. Liu, *Nano Letters*, 2005, **5**, 83

- 271 T. L. Sounart, J. Liu, J. A. Voigt, J. W. P. Hsu, E. D. Spoecker, Z. R. Tian and Y. Jiang, *Advanced Functional Materials*, 2006, **16**, 335
- 272 Y.-J. Kim, C.-H. Lee, Y. J. Hong, G.-C. Yi, S. S. Kim and H. Cheong, *Applied Physics Letters*, 2006, **89**, 163128
- 273 D. Lu, Y. Wu, J. Guo, G. Lu, Y. Wang and J. Shen, *Materials Science and Engineering B*, 2003, **97**, 141
- 274 P. Innocenzi, L. Malfatti, S. Costacurta, T. Kidchob, M. Piccinini and A. Marcelli, *Journal of Physical Chemistry A*, 2008, **112**, 6512
- 275 L. Shi, P. Shen, D. Zhang, Q. Lin and Q. Jiang, *Surface and Interface Analysis*, 2009, **41**, 951
- 276 B. Liu and H. Chun Zeng, *Langmuir*, 2004, **20**, 4196
- 277 X. Gao, X. Li and W. Yu, *Journal of Physical Chemistry B*, 2005, **109**, 1155
- 278 L. E. Green, M. Law, J. Goldberger, F. Kim, J. C. Johnson, Y. Zhang, R. J. Saykally and P. Yang, *Angewandte Chemie International Edition*, 2003, **42**, 3031
- 279 D. Li, Y. H. Leung, A. B. Djuricic, Z. T. Liu and M. H. Xie, *Applied Physics Letters*, 2004, **85**, 1601
- 280 G. A. Carlson, J. P. McReynolds and F. H. Verhoek, *Journal of the American Chemical Society*, 1945, **67**, 1334
- 281 M. S. Shapnik, L. R. Safina, R. U. Bagautdinov and T. P. Petrova, *Koordinatsionnaya Khimiya*, 1982, **8**, 1076
- 282 E. E. Stardubets, S. V. Borisevich and M.S. Shapnik, *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2009, **54**, 502
- 283 E. Hosono, S. Fujihara, T. Kimura and H. Imai, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, **272**, 391
- 284 T. Biswick, W. Jones, A. Pacula, E. Serwicka, J. Podobinski, *Solid State Science*, 2009, **11**, 330
- 285 L. Poul, N. Jouini and F. Fiévet, *Chemistry of Materials*, 2000, **12**, 3123
- 286 X. Hu, Y. Masuda, T. Ohji and K. Kato, *Crystal Growth & Design*, 2009, **9**, 3598
- 287 F. Zheng, D. N. Tran, B. J. Busche, G. E. Fryxell, R. S. Addleman, T. S. Zemanian, and C. L. Aardahl, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2005, **44**, 3099
- 288 Z. Han, Y. Qian, S. Yu, K. Tang, H. Zhao and N. Guo, *Inorganic Chemistry*, 2000, **98**, 4380
- 289 M. Bucca, M. Dietzel, J. Tang, A. Leis and S. J. Köhler, *Chemical Geology*, 2009, **266**, 143
- 290 Y. H. Leung, A. B. Djuricic, Z. T. Liu, D. Li, M. H. Xie and W. K. Chan, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2008, **69**, 353
- 291 J. Lee, J. Chung and S. Lim, *Physica E*, 2010, **42**, 2143
- 292 N. H. Alvi, K. ul Hasan, O. Nur and M. Willander, *Nanoscale Research Letters*, 2011, **6**, 130
- 293 H.-B. Fan, S.-Y. Yang, P.-F. Zhang, H.-Y. Wei, X.-L. Liu, C.-M. Jiao, Q.-S. Zhu, Y.-H. Chen, Z.-G. Wang, *Chinese Physics Letters*, 2007, **27**, 2108
- 294 B.-K. Lee, K. S. Kim, J.-H. Lee, N.-H. Kim and Y. Roh, *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 2008, **26**, 819
- 295 J. C. Hulteen, D. A. Treichel, M. T. Smith, M. L. Duval, T. R. Jensen and R. P. Van Duyne, *Journal of Physical Chemistry B*, 1999, **103**, 3854
- 296 D. K. Sarkar and M. Farzaneh, *Applied Surface Science*, 2008, **254**, 3758
- 297 C. L. Haynes, A. D. McFarland, M. T. Smith, J. C. Hulteen and R. P. Van Duyne, *Journal of Physical Chemistry B*, 2002, **106**, 1898
- 298 F. Sun, W. Cai, Y. Li, B. Cao, Y. Lei and L. Zhang, *Advanced Functional Materials*, 2004, **14**, 283
- 299 Y.-J. Xiang, X.-C. Wu, D.-F. Liu, Z.-X. Zhang, L. Song, X.-W. Zhao, L.-F. Liu, S.-D. Luo, W.-J. Ma, J. Shen, W.-Y. Zhou, J.-J. Zhou, C.-Y. Wang and G. Wang, *Chinese Physics*, 2006, **15**, 2080
- 300 S. Guruvanket, G. Mohan Rao, M. Komath and A. M. Raichur, *Applied Surface Science*, 2004, **236**, 278
- 301 A. Vesel, *Surface & Coatings Technology*, 2010, **205**, 490
- 302 A. Dirani, *Thèse Université de Haute Alsace*, 2010
- 303 H.-S. Kim, C.-R. Lee, I.-H. Jang, W. Kang and N.-G. Park, *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 2012, **33**, 670
- 304 P. Falaras, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 1998, **53**, 163
- 305 J. Chung, J. Lee and S. Lim, *Physica B*, 2010, **405**, 2593
- 306 Y.F. Hsu, Y. Y. Xi, A. B. Djuricic and W. K. Chan, *Applied Physics Letters*, 2008, **92**, 133507
- 307 A. K. K. Kyaw, H. Y. Sun, X. W. Sun, Z. H. Huang and X. T. Zeng, *Photonics Global Conference*, 2010, 1
- 308 L. J. A. Koster, V. D. Milhailetschi, H. Xie and P. W. Blom, *Applied Physics Letters*, 2005, **87**, 203502
- 309 P. Schilinsky, C. Waldauf and C. J. Brabec, *Applied Physics Letters*, 2002, **81**, 3885
- 310 D. Gebeyehu, M. Pfeiffer, B. Maennig, J. Drechsel, A. Werner and K. Leo, *Thin Solid Films*, 2004, **451-452**, 29
- 311 L. E. Green, M. Law, B. D. Yuhas and P. Yang, *Journal of Physical Chemistry C*, 2007, **111**, 18451
- 312 U. Melhem, *Thèse Université de Limoges*, 2011
- 313 M. Lira-Cantu, K. Norrman, J. W. Andreasen and F. C. Krebs, *Chemistry of Materials*, 2006, **18**, 5684

- ³¹⁴ W. J. E. Beek, M. M. Wienk and R. A. J. Janssen, *Advanced Functional Materials*, 2006, **16**, 1112
- ³¹⁵ F. Bertazzi, E. Bellotti, E. Furno and M. Goano, *Journal of Electronic Materials*, 2009, **38**, 1677
- ³¹⁶ C. Xu, J. Wu, U. V. Desai and D. Gao, *Nano Letters*, 2012, **12**, 2420



Elaboration de cellules photovoltaïques hybrides solides à base d'oxyde de zinc nanostructuré

Résumé

Cette thèse est consacrée à l'élaboration de cellules photovoltaïques hybrides solides sensibilisées à colorant, composées d'une couche dense de germes de ZnO recouverte de nanobâtonnets de ZnO sensibilisés par un colorant et infiltrés par du spiro-OMeTAD.

La couche dense de germes de ZnO a été optimisée, afin qu'elle soit compacte, homogène et bien orientée. Les nanobâtonnets sont synthétisés par voie hydrothermale. L'influence de différents paramètres de synthèse sur la morphologie des nanobâtonnets a été testée. Deux méthodes permettant de modifier l'écart entre les nanobâtonnets ont également été mises au point. Les performances des cellules photovoltaïques varient en fonction de la longueur des nanobâtonnets, du colorant utilisé, de la durée de vieillissement des cellules à l'air, l'atmosphère, la température... Enfin, nous avons réussi à obtenir un rendement dépassant 1%, ce qui est supérieur à la meilleure performance publiée actuellement (0,25%) pour le même type de dispositif.

Mots clés : cellules solaires hybrides solides sensibilisées à colorant, nanobâtonnets, oxyde de zinc, synthèse hydrothermale, couche dense, morphologie optimisée.

Résumé en anglais

This thesis deals with solid state dye sensitized solar cells in which dye sensitized ZnO nanorods are associated with spiro-OMeTAD (solid hole conductor). Nanorods are grown on the top of a dense ZnO seed layer.

The growth of a dense, homogeneous and well oriented layer is achieved after optimization of the deposition procedure. ZnO nanorods are obtained after submitting the dense ZnO layer to an hydrothermal treatment. The nanorods morphology evolution with reactants concentration, reaction temperature and time,... was determined. The solar cells performances depend also on the nanorods length, the type of dye, the cell ageing time in air, the atmosphere and the cell temperature...The best performance published nowadays (0.25%) for our type of photovoltaic devices is really inferior to the 1% efficiency we obtained.

Key words: solid state hybrid dye sensitized solar cells, nanorods, zinc oxide, hydrothermal synthesis, dense seed layer, optimized morphology