الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

جامعة وهران للعلوم و التكنولوجيا محد بوضياف





Présentée par : M^{me} HOURI Nadia

Intitulé

Etude et réalisation d'une cellule solaire à bas coût, recyclable et préservant l'environnement de type Grätzel

Faculté	: physique
Département	: Technologie des Matériaux
Spécialité	: physique
Option	: Sciences des Matériaux, Application Capteurs pour Environne- ment et Energies Renouvelables

Soutenue le : 30/09/2021

Devant le Jury Composé de :

Membres de Jury	Grade	Qualité	Domiciliation
Mme. Flitti Aïcha	Professeur	Président	USTO - MB
Mr. Adnane Mohamed	Professeur	Encadreur	USTO - MB
Mr. Zerdali Mokhtar	Professeur	Examinateur	USTO - MB
Mr. Rached Djamel	Professeur	Examinateur	Univ - Sidi Bel Abbes
Mme. Achour Hafida	MCA	Examinateur	ENPO - Oran
Mme. Rahal Wassila Leïla	MCA	Examinateur	Univ - Mostaganem

Année Universitaire : 2021-2022

Dédicaces

Je dédie ce travail en signe de respect et de reconnaissance :

A ma chère mère et mon cher père.

A mon mari et mes enfants.

A toute ma famille.

A tous mes amis.

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire de Microscopie Electronique et Sciences des Matériaux « L.M.E.S.M » de l'Université des Sciences et de la Technologie d'Oran « Mohamed Boudiaf ».

Je tiens tout d'abord à exprimer ma profonde reconnaissance à Monsieur **ADNANE Mohammed**, mon directeur de thèse pour ses précieux conseils ainsi que ses qualités scientifiques et humaines qui m'ont aidée à mener à bien mon travail. Je lui exprime mes plus vifs remerciements.

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur **Hamzaoui Saad**, directeur du laboratoire de m'avoir accueillie au sein du Laboratoire et pour toutes les facilités qu'il nous a fournies pour réaliser mon travail dans les meilleures conditions.

Je tiens à remercier Madame **Flitti Aïcha**, Professeur à l'Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed Boudiaf pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury.

Je tiens à remercier Monsieur **Zerdali Mokhtar**, Professeur à l'Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed Boudiaf pour ses précieux conseils et d'avoir accepté de juger ce travail.

Je tiens à remercier Monsieur **Rached Djamel**, Professeur à l'Université Djillali Liabès de Sidi Bel-Abbes, m'avoir fait l'honneur d'être membre du jury et d'avoir accepté de juger ce travail.

Je tiens à remercier Madame **Achour Hafida** Maître de conférences A à L'École nationale polytechnique d'Oran (ENPO)-Maurice Audin et Madame **Rahal Wassila Leïla** Maître de conférences A à l'Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, pour l'intérêt qu'elles ont porté à ce travail et l'honneur qu'elles me font de juger ce travail.

Je remercie tout particulièrement Monsieur **Sahraoui Tewfik**, Maître de conférences B à l'Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed Boudiaf, pour son aide concernant les mesures (I-V) et l'observation par MEB, pour ses conseils et sa disponibilité.

Je tiens à remercier Monsieur **Denis CHAUMONT** MCF-HDR du Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne ICB à Dijon (France) pour la caractérisation MEB de nos couches et de nous avoir fourni des matériaux nécessaires.

J'exprime mes sincères remerciements à Madame **Sam Sabrina**, Directrice de recherche au Centre de Recherche en Technologie des Semi-conducteurs pour l'Energétique (CRTSE) pour les mesures d'impédance de nos cellules et son encouragement. Je tiens à remercier également Monsieur **k. Hamdani** (MRB) et Monsieur **A. Djelloul** (MRA) à CRTSE pour leurs aides et pour leurs conseils.

Mes remerciements vont également à tous les membres et les doctorants du laboratoire « L.M.E.S.M » qui, de près ou de loin, ont contribué à la réalisation de ce travail en particulier Monsieur **A.Tab**, Madame **R.Yagoub**, **M.Khiate**, **L.Kadri**, **C. Tamine**, **R. Zellagui**......

Enfin, un grand merci à toute ma famille qui m'a toujours soutenu et épaulé pour la concrétisation de ce travail et particulièrement mon mari **F. A. Houri**.

Table de matières

Introduction générale	1
<u>Chapitre I</u> : Etat de l'art sur les cellules solaires à colorant (cellules de	
Grätzel)	

I.1. Les cellules photovoltaïques7 I.1.2.3. Cellules solaires de troisième génération10 I.2.3. Principe de fonctionnement......14 I.2.4. Cinétique de transfert interfacial des charges dans une cellule de Grätzel 16 I.2.4.2. Régénération du colorant oxydé......17 I.2.4.4. Recombinaison de charges......17 I.2.4.5. Recombinaison entre les électrons injectés et les ions I₃......18

I.2.6.2. La couche poreuse semi-conductrice	24
I.2.6.3. Le colorant	31
I.2.6.4. La contre électrode	35
I.2.6.5. L'électrolyte	36
I.2.7. Avantages et inconvénients des cellules solaires à colorant	37
I.2.7.1. Avantages	37
I.2.7.2. Inconvénients	37
I.2.8. Perspectives commerciales et coût des cellules de Grätzel	38
I.2.9. Applications possibles	39
Conclusion	41

<u>Chapitre II</u>: Démarche expérimentale

Introduction
II.1. Elaboration des couches poreuses
II.1.1. Nettoyage des substrats TCO
II.1.2. Dépôt des couches poreuses de TiO ₂ 43
II.1.2.1. Préparation de la solution de TiO ₂
II.1.2.2. Les techniques de dépôt
II.1.2.3. Le recuit des couches poreuses
II.1.3. Dépôt des couches poreuses de ZnO
II.1.3.a. Dépôt des couches poreuses de ZnO par la technique « Doctor Blade »
II.1.3.b. Dépôt des nanoparticules de ZnO par la technique « CBD »
II.1.4. Dépôt des couches poreuses d'oxyde mixte (ZnO:TiO ₂)
II.1.5. Dépôt des couches poreuses de structure nano-composé de (ZnO/TiO_2) et (TiO_2/ZnO)
II.1.5.1. La couche poreuse (ZnO /TiO ₂) (ZT)
II.1.5.1. La couche poreuse (TiO ₂ /ZnO) (TZ)
II.2. Réalisation des cellules solaires à colorant
II.2.1. Préparation des colorants et sensibilisation des couches poreuses
II.2.2. Préparation de l'électrolyte
II.2.3. Préparation de la contre-électrode en carbone
II.2.4. Assemblage des cellules solaires à colorant
II.3.Techniques de caractérisation

II.3.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)	55
II.3.2. Diffraction des rayons-X (DRX)	59
II.3.2.1. Principe de fonctionnement	59
II.3.2.2. Détermination des distances inter-réticulaires et des paramètres de maille	61
II.3.3. Spectroscopie d'absorption UV/ visible.	62
II.3.4. Mesure d'épaisseur par profilomètre	63
II.3.5. Caractérisation Courant-Tension des cellules solaires	64
II.3.6. Spectroscopie d'impédance électrochimique	65
II.3.6.1. Principe	65
II.3.6.2 .Spectres d'impédance des DSSCs	67
II.3.6.3. Circuit équivalent de la DSSC	68

<u>Chapitre III</u>: Résultats et discussions

Introduction	74
III.1. Cellule à base de TiO ₂	75
III.1.1. Photoanode préparée en utilisant la poudre commerciale (Biochem)	75
III.1.1.1. Propriétés morphologiques	75
III.1.1.2. Propriétés structurales	76
III.1.1.3. Propriétés optiques	78
III.1.2. Photo-anode préparée en utilisant la poudre commerciale P25	80
III.1.2.1. Propriétés morphologiques	80
III.1.2.2. Propriétés structurales	80
III.1.3. Propriétés de la contre électrode et de l'électrolyte	83
III.1.3.1. Propriétés morphologiques de la contre électrode	83
III.1.3.2. Propriétés électriques de la contre électrode et l'électrolyte	83
III.1.4. Performances des cellules à base de TiO_2	84
III.1.4.1. Caractérisation I(V) des cellules à base de TiO ₂	84
III.1.4.2. Propriétés de transfert de charges des cellules à base de TiO ₂	85
III.1.4.3. Effets gouvernant les performances des cellules à base de TiO ₂	88
III.2. Cellule à base de ZnO	89
III.2.1. Photoanode préparée en utilisant la poudre commerciale Biochem	89
III.2.1.1. Propriétés morphologiques	89
III.2.1.2. Propriétés structurales	90

III.2.1.3. Propriétés optiques des couches de ZnO	91
III.2.1.4. Performances des cellules à base de ZnO	
III. 2.2. Photo-anode à base de ZnO déposée par CBD	93
III.2.2.1. Propriétés structurales	93
III.2.2.2. Performances de la cellule à base de ZnO déposée par CBD	
III.3. Etude comparative des performances des cellules à base de TiO_2 et de ZnO se par Coumarine C343	nsibilisées 95
III.3.1. Caractérisation I(V) des cellules à base de TiO ₂ et de ZnO	
III.3.2. Propriétés de transfert de charges des cellules à base de ZnO et de TiO_2	97
III.4. Cellule à base de composite (ZnO - TiO ₂)	
III.4.1. Cellule à base d'oxydes mixtes (ZnO:TiO ₂)	
III.4.1.1. Propriétés morphologiques des films d'oxydes mixtes (ZnO:TiO ₂)	
III.4.1.2. Propriétés structurales d'oxydes mixtes (ZnO:TiO ₂)	
III.4.1.3. Performances des cellules à base d'oxydes mixtes (ZnO:TiO ₂)	
III.4.2. Cellules à base de nano-composé de ZnO/TiO ₂ (ZT) et TiO ₂ /ZnO (TZ)	
III.5. Etude comparative des performances	105 105
Conclusion générale	
Annexe	112
Références Bibliographiques	115

Table des figures

Figure I.1: Diagramme montrant les différentes technologies et l'évolution des rendements des cellules au niveau de laboratoire
Figure I.2: Panneaux solaires à base de Silicium polycristallin et monocrystallin
Figure I.3: (a) Module flexible à base de CIGS, (b) Silicium amorphe et (c) panneaux solaires à base de CdTe
Figure I.4: (a) Cellule solaire organique et (b) Cellule solaire de type Grätzel (DSSC) 12
Figure I.5: Cellule solaire de type Grätzel à base de TiO ₂ sensibilisée par N 71913
Figure I.6: Nombre de publications13
Figure I.7: Schéma d'une cellule de Grätzel 14
Figure I.8: Schéma de fonctionnement d'une cellule Grätzel. D'après M. Grätzel
Figure I.9: Diagramme schématique des différents processus de transfert de charge dans une cellule sensibilisée au ruthénium
Figure I.10: Description de l'incidence solaire sur la terre
Figure I.11: Spectres extraterrestres AM0, terrestre AM1 et AM1.5
Figure I.12: Caractéristique courant-tension et grandeurs physiques associées
Figure I.13: Circuit équivalent d'une cellule solaire réelle
Figure I.14: Rendements de récolte de lumière, d'injection et de collecte d'électrons
Figure I.15: Position des bandes de valence (bleu) et de conduction (vert) de différents oxydes métalliques utilisés dans les DSSCs
Figure I.16: Structures cristallographiques de TiO ₂ . (a) anatase, (b) rutile, (c) brookite
Figure I.17: Structure cristallographique de ZnO
Figure I.18: Structures chimiques des colorants à base de Ruthénium (N3 et N719)
Figure I.19: (a)Structure du colorant SM315 et (b) Structure du colorant PcS20
Figure I.20: Schéma de la structure d'un colorant organique de type donneur pont accepteur (D-π-A)
Figure I.21: Structure chimique du C343
Figure I.22: Estimation de la répartition des coûts d'un module DSSC produit par Solaronix 38
Figure I.23: (a) Façade DSSCs réalisée par Solaronix au SwissTech Convention Center et (b) fenêtres semi-transparentes en DSSCs
Figure I.24: (a) DSSCs intégrées sur un clavier sans fil, (b) chargeur pour baladeur mp3 développé par Sony et (c) DSSCs intégrées sur un sac à dos

Figure I.25: Voiture solaire	41
Figure II.1: La technique de Doctor Blade	45
Figure II.2: Schéma de principe d'un dépôt par sérigraphie « Screen Printing » Figure II.3: Structure en feuillet des ions $[Zn_5(OH)_8(H_20)_2]^{+2}$ au sein du LHZA	46 48
Figure II.4: La technique de CBD	49
Figure II.5: Diagramme résumant l'élaboration des couches poreuses d'oxyde mixte (ZnO:TiO ₂)	50
Figure II.6: La structure (ZnO/TiO ₂), (ZT).	51
Figure II.7: La structure (TiO ₂ /ZnO), (TZ).	52
Figure II.8: Sensibilisation des couches à base de ZnO et TiO ₂ par la coumarine C343	53
Figure II.9: Sensibilisation des couches à base de ZnO et TiO ₂ par le N719.	53
Figure II.10: Dépôt de carbone sur verre/TCO	54
Figure II.11: Photographie de la cellule de Grätzel	55
Figure II.12: a) Poire d'interaction et b) Ensemble des radiations émises lors de l'interact entre le faisceau d'électrons incidents et l'échantillon	tion 56
Figure II.13: Schéma de principe du microscope électronique à balayage	57
Figure II.14: Schéma de principe de la diffraction des rayons X par un matériau cristallis	é60
Figure II.15 : Dispositif expérimental de la technique de diffraction des rayons X	61
Figure II.16: Indexation des pics : association d'un pic de diffraction et d'un plan (hkl).	61
Figure II.17: Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau.	63
Figure II.18: Profilomètre Veeco Dektak 6M.	64
Figure II.19: Banc de mesure de caractérisation courant/tension I(V)	65
Figure II.20: Diagramme de Nyquist et diagramme de Bode d'une cellule sensibilisée pa caractérisée par spectroscopie d'impédance.	r N719 66
Figure II.21: Diagramme de Nyquist	67
Figure II.22: Diagramme de Bode	68
Figure II.23: a) Circuit équivalent global d'une DSSC et b) Circuit équivalent simplifié	69
Figure II.24: banc de mesure de la spectroscopie d'impédance EIS des cellules	72
Figure III.1: Images MEB des couches de TiO ₂ après recuit à 400°C déposées par : a) Se printing et b) Doctor Blade	creen 75
Figure III.2: Images MEB d'une couche de TiO ₂ après recuit à 400°C déposée par « doct Blade »	tor 76
Figure III.3: Diagramme de DRX de la couche de TiO ₂ (B) après recuit à 400°C	77
Figure III.4: Spectre d'absorption UV-visible du colorant: coumarine 343.	78
Figure III.5: Diagramme d'énergie à l'interface semi-conducteur / colorant (C343)	79

Figure III.6: Spectre d'absorption UV-visible des couches de TiO ₂ (B) sans et avec colorant.79
Figure III.7: Image MEB de la couche de TiO ₂ (P25) après recuit à 400°C
Figure III.8: Diagrammes de DRX des poudres de TiO ₂ (P25) sans recuit et après recuit à 400°C, 500°C et 600°C
Figure III.9: Diagramme de DRX de la couche de TiO ₂ (P25) après recuit à 400°C
Figure III.10: Images MEB. a) d'une couche de Carbone et b) en coupe transversale de la couche
Figure III.11: Caractéristiques I(V) des cellules de TiO ₂ (P25) et TiO ₂ (B)
Figure III.12 : Spectres d'impédance des cellules de Gratzel à base de TiO ₂ (P25) et de TiO ₂ (B). a) diagrammes de Nyquist, b) diagrammes de Bode
Figure III.13: Images MEB des couches de ZnO après recuit à 400°C
Figure III.14: Image MEB en coupe transversale de la couche poreuse de ZnO
Figure III.15: Diagramme de DRX de la couche de ZnO après recuit à 400°C
Figure III.16: Spectre d'absorption UV-visible des couches de ZnO sans et avec colorant91
Figure III.17: Caractéristiques I(V) des cellules à base de ZnO/C343 et ZnO/N719
Figure III.18: Diagramme de DRX de la couche de ZnO après recuit déposé par CBD 94
Figure III.19: Caractéristiques I(V) de la cellule à base de ZnO(CBD)
Figure III.20: Caractéristiques I(V) des cellules à base de ZnO et TiO ₂ sous éclairement96
Figure III.21: Caractéristiques I(V) des cellules à base de ZnO et TiO ₂ sous obscurité97
Figure III.22 : Spectres d'impédance des cellules à base de ZnO et deTiO ₂ . a) diagrammes de Nyquist, b) diagrammes de Bode
Figure III.23: Images MEB d'oxydes mixtes (ZnO:TiO ₂): a) (50:50) et b) (60:40) après recuit à 400°C
Figure III.24: Diagramme de DRX des couches d'oxydes mixtes, a) (ZnO:TiO ₂) (60:40) et
b) (ZnO:TiO ₂) (50:50) après recuit à 400°C
Figure III.25: Caractéristiques I(V) des cellules à base de (ZnO:TiO ₂) (50:50) et (ZnO:TiO ₂) (60:40)
Figure III.26: Caractéristiques I(V) des cellules à base de TiO ₂ , (ZnO:TiO ₂) (50:50), (ZnO:TiO ₂) (60:40) et ZnO/C343
Figure III.27: Caractéristiques I(V) des cellules à base de (ZT) et (TZ)104
Figure III.28: Schéma du mécanisme des cellules de Grätzel. a) à base de TZ, b) à base de ZT

Table des tableaux

Tableau I.1 : Propriétés structurales et physico-chimiques de TiO ₂	27
Tableau I.2 : Efficacité des différentes phases de TiO ₂ dans des cellules solaires à colorant.	. 28
Tableau I. 3 : Propriétés structurales et physico-chimiques de ZnO	29
Tableau I.4 : Performances comparées des cellules à base de ZnO et TiO ₂	30
Tableau I.5 : Influence du carbone comme catalyseur pour contre-électrode	. 35
Tableau II.1 : Paramètres optimaux de recuit	47
Tableau III.1: Caractéristiques structurales de la couche de TiO ₂ (B)	77
Tableau III.2: Influence de la température de recuit de la poudre de TiO ₂ (P25) sur la taille o particules.	des 81
Tableau III.3: Caractéristiques structurales de la couche de TiO ₂ (P25)	82
Tableau III.4: Paramètres photovoltaïques des cellules à base de TiO ₂ (P25)/C343 et TiO ₂ (B)/C343	85
Tableau III.5: Paramètres d'impédance des cellules à base de de TiO ₂ (P25) et de TiO ₂ (B).	88
Tableau III.6: Caractéristiques structurales de la couche de ZnO	91
Tableau III.7: Paramètres photovoltaïques des cellules à base de ZnO/C343 et	92
de ZnO/N719	92
Tableau III.8: Paramètres photovoltaïques de cellule à base de ZnO(CBD)	. 95
Tableau III.9: Paramètres photovoltaïques des cellules à base de ZnO/C343 et TiO ₂ /C343	. 97
Tableau III.10: Paramètres d'impédance des cellules à base de ZnO et de TiO ₂	
Tableau III.11: Paramètres photovoltaïques des cellules à base de (ZnO:TiO ₂) (50:50)	
et de (ZnO:TiO ₂) (60:40)	102
Tableau III.12: Paramètres photovoltaïques des cellules à base de (ZT) et (TZ)	104
Tableau III.13: Paramètres photovoltaïques de toutes les cellules	106

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

L'épuisement progressif des réserves naturelles en énergies fossiles (pétrole, charbon et gaz naturel) associé aux besoins énergétiques croissants des populations humaines, notamment dans les pays émergents, conduit à une augmentation des tarifs et des coûts d'exploitation de ces énergies. En outre, leur utilisation massive et quasi-exclusive à l'échelle planétaire engendre des problèmes environnementaux aigus et toujours plus nombreux (pollution de l'air, des océans, des nappes phréatiques, effet de serre etc....) affectant les conditions de vie et la santé des populations. La recherche de sources d'énergies renouvelables et non polluantes constitue un des enjeux technologiques majeurs depuis la fin du 20 ième siècle.

De nombreuses énergies renouvelables (biomasse, solaire, éolienne, géothermie, etc....) ont donc été étudiées et développées. Parmi toutes ces énergies, celles fournies par le soleil présentent l'avantage de pouvoir, en théorie, couvrir à elles seules 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. Actuellement, les cellules solaires les plus efficaces sont à base de silicium (99% du marché) avec des rendements atteignant 26.7 % en laboratoire [1]. Cependant, leur production est très coûteuse d'un point de vue énergétique et donc financier, d'où la nécessité de développer de nouveaux matériaux moins coûteux et mettant en œuvre des techniques elles-mêmes peu onéreuses.

Plusieurs concepts de cellules solaires explorant de nouveaux matériaux ont été développés et étudiés. Parmi elles, celles dites "cellules de Grätzel " portent le nom de son créateur, le chimiste suisse Michael Grätzel, professeur à l'école polytechnique fédérale de Lausanne ou "les cellules sensibilisées à colorant", développées en 1991 par O'Regan et Grätzel, semblent prometteuses car elles ont l'avantage d'être peu onéreuses, elles fonctionnent efficacement dans des conditions de faible luminosité et sont moins susceptibles de perdre de l'énergie avec l'augmentation de la température [2]. Ces cellules généralement composées d'une photo-anode poreuse de TiO₂ sensibilisée par un colorant métallo-organique à base de complexes de ruthénium (N719), une contre-électrode en platine et d'un électrolyte liquide contenant un couple redox (Γ/Γ_3) [3]. Ces cellules atteignent actuellement des rendements supérieurs à 12% [4]. Cependant les complexes de ruthénium ne conviennent pas

à une commercialisation à grande échelle en raison de leur coût élevé et de la faible disponibilité [5]. Le platine comme un précieux métal est assez cher et sa possibilité de corrosion dans l'électrolyte conduit à la formation d'iodures de platine indésirables, ces problèmes limitent son utilisation à grande échelle [6], ainsi que des problèmes de fuites et de corrosions liées à l'électrolyte liquide utilisé [7,8]. Ces problèmes ont poussé les chercheurs à essayer de remplacer les colorants métallo-organiques par des colorants organiques moins chers et plus facilement recyclables et diverses alternatives sans Pt ont été étudiées pour réduire le coût des cellules comme les matériaux à base de carbone. Afin de pallier aux problèmes liés à l'utilisation d'un électrolyte liquide, des électrolytes liquides ioniques, ou quasi-solides et solides ont été développés [8,9].

Bien qu'à ce jour, le TiO₂ est l'oxyde semi-conducteur conduisant aux meilleures performances, cependant des approches alternatives ont été développées concernant les électrodes poreuses, en utilisant d'autres oxydes métalliques tels que SnO₂, et ZnO [10]. Le ZnO est l'oxyde le plus employé après TiO₂ pour les cellules de Grätzel car il possède [11]:

- un gap de 3,3 eV similaire au TiO₂.
- une meilleure mobilité électronique que le TiO₂.
- une meilleure réactivité que le TiO₂. Il peut être synthétisé dans des conditions plus douces (bas coût de production, utilisation de substrats flexibles).
- peut être facilement élaboré sous forme de nanostructures présentant diverses morphologies.

L'objectif principal de ce travail était l'étude et la réalisation d'une cellule solaire à bas coût et recyclable de type Grätzel, pour cette raison on a choisi des matériaux à bas coût, recyclables et préservant l'environnement. Nous avons utilisé un colorant organique : le coumarin(C343) à bas coût et recyclable, un électrolyte à base d'iodure sous forme de gel [12], contre électrode carbonée à faible coût, deux oxydes semi-conducteurs non toxiques et très abondant : TiO₂ et ZnO, et la technique de dépôt (Doctor Blade) simple et préservant l'environnement.

Des cellules à base de TiO₂, ZnO, (ZnO:TiO₂), ZnO/TiO₂ et TiO₂/ZnO ont été réalisées et leurs performances photovoltaïques ont été évaluées et comparées.

Ce manuscrit est organisé en trois chapitres principaux et une conclusion :

- Le premier chapitre présente des généralités sur le domaine du photovoltaïque en décrivant les différents types de cellules solaires et une analyse bibliographique détaillée sur les cellules solaires sensibilisées par colorant.
- Le second chapitre décrit les procédures expérimentales de l'élaboration des couches poreuses à base de TiO₂, ZnO, (ZnO:TiO₂), ZnO/TiO₂ et TiO₂/ZnO à partir des solutions colloïdales de nanoparticules de ces oxyde semi-conducteurs et déposées par la méthode de (Doctor Blade). Une couche à base de ZnO déposée par CBD a été élaborée pour comparaison. Ensuite, on décrit la préparation des colorants, de la contre électrode et l'électrolyte à base d'iodure et à la fin on décrit la fabrication de cellules solaires de type Grätzel. Nous terminerons ce chapitre en présentant les différentes techniques de caractérisation utilisées pour déterminer les propriétés des dispositifs et les performances des cellules réalisées.
- Le troisième chapitre présente les résultats de la caractérisation par MEB, DRX, et UV-Vis des différentes couches poreuses élaborées, puis les résultats de la caractérisation par UV-Vis du colorant et les photo-anodes.
- Les résultats des caractérisations I(V) des cellules sont présentés et discutés en fonction de la nature de semi-conducteur et la structure de la couche. Les résultats des impédances électrochimiques de cellules à base de ZnO et de TiO₂sont ainsi présentés et discutés en corrélation avec les paramètres photovoltaïques.
- Finalement, ce travail est achevé par une conclusion générale qui résume les différents résultats obtenus.

Références:

[1] M. A. Green, E. D. Dunlop, J. H-Ebinger, M. Yoshita, N. Kopidakis, X. Hao, Solar cell efficiency tables (version 58), J. Prog. Photovolt: Res. Appl, 29 (**2021**) 657-667.

[2] B. O Regan, M. Grätzel, A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye sensitized solar colloidal TiO₂ films, J. Nature, 353 (**1991**) 737-740.

[3] M. Grätzel, Conversion of sun light to electric power by nanocristalline dye sensitised solar cells, J. Photochem. Photobiol. A: Chem, 164 (**2004**) 3-4.

[4] M. Grätzel, Recent Advances in Sensitized Mesoscopic Solar Cells, J. Acc. Chem. Res, 42 (2009) 1788-1789.

[5] G. S. Selopal, H-P. Wu, J. Lu, Y-C. Chang, M. Wang, A. Vomiero, I. Concina , E. W-G. Diau, Metal-free organic dyes for TiO_2 and ZnO dye-sensitized solar cells, J.Sci. Rep, 6 (2016) 18756.

[6] Takuruo N.Murakami and Michael Grätzel, Counters electrodes: Application of functional Materials as catalysts, J. Inorganica Chimica Acta, 361 (**2008**) 572-580.

[7] R. Kumar, V. Sahajwallab, P. Bhargavaa, Fabrication of a counter electrode for dyesensitized solar cells (DSSCs) using a carbon material produced with the organic ligand 2-methyl-8-hydroxyquinolinol (Mq), J. Nanoscale Adv, 18 (**2019**) 3192-3199.

[8] Wu, Z. Lan, J. Lin, M. Huang, Y. Huang, L. Fan, G. Luo, Electrolytes in dye sensitized solar cells, J. Chemical Reviews, 115 (**2015**) 2136-2173.

[9] M. Z. Iqbal, S. Khan, Progress in the performance of dye sensitized solar cells by incorporating cost effective counter electrodes, J. Solar Energy, 160 (**2018**) 130-15.

[10] M. Boucharef, Réalisations et caractérisations optoélectronique de cellules solairesHybrides à colorants à base de ZnO, Thèse de doctorat, Université de Mentouri Constantine,(2010).

[11] C. Magne, optimisation de couches d'oxyde nano-structurees pour applications aux cellules solaires à colorant, Thèse de doctorat, Université de Pierre et Marie Curie, (**2012**).

[12] K. K Sadasivuni, K. Deshmukh, T. N. Ahipa, A. Muzaffar, M.B. Ahamed, S. K. K.Pasha, M. A. Al Maadeed, Flexible, biodegradable and recyclable solar cells: A Review, J.Materials Science: Materials in Electronics, (2018) 1-24.

CHAPITRE I

Etat de l'art sur les cellules solaires à colorant (cellules de Grätzel)

Introduction

Dans la première partie de ce chapitre nous présenterons un aperçu historique sur la conversion photovoltaïque. Puis seront décrites brièvement, les différentes technologies de cellules solaires depuis leur origine jusqu'à nos jours.

La deuxième partie de ce chapitre sera consacrée à la cellule solaire sensibilisée par colorant (Cellule de Grätzel). L'historique de leur développement et les matériaux constituants la cellule seront donnée. Ensuite, nous aborderons le principe de fonctionnement et les paramètres photovoltaïques de la cellule de Grätzel.

Chaque composant de cette cellule sera détaillé afin de mieux comprendre les stratégies de recherche adoptées et l'évolution de cette technologie. Finalement, nous présenterons leurs avantages, inconvénients, perspectives commerciales, coût et applications possibles.

I.1. Les cellules photovoltaïques

I.1.1. Historique

La découverte de l'effet photovoltaïque est attribuée à Edmond Becquerel. En1839, 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 [1]. La première cellule solaire à base de sélénium fut fabriquée par Charles Fritts en 1883. Mais jusqu'à la secondaire guerre mondiale, cette découverte reste une curiosité de laboratoire, et ce, jusqu'en 1954 lorsque trois chercheurs des laboratoires Bell Labs aux Etats-Unis développent une cellule solaire à base de silicium présentant un rendement de conversion de 6% [2].

En 1958, les premiers satellites alimentés par des cellules solaires sont envoyés dans l'espace. Ce développement notable est stimulé par le financement des gouvernements pour améliorer les cellules solaires et pour encourager l'utilisation d'énergies renouvelables suite aux chocs pétroliers de 1973 et 1980.

Depuis cette crise, le marché photovoltaïque (PV) est en permanent essor du fait des rendements croissants. Néanmoins, malgré ces développements, un coût élevé de la technologie et des installations rend nécessaire le développement de nouvelles technologies photovoltaïques permettant la démonstration de solutions compétitives à grande échelle [3].

Depuis 1976, le NREL (The National Renewable Energy Laboratory) présente et actualise les meilleurs rendements de conversion certifiés pour les différents types de cellules photovoltaïques existants. Comme le montre la Figure I.1, (Voir Annexe).



Figure I.1 : Diagramme montrant les différentes technologies et l'évolution des rendements des cellules au niveau de laboratoire [4].

I.1.2. Les différentes technologies des cellules solaires

Une grande variété des cellules photovoltaïques existe, elles sont généralement classées en trois générations en fonction des développements technologiques [5].

I.1.2.1. Cellules solaires de première génération

Les cellules de première génération correspondent aux technologies à base de silicium. Ce matériau est l'un des plus abondants sur la planète.

On distingue deux types des cellules: la première avec du silicium monocristallin possédant une maille cristalline homogène. La deuxième avec du silicium polycristallin possédant des réseaux cristallins juxtaposés.

- Les cellules en silicium monocristallins sont fabriqués à partir de silicium raffiné à haute température jusqu'à une pureté de 99,9999%. Cette purification du silicium induit un coût non négligeable mais permet d'obtenir des rendements de conversion proches de 26.1% [4].
- Les cellules en silicium polycristallins peuvent être obtenues à partir de refonte de chutes issues de l'industrie électronique ce qui diminue leurs coûts mais aussi leur rendement photovoltaïque peut atteindre 23.3% [4].

Actuellement, les panneaux à base de silicium représentent la plus grande partie du marché photovoltaïque. D'après un rapport de l'institut Fraunhofer, la production de module à base de silicium représente près de 90% du volume de production total. Le coût moins élevé du silicium polycristallin fait que cette technologie représente la plupart des panneaux déployés (~70%) comparé aux panneaux monocristallins (20%). Malgré leurs rendements de conversion élevés, les panneaux à base de silicium restent coûteux à produire et à installer. De plus, la rigidité et l'opacité des modules représentent un frein pour l'intégration en bâtiment [6].



Figure I.2: Panneaux solaires à base de silicium polycristallin (à gauche) et monocristallin (à droite)[7].

I.1.2.2. Cellules solaires de deuxième génération

La seconde génération de cellules solaires regroupe les cellules photovoltaïques élaborées par les techniques de couches minces. On y retrouve principalement :

- Les cellules à base de silicium amorphe leur rendement photovoltaïque peut atteindre 14.0% [4].
- Les cellules à base de Tellure de Cadmium (CdTe) leur rendement photovoltaïque peut atteindre 22.1% [4].
- Les cellules à base de CIGS (Cuivre Indium Gallium Sélénium) leur rendement photovoltaïque peut atteindre 23.4% [4].

Ces cellules utilisent des matériaux permettant une réduction sensible des coûts de production. Le dépôt des matériaux se fait sur des substrats rigides ou flexibles moins coûteux que ceux utilisés pour le silicium et le poids total des cellules est plus faible. L'inconvénient majeur de ces matériaux est qu'ils contiennent des éléments toxiques et rares comme le Cadmium et l'Indium. Ces derniers posent des problèmes d'industrialisation mais aussi de recyclage ce qui limite actuellement le déploiement de ce type de cellules. Elles sont arrivées à maturité scientifique dans les années 2000 et sont maintenant commercialisées pour concurrencer les cellules à base de silicium [8].



Figure I.3: (a) Module flexible à base de CIGS [9], (b) Silicium amorphe [7] et (c) panneaux solaires à base de CdTe [7].

I.1.2.3. Cellules solaires de troisième génération

La troisième génération a vu le jour dans les années 1980, elle regroupe les technologies à base de matériaux organiques. Cette technologie est encore en phase de développement et elle cherche à combiner une production à bas coûts à partir de matériaux abondants, avec des rendements élevés. Issus de la chimie, les matériaux organiques se révèlent bon marché et peuvent être obtenus en quantité. Les propriétés de ces matériaux

peuvent être modifiées en fonction de l'application et du design choisi. De plus leur mise en œuvre peut se faire à partir de solutions par des procédés de fabrication continues comme les procédés de roll-to-roll et d'inkjet (impression par jet d'encre). Ceci est un avantage certain comparé aux panneaux inorganiques. On peut classer ces nouvelles technologies en trois grandes familles suivantes:

• Les cellules solaires organiques : Ces cellules composées soit de matériaux moléculaires soit des polymères semi-conducteur. Les procédés de fabrication de ces macromolécules sont issus de la pétrochimie, elles sont donc peu couteux. De plus, elles sont légères et peu fragiles. Leur rendement photovoltaïque peut atteindre 18.2% [4,10].

• Les cellules solaires à colorant : Ces cellules nommées les "cellules de Grätzel" portent le nom de leur créateur, le chimiste suisse Michael Grätzel, professeur à l'école polytechnique fédérale de Lausanne ou les cellules sensibilisées à colorant, en anglais « Dye-Sensitized Solar Cells » (DSSC). Les cellules DSSCs reposent sur l'utilisation d'oxydes semiconducteurs inorganiques à large bande interdite (TiO₂, ZnO, SnO₂, etc.) nanostructurés et sensibilisés par des chromophores organiques ou métall-organiques. Ces cellules sont attrayantes parce qu'elles utilisent des matériaux à faible coût et sont faciles à fabriquer [11]. Le meilleur rendement de conversion de puissance obtenu en laboratoire pour ce type de technologie peut atteindre actuellement 13.0 % [12], ce qui en fait potentiellement une excellente alternative aux cellules solaires à base de silicium amorphe. Dans les sections suivantes, nous décrirons plus en détail ce type de cellule, objet de ce travail de thèse.

• Les cellules solaires à base d'absorbeurs pérovskites : Ces cellules sont basées sur un matériau hybride inorganique/organique qui est défini par sa structure cristalline dite « pérovskite ». Sa formule générale admise est ABX₃ où A est un cation organique (généralement methylamonnium ou formamidinium), B est un cation divalent (Pb²⁺ ou Sn²⁺) et X un anion halogénure (Γ , Br⁻ ou Cl⁻). En à peine 10 ans de recherche, le rendement de conversion de ces cellules est passé de 3,8% à 22,1%, approchant même les performances des cellules silicium monocristallin (26.1%). En plus de ce rendement élevé, ces cellules sont relativement aisées à fabriquer (phase liquide ou par évaporation sous vide) et sont aussi adaptées à des procédés en continu (roll-to-roll et inkjet). Les matériaux de base sont bon marché et disponibles en grandes quantités. Le coefficient d'absorption des cristaux pérovskites étant plus élevé que les technologies inorganiques (Si, CIGS, CdTe...) on peut réduire l'épaisseur de la couche active à 300 nm.

Le problème majeur de ces dispositifs concerne la stabilité dans le temps qui est bien inférieure aux panneaux inorganiques (quelques centaines d'heures comparée à 30 ans). La compréhension des phénomènes physiques est encore loin d'être parfaite et nécessite encore des travaux sur le sujet. Enfin, le plomb présent dans ces structures pose de sévères questions sur l'impact environnemental de ces cellules et de leur recyclage [6].



Figure I.4: (a) Cellule solaire organique et (b) Cellule solaire de type Grätzel (DSSC) [13].

I.2. Cellules solaires de Grätzel

I.2.1. Historique

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 1968, Gerischer et al. [14], montrèrent qu'un courant électrique pouvait être généré en illuminant un monocristal d'oxyde de zinc en contact avec une solution de colorants. Cette équipe montra ensuite que ce sont les molécules de colorants adsorbées sur la surface de l'oxyde qui étaient impliquées dans l'apparition du photo-courant.

M. Matsumura et al. [15], 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. L'oxyde de zinc utilisé par Matsumura et al. avait été fritté afin d'avoir une surface de contact avec le colorant plus importante. Cependant, le rendement de photoconversion est d'environ 1,8 %. De plus, les colorants utilisés dans ces systèmes étaient instables.

Malgré les nombreuses tentatives, l'efficacité de ces cellules photovoltaïques restait limitée. O'Regan et Grätzel ont proposé, en 1991, de remplacer le film dense d'oxyde semiconducteur par un film de TiO₂ nanoporeux développant une surface spécifique de plusieurs ordres de grandeur supérieure et d'un colorant relativement bien adapté à l'absorption du rayonnement solaire. Cette percée technologique exploitant les propriétés remarquables des nanomatériaux a permis d'élaborer des cellules solaires dont le rendement de conversion énergétique atteignait 7,1 % sous illumination AM1.5G [11]. Depuis ces travaux pionniers, le domaine des cellules à colorant s'est fortement développé, le nombre de publications parues par an sur ce sujet ayant subi une croissance exponentielle depuis 1991 comme en atteste la Figure I.6.



Figure I.5: Cellule solaire de type Grätzel à base de TiO₂ sensibilisée par N 719[13].



Figure I.6: Nombre de publications [16].

I.2.2. Matériaux constituant les cellules de Grätzel

La cellule utilisée par Grätzel est représentée schématiquement sur la Figure I.7.



Figure I.7: Schéma d'une cellule de Grätzel.

Elle est constituée des matériaux suivants :

- Un substrat de verre recouvert d'une couche d'oxyde transparent et conducteur (TCO).

- Une couche poreuse de nanoparticules de dioxyde de titane (TiO₂).

- Un colorant ou sensibilisateur 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 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 TCO recouvert de platine ou carbone. Le rôle du platine est de catalyser la réduction du triiodure.

Dans les sections suivantes, nous décrirons plus en détail ces matériaux.

I.2.3. Principe de fonctionnement

Le principe de fonctionnement de la cellule de Grätzel est schématisé sur la figure I.8.



Figure I.8: Schéma de fonctionnement d'une cellule Grätzel. D'après M. Grätzel [17].

Le mécanisme conduisant à la production de courant peut être décrit en cinq étapes successives :

(1) La conversion photovoltaïque dans ce type de cellule, est initiée par l'absorption des photons incidents par le colorant, qui les font passer de leur état d'énergie fondamental (S°) à un état électroniquement excité (S^{*}), ce qui se traduit par un transfert d'un électron de l'orbitale HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) à l'orbitale LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*).

Absorption:
$$S^{\circ} + h\nu \rightarrow S^{*}$$
 (I-1)

(2) A l'état excité, le colorant injecte un électron dans la bande de conduction du semiconducteur lorsque sa LUMO possède une énergie supérieure au bas de la BC du semiconducteur. Le colorant est alors oxydé et passe dans un état (S^+).

Injection d'électron :
$$S^* \rightarrow S^+ + e^- (TiO_2)$$
 (I-2)

(3) L'électron après l'injection diffuse ensuite à travers la couche poreuse d'oxyde semiconducteur.

Collecte des électrons : $e^{-}(TiO_2) \rightarrow e^{-}(TCO)$ (I-3)

(4) Pendant que l'électron traverse le SC afin d'être acheminé vers le circuit extérieur, le colorant se trouvant dans un état oxydé (S⁺) est réduit par l'iode I⁻ dans l'électrolyte et repasse à l'état (S°). 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.

$$\mathbf{R\acute{e}g\acute{e}n\acute{e}ration}: \mathbf{2S^{+}} + \mathbf{3I^{-}} \rightarrow \mathbf{2S^{\circ}} + \mathbf{I_{3}^{-}}$$
(I-4)

(5) L'iodure est régénéré à son tour par la réduction du triiodure à la contre-électrode qui apporte un électron du circuit externe.

Réduction :
$$I_3^- + 2e^-(CE) \rightarrow 3I^-$$
 (I-5)

Au final, aucune espèce n'est consommée ou formée lors du fonctionnement de la cellule. Seuls des électrons sont mis en mouvement de la photo-anode vers la contre-électrode sous l'action de la lumière, générant ainsi un photo-courant dans le circuit extérieur de la cellule [18].

I.2.4. Cinétique de transfert interfacial des charges dans une cellule de Grätzel

Parmi tous les mécanismes de transfert de charge, il y'a ceux qui sont nécessaires pour le fonctionnement de la cellule et ceux qui sont au contraire néfastes. La figure I.9 résume les différents processus de transfert électronique dans une cellule de Grätzel.



Figure I.9: Diagramme schématique des différents processus de transfert de charge dans une cellule sensibilisée au ruthénium [19].

I.2.4.1. Processus d'injection d'électrons

L'injection des électrons dans la bande de conduction du semi-conducteur est l'un des processus les plus importants pour le bon fonctionnement de la DSSC. Pour que ce transfert se réalise il faut d'abord que le niveau énergétique de l'état excité du colorant soit plus élevé que le niveau supérieur de la bande de conduction du semi-conducteur.

Le taux d'injection des électrons dépend de paramètres tels que la longueur de séparation entre le donneur et l'accepteur d'électrons, la densité de l'accepteur, et le couplage électronique entre le colorant et le semi-conducteur. Pour le colorant N3 adsorbé sur le TiO₂, le temps d'injection est de l'ordre de femto second $(10^{-13}-10^{-12} \text{ s})$ [20].

I.2.4.2. Régénération du colorant oxydé

La régénération du colorant oxydé se fait par I⁻ en 10^{-6} s, ce qui est plus rapide que la recapture de l'électron par le colorant (10^{-4} s environ). De ce fait, une régénération rapide du colorant oxydé contribue à une séparation de charge efficace.

I.2.4.3. Transport électronique dans la couche de TiO₂

Les électrons dans le semi-conducteur ne sont pas mis en mouvement par un champ électrique comme dans les cellules solaires à base de silicium. En effet, les dimensions du semi-conducteur sont trop faibles (des particules d'environ 15 nm) pour qu'un champ électrique puisse exister. Ainsi le transport des électrons dans le semi-conducteur se fait par diffusion sous l'effet du gradient de densité électronique, le temps de diffusion caractéristique étant de l'ordre de la milliseconde [21].

I.2.4.4. Recombinaison de charges

Le processus de recombinaison de charges entre les électrons injectés et les colorants oxydés est un processus néfaste pour la cellule. Il doit être plus lent que l'injection d'électrons et le transfert de l'ion I⁻ aux colorants oxydés pour accomplir une séparation des charges efficaces. En effet, pour un colorant N3, la recombinaison de charges s'effectue dans un temps de l'ordre de la microseconde jusqu'à la milliseconde $(10^{-6}-10^{-3}s)$, beaucoup plus lente que l'injection d'électrons ultrarapide [21,22].

I.2.4.5. Recombinaison entre les électrons injectés et les ions I⁻₃(courant d'obscurité)

La recombinaison des électrons injectés avec les ions triiodure (I_3) sur le semiconducteur (figure I.9), encore appelée courant d'obscurité, est un processus néfaste pour la DSSC.

$$I_3^- + 2e^-(SC) \to 3I^- \tag{I-6}$$

Cette réaction peut aussi se passer sur le substrat conducteur puisque le semi-conducteur ne recouvre pas complètement sa surface.

Le courant d'obscurité I_0 contribue à la dégradation des performances photovoltaïque des DSSCs. La V_{oc} est obtenue en utilisant le courant d'injection I_{inj} représenté par l'équation suivante:

$$V_{oc} = \frac{KT}{q} \ln \left[\frac{I_{inj}}{I_0} + 1 \right]$$
(I-7)

Le courant d'obscurité est supposé prendre place à l'interface SC/électrolyte où le colorant n'est pas adsorbé. Différents moyens peuvent être employés pour supprimer ce courant, à commencer par travailler avec une concentration en I_3^- très faible (10 fois plus faible que celle en iodure). Il est aussi possible de bloquer l'accès d' I_3^- à la surface en coadsorbant des molécules sur la surface avec le colorant. Il peut s'agir soit de molécules, telles que les dérivés de l'acide cholique, adsorbées en même temps que le colorant, soit des molécules à l'électrolyte qui vont s'insérer dans les sites de surface laissés vacants par le colorant dont la tert-butylpyridine est un exemple [21,22].

I.2.5. Paramètres photovoltaïques

I.2.5.1. Le spectre solaire

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

L'intensité lumineuse émise par le soleil sous incidence normale par rapport à la surface de la terre est appelée la constante solaire. Cette constante solaire est influencée par la diffusion, la réflexion et l'absorption des particules présentes dans la couche atmosphérique (ozone,

oxygène, eau ...). Elle est approximativement de 1.4 kW/m^2 au-dessus de la couche atmosphérique et est réduite à 1 kW/m^2 à la surface de la terre.

Cette perte d'énergie est quantifiée à l'aide d'un coefficient nommé coefficient de « masse d'air» AMx (Air Mass), où x est défini par la relation : $x \approx 1/\sin\theta$, et où θ est l'angle entre l'incidence des rayons lumineux et l'horizontale à la terre (Figure I.10).



Figure I.10: Description de l'incidence solaire sur la terre [23].

On définit AM0 comme l'éclairement solaire au-dessus de l'atmosphère à incidence normale. AM1 correspond à l'éclairement à la surface de la terre sous la même incidence. AM1.5 correspond aux conditions dans laquelle la lumière atteint la surface de la terre avec un angle incident de 48.2° par rapport à la normale. Le spectre d'émission du soleil, représenté sur la Figure I.11 est composé de 6.4 % de lumière ultraviolette, de 48 % de lumière visible et de 45.6 % de lumière infrarouge. L'éclairement maximal est situé entre 450 nm et 700 nm [24].



Figure I.11: Spectres extraterrestres AM0, terrestre AM1 et AM1.5. [25]

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

I.2.5.2. Les caractéristiques de la cellule solaire déduite de la courbe I(V)

La capacité d'une cellule à produire de l'énergie est mesurée grâce à sa caractéristique courant-tension (Figure I.12).

On peut facilement obtenir à partir de cette caractéristique certains paramètres qui vont nous renseigner sur les phénomènes physiques mis en jeu dans la cellule.



Figure I.12: Caractéristique courant-tension et grandeurs physiques associées.

- Le courant de court-circuit *I_{sc}*: Il s'agit du courant lorsque le potentiel appliqué à la cellule est nul. C'est le plus grand courant que la cellule peut fournir. Celui-ci est en fonction de la température, de la longueur d'onde du rayonnement, de la surface active de la cellule, de la mobilité des porteurs et est linéairement dépendant de l'intensité lumineuse reçue.
- La tension de circuit ouvert V_{oc} : Il s'agit du potentiel maximum que la cellule peut fournir, lorsque le courant est nul. Dans le cas des cellules de Grätzel, la V_{oc}

correspond à la différence entre le potentiel d'oxydoréduction du médiateur oxydé et le niveau de Fermi du semi-conducteur.

• La puissance maximale P_{max} :

C'est la puissance maximale pouvant être délivrée par la cellule photovoltaïque et est le produit de la tension maximale (V_{max}) et du courant maximal (I_{max}).

$$P_{max} = I_{max} \times V_{max} \tag{I-8}$$

• Le facteur de forme *FF*: Il s'agit d'un rapport qui rend compte de la qualité de la forme de la caractéristique courant-tension. Il est défini par la relation suivante :

$$FF = \frac{P_{max}}{I_{sc} \times V_{oc}} = \frac{I_{max} \times V_{max}}{I_{sc} \times V_{oc}}$$
(I-9)

où *Imax* et *Vmax* représente le couple intensité-tension pour lequel la puissance délivrée par la cellule est maximale. Le facteur de forme théorique est compris entre 0,25 et 1. Le facteur de forme peut aussi donner des informations sur la qualité des interfaces matériau-électrode. Lorsque sa valeur descend en dessous de 25%, cela traduit généralement la présence d'un contact non-ohmique ou d'une couche oxydée et/ou isolante à l'interface matériau-électrode.

• Le rendement de conversion en puissance η : Il est défini par le rapport entre

l'énergie maximale délivrée par la cellule *Pmax* et l'énergie lumineuse incidente *Pin* :

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{FF \times I_{sc} \times V_{oc}}{P_{in}}$$
(I-10)

L'efficacité maximale de conversion d'une cellule n'a de signification que pour une distribution spectrale et une intensité donnée. L'illumination standard la plus communément utilisée, et celle qui sera systématiquement utilisée dans ce travail, correspond au standard AM1.5.

I.2.5.3. Circuit électrique équivalent :

Le fonctionnement d'une cellule solaire sensibilisée à colorant peut être schématisé par un circuit électrique équivalent (Figure 1.13) [26]. Ce schéma est également valable pour toutes les cellules photovoltaïques.



Figure I.13: Circuit équivalent d'une cellule solaire réelle.

Les différents composants électriques qui composent ce circuit sont :

- Un générateur de courant (I_{ph}) représentant le courant photo-généré. Une cellule sous obscurité correspond à $I_{ph}=0$ A.

- Une diode qui traduit la conductivité asymétrique des cellules photovoltaïques.

- Une résistance série (R_s) qui est liée à la résistivité volumique et à l'impédance des électrodes et des matériaux. La pente de la courbe I(V) au point V_{oc} représente l'inverse de la résistance série $(1/R_s)$.

- Une résistance parallèle (R_{sh}) qui est liée aux effets de bord et aux recombinaisons volumiques. La pente de la courbe I(V) au point I_{sc} représente l'inverse de la résistance shunt $(1/R_{sh})$. Pour minimiser les pertes, il faut diminuer R_s et augmenter R_{sh} . Le cas idéal est représenté par R_{sh} égale à l'infini et R_s égale à zéro.

Grace au schéma équivalent (Figure I.13) et en utilisant la loi de Kirchhoff on aura les équations suivantes [27] :

$$I = I_{ph} - I_d - I_{sh} \tag{I-11}$$

$$V_d = V + IR_S \tag{I-12}$$

Le courant de diode est donné par la formule suivante :

$$I_d = I_0 \left(exp\left(\frac{qV_d}{KTn}\right) - 1 \right) \tag{I-13}$$

où q est la charge élémentaire, T la température, K la constante de Boltzmann, n le facteur d'idéalité de la diode, I_{ph} le photo-courant et I_0 le courant initial. En remplaçant V_d et I_d par leur expression, on obtient l'équation de la caractéristique de la cellule.

$$I = I_{ph} - I_0 \left(exp\left(\frac{q(V+R_s I)}{KTn}\right) - 1 \right) - \frac{V+R_s I}{R_{sh}}$$
(I-14)

Pour le cas idéal ($R_S = 0$ et R_{sh} infini), la caractéristique devient:

$$I = I_{ph} - I_0 \left(exp\left(\frac{q(V)}{KTn}\right) - 1 \right)$$
(I-15)

I.2.5.4. La réponse spectrale

Lorsqu'on mesure le photo-courant émis par la cellule en fonction de la longueur d'onde de la lumière incidente, on peut évaluer le taux de conversion photon/électron (IPCE : incident photon to électron conversion efficiency). L'IPCE correspond au ratio entre le nombre d'électrons générés dans la cellule et le nombre de photons incidents à une longueur d'onde donnée. L'IPCE est défini par la relation suivante [28]:

$$IPCE = \frac{hcJ_{sc}(\lambda)}{e\lambda\phi(\lambda)} = 1240 \ \frac{J_{sc}(\lambda)}{\lambda\phi(\lambda)}$$
(I-16)

où λ est la longueur d'onde (nm), J_{sc} la densité de courant de court-circuit (A.cm⁻²), ϕ le flux incident (Watt.cm⁻²), h la constante de Planck (J.s), c la vitesse de la lumière (m·s⁻¹) et e la charge électronique (C).

On peut ensuite retrouver la densité de courant de court-circuit avec le spectre solaire AM 1,5 par la formule :

$$J_{sc} = \int IPCE(\lambda)e\phi_{AMI.5}(\lambda)d(\lambda)$$
(I-17)

La réponse spectrale peut aussi être formulée sous la forme d'un produit de 4 rendements :

$$IPCE(\lambda) = \eta_{lh}(\lambda) \ \eta_{inj}(\lambda) \ \eta_{reg}(\lambda) \eta_{coll}(\lambda)$$
(I-18)

où η_{lh} représente le rendement d'absorption des photons (light-harvesting-efficiency) par le colorant, η_{inj} représente le rendement d'injection de l'électron du colorant au semi-conducteur, η_{coll} est le rendement de collection des charges par l'électrode et η_{reg} le rendement de régénération du colorant oxydé par l'électrolyte.



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

Figure I.14: Rendements de récolte de lumière, d'injection et de collecte d'électrons.

I.2.6. Description des différents constituants

I.2.6.1. Le verre-TCO

Dans la grande majorité des travaux réalisés sur les DSSCs, le semi-conducteur est déposé sur un verre à la surface duquel une couche d'un oxyde métallique conducteur et transparent a été déposée (TCO : Transparent Conductive Oxide). Dans le domaine des DSSCs, il s'agit généralement d'une couche d'oxyde d'étain dopé au fluor (SnO₂:F, FTO) mais quelques études ont aussi été réalisées avec l'oxyde d'indium dopé à l'étain (In₂O₃:Sn, ITO) [29].

Ce verre-TCO doit être à la fois très transparent afin de laisser entrer plus de lumière possible dans la cellule et très conducteur pour pouvoir transporter le courant électrique lors du fonctionnement de la cellule. Il faut donc trouver un compromis sur l'épaisseur de la couche d'oxyde conducteur car plus elle est épaisse plus elle sera bonne conductrice mais moins elle sera transparente.

I.2.6.2. La couche poreuse semi-conductrice

La couche poreuse semi-conductrice est un élément crucial d'une cellule DSSC, puisqu'elle conditionne ses performances au travers de la collecte des photons (via l'adsorption du colorant à sa surface), la séparation des charges (via sa configuration électronique), ainsi que le transport et la recombinaison des charges. L'oxyde semiconducteur utilisé doit présenter quelques caractéristiques bien connues [30] :

- 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.

- Il doit être stable au contact de certains électrolytes (problèmes de corrosion et l'oxydation).
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.

Seuls quelques semi-conducteurs, tels que ZnO, SnO_2 , Nb_2O_5 , $SrTiO_3$ et WO_3 répondent à ces conditions et ont été développés afin d'améliorer les performances de cellules à base de TiO₂, ainsi que des structures cœur-coquille, telles que SnO_2 revêtu de ZnO. La Figure I.15 présente les niveaux des Bandes de Conduction (BC) et Bandes de valence (BV) de différents semi-conducteurs [17].



Figure I.15: Position des bandes de valence (bleu) et de conduction (vert) de différents oxydes métalliques utilisés dans les DSSCs.

I.2.6.2.1. Etude comparative de DSSCs en fonction de l'oxyde semi-conducteur TiO₂ et ZnO.

a) Le dioxyde de titane TiO₂

Le dioxyde de titane est un semi-conducteur de couleur blanche, stable, non toxique, et abondamment produit dans le monde (Canada, Norvège, Australie, Afrique du Sud...). Du fait de ses propriétés physiques et chimiques remarquables, les domaines d'application de cet oxyde sont très variés : peinture, cosmétique, photovoltaïque etc. Le dioxyde de titane existe sous plusieurs formes cristallines dont les trois principales sont l'anatase, le rutile et la brookite. Leurs structures cristallographiques sont représentées sur la figure I.16 et le tableau I.1 résume les données de ces trois phases.



*Figure I.16: Structures cristallographiques de TiO*₂*. (a) rutile, (b) anatase et (c) brookite [31].*

Phase	anatase	rutile	Brookite	
Système	Quadratique Quadratic		Orthorhombique	
Paramètres de maille	a = b = 3.785	a = b = 4.594	a = 9.184	
(Å)	c = 9.514	c = 2.958	b = 5.447	
			c = 5.145	
Densité	3.89	4.27	4.12	
Nombre de TiO ₂ par	4	2	8	
maille				
Indice de réfraction	2.56 - 2.48	2.61-2.90	2.58 - 2.70	
Mobilité électronique		0.1-4.0		
$(cm^2.V.s^{-1})$				
Coefficient de	$0,5 \text{ (bulk TiO}_2) \approx 10^{-8} - 10^{-4} \text{ (film de nanoparticules)}$			
diffusion des électrons				
$(cm^2 . s^{-1})$				
Gap (eV)	3.20	3.05	3.14	

Tableau I.1: Propriétés structurales et physico-chimiques de TiO₂ [32, 33].

Le dioxyde de titane (TiO₂) est un semi-conducteur de type n avec un gap (>3,0 eV) pour les trois phases et dont le bas de la bande de conduction se situe à environ -0,5 V par rapport à l'électrode normale à hydrogène (ENH). Le rutile est la structure la plus stable thermodynamiquement et son indice de réfraction plus important. Cependant, l'anatase est la structure préférée dans les DSSCs, en raison de sa meilleure efficacité pour la conversion d'énergie solaire. La durée de vie des électrons photo excités est plus longue dans l'anatase par rapport au rutile et à la brookite. En outre, la masse effective d'électrons photo excités de l'anatase est également la plus légère. Cela permet la migration d'électrons photo-excités plus rapide et donc le taux de recombinaison est plus faible dans l'anatase par rapport au rutile et brookite [34,35].

Il a aussi été montré qu'un mélange commercial d'anatase (71 %) et rutile (29 %) donne de meilleures performances que l'anatase pure dans les mêmes conditions (Tableau I.2) [36]. Une cellule dont l'électrode nanoporeuse est constituée de brookite (75 %) et d'anatase (25%) donne des performances comparables aux électrodes d'anatase pure dans des conditions similaires, révélant que la présence de brookite dans l'oxyde utilisé n'est pas préjudiciable [37]. La phase brookite a été beaucoup moins étudiée comme photo-anode dans les DSSCs en raison de son procédé de synthèse complexe et difficile, et de la difficulté de l'isoler comme une phase pure. Magne et al. ont synthétisé la forme brookite pure puis élaboré des photo-anodes de TiO₂ brookite pure ayant conduit à une efficacité de 6 % [38].

Phase TiO ₂	$V_{oc}(V)$	$J_{sc}(mA.cm^{-2})$	η (%)	Réf
Anatase	0.73	14.0	7.1	[35]
Rutile	0.73	10.6	5.6	[35]
Anatase/Rutile	0.65	19.4	6.8	[36]
Anatase	0.58	18.4	5.3	[36]
Anatase/Brookite	0.68	8.9	4.1	[37]
Brookite	0.72	11	06	[38]

Tableau I.2: Efficacité de différentes phases de TiO_2 dans des cellules solaires à colorant.

A ce jour, le TiO₂ est l'oxyde semi-conducteur conduisant aux meilleures performances. L'injection ultra rapide de la plupart des électrons (60%) du colorant dans l'oxyde (~100 fs pour N3) [20], semble être l'origine de ces meilleures performances. Cela est dû à un fort couplage électronique entre l'orbitale 3d du Ti⁺⁴ et l'orbitale π^* du colorant (N3) et à une forte densité d'états électroniques dans la partie basse de la bande de conduction du TiO₂, ce qui permet d'avoir un grand nombre d'états pouvant accueillir les électrons. La densité d'état est reliée à la masse effective (m_{eff}) de l'électron. Dans le cas du TiO₂, elle est très importante (m_{eff} = 5-10 fois la masse de l'électron), ce qui explique sa forte densité d'états électroniques. [21,39].

b) l'oxyde de zinc ZnO

Le ZnO est un semi-conducteur de type n, non toxique et très abondant. Le ZnO cristallise dans une structure hexagonale de type wurtzite. Le ZnO est l'oxyde le plus employé après TiO_2 pour les DSSCs car il possède :

- une large bande interdite avec un gap d'environ 3,40 eV dont le bas de la bande de conduction se situe à environ -0,5 V/ENH, similaire au TiO₂.

- une plus grande mobilité des électrons (200-300 cm 2 V⁻¹ s⁻¹ contre 0,1 cm 2 V⁻¹ s⁻¹ pour le TiO₂), ce qui est favorable pour un transport d'électrons efficace dans le semiconducteur et pour la réduction du taux de recombinaison [40].

- peut être facilement élaboré sous forme de nanostructures présentant diverses morphologies.



Figure I.17: Structure cristallographique de ZnO [41].

Tableau I.3: Propriétés structurales et physico-chimiques de ZnO [42].

Propriétés	ZnO	
Système	Hexagonal würtzite	
Paramètres de maille (Å)	a=3.2499 c=5.2060	
Densité	5.67	
Ions en surface	Zn ²⁺	
Indice de réfraction	2.008	
Mobilité électronique (cm ² .V.s ⁻¹)	200 - 300 (bulk)	
Coefficient de diffusion des électrons (cm ² .s ⁻¹)	5.2 (bulk) 1.7.10 ⁻⁴ (film de nanoparticules)	
Gap (eV)	3.4	

Les performances moindres des cellules à base d'oxyde de zinc, comparées à celles à base de dioxyde de titane (tableau I.4) peuvent être expliquées par la dissolution d'une grande partie de ZnO en Zn² + par les groupes d'ancrage carboxyliques acides du colorant, cela conduit à la formation d'agglomérats ou de complexes de Zn² + et de molécules de colorant (telles que N3 et N719 et le noir colorant). Le point isoélectrique de ZnO est ~ 9 et celui de TiO₂ est ~ 6; cela implique que ZnO est plus basique que TiO₂ et est donc plus susceptible d'être attaqué par un colorant acide. Les agglomérats sont préjudiciables aux performances d'un DSSC à base de ZnO, car ils remplissent les nanopores de la couche de ZnO et réduisent

l'efficacité d'injection des électrons. Certains colorants organiques (telles que les indolines et les coumarines) ne précipitent pas en présence d'ions Zn^{2+} et peuvent donc être utilisés plus facilement en combinaison avec ZnO. Afin d'éviter la formation de complexes Zn^{2+} / colorant et ainsi améliorer la stabilité du ZnO dans une solution de colorant acide, de nombreuses structures cœur-coquille ont été développées en enduisant une couche de buffer sur la surface du ZnO. Il a été démontré que le SiO₂ est un matériau d'enveloppe très efficace sur le ZnO, dans lequel il empêche la formation d'agrégats de colorant/ Zn^{2+} [43].

Type d'électrode	Rendement (%)	Colorant	Electrolyte	Réf.
TiO ₂	11.8	N719	I_{3}^{-}/I^{-}	[44]
ZnO	6.6	N719	I_{3}^{-}/I^{-}	[45]
TiO ₂	5.6	Organique	I_{3}^{-}/I^{-}	[46]
ZnO	7.6	Organique	I_{3}^{-}/I^{-}	[43]

Tableau I.4: Performances comparées des cellules à base de ZnO et TiO₂.

c) Mélanges d'oxydes (ZnO – TiO₂)

Une photo-anode idéale pour les DSSCs devrait avoir les caractéristiques suivantes : une surface spécifique élevée, une charge élevée de molécules de colorant, un transport d'électrons rapide et moins de recombinaison électronique inter-faciale [47].

Un travail intensif a été consacré au développement de photo-anodes à base de TiO_2 grâce à leurs propriétés uniques comme, bande interdite élevée (3,2 eV pour anatase), grande surface spécifique, stabilité chimique élevée et bon marché. Cependant, la mobilité électronique lente et le processus de recombinaison électron-trou élevée limite l'efficacité de DSSC à base de TiO₂.

Le ZnO a une mobilité électronique plus élevée que TiO₂ mais la stabilité chimique du ZnO dans des conditions acides est faible [48]. Il en résulte une faible efficacité de conversion de puissance de DSSC à base de nanoparticules ZnO uniquement par rapport au TiO₂. Pour surmonter ces inconvénients du TiO₂ et ZnO, diverses stratégies ont été rapportées telles que la fabrication d'électrode bi-couche et préparation de photo-anode à base de mélange de (TiO₂:ZnO). Ce fait a conduit l'intention de profiter de la mobilité électronique rapide et la stabilité chimique élevée des semi-conducteurs grâce à la composition des deux matériaux pour une performance améliorée [49].

I.2.6.3. Le colorant

Le colorant est l'élément photo-actif qui absorbe la lumière incidente et génère par suite la paire électron-trou de charges libres. Il doit présenter quelques caractéristiques bien définies afin de permettre un bon fonctionnement de la cellule photovoltaïque [30].

- Il doit absorber le maximum de photons dans le visible et dans le proche infrarouge.

- Il doit avoir des groupes d'ancrage (-COOH, $-H_2PO_3$, $-SO_3H$, etc.) pour lier fortement à la surface du semi-conducteur.

- Le niveau d'état excité LUMO doit être plus élevé en énergie que le bord de la bande de conduction de semi-conducteur, de sorte qu'un processus de transfert d'électrons efficace entre le colorant excité et la bande de conduction (CB) peut avoir lieu.

- Pour la régénération du colorant, le niveau d'état oxydé HOMO doit être plus positif que le potentiel redox de l'électrolyte.

- La structure du colorant doit être optimisée afin d'empêcher la formation d'agrégats.

- Il doit être photo-chimiquement, et thermiquement stable.

I.2.6.3.1. Les colorants métallo-organiques

a) Colorants à base de complexes du ruthénium

Selon M. Grätzel, les colorants qui se rapprochent le plus de ces conditions sont à base de ruthénium. La capacité de ce type de complexes à absorber la lumière dans le domaine du visible provient essentiellement d'un transfert de charge, de l'atome métallique central vers les ligands situés en périphérie, suite à une excitation par un photon d'énergie appropriée. Ce phénomène de transfert de charge est nommé MLCT pour (Metal-to-Ligand Charge Transfer). Historiquement, ce sont donc les complexes de ruthénium qui ont les premiers montré leur fort potentiel pour cette application [50]. En jouant sur le nombre de groupement matériaux (groupements bi-pyridine, thiocyanates) et sur le nombre de fonctions d'ancrage (fonctions acides carboxyliques), ces colorants ont montré des rendements de 12% et restent des colorants de référence dans le domaine. On peut ainsi citer les colorants historiques N3 et N719 « cis-bis (isothiocyanato) (2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato) (2,2'-bipyridyl4, 4'-dinonyl) ruthenium(II) » (voir Figure I-18) [51].

D'autres complexes métallo-organiques ont été testés tels que des complexes à base d'osmium (6,6 %), de rhénium (1,4-1,6 %), d'iridium (2,2 %) et de platine (2,6 %), mais les efficacités de conversion énergétique atteintes se sont avérées plus faibles que celles obtenues avec les complexes bipyridyle du ruthénium [8]. Néanmoins, l'utilisation de métaux lourds et onéreux comme le ruthénium a conduit depuis une dizaine d'année au développement de colorants tous organiques.



Figure I.18: Structures chimiques des colorants à base de Ruthénium (N719 et N3).

b) Porphyrines/phtalocyanines

Les porphyrines et les phtalocyanines ont été parmi les premiers chromophores à être utilisés en DSSC. Ceci peut s'expliquer par le fait que les porphyrines sont des dérivés de la chlorophylle, le colorant naturel jouant un rôle clé dans la photosynthèse, et les phtalocyanines sont dérivées d'un colorant industriel utilisé depuis le début du 20ième siècle dans la composition des encres. Les porphyrines et les phtalocyanines sont des colorants conduisant à des absorbances plus élevées dans le proche infrarouge et possédant de bonnes propriétés photochimiques ainsi qu'une excellente stabilité thermique faisant d'eux des candidats potentiels pour une application dans les DSSCs. Malgré les efforts menés pour optimiser la structure des chromophores à base de phtalocyanine PcS20, un rendement maximal de seulement 6,4 % a pu être atteint à ce jour [52]. La limitation de ces chromophores reste, semble-t-il, toujours être due à des problèmes d'agrégations qui ne

paraissent pas poser de problème dans le cas des porphyrines, qui sont pourtant de structure très proche. Mathew et al [12], ont réussi à réaliser avec le colorant porphyrine codé SM315 (figure I.19) une cellule avec un rendement de conversion atteignant 13.0 %. Il est important de noter que dans l'étude concernant le porphyrine SM315, l'électrolyte utilisé était basé sur le couple redox $\text{Co}^{(2+/3+)}$ tris(bipyridyl), de plus fort potentiel d'oxydation que le couple classiquement utilisé Γ/I_3^- , et permettant ainsi d'atteindre un V_{oc} très élevé de 960 mV.



Figure I.19: (a) Structure du colorant SM315 et (b) Structure du colorant PcS20.

I.2.6.3.2. Les colorants organiques

Les colorants organiques possèdent l'avantage de ne pas contenir de métal. Ils sont donc à priori moins chers et plus facilement recyclables. Un autre avantage des colorants organiques correspond à leur très fort coefficient d'extinction molaire comparé aux complexes métallo-organiques et leurs structures moléculaires contiennent des groupes d'ancrage adéquats à adsorber sur la surface de l'oxyde [53]. Certains colorants conduisent à un rendement de conversion atteignant 6,8% (à comparer à 7,5-7,7% pour le N3 dans les mêmes conditions) [54]. La structure donneur-pont-accepteur (D- π -A) est le caractère commun de ces colorants organiques (Figure I.20) [53,55]. Plusieurs grandes familles de colorants organiques ont été développées à ce jour comme les indolines, coumarines, carbazoles,



Figure I.20: Schéma de la structure d'un colorant organique de type donneur pont accepteur $(D-\pi-A)$.

- Coumarine et dérivés

Un certain nombre de travaux parus ces dernières années concernent l'utilisation de la coumarine et de ses dérivés, notamment les dérivés NKX-311, NKX-2677et C343 (Figure I-21) pour photo-sensibiliser le dioxyde de titane. Un rendement de 6 % a été obtenu avec le colorant NKX-311 et 7,4 % avec le colorant NKX-2677, sous illumination AM 1.5.

Les temps d'injection, inférieurs à 125 fs, sont comparables à ceux obtenus pour les systèmes TiO₂/RuN3 et très largement inférieurs à la durée de vie d'émission (de l'ordre de 1ns), entraînant une très bonne efficacité de l'injection. Par ailleurs, le temps de régénération du colorant par les ions Γ (réduction) est inférieur au temps de recombinaison des électrons (Injectés) avec le colorant oxydé [56,57]. Les différences de performance entre ces colorants sont essentiellement liées à leurs propriétés optiques et électriques.



Figure I.21: Structure chimique du C343.

I.2.6.4. La contre électrode

La contre-électrode (CE) est l'un des principaux composants de la cellule de Grätzel. Le rôle de la contre-électrode est la collection des électrons du circuit externe puis la réduction du triiodure (I_3^-) en iodure (Γ), qui agit comme un médiateur dans la régénération du sensibilisateur après l'injection d'électrons [58]. L'ITO ou le FTO offre un faible taux de réduction pour la CE, il doit donc y avoir un revêtement catalytique sur les CE pour accélérer la réaction.

Une CE efficace doit présenter de bonnes propriétés conductrices et un taux élevé de réduction du triiodure. Le Pt est généralement utilisé en raison de sa propriété électrocatalytique et de sa conductivité élevée pour la réduction des espèces redox. Cependant, en raison du manque de ressources, le Pt est assez cher et sa possibilité de corrosion dans l'électrolyte conduit à la formation d'iodures de platine indésirables, ces problèmes limitent son utilisation à grande échelle [59, 60]. Par conséquent, diverses alternatives sans Pt ont été étudiées pour réduire le coût des DSSCs et ont montré une très bonne activité catalytique pour la réduction des triiodures, comme les polymères conducteurs, les matériaux à base de carbone, les oxydes métalliques et leurs composites, les sulfures métalliques, les carbures métalliques et les nitrures [61]. Les matériaux carbonés sont des matériaux très attractifs pour remplacer l'électrode en platine en raison de leur conductivité électronique élevée, de leur faible coût, de leur résistance à la corrosion vis-à-vis de l'iode, de leur réactivité élevée pour la réduction des triiodures et de leur disponibilité. Plusieurs formes du carbone ont été testées, les résultats sont répertoriés dans le Tableau I.5. On constate que les meilleurs résultats sont obtenus quand du noir de carbone est utilisé.

Substance catalytique	Substrat	η (%)
Poudre graphite + noir de C	FTO-glass	6.67
Carbone activé	FTO-glass	3.89
Nanotubes de carbone	FTO-glass	4.50
Noir de carbone	Feuille flexible de graphite	6.46
Noir de carbone	FTO-glass	9.10
Pt	FTO-glass	11.18

Ces mesures sont réalisées sous illumination de 100 mW.cm⁻², pour une cellule dont la photoanode est composée d'une couche nanocristalline de TiO_2 sensibilisé par N719 ou N3 sur du verre conducteur. La dernière entrée du tableau est donnée à titre de comparaison (record actuel).

I.2.6.5. L'électrolyte

L'électrolyte joue un rôle essentiel dans le fonctionnement de la cellule puisqu'il assure la régénération du colorant oxydé. Pour permettre une bonne régénération, il doit remplir un certain nombre de conditions :

- Son potentiel redox doit se situer au-dessus du haut de la HOMO du sensibilisateur.
- Il doit être rapidement régénéré à la contre électrode.
- Il doit être stable, peu onéreux et non toxique.

Les systèmes les plus performants utilisent un électrolyte liquide où le couple redox est dissous dans un solvant.

Le solvant utilisé doit être suffisamment polaire pour pouvoir dissoudre les sels du couple redox, ne doit pas être trop volatil et doit être stable chimiquement et photo-chimiquement.

Des solvants organiques sont généralement utilisés tels que l'éthanol, l'acétonitrile et le carbonate propylène.

Le couple redox le plus couramment employé est le couple iode/iodure (I_3^-/Γ), car il possède un potentiel d'oxydation adapté à la régénération des colorants utilisés pour les DSSCs. De plus, sa faible viscosité permet une grande mobilité des ions en solution et donc des processus rapides de régénération. D'autres couples redox ont été testés, tels que de brome (Br_3^-/Br^-), de ferrocène (Fc/Fc^+), de cobalt Les complexes de cobalt sont aujourd'hui en mesure de concurrencer l'iode. Récemment 13.0% de rendement ont été rapportés avec un électrolyte à base de cobalt $Co^{(2+/3+)}$ tris(bipyridyl) et un colorant de type porphyrine [12].

De nombreux additifs sont généralement ajoutés. Ils agissent de différentes manières sur le fonctionnement de la cellule. Certains additifs, tels la 4-tert-butylpyridine (TBP), vont bloquer la capture des électrons injectés par I_3^- . D'autres vont permettre de modifier le niveau de la bande de conduction du colorant comme la TBP, les ions Li⁺ ou encore le thio-cyanate de Guanidinium. Afin d'améliorer la diffusion de l'iodure et du triiodure, certains cations comme Li⁺ sont aussi ajoutés dans le milieu.

Afin de pallier aux problèmes de fuites liés à l'utilisation d'un électrolyte liquide, des électrolytes solides ou quasi-solides à base de polymères ont été développés.

La simple gélification de l'électrolyte avec du PEG a permis d'atteindre un rendement de 7,2%. Des liquides ioniques ont aussi été utilisés du fait de leur stabilité, comme le mélange d'iodure de 1-propyl-3-méthyl-imidazolium et de tétracyanoborate de 1- éthyl-3-méthyl-imidazolium, des rendements atteignant 7,8 % ont ainsi été rapportés, ainsi que des transporteurs de trous solides comme le CuI ou encore le spiro-MeOTAD. Ce dernier système a permis d'atteindre 5,1% de rendement sous illumination AM1.5 à 126 mW.cm⁻². Cependant, les performances des cellules contenant ces électrolytes solides ou quasi-solides ne dépassent jamais celles observées avec des électrolytes liquides du fait de la moindre pénétration dans les pores et/ou de la diffusion plus lente du médiateur dans ces systèmes plus visqueux [63].

I.2.7. Avantages et inconvénients des cellules solaires à colorant

I.2.7.1. Avantages

Les cellules de Grätzel présentent de nombreux avantages par rapport aux cellules photovoltaïques classiques à base de silicium.

- Elles emploient des matériaux peu chers tels que le TiO₂ et le ZnO sont peu coûteux, abondants et non toxiques.
- Elles peuvent être fabriquées à partir des méthodes de production simple, non couteuses et non énergivores.
- Elles peuvent être fabriquées sur des substrats en verre ou flexibles.
- Ces cellules peuvent être employées avec des colorants de diverses couleurs, ce qui peut leur conférer un aspect « esthétique ».
- Une stabilité des performances à haute température et au cours du temps.
- Un fonctionnement possible en lumière diffuse ou avec un faible éclairement.
- La possibilité de réaliser des panneaux souples et légers.

I.2.7.2. Inconvénients

Malgré les nombreux avantages de la cellule de Grätzel, certains points faibles existent comme :

 L'électrolyte liquide reste actuellement le meilleur en termes de performances. Cependant, il impose une limite à la durée de vie de la cellule avec le temps à cause de l'évaporation de son solvant organique. Un autre inconvénient de l'électrolyte est l'instabilité avec la température, car à des températures élevées l'électrolyte subit une expansion volumique et affecte l'étanchéité des cellules en entrainant une fuite du liquide et par conséquent une dégradation du fonctionnement globale des cellules. D'autre part à basse température, l'électrolyte peut geler et causer potentiellement des dommages physiques [64]

• Un autre inconvénient est que le ruthénium (colorant) et le platine (catalyseur) leurs ressources limitées les rendent chers.

I.2.8. Perspectives commerciales et coût des cellules de Grätzel

Les défis actuels sont d'améliorer les performances des DSSCs, leur stabilité et de réduire leur coût. Au cours des dernières années, l'intérêt industriel pour le DSSC s'est développé et les premiers produits commerciaux sont apparus. Un certain nombre de sociétés industrielles, telles que RWE en Allemagne, Solaronix en Suisse, Konarka aux États-Unis, Greatcell Energy en Australie, Samsung en Corée, Aisin Seiki au Japon, G24 Innovations Limited (G24i) au Royaume-Uni, poursuivent activement le développement de nouveaux produits.

Une étude de marché réalisée par Toby Meier (CEO Solaronix SA) (Figure I.22) montre que le coût d'un module produisant une puissance de 50 Wp/m² DSSC revient à 0,97 €/Wp.

Son estimation de la répartition des coûts d'un module DSSC montre que le coût du colorant dans le prix total s'élève à $0,21 \notin Wp$ ce qui représente environ 22% du coût total (en prenant en compte les coûts fixes). Ce calcul prend en compte un colorant à base de ruthénium, le N719, nécessitant une quantité de colorant de 0.82 g/m² [65].



Figure I.22: Estimation de la répartition des coûts d'un module DSSC produit par Solaronix [65].

En supprimant les composés à base de ruthénium, de nouveaux organiques colorants ont montré de très bon rendement de conversion, une grande stabilité dans le temps et ne nécessitant que quelques étapes de synthèse. Par exemple, le colorant RK1 est une molécule purement organique pouvant être synthétisée en cinq étapes et présentant un rendement similaire au N719. La quantité de colorant nécessaire pour un module n'est plus que de 0,60g/m² ce qui permet de réduire la quantité nécessaire pour la création d'un module mais aussi le prix de production. A prix égal, on pourrait descendre le prix du colorant à 0,15 €/Wp et donc diminuer le prix total d'environ 6% [6].

I.2.9. Applications possibles

• Le bâtiment

Le domaine d'application majeur visé par les cellules de Grätzel est le secteur du bâtiment. La grande adaptabilité et l'esthétisme de ces cellules leurs permettent de trouver place dans des vitrages, murs et façades notamment sur la façade ouest du "Swiss Tech Convention Center" de Lausanne (Figure I.23) et les fenêtres semi-transparentes, développées par la compagnie australienne Greatcell Energy, sont directement intégrées à la structure de la maison et permettent de générer de l'électricité pour les besoins de l'habitat.



Figure I.23: (a) Façade DSSCs réalisée par Solaronix au SwissTech Convention Center et (b) fenêtres semi-transparentes en DSSCs [66].

• Les applications mobiles

De par leurs caractéristiques, les cellules à colorant sont de très bonnes candidates pour toutes les applications mobiles (chargeurs portatifs pour les téléphones portables, les ordinateurs ou encore les baladeurs audio). D'une part, leur faible poids et leur flexibilité mécanique permettent un transport aisé, d'autre part leur rendement correct en lumière diffuse permet une utilisation en intérieur ou en cas de faible ensoleillement. De plus, l'adaptabilité de ce type de cellules permet de les intégrer sur n'importe quel objet, comme un clavier sans fil autoalimenté par des DSSCs (Figure I.24.a) ou un sac à dos (Figure I.24.c), ou bien directement sur l'appareil portatif. Par ailleurs, ces cellules ouvrent à une multitude de possibilités en matière l'esthétique originale pour les appareils électroniques portatifs. Ceci est parfaitement illustré par un prototype de chargeur pour baladeur mp3 développé par Sony (Figure I.24.b), dont la cellule photovoltaïque de couleur pourpre est décorée avec un motif floral.



Figure I.24: (a) DSSCs intégrées sur un clavier sans fil [67], (b) chargeur pour baladeur mp3 développé par Sony [68] et (c) DSSCs intégrées sur un sac à dos [67].

• L'automobile

L'utilisation des DSSCs dans le secteur de l'automobile est encore loin d'être aussi aboutit que pour les applications citées auparavant. Malgré tout, le développement d'un prototype de "voiture solaire" par la société Solarprint et le centre de recherche du constructeur automobile Fiat reste en cours d'étude. Ce concept-car électrique (Figure I.25) embarque des cellules solaires hydrides à divers endroits de la carrosserie en plus de batteries lithium-ion.



Figure I.25: Voiture solaire.

Conclusion

Ce premier chapitre nous a permis d'avoir une description aussi vaste que possible sur le concept des cellules solaires du type Grätzel et les différents matériaux possibles utilisés pour leur fabrication. Parmi ces matériaux on a sélectionné les matériaux abondants, préservant l'environnement et rendant le coût de la cellule tout organique de plus en plus faible et avec un rendement de conversion de plus en plus élevé. Ceci, va nous permettre d'aborder les prochains chapitres en ayant un aperçu global sur les différents aspects de la thématique abordée dans ce travail.

CHAPITRE II

Démarche expérimentale

Introduction

Ce chapitre présente dans une première partie, les différentes étapes d'élaboration des couches poreuses à base de TiO₂, ZnO, mixture de (TiO₂:ZnO) et structure nano-composée (ZnO /TiO₂) et (TiO₂ /ZnO). Dans une seconde partie, la sensibilisation de ces couches par un colorant organique (la coumarine C343) et certaines sensibilisées par un colorant metalloorganique à base de ruthenium N719 pour comparaison, puis la préparation de la solution de l'électrolyte à base d'iodure et la contre électrode en carbone, ainsi les étapes suivies pour l'assemblage des cellules solaires. Nous terminerons ce chapitre par la troisième partie en présentant les différentes techniques de caractérisation utilisées pour déterminer les propriétés des couches poreuses, le colorant et les performances des cellules solaires réalisées.

II.1. Elaboration des couches poreuses

II.1.1. Nettoyage des substrats TCO

La qualité du dépôt des couches minces dépend de la propreté et l'état de surface du substrat. Le nettoyage est donc une étape importante, il faut éliminer les saletés superficielles (graisse, poussière, etc.) collectées après leur fabrication et pendant leur stockage. Les deux types de substrats TCO (FTO et ITO) sont nettoyés selon le Protocole suivant :

- Trempage dans un bain d'isopropanol pendant 48heures [1].
- Traitement dans un bain ultrasons avec l'eau distillée pendant 10 minutes.
- Séchage avec l'azote.

II.1.2. Dépôt des couches poreuses de TiO₂

II.1.2.1. Préparation de la solution de TiO₂

La solution colloïdale est généralement préparée par la méthode sol-gel. Le principe de base du procédé sol-gel (correspondant à l'abréviation de «solution-gélification ») est le suivant: une solution à base de précurseurs en phase liquide, se transforme en un solide par un ensemble de réactions chimiques de type polymérisation à température ambiante.

On a préparé deux types de solution colloïdale de TiO₂, la première avec une poudre de TiO₂ commerciale fournie par la société (Biochem) avec une pureté 99.5 %, cette poudre est bien broyée avec un mortier afin d'obtenir la taille nanométrique et la deuxième avec des nanoparticules de TiO₂ issues de la poudre commerciale P25 (Sigma-Aldrich) avec une pureté

 \geq 99.5%. Pour les deux types de solution on a utilisé l'acide acétique (C₂H₄O₂) diluée (PH = 3-4) comme solvant [2].

On met dans un bécher la poudre de TiO_2 , puis en ajoute progressivement le solvant qui est l'acide acétique avec des proportions contrôlées [2].

L'utilisation d'un additif polymérique le polyéthylène glycol (PEG) est nécessaire afin de générer la porosité du film déposé, et pour augmenter sensiblement la viscosité de la solution et permettre le dépôt de film poreux épais qui entraine une fixation supérieure de molécules de colorant.

Le PEG 2000 sa formule: $C_{2n}H_{4n+2}O_{n+1}$, dissout dans le solvant (acide acétique) est ajouté à la solution avec un rapport massique TiO₂ : PEG de (8 :1) [3].

La solution colloïdale est réalisée à température $T=50^{\circ}C$ et sous agitation magnétique avec une vitesse modérée. Le temps d'agitation dure jusqu'à ce qu'on atteint un seuil de gélification.

L'équation chimique de la réaction :

$$(Ti^{4+} + 20^{2-}) + 4(CH_3C00^- + H^+) \rightarrow (Ti^{4+} + 4CH_3C00^-) + 2(2H^+ + 0^{2-})$$
(II-1)

$$TiO_{2} + 4CH_{3}COOH \rightarrow Ti(CH_{3}COO)_{4} + 2H_{2}O$$
(II-2)

Acétate de titane

II.1.2.2. Les techniques de dépôt

Des nombreuses techniques de dépôt ont été explorées. On peut citer la technique d'étalement Doctor Blade ou «roll-coating», sérigraphie « screen printing », pulvérisation « spray » ou à la tournette « spin coating ». On a réalisé le dépôt de la solution colloïdale de TiO₂ et ZnO sur les substrats TCO par la technique « Doctor Blade » et la technique « screen printing ».

II.1.2.2.a. Dépôt par la technique de « Doctor Blade»

Le dépôt par la technique « Doctor Blade » est simple, ne demande pas des appareils et les pertes en matériaux sont minimales contrairement au spin coating. De plus, Ding et al. ont démontré que l'utilisation de cette technique peut permettre d'améliorer le facteur de remplissage de couches épaisses (5 µm) par rapport à un dépôt à la tournette [4]. C'est un procédé qui a également fait preuve dans la littérature de sa capacité à produire des cellules performantes.

Typiquement, afin d'obtenir un dépôt d'une épaisseur de quelque microns $(7\mu m-20\mu m)$ [2]. On met quatre bandes de scotch sur les bords de la face conductrice du substrat avec lesquels on détermine les dimensions de la couche et pour former une sorte de moule puis on met quelques gouttes de la solution colloïdale au bord du substrat et on l'étale à l'aide d'une baguette en verre de très petit diamètre (5mm) ou d'une lame de verre. Après séchage et une fois les bandes de scotchs enlevées, la couche est alors prête à subir l'étape de frittage.



Figure II.1: La technique de Doctor Blade.

II.1.2.2.b. Dépôt par la technique de sérigraphie « Screen Printing »

La sérigraphie est une technique d'imprimerie qui utilise des écrans (à l'origine, des écrans de soie) interposés entre l'encre et le support. Les supports utilisés peuvent être variés (papier, carton, textile, métal, verre, etc.). Ce mode de dépôt, couramment utilisé dans l'industrie du papier, du textile, de l'électronique....

L'écran est constitué d'une maille finement tissée d'acier inoxydable, de nylon ou de polyester, montée sous tension sur un cadre en bois ou en aluminium, qui a un plan rectangulaire dans la plupart des applications, le tamis qui a la forme de cylindre est également utilisé.

La maille de l'écran déterminera la quantité de la solution déposée. Elle est exprimée en nombre de fils au cm et le diamètre du fil en microns (exemple : 90.040 = 90 fils/cm ;

diamètre du fil : 40 microns). Plus le nombre de fils est élevé, moins le dépôt est important et plus la finesse est élevée.

L'écran doit être préparé pour que l'impression d'un motif soit possible. Le motif est obtenu en remplissant l'écran avec une émulsion qui est imperméable à la solution de revêtement dans les zones où aucune impression ne doit apparaître. La zone du motif imprimé reste ouverte (sans émulsion). L'écran est ensuite rempli de solution de revêtement et mis au-dessus du substrat. Une raclette traverse l'écran sous pression, l'écran est ainsi mis en contact avec le substrat et la solution de revêtement est également forcée à travers la zone ouverte. Sur le substrat et de cette manière le motif est dessiné.

Cette technique est répandue dans l'industrie électronique à la fabrication des DSSCs et des circuits électroniques robustes de manière rentable, massifs et automatisés, bien définis et de structures hautement reproductibles [5].

Dans notre travail la solution colloïdale est déposée sur l'écran puis raclée afin de la faire pénétrer dans le maillage pour former une couche sur le substrat de TCO. Cette technique permet ainsi d'obtenir des couches homogènes d'une épaisseur de l'ordre de 10 à 20 µm.

La technique de sérigraphie ou « Screen Printing » est illustrée dans la Figure II.2 [6] :



Figure II.2: Schéma de principe d'un dépôt par sérigraphie « Screen Printing ».

II.1.2.3. Le recuit des couches poreuses

Les films préparés doivent ensuite subir un traitement thermique pour assurer une bonne adhésion du film au substrat, établir de nombreuses connections entre les nanoparticules et, enfin, cristalliser les particules de l'oxyde semi-conducteur [7]. Les études effectuées par ATG-SM sur les solutions de dépôt montrent que l'ensemble des résidus organiques ont été éliminés après traitement à 350°C sous air.

Après séchage à température ambiante pendant 10 à 15 minutes et retrait des bandes de ruban adhésif permettant de délimiter la zone de dépôt, les films sont calcinés sous air.

Différents paramètres de recuit sont testés, température de recuit, temps de maintien, temps de montée en température et la durée de refroidissement, afin d'optimiser les propriétés physiques des couches poreuses obtenues.

Dans le but de mieux contrôler le refroidissement, paramètre très important, nous avons utilisé un four programmable.

L'équation chimique de la réaction qui se passe dans le four pour la couche de TiO₂.

-
$$Ti(CH_3COO)_4 + 2H_2O \longrightarrow TiO_2 + 4CH_3COOH$$
 (II-3)

Nos couches de TiO₂ sont calcinées dans les conditions optimales suivantes :

Type de four	Temps de montée en	Température	Tomas do mointion	Temps de
	température	de maintien	Temps de maintien	refroidissement
Programmable	2h	400(°C)	30 min	24h

Tableau II.1: Les paramètres optimaux de recuit.

II.1.3. Dépôt des couches poreuses de ZnO

II.1.3.a. Dépôt des couches poreuses de ZnO par la technique « Doctor Blade »

La préparation de la solution colloïdale de ZnO utilise la même méthode que la solution de TiO_2 et les mêmes conditions.

Le ZnO en poudre bien broyée (taille nanométrique =100nm), le PEG et l'éthanol (C_2H_6O) sont les matériaux utilisés. La poudre de ZnO, fournis par la société Biochem chemopharma (Georgia-USA) avec une pureté de 99%.

Les couches poreuses de ZnO sont déposées par la technique de Doctor Blade sur la surface des TCO. Le recuit est réalisé à une température de 400°C suivant le protocole de recuit précédent (tableauII.1).

II.1.3.b. Dépôt des nanoparticules de ZnO par la technique « CBD »

Cette technique de synthèse a été d'enveloppée par une équipe japonaise [8], pour la réalisation de cellules solaires à colorant basées sur une structure en feuillets de nanoparticules d'oxyde de zinc.

La première étape consiste à déposer un composé intermédiaire nommé hydroxyde d'acétate de zinc feuilleté abrégé sous LHZA (de l'anglais Layered Hydroxide Zinc Acétate) ou LBZA (pour Layered Basic Zinc Acétate) dont la formule chimique est :

La structure feuilletée est obtenue par l'empilement de couches d'anions acétates et de cations $[Zn_5(OH)_8(H_20)_2]^{2+}$. La structure de ces derniers est représentée sur la Figure II.3 : 3/5 des ions zinc sont entourés par 6 groupements OH, formant des octaèdres arrangés suivant une structure hexagonale. Les 2/5 des ions zinc restants sont au centre d'un tétraèdre et entourés par 3 groupements OH et une molécule d'eau. Ces tétraèdres sont disposés au-dessus ou au-dessous des lacunes de l'arrangement hexagonal d'octaèdres. Le LHZA est obtenu à partir d'acétate de zinc di hydraté suivant la réaction :

$$5 \operatorname{Zn} (CH_3COO)_2 \cdot 2 \operatorname{H}_2O \to \operatorname{Zn}_5(OH)_8(CH_3COO)_2 \cdot 2 \operatorname{H}_2O + 8 \operatorname{CH}_3COOH$$
(II-4)

Une fois le LHZA déposé sur le substrat, celui-ci est chauffé pour former l'oxyde de zinc par pyrolyse.



Figure II.3: Structure en feuillet des ions $[Zn_5(OH)_8(H_2O)_2]^{2+}$ au sein du LHZA [9].

. Préparation de la solution de ZnO

De l'acétate de zinc di hydraté, Zn(CH₃COO)₂. 2H₂O est utilisé comme précurseur de zinc dans une solution de méthanol avec une concentration de 0,15 mol/L.

La solution est ensuite chauffée à 60 °C sous agitation pendant 3 h.

. Le dépôt et le recuit

Le dépôt s'effectue en immergeant un substrat (TCO), tel que représenté sur la Figure II.4 dans la solution. L'ensemble est placé dans un bécher, portée à une température de 60°C. Le dépôt dur 28h. Une fois le LHZA déposé sur le substrat, celui-ci est chauffé pour former l'oxyde de zinc par pyrolyse. Elle est effectuée à 200°C pendant 10 min sur plaque chauffante, puis est suivie d'un recuit à 400°C pendant 15min. Ces deux étapes sont réalisées sous air. Bien que la décomposition des hydroxydes de zinc s'opère à 122°C, une température de 200°C ne permet pas d'éliminer tous les groupements acétates à moins d'attendre plusieurs heures. En effet, ces derniers sont éliminés entre 130 et 350°C. Par conséquent, le recuit à 400°C permet d'éliminer les résidus organiques, d'améliorer la cristallinité de l'oxyde de zinc et d'assurer une connexion entre les nanoparticules par frittage [10].



Figure II.4: La technique de CBD.

II.1.4. Dépôt des couches poreuses d'oxyde mixte (ZnO:TiO₂)

La solution colloïdale de $(ZnO:TiO_2)$ est préparée avec la mixture de la poudre de TiO₂ et la poudre de ZnO dans un bécher. Ce dernier est placé dans un bain à ultrasons pendant 10 minutes, puis en ajoutant progressivement le solvant qui est l'éthanol et le PEG. La solution colloïdale est réalisée à température T=50°C et sous agitation magnétique avec une vitesse modérée. Le temps d'agitation dure jusqu'à atteindre un seuil de gélification (4 h). Deux solutions colloïdales avec un rapport massique différent (ZnO :TiO₂) (50 :50) et (ZnO : TiO₂) (60:40) ont été préparées. Le dépôt est effectué par la technique de Docteur Blade sur la surface conductrice de TCO. Le recuit est réalisé à une température de 400°C pendant 30min. (voir le diagramme de la figure II.5).



Figure II.5: Diagramme résumant l'élaboration des couches poreuses d'oxyde mixte (ZnO:TiO₂).

II.1.5. Dépôt des couches poreuses de structure nano-composée de (ZnO/TiO_2) et (TiO_2/ZnO) .

Les structures nano-composées consistent à recouvrir la première couche d'un semiconducteur nanostructure avec une deuxième fine couche d'un autre oxyde semi-conducteur à large bande interdite avant l'adsorption du colorant.

On a utilisé la solution colloïdale de ZnO et la solution colloïdale de TiO_2 qui ont été préparées précédemment.

II.1.5.1. La couche poreuse (ZnO /TiO₂) (ZT)

On a déposé la solution colloïdale de ZnO par la technique de Docteur Blade sur la surface conductrice de TCO, puis on l'a mis sur une plaque chauffante à 100°C pendant 30 minutes afin d'évaporer le solvant et d'améliorer l'adhérence de la première couche. Le deuxième dépôt est effectué par la même technique sur la couche de ZnO en utilisant la solution colloïdale de TiO₂ afin d'obtenir une couche poreuse de structure composée (ZnO /TiO₂) nommée (ZT) comme le montre la figure II.6, après séchage à température ambiante pendant 10 à 15 minutes, le film a été calciné à 400°C pendant 30 minutes.



Figure II.6: La structure (ZnO/TiO₂), (ZT).

II.1.5.1. La couche poreuse (TiO₂/ZnO) (TZ) :

On a élaboré la couche poreuse (TiO₂/ZnO) nommée (TZ) par la même technique et les mêmes conditions que la couche poreuse (ZnO/TiO₂) sauf qu'on a déposé la couche de TiO₂ premièrement puis la couche de ZnO (Figure II.7).



Figure II.7: La structure (TiO₂/ZnO), (TZ).

II.2. Réalisation des cellules solaires à colorant

II.2.1. Préparation des colorants et sensibilisation des couches poreuses

Les colorants utilisés pour la réalisation de nos cellules sont deux types de colorants. Le premier correspond à un colorant organique dérivé de la coumarine codé C343, fourni par la société Sigma-Aldrich avec une pureté de 95%. Le second colorant utilisé dans ce travail correspond à un colorant métal-organique à base de ruthénium, N719 (Sigma-Aldrich) avec une pureté de 95%. Le colorant N719 a été utilisé pour comparaison. Les solutions des colorants sont préparées en dissout 0.3 mm de colorant (C343 ou N719) dans l'éthanol pur à 50°C et sous agitation magnétique.

La sensibilisation des électrodes poreuses s'effectue en immergeant les films dans les solutions des colorants. Les paramètres de sensibilisation étudiés sont : la température du colorant et le temps d'immersion.

Les électrodes sont ensuite rincées délicatement à l'éthanol afin d'éliminer l'excès de colorants non adsorbés.

La figure II.8 montre la sensibilisation des électrodes poreuses à base de TiO₂ et ZnO par le colorant coumarine C343, le temps d'immersion est 7 heures et la température du colorant est 25° C. On remarque que la couche de ZnO a une couleur jaune plus foncé que la couleur de la couche de TiO₂, ce qui indique qu'une plus grande quantité du colorant organique C343 a été adsorbée par la couche de ZnO. Cela prouve qu'il existe une interaction appréciable entre le colorant C343 et la surface de ZnO par rapport à la couche deTiO₂.



Figure II.8: Sensibilisation des couches à base de ZnO et TiO_2 par la coumarine C343.

La figure II.9 montre la sensibilisation des électrodes poreuses à base de TiO_2 et ZnO par le colorant métallo-organique N719, le temps d'immersion est 24 heures et la température du colorant est 25°C [11]. On remarque que les deux couches ont la même couleur, ce qui indique que les deux couches adsorbent presque la même quantité du colorant.



Figure II.9: Sensibilisation des couches à base de ZnO et TiO₂ par le N719.

II.2.2. Préparation de l'électrolyte

D'âpres la bibliographie [12], et les nombreux problèmes dûs aux électrolytes de type liquide (séchage, faible tension et limite à la durée de vie) nous avons décidé de réaliser un électrolyte de type gel (quasi-solides) à base d'iode. La gélification peut être obtenue en ajoutant du PEG (Polyéthylène glycol) sans variation de la composition de l'électrolyte liquide.

La composition optimale de cet électrolyte est la suivante [1].

- 0,5 M d'iodure de potassium (KI) (Sigma-Aldrich) avec une pureté de 99.99%.
- 0,05 M de I₂ (Sigma-Aldrich) avec une pureté \geq 99.8%.
- Solvant : éthanol.
- Polyéthylène glycol (PEG 2000) + Polyvinyle pyrrolidone (PVPK-10).

En mélangeant le tout dans un bécher et porté à 65°C durant 5h sous agitation magnétique.

II.2.3. Préparation de la contre-électrode en carbone

La recombinaison de l'électrolyte par la contre électrode (la cathode) doit être plus rapide que la recombinaison du colorant par les électrons injectés. C'est pour cette raison que l'on dépose un catalyseur en surface de la face conductrice de TCO. Le catalyseur qu'on a utilisé est le noir de carbone. La préparation de la pâte de carbone a la même méthode que la solution de ZnO et les mêmes conditions. On met dans un bécher la poudre de carbone, puis en ajoutant progressivement le solvant qui est l'éthanol avec des proportions contrôlées, en ajoutant le PEG pour augmenter sensiblement la viscosité. En mettant le mélange sous agitation magnétique et à température ambiante jusqu'à ce qu'il soit bien mélangé et devenir une pâte (Figure II.10). Les couches de carbone sont déposées par la technique de Doctor Blade sur les surfaces conductrices des TCO. Le recuit est réalisé à une température de 180° C pendant 1h sur une plaque chauffante.



Figure II.10: Dépôt de carbone sur verre/TCO.

II.2.4. Assemblage des cellules solaires à colorant

L'assemblage des différents éléments d'une cellule solaire à colorant est réalisé par les étapes suivantes :

- La face carbonée de la contre électrode et la photo-anode sont placées en contact l'une audessus de l'autre.

- On décale légèrement les deux électrodes pour apparaître une fine bande de TCO non recouverte de l'oxyde.

- On place deux clips de part et d'autre de la cellule pour maintenir les deux électrodes ensemble.

- On dépose une ou deux gouttes d'électrolyte sur les bords des électrodes et en ouvrant et fermant alternativement les deux clips pour que l'électrolyte pénètre entre les deux électrodes.



Figure II.11: Photographie de la cellule de Grätzel.

II.3.Techniques de caractérisation

II.3.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage (MEB) ou Scanning Electron Microscopy (SEM) en anglais a le grand avantage de pouvoir donner une image topographique réelle de la surface. L'étude d'une image permet de visualiser la forme, les dimensions des particules, l'évaluation de la porosité et de l'homogénéité. Les coupes transversales ont permis de visualiser la section des échantillons et certaines interfaces, tout en permettant une estimation directe de certaines épaisseurs de couches. Cette technique permet également la microanalyse d'un échantillon pour identifier et quantifier les éléments chimiques présents sur sa surface. Cette technique est basée sur le principe des interactions électrons-matière. Ces électrons qui irradient la surface de l'échantillon pénètrent profondément dans le matériau et affectent un volume appelé "poire d'interaction" (Figure II.12.a). L'interaction entre les électrons et l'échantillon provoque la formation d'électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, électrons transmis, rayons X et électrons Auger (Figure II. 12.b). Ces différentes particules ou rayonnements apportent différents types d'informations sur la matière dont est constitué l'échantillon.



Figure II.12: a) Poire d'interaction [13] et b) l'ensemble des radiations émises lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons incident et l'échantillon [14].

Comme le schématise la figure II.13, un microscope électronique à balayage est constitué principalement par :

- Une colonne maintenue sous un vide secondaire.
- Une source d'électrons appelée canon et d'un dispositif de haute tension, accélérateur des électrons.
- Un ensemble de lentilles électromagnétiques appelés condenseurs destiné à former un pinceau fin et intense.
- Une lentille électromagnétique finale appelée « objectif » qui permet de focaliser le faisceau sur la surface à examiner un diaphragme objectif.
- Un dispositif de déflexion piloté par un générateur de balayage.
- Un platine porte-objet mobile.
- Des détecteurs.



• Un système de visualisation d'image couplé de manière synchrone au même générateur de balayage [15].

Figure II.13: Schéma de principe du microscope électronique à balayage.

En principe un microscope électronique à balayage possède 3 détecteurs : un d'électrons secondaires, un d'électrons rétrodiffusés et un de photons "X". Les émissions non détectées se dissipent en chaleur dans les parois de la chambre de l'échantillon ou sont mises à la terre.

• Les électrons secondaires

Sont éjectés par le passage d'un électron incident près d'un atome. L'électron incident peut transmettre une partie de son énergie à un électron peu lié de la bande de conduction provocant ainsi une ionisation par éjection de ce dernier électron. L'énergie cinétique de ce dernier ne peut excéder 50 eV. Chaque électron incident peut éjecter plusieurs électrons secondaires. De par leurs faibles énergies, seuls les électrons secondaires émis proche de la

surface (< 10 nm) peuvent s'échapper de l'échantillon et être recueillis par le détecteur. La moindre variation topographique va modifier la quantité d'électrons secondaires collectés. Ces électrons permettent donc d'obtenir des renseignements sur la topographie de l'échantillon. En revanche, ils donnent peu d'information sur le contraste de phase.

• Les électrons rétrodiffusés

Sont causés par la collision entre un électron incident et un atome de l'échantillon. Ce sont des électrons primaires qui ont réagi de façon élastique avec des noyaux d'atomes de l'échantillon. Ils sont dispersés dans toutes les directions avec une faible perte d'énergie. Du fait de leur forte énergie, les électrons rétrodiffusés récupérés peuvent provenir d'une plus grande profondeur que celle des électrons secondaires. Ils ont une sensibilité topographique nettement inférieure. Ces électrons sont sensibles au numéro atomique des atomes constituant l'échantillon. Les zones formées d'atomes avec un nombre atomique élevé apparaîtront plus brillante que d'autres, c'est le contraste de phase.

• Les Rayons X (ou photons X)

L'émission d'un photon X permet à un atome ionisé sous l'impact du faisceau d'électrons, de revenir à l'état fondamental. Quand un électron d'une couche interne d'un atome a été éjecté, un électron d'une couche plus externe va combler la lacune. La différence d'énergies entre ces deux couches va provoquer l'émission d'un photon X. Les photons X possèdent une énergie caractéristique propre à chaque élément qui les a émis. Ces photons sont recueillis et classés suivant leurs énergies (EDS) ou leurs longueurs d'onde (WDS) pour donner des informations sur la composition de l'échantillon. Ils sont très pénétrants et sont émis d'une poire d'interaction de l'ordre du micron cube.

Le détecteur de rayons X est un détecteur en énergie. Il s'agit d'une diode silicium dopé au lithium. Chaque photon qui arrive dans la diode va provoquer en sortie une impulsion de tension proportionnelle à l'énergie de ce photon X. Le spectre X obtenu est un histogramme du nombre des impulsions en fonction de leur hauteur (c'est-à-dire de l'énergie des photons X).

Les images de nos couches sont obtenues à l'aide d'un microscope électronique à balayage de type JEOL JSM 6610 LA, disponible dans notre laboratoire LMESM et d'un MEB JEOL JSM 7600F au sein du laboratoire ICB de Dijon.

II.3.2. Diffraction des rayons-X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique utilisée pour avoir des informations sur la structure cristalline et les orientations cristallographiques des matériaux. Elle a été utilisée dans notre étude pour la caractérisation structurale de nos couches.

II.3.2.1. Principe de fonctionnement

Les rayons X, comme toutes les ondes électromagnétiques, provoquent un déplacement du nuage électronique par rapport au noyau dans les atomes; ces oscillations induites provoquent une réémission d'ondes électromagnétiques de même fréquence; ce phénomène est appelé diffusion Rayleigh. La longueur d'onde des rayons X étant de l'ordre de grandeur des distances inter atomiques (quelques angströms), les interférences des rayons diffusés vont être alternativement constructives ou destructives. Selon la direction de l'espace, on va donc avoir un flux important de photons X, ou au contraire très faible; ces variations selon les directions forment le phénomène de diffraction X. Ce phénomène a été découvert par Max Von Laue (Prix Nobel en 1914), et longuement étudié par sir William Henry Bragg et son fils William Lawrence Bragg (prix Nobel commun en 1915).

Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives, appelées «pics de diffraction», peuvent être déterminées très simplement par la formule suivante, dite loi de Bragg [16]:

$$d_{hkl}\sin 2\theta = n\,\lambda\tag{II-5}$$

Où :

d_{hkl} : distance inter- réticulaire séparant les plans définis par les indices de Miller (h,k,l).

 θ : angle de diffraction.

 λ : longueur d'onde du faisceau de rayons X incident.

n : ordre de diffraction.

La figure II.14 illustre le principe de la diffraction.

Comme les plans cristallographiques peuvent être repérés par les indices de Miller (hkl), on peut indexer les pics de diffraction selon ces indices (Figure II.16). L'intérêt de cette méthode est qu'elle permet de distinguer les différentes formes de cristallisation d'un même composé. En effet, cette méthode permet l'identification des phases présentes dans la couche et leurs orientations éventuelles par comparaison des distances inter-réticulaires et des intensités relatives avec celles des fichiers de références établis par le Joint Comite for Power Diffraction File (JCPDF).



Figure II.14: Schéma du principe de la diffraction des rayons X par un matériau cristallisé.

Cette technique permet de savoir l'état cristallin des couches minces obtenues et de fournir de précieuses informations sur les différents composés et/ou phases présents. La figure II.15 montre le schéma du montage de l'installation diffractométrique. Le pilotage de l'appareil est commandé par ordinateur [17].



Figure II.15 : Dispositif expérimental de la technique de diffraction des rayons X.


Figure II.16 : Indexation des pics : association d'un pic de diffraction et d'un plan (hkl).

II.3.2.2. Détermination des distances inter-réticulaires et des paramètres de maille

Les distances inter-réticulaires des différentes familles de plan d_{hkl} sont calculées au moyen de la relation de Bragg. La comparaison d'un diffractogramme avec les fiches JCPDF permet de déterminer les paramètres de maille. En effet à chaque angle de diffraction correspond un plan réticulaire (h, k, l) et une distance *d*. Dans le cas de TiO₂, la relation reliant les distances interréticulaires des plans (hkl) aux paramètres cristallographiques est la suivante pour :

- La phase anatase et rutile (système tétragonale)
$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{a^2 + k^2 + l^2 \left(\frac{a}{c}\right)^2}}$$
 (II-6)

- La phase brookite (système orthorhombique)
$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{(h|a)^2 + (k|b)^2 + (l|c)^2}}$$
 (II-7)

Dans le cas de ZnO (système hexagonale) d_{hk}

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3}[h^2 + k^2 + hk] + l^2(a|c)^2}}$$
(II-8)

a, b et c sont les paramètres de maille.

II.3.2.3. Détermination de la taille des cristallites

La taille des domaines cristallins peut être estimée à partir des largeurs à mi-hauteur (FWHM: Full Width at Half Maximum) des principaux pics de diffraction à l'aide de la relation de Scherrer [16] :

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \tag{II-9}$$

Avec : D: taille des cristallites (nm). λ : longueur d'onde incidente (nm).

 β : largeur angulaire à mi-hauteur du pic (rad).

 θ : abscisse du pic (rad).

0,9 : est une constante numérique obtenue par la relation $2(\frac{ln2}{\pi})^{1/2}$ [8].

Les analyses ont été effectuées sur un diffractomètre disponible dans notre Laboratoire LMESM. La radiation X utilisée est la raie K α d'une anticathode en cuivre (λ Cu K α ₁ = 1,54060 Å).

II.3.3. Spectroscopie d'absorption 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 l'absorbance (*A*) qui est égale à :

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) \tag{II-10}$$

Les spectres d'absorption optique des couches poreuses ont été obtenus avec un spectrophotomètre (CARY 500-VARIAN) adoube faisceau, couvrant la gamme de longueurs d'ondes 250-2500 nm avec une résolution de 1 nm. Notre spectrophotomètre est équipé d'un double faisceau qui permet de soustraire l'influence du substrat et d'acquérir le spectre de transmission de la seule couche étudiée.

Le principe de fonctionnement de l'appareil de mesure est représenté sur la Figure II.17.



Figure II.17: Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau [18].

II.3.4. Mesure d'épaisseur par profilomètre

Les épaisseurs des couches ont été évaluées à l'aide d'un profilomètre de type Veeco Dektak 6M. Le principe de la mesure repose sur un stylet (fine pointe en diamant) se déplaçant à vitesse constante linéairement sur la surface de la couche mince.

Ce stylet, tout en restant en contact permanent avec l'échantillon, subit un mouvement vertical dont l'amplitude est enregistré électroniquement. L'épaisseur des couches est déterminée lorsque le stylet effectue un saut causé par une marche créée pendant le dépôt. Sur certaines couches, ces mesures ont été confirmées au microscope électronique à balayage par des coupes transversales [19].



Figure II.18: Profilomètre Veeco Dektak 6M (Source. ICB Dijon).

II.3.5. Caractérisation Courant-Tension des cellules solaires

Avant d'entamer la caractérisation I(V) de la cellule, un test de bon fonctionnement est nécessaire pour vérifier qu'aucune étape n'a été mal exécutée. Pour cela, on relie les bornes de la cellule à un multimètre pour vérifier que la cellule débite bien un courant et une tension. Les caractéristiques I(V) mesurées dans un premier temps dans l'obscurité, puis sous éclairement à l'aide d'une lampe de xénon de 400 Watt équipé d'un ventilateur pour le refroidissement. La distance entre la lampe et la cellule a été optimisée, afin de se placer dans

les conditions standard d'illumination (100 mW/cm²). Les caractéristiques courant-tension I(V) de la cellule 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 source de courant-tension PROGRAMMABLE POWER HM

8143 HAMEG.



Figure II.19: Banc de mesure de caractérisation courant/tension I(V).

II.3.6. Spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance est très utilisée dans le domaine des DSSC car elle permet de caractériser le transport des électrons dans les différents matériaux de la cellule ainsi que leurs transferts au niveau des différentes interfaces de la cellule, notamment à l'interface SC / colorant / électrolyte, et de construire un circuit équivalent de la cellule. L'utilisation de cette méthode pour caractériser les cellules solaires à colorant a été reportée par plusieurs auteurs comme J. Bisquert et R. Kern [20, 21].

II.3.6.1. Principe

Cette technique consiste à appliquer au système électrochimique une tension sinusoïdale modulée de faible amplitude $V(\omega, t) = V_0 \exp(j\omega t)$ sur une large gamme de fréquences ($f = \omega/2\pi$), pour analyser la réponse en courant du $I(\omega, t) = I_0 \exp(j\omega t - \theta)$, où V_0 et I_0 sont les amplitudes, t le temps, ω la pulsation, θ le déphasage et $j = \sqrt{-1}$. L'impédance résultante $Z(\omega, t)$ du système est calculé par la loi d'Ohm comme :[22-26]

$$Z(\omega, t) = \frac{V(\omega, t)}{I(\omega, t)}$$
(II-11)

 $Z(\boldsymbol{\omega},t)$ peut s'exprime par la formule suivante :

$$Z(\omega, t) = |Z(\omega)|e^{j\theta}$$
(II-12)

 $|Z(\omega)|$ est le module de l'impédance. L'éq. (II-12) peut être modifié en appliquant la relation d'Euler :

$$Z(\omega, t) = |Z(\omega)|(\cos \theta + j\sin \theta) = Z'(\omega) + jZ''(\omega)$$
(II-13)

Où $Z' = |Z| \cos\theta$ et $Z'' = |Z| \sin\theta$ la partie réelle et la partie imaginaire de l'impédance, respectivement. A partir de l'Eq. (II-13), le module et la phase de l'impédance peut être obtenue:

$$|\mathbf{Z}(\boldsymbol{\omega})| = \sqrt{\mathbf{Z}'(\boldsymbol{\omega})^2 + \mathbf{Z}''(\boldsymbol{\omega})^2} \tag{II-14}$$

$$\theta = \tan^{-1} \left(\frac{Z''(\omega)}{Z'(\omega)} \right) \tag{II-15}$$

Le spectre d'impédance est déterminé en mesurant Z pour différente valeur de ω . On peut ensuite tracer cette dépendance de Z en ω soit sous la forme d'un diagramme de Nyquist (partie imaginaire de Z en fonction de la partie réelle de Z) soit sous la forme de diagrammes de Bode (module de Z en fonction de la fréquence et argument de Z en fonction de la fréquence (Figure II.20).



Figure II.20: Diagramme de Nyquist et diagramme de Bode d'une cellule sensibilisée par N719 caractérisée par spectroscopie d'impédance [06].

II.3.6.2. Spectres d'impédance des DSSCs

a. Diagramme de Nyquist

De façon typique le diagramme de Nyquist d'une cellule DSSC sous éclairement et polarisée près de la tension V_{oc} est composé de trois arcs de cercles:

- Le premier correspond aux processus de transfert de charge à l'interface contreélectrode/ électrolyte (haute fréquence, à gauche dans le diagramme).
- Le second correspond à la diffusion des électrons dans le semi-conducteur et la recombinaison avec les espèces redox oxydées à l'interface SC / électrolyte (moyenne fréquence).
- Le troisième correspond à la diffusion de l'ion I_3^- dans l'électrolyte (basse fréquence).



Figure II.21: Diagramme de Nyquist [10].

b. Diagramme de Bode

Comme le diagramme de Nyquist, le diagramme de phase de Bode présente trois caractéristiques différentes pouvant être reconnues par trois pics à hautes fréquences, moyennes fréquences et basses fréquences.



Figure II.22: Diagramme de Bode [23].

II.3.6.3. Circuit équivalent de la DSSC

Les cellules solaires à colorant peuvent être modélisées par le circuit global représenté sur la Figure II.23.

Les éléments du circuit et leurs unités relatives sont:

- $R_{STCO}(\Omega)$: résistance série de la cellule, tenant compte de la résistance des substrats TCO et des contacts électriques aux bornes de la cellule. Elle est modélisée par une résistance idéale. De ce fait, sa valeur ne dépend pas de la fréquence.
- $R_{CO}(\Omega)$: résistance de contact à l'interface TCO / film SC.
- $C_{CO}(F)$: capacité de contact à l'interface TCO / film SC.
- $R_{ctTCO}(\Omega)$: résistance de transfert de charge à l'interface TCO/électrolyte.
- C_{TCO} (F): capacité correspond à l'interface TCO/électrolyte.
- $r_t (\Omega / m)$: résistance de transport d'électrons dans la couche semi-conductrice.

La résistance totale au transport du film est $R_t = r_t \cdot L$, où L l'épaisseur de la couche de SC.

• $r_{ct} (\Omega \cdot m)$: résistance de transfert de charge de recombinaison à l'interface SC /colorant/ électrolyte. La résistance totale de la recombinaison est $R_{ct} = r_t / L$. c_μ (F/ m): capacité chimique de la photo-anode, qui représente le changement de densité électronique en fonction du niveau de Fermi. La capacité totale chimique est

 $C_{\mu} = c_{\mu} \cdot L.$

- Z_d : impédance de diffusion de l'espèce redox dans l'électrolyte.
- $R_{Pt}(\Omega)$: résistance de transfert de charge à l'interface Pt /électrolyte.
- C_{Pt} (F): capacité de contre électrode à l'interface Pt /électrolyte.



(a)



Figure II.23: (a) Circuit équivalent global d'une DSSC et (b) Circuit équivalent simplifié d'une DSSC [24].

Deux hypothèses peuvent être faites pour rendre le circuit montré sur la Figure.II.23.(a) légèrement simplifiée Figre.II.23.(b). Premièrement, la recombinaison à l'interface TCO / électrolyte peut être négligé par rapport à celui à l'interfaces SC / électrolyte, cela est généralement vrai sous éclairage (100 mW/cm²) mais aussi à faible intensité lorsqu'une couche de blocage est présente sur le substrat TCO. De plus, on peut supposer que le contact entre le TCO et SC a une résistance négligeable: seulement pour certaines couches de blocage

de recombinaison, le R_{CO} peut être considéré comme non nul. Avec ces deux considérations, l'impédance totale de la cellule peut s'écrire comme :

$$Z = R_S + Z_{ph} + Z_d + Z_{CE} \tag{II-16}$$

• La résistance série ohmique R_s

Résistance série de la cellule, tenant compte de la résistance des substrats TCO et des contacts électriques aux bornes de la cellule. Sa valeur reste constante pour toute la gamme de fréquences. Dans le tracé de Nyquist de l'impédance d'un DSSC, la contribution de la résistance série est égale à la distance entre l'origine des axes et l'interception de la courbe à haute fréquence.

• Impédance de la photo-anode Z_{ph}

 Z_{ph} est le terme qui correspond au transfert de charges à l'interface SC/ colorant / électrolyte et au transport des charges dans l'oxyde. Il peut être exprimé sous la forme suivante :

$$Z_{ph} = \sqrt{\frac{R_{ct}R_t}{\left(1 + \frac{j\omega}{\omega_k}\right)}} \coth\sqrt{\left(\frac{\omega_k}{\omega_d}\right)\left(1 + \frac{j\omega}{\omega_k}\right)}$$
(II- 17)

Où ω_k la pulsation caractéristique de recombinaison donnée par la formule :

$$\omega_k = \frac{1}{R_{ct}C_{\mu}} \tag{II-18}$$

Et ω_d la pulsation caractéristique de diffusion dans la couche semi-conductrice donnée par la

formule :
$$\omega_d = \frac{1}{R_t C_{\mu}} = \frac{D_n}{L}$$
 (II-19)

Où D_n le coefficient de diffusion chimique des électrons et L l'épaisseur de la couche de SC. ω_k et ω_d sont respectivement liés aux valeurs inverses des paramètres les plus couramment utilisés :

- Le temps de vie des électrons dans la photo-électrode :

$$\tau_n = \frac{1}{\omega_k} = R_{ct} C_\mu \tag{II-20}$$

- Le temps de transfert : $\tau_d = \frac{1}{\omega_d} = R_t C_\mu$ (II-21)

• Si $\omega_k \gg \omega_d$, $(\tau_n \ll \tau_d)$ le temps de vie des électrons est trop court et le temps de transfert des électrons est trop lent. Les recombinaisons sont majoritaires.

• Si ($\omega_k \ll \omega_d$), ($\tau_n \gg \tau_d$) le temps de vie des électrons est supérieur au temps de transfert, les électrons peuvent être transférés avant de se recombiner. Cette configuration est nécessaire pour le bon fonctionnement d'une cellule solaire. Elle correspond à une faible résistance de transfert R_t et une grande résistance de recombinaison R_{ct} .

• Impédance de l'électrolyte Z_d

Dans la solution d'électrolyte, la concentration de Γ est beaucoup plus élevée que celui de I_3^- . En conséquence, seul I_3^- contribue à l'impédance de diffusion qui apparait dans la région des basses fréquences. L'impédance liée à ce mécanisme peut être modélisée par une impédance de Warburg, Z_d peut être calculée grâce à l'expression suivante :

$$Z_d = R_{D_I} \sqrt{\frac{D_I/\delta^2}{j\omega}} \tanh \sqrt{\frac{j\omega}{D_I/\delta^2}}$$
(II-22)

$$R_{D_I} = \frac{K_B T}{m^2 q^2 A_V C^* D_I \delta} \tag{II-23}$$

Où R_{D_I} est la résistance de diffusion, D_I est le coefficient de diffusion de I_3^- , et δ est la longueur de diffusio, .q nombre d'électrons transférés dans chaque réaction, m, est de 2 dans ce cas. Av, C*, k_B et T sont respectivement la constante d'Avogadro, la concentration de I_3^- la constante de Boltzmann, et la température absolue.

• Impédance de la contre-électrode Z_{CE}

 Z_{CE} est l'impédance de l'interface platine / électrolyte, modélisée par un circuit RC parallèle constitué d'une résistance R_{pt} et d'une capacité C_{pt} :

$$Z_{CE} = \frac{1}{\frac{1}{R_{pt}} + j\omega C_{pt}}$$
(II-24)

La pulsation caractéristique de cet élément est:

$$\omega_{pt} = \frac{1}{R_{pt}C_{pt}} \tag{II-25}$$

Les caractérisations d'impédance ont été effectuées au Centre de Recherche en Technologie des Semi-conducteurs pour l'Energétique (CRTSE), avec un potentiostat/galvanostat (metrohm autolab) dans les conditions suivantes :

• La photo-anode est connectée à l'électrode de travail. L'électrode de référence et la contreélectrode sont connectées à l'électrode de carbone, ce qui équivaut à une mesure à deux électrodes.

- La cellule est placée sous l'éclairement d'un simulateur solaire délivrant une puissance de 1000W. m⁻².
- \bullet Le point de fonctionnement de la cellule est fixé à $V_{\text{oc}}.$

• L'excitation appliquée présente une amplitude fixe de 10 mV et une fréquence variable allant de 1 MHz à 0,1 Hz avec 10 mesures par décade.



Figure II.24: banc de mesure de la spectroscopie d'impédance EIS des cellules solaires (Source.CRTSE).

CHAPITRE III

Résultats et discussions

Introduction

L'objectif principal de ce travail de thèse était la réalisation des cellules solaires à bas coût du type Grätzel. Après l'élaboration et les synthèses des différents composants de ces cellules, nous présentons dans la première partie de ce chapitre les caractéristiques (MEB, UV-Vis et DRX) des couches poreuses de TiO₂, ZnO, (ZnO:TiO₂). Ensuite nous présentons les propriétés optiques du colorant. Dans la deuxième partie nous présentons les caractéristiques I(V) des différentes cellules solaires réalisées à partir de différentes couches poreuses : TiO₂(P25), TiO₂(B), ZnO (DB), ZnO (CBD), ZnO:TiO₂, ZnO/TiO₂ et TiO₂/ZnO. Ces couches sont sensibilisées par le colorant organique coumarine (C343). Le colorant métallo-organique de ruthénium N719 est utilisé dans la cellule à base de ZnO dans le but de comparaison. Les performances photovoltaïques de ces cellules seront discutées et comparées, et la spectroscopie d'impédance électrochimique nous a permis d'étudier les paramètres principaux régissant ces performances.

III.1. Cellule à base de TiO₂

On a réalisé deux types de cellules solaires à base de TiO_2 , des cellules composées des photo-anodes préparées avec la poudre commerciale Biochem nommée $TiO_2(B)$ et d'autres préparées avec la poudre commerciale P25 nommée $TiO_2(P25)$. Les deux types de poudres ont des tailles des particules et des phases différentes.

III.1.1. Photo-anode préparée en utilisant la poudre commerciale (Biochem)

III.1.1.1. Propriétés morphologiques

a. Influence de la technique de dépôt

Le dépôt des couches poreuses de TiO_2 ont été réalisées par deux techniques simples « Doctor Blade » et « secreen printing » sur les substrats FTO. Le protocole expérimental correspondant est donné au Chapitre II. Les couches de TiO_2 et après recuit, ont été analysées avec MEB. L'image MEB (Figure III.1.a) obtenue pour la couche déposée par secreen printing présente une surface avec craquelures ce qui a réduit l'interconnexion des particules. Par contre la couche déposée par Doctor Blade présente une surface homogène sans craquelures ni défaut et qui adhère très bien au substrat (Figure III.1.b), pour cette raison on a choisi la technique Doctor Blade pour le dépôt de toutes les couches poreuses.



Figure III.1: Images MEB des couches de TiO₂ après recuit à 400°C déposées par : a) Secreen printing et b) Doctor Blade.

b. Propriétés morphologiques des couches de TiO2(B) déposées par «Doctor Blade »

La figure.III.3, montre les images MEB de la couche à base de $TiO_2(B)$ déposée par la technique « Doctor Blade » après recuit à 400°C. L'image à fort grossissement X 50000, montre des particules sous forme sphérique de taille comprise entre 100 et 150 nm ce qui confirme la structure nanométrique de notre couche.

L'image à un grossissement X10000 montre une structure homogène et poreuse résultant de l'élimination du PEG et du solvant. Le diamètre moyen des pores semble aussi nanométrique.



*Figure III.2: Images MEB d'une couche de TiO*₂(B) *après recuit à 400°C.*

III.1.1.2. Propriétés structurales

La figure III.3 montre le spectre de diffraction des rayons X de la couche poreuse de TiO_2 après recuit à 400°C, qui présente les pics caractéristiques de deux phases l'anatase et la brookite. La structure tétragonale de l'anatase représente (21%) et la structure orthorhombique de la phase brookite représente (79%), sans aucune trace significative de la phase rutile. La taille moyenne des particules (D) a été calculée à partir de la largeur à mihauteur (FWHM) du pic de (120) pour la brookite et (112), (041), (211), (105) pour l'anatase en utilisant la formule de Scherrer. (Tableau III.1).



Figure III.3: Diagramme de DRX de la couche de $TiO_2(B)$ après recuit à 400°C.

Tableau III.1: Caractéristiques structurales	de la	couche de	$TiO_2(B)$
--	-------	-----------	------------

Couche	Phase	Structure	D(nm)	Paramètres de maille(A•)
$TiO_2(B)$ après recuit	Anatase 21 %	Tetragonale	74.23	a=b=3.8070 c=9.0900
(400°C)	Brookite 79 %	Orthorhombique	56.65	a=4.8378 b=9.4208 c=2.9595

III.1.1.3. Propriétés optiques

a. Propriété optique du colorant

D'après le spectre d'absorption UV-visible (Figure III.4), nous pouvons constater que le colorant C343 montre une forte bande d'absorption avec un maximum d'absorption à 435nm (λ_{max} =435nm), correspondant à la transition HOMO - LUMO ou π - π^* et au transfert de charge [1].



Figure III.4: Spectre d'absorption UV-visible du colorant: coumarine C343.

On peut calculer l'énergie d'absorption ΔE .

$$\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO} = h\nu = hc /\lambda$$

E_{HOMO}: Energie de la plus haute orbitale moléculaire occupée.

E_{LUMO}: Energie de la plus basse orbitale moléculaire vide.

- h : constante de Planck (6,63.10⁻³⁴ Joules. Seconde, J.s).
- v : fréquence du rayonnement (par seconde, s^{-1}).
- c : vitesse de la lumière dans le milieu où se propage l'onde (m.s⁻¹)

 $(c = 3.10^8 \text{ metres par seconde dans le vide}).$

 λ : longueur d'onde du rayonnement (mètre, m) où $\lambda {=} \lambda_{max}.$

 $\Delta E = 4,5.10^{-19} J$

$$\underline{\text{Conversion}}: 1 \text{eV} = 1,6.10^{-19} \text{ J Alors} \qquad \Delta E = 2,81 \text{eV}$$



Figure III.5: Diagramme d'énergie à l'interface semi-conducteur / colorant (C343).



b. Propriétés optiques des couches de TiO₂(B)

Figure III.6: Spectre d'absorption UV-visible des couches de TiO₂ sans et avec colorant C343.

La Figure III.6 représente les spectres d'absorption UV-Vis de la couche poreuse de TiO_2 avant et après la sensibilisation par le colorant C343. Avant la sensibilisation de la couche par le colorant C343, aucune absorption n'a été observée dans la gamme de longueurs d'onde de 400 à 800 nm compatible avec l'absence de phénomènes de diffusion de la lumière

dans la couche. Après l'adsorption du colorant, une bande d'absorption est apparue, qui est liée à l'absorbance par le colorant C343 dans la région visible. De plus, ce spectre d'absorption montre une large queue vers le bord rouge, ce qui est souhaitable pour récolter la lumière.

III.1.2. Photo-anode préparée en utilisant la poudre commerciale P25

III.1.2.1. Propriétés morphologiques

La figure.III.7, montre l'image MEB de la couche poreuse élaborée à partir de la poudre commerciale de TiO₂(P25). On constate que la couche est homogène et poreuse, les particules ont une forme quasi-sphérique et la taille des particules comprise entre 18 et 25nm (D ~20nm).



Figure III.7: Image MEB de la couche de $TiO_2(P25)$ après recuit à 400°C.

III.1.2.2. Propriétés structurales

a. Propriétés structurales de la poudre de TiO₂(P25)

La poudre de TiO₂ subit un recuit à 400°C, 500°C et 600°C afin de pouvoir changer la phase des particules et réaliser des cellules avec différentes phases de TiO₂.

La poudre deTiO₂(P25) sans recuit et les poudres après recuit à 400°C, 500°C et 600°C ont été caractérisées par DRX (Figure III.8). Les diagrammes de DRX montrent que la phase des particules n'a pas changé avec l'augmentation de la température, ainsi que la taille moyenne des particules augmente légèrement par l'augmentation de la température (Tableau III.2)



Figure III.8: Diagrammes de DRX des poudres de $TiO_2(P25)$ sans recuit et après recuit à 400°C, 500°C et 600°C.

Tableau III.2: Influence de la température de recuit de la poudre de $TiO_2(P25)$ sur la taille des
particules.

La poudre	Sans recuit	400°C	500°C	600°C
Taille (nm)	12.60	12.78	13.02	13.53

b. Propriétés structurales de la couche poreuse de TiO₂(P25)

D'après les résultats précédents, les couches ont été élaborées à partir de la poudre de $TiO_2(P25)$ sans recuit. La figure III.9 montre le spectre de diffraction des rayons X de la couche poreuse de $TiO_2(P25)$ après recuit à 400°C , qui présente les pics caractéristiques de deux phases l'anatase et la rutile. La structure tétragonale de l'anatase représente (77%) et la structure tétragonale de la phase rutile représente (23%). La taille moyenne des particules a

été calculée à partir de la largeur à mi-hauteur (FWHM) des pics intenses pour l'anatase et les pics (110), (101), (210) pour le rutile en utilisant la formule de Scherrer. (Tableau III.3).

La taille moyenne D \sim 20nm, est en bon accord avec les résultats MEB.



Figure III.9: Diagramme de DRX de la couche de $TiO_2(P25)$ après recuit à 400°C.

Couche	Phase	Structure	D(nm)	Paramètres de maille(A•)
<i>TiO</i> ₂ (P25) après recuit	Anatase 77%	Tétragonale	19.18	a=b=3.7770 c=9.5100
(400°C)	Rutile 23 %	Tétragonale	22.13	a=b=4.5850 c=2.9590

Tableau III.3: Caractéristiques structurales de la couche de TiO₂(P25).

III.1.3. Propriétés de la contre électrode et de l'électrolyte

III.1.3.1. Propriétés morphologiques de la contre électrode

La figure.III.10.a) montre l'image MEB de la couche de carbone élaborée à partir de la poudre de noir de carbone et déposée par la technique de Doctor Blade. On constate que la couche est poreuse, ce qui indique une grande surface spécifique qu'elle peut offrir plus des sites actifs pour la réduction du triiodure. L'épaisseur de la couche est d'environ 12µm (figure III.10.b), cette valeur correspond à ce qui est mentionné dans la littérature.



Figure III.10: Images MEB. a) d'une couche de Carbone et b) en coupe transversale de la couche.

III.1.3.2. Propriétés électriques de la contre électrode et l'électrolyte

a. Propriétés électriques de l'électrolyte

D'après le chapitre II, nous avons fabriqué l'électrolyte avec la concentration optimale (0,05M KI, 0,5M I₂, l'éthanol et PEG 2000+PVPK-10). Avec un conductimètre, nous avons mesuré la conductivité de l'électrolyte et qui a été σ =7.34mS.cm⁻¹, alors la résistivité ρ =0.13K Ω .cm et la résistance de l'électrolyte R = 6.50 Ω dans une cellule avec une couche active de 1 cm² et on a estimé l'épaisseur de l'électrolyte entre les deux électrodes à environ 0.5 mm.

Cette résistance est convenable pour nos cellules dans la mesure où l'électrolyte doit conduire facilement le courant et donc avoir une petite résistance interne.

b. Propriétés électriques de la contre électrode

Avec un multimètre, nous avons mesuré la résistance de la couche de carbone et qui a été $R=60\Omega$. La grande surface spécifique et la bonne conductivité de la couche de carbone, indique une supérieure activité catalytique pour réduire l'ion triiodure.

Dans toutes les cellules réalisées, nous avons utilisé ce type d'électrolyte et cette contre électrode.

III.1.4. Performances des cellules à base de TiO₂

Deux cellules solaires sont réalisées à partir des couches poreuses de $TiO_2(B)$ et $TiO_2(P25)$ sensibilisées par le colorant organique C343. Leurs performances photovoltaïques ont été étudiées par mesures I-V et en spectroscopie d'impédance.

III.1.4.1. Caractérisation I(V) des cellules à base de TiO₂

La figure III.11 montre Les courbes courant-tension I(V) sous éclairage AM 1,5 (100 mW/cm²), des cellules de TiO₂(B) et TiO₂(P25). Les paramètres photovoltaïques détaillés sont présentés dans le tableau III.4.



Figure III.11: Caractéristiques I(V) des cellules à base de $TiO_2(P25)$ et $TiO_2(B)$.

Cellules	J_{sc} (mA/cm ²)	V _{oc} (V)	$P_{max}(mW)$	FF	η %
<i>TiO</i> ₂ (<i>P25</i>)	1.75 (±0.02)	0.45 (±0.01)	0.406 (±0.020)	0.51 (±0.04)	0.41 (±0.03)
$TiO_2(B)$	1.40 (±0.02)	0.46 (±0.01)	0.280 (±0.016)	0.44 (±0.04)	0.28 (±0.02)

Tableau III.4: Paramètres photovoltaïques des cellules à base de $TiO_2(P25)$ et $TiO_2(B)$.

On observe que l'intensité du courant de court-circuit pour la cellule à base de TiO₂(P25) avec des petites nanoparticules J_{sc} = 1,75mA/cm² est plus grand que celle à base de TiO₂(B) avec des larges nanoparticules J_{sc} =1,40mA/cm². De même, le facteur de forme FF=0.51 pour la cellule à base de TiO₂(P25) et FF=0.44 pour la cellule à base de TiO₂(B). La tension du circuit ouvert V_{OC}=0.46V pour la cellule à base de TiO₂(B) est légèrement plus grande que V_{OC}=0.45V de la cellule à base de TiO₂(P25). Alors le rendement de la cellule à base de TiO₂(B) η = 0.41% est 73% plus grand que le rendement de la cellule à base de TiO₂(B) η = 0.28%.

III.1.4.2. Propriétés de transfert de charges des cellules à base de TiO₂

Pour mieux comprendre le fonctionnement des cellules et les différences de performance entre eux, des mesures de spectroscopie d'impédance ont été réalisées sous éclairement à la tension de circuit ouvert des cellules. Les spectres correspondants sont donnés sur la figure III.12.

Les spectres d'impédance sont généralement représentés par les courbes de Nyquist et de Bode [2, 3]. Une courbe de Nyquist montre les parties réelles et imaginaires de l'impédance (Z) sur une gamme de fréquences. Tandis que sur une courbe Bode on trace le déphasage en fonction de la fréquence.

La figure III.12 montre le diagramme de Nyquist des deux types de cellules de TiO₂. Trois demi-cercles sont observés. Ils sont attribués respectivement aux impédances relatives au processus de transfert de charges à la contre électrode en carbone (Z1), le transfert de charges à l'interface SC/colorant/ électrolyte (Z2) et la diffusion des ions I_3^- dans l'électrolyte appelée impédance de Warburg (W), dans un ordre décroissant des fréquences [4]. Les parties réelles de Z1 et Z2 représentent la résistance de transfert de charges à l'interface électrolyte/CE (R_{CE}) et la résistance de recombinaison de charges à l'interface Sc/colorant/électrolyte (R_{ct}), respectivement. Les valeurs de R_{CE} et R_{ct} sont déterminées à partir de la largeur des demi-cercles correspondants. La résistance série (Rs) de la cellule est déterminée à partir du décalage de la courbe sur l'axe de la partie réelle de l'impédance. Rs est principalement attribuée à la résistance du substrat, la résistivité de l'électrolyte et les contacts électriques et câblage de la cellule.

Nous constatons un élargissement du demi-cercle central représentant la résistance de recombinaison de charges à l'interface $TiO_2/colorant/électrolyte$ pour la cellule à base de $TiO_2(P25)$, illustré par l'augmentation de R_{ct} (tableaux III.3). Ceci se traduit par un taux plus faible de recombinaison de charges en présence des petites tailles des nanoparticules de TiO_2 , menant à la réduction du courant inverse et donc de meilleure valeur de FF [5]. Ces résultats sont en accord avec les résultats I(V).

Et puisque nous avons utilisé le même électrolyte et la même contre électrode dans la réalisation de cellules, les valeurs de R_{CE} (55 Ω -58 Ω) sont approximatifs pour les deux types de cellules.

La valeur $R_s=212.68\Omega$ pour la cellule de TiO₂(B) est légèrement plus grand que la $Rs=196.00\Omega$ de TiO₂(P25), cela est dû de la différence de la résistance des contacts électriques puisque nous avons utilisé le même électrolyte et le même TCO.

Dans le diagramme de Bode (figure III.12.b), le pic de moyenne fréquence représente le transfert de charges aux interfaces TiO₂/colorant/électrolyte, correspondant au demi-cercle à moyennes fréquences dans le diagramme de Nyquist. La durée de vie τ_n des électrons photoinjectés dans la couche de TiO₂ est estimée à partir de la formule $1/2\pi f_{max}$ où f_{max} est la fréquence du pic caractéristique de moyenne fréquence, relatif à la vitesse de recombinaison de charges [6]. Les valeurs de f_{max} et de τ_n des cellules sont également portées sur le tableau III.5, la durée de vie τ_n des électrons photo-injectés dans la cellule à base de TiO₂ (B) est plus faible, ce qui concorde avec la faible valeur de R_{ct}. Ce résultat est en accord avec les résultats I(V) qui ont montré une valeur plus faible de J_{SC} par rapport à la cellule à base de TiO₂ (P25). R_{ct} plus élevés et durée de vie plus longue τ_n de la cellule à base de TiO₂ (P25) sont responsables de leur densité de courant plus élevée et de l'augmentation de FF, alors présentent de meilleures performances photovoltaïques par rapport à la cellule à base de TiO₂ (B).



Figure III.12 : Spectres d'impédance des cellules de Grätzel à base de TiO₂(P25) et de TiO₂(B). (a) diagrammes de Nyquist, (b) diagrammes de Bode.

Cellules	$\mathbf{R}_{s}(\mathbf{\Omega})$	$R_{CE}\left(\Omega ight)$	$\mathbf{R}_{\mathrm{ct}}(\mathbf{\Omega})$	f _{max} (Hz)	$\tau_n(ms)$
<i>TiO</i> ₂ (<i>P</i> 25)	196.00	55.00	287.75	2.80	56.87
$TiO_2(B)$	212.68	58.00	204.59	3.60	44.30

Tableau III.5: Paramètres d'impédance des cellules à base de de $TiO_2(P25)$ et de $TiO_2(B)$.

III.1.4.3. Effets gouvernants les performances des cellules à base de TiO₂

Les différences des performances entre les deux cellules peuvent s'expliquer par les deux effets suivants :

a. Effet de la taille des particules

La taille des particules (ou surface spécifique développée) gouverne la quantité de colorant adsorbé, donc le pouvoir absorbant de la couche poreuse. Les particules de petite taille ont une surface spécifique plus élevée, augmentant la quantité de colorant adsorbé. Plus la couche de TiO₂ contient de colorant, plus le nombre d'électrons injectés sera important, d'où une densité de courant plus élevée, ce qui explique l'augmentation des performances de la cellule à base de TiO₂(P25) avec une taille (D ~ 20nm) par rapport à la cellule à base de TiO₂(B) avec une taille (D ~ 100nm) [7].

b. Effet des phases

La composition de phase de photo-anode influe sur les performances de la cellule. L'anatase a été largement utilisée dans les DSSC en raison de sa haute photo-activité. Park et al. [8], ont conclu que le transport d'électrons est plus large dans la couche d'anatase que dans la couche de rutile et par conséquent, le photo-courant (J_{sc}) de la cellule à base d'anatase était supérieur à celui de la cellule à base de rutile. En outre, ils ont souligné que le J_{sc} inférieur de la couche de rutile est en corrélation avec une diminution de la quantité de colorant adsorbé, en raison d'une plus petite surface par rapport à celle de la couche anatase. Cependant, Li et al [9] ont revendiqué l'effet synergique du TiO₂ en phase mixte avec une petite quantité de rutile (10–15%), basé sur leur étude de spectroscopie Téra Hertz (THz) résolue en temps.

La phase brookite a le plus négatif niveau de bande de conduction (CB), cela conduit à une tension en circuit ouvert plus élevée [10].

Dans notre travail la cellule à base de TiO₂(P25) a le pourcentage de la phase anatase plus élevé que celle à base de TiO₂(B), ce qui indique une grande surface spécifique augmentant la quantité de colorant adsorbé, alors J_{sc} de la cellule TiO₂(P25) > J_{sc} de la cellule $TiO_2(B)$. La tension V_{oc} de la cellule $TiO_2(B)$ est légèrement plus grande que la V_{oc} de la cellule TiO_2 (P25), cela peut s'expliquer par le niveau de Fermi élevé de la phase brookite.

III.2. Cellule à base de ZnO

III.2.1. Photo-anode préparée en utilisant la poudre commerciale Biochem

III.2.1.1. Propriétés morphologiques

La figure III.13 représente les images MEB avec différents grossissements pour la couche de ZnO déposée par la technique Doctor Blade après recuit à 400°C.



d(µm) Figure III.13: Images MEB des couches de ZnO après recuit à 400°C.

Les images montrent une surface homogène sans craquelures ni défaut. La taille des particules comprise entre 100 et 150 nm et la majorité sous forme hexagonale, ce qui confirme la structure nanométrique de nos couches. Les images montrent aussi une porosité sur toute la surface. D'autre part, la couche est uniforme et avec une épaisseur d'environ $20\mu m$ (figure III.14), cette valeur est proche de celle mesurée par le profil-mètre (e =18µm). Ces propriétés convient aux propriétés que doivent avoir les couches pour notre application.



Figure III.14: Image MEB en coupe transversale de la couche poreuse de ZnO.



III.2.1.2. Propriétés structurales

Figure III.15: Diagramme de DRX de la couche de ZnO après recuit à 400°C.

Le spectre de diffraction des rayons X de la couche poreuse de ZnO après recuit à 400°C est présenté sur la figure III.15. Les pics correspondent à la structure cristalline würtzite et sont fins et intenses ce qui indique une bonne cristallinité. La taille moyenne des particules a été calculée à partir de la largeur à mi-hauteur (FWHM) des pics (100), (002) et (101) avec la formule de Scherrer. Les tailles des particules sont 62.65 nm, 100.80 nm et 105

nm respectivement et la taille moyenne D= 89.48nm (Tableau III.6). Ces tailles sont en accord avec les résultats MEB.

Couche	Phase	Structure	D(nm)	Paramètres de maille(A•)
ZnO après recuit(400°C)	Wurtzite	hexagonale	89.48	a=b=3.2465 c=5.2030

Tableau III.6: Caractéristiques structurales de la couche de ZnO.

III.2.1.3. Propriétés optiques des couches de ZnO



Figure III.16: Spectre d'absorption UV-visible des couches de ZnO sans et avec colorant C343.

Avant la sensibilisation de la couche de ZnO par le colorant C343 (Figure III.16), aucune absorption n'a été observée dans la gamme de longueurs d'onde de 400 à 800 nm compatible avec l'absence de phénomènes de diffusion de la lumière dans la couche. Après l'adsorption du colorant, une bande d'absorption est apparue, qui est liée à l'absorbance par le colorant C343 dans la région visible. Comme on peut l'observer, ce spectre d'absorption de la photo-anode ZnO / C343 est plus large que le spectre d'absorption de la photo-anode TiO₂/C343, ce qui indique qu'une plus grande partie du colorant C343 a été adsorbée par la couche de ZnO. Cela prouve qu'il existe une interaction appréciable entre le colorant organique C343 et la surface de ZnO.

III.2.1.4. Performances des cellules à base de ZnO

III.2.1.4.1. Effet de la nature du colorant sur les performances des cellules à base de ZnO

Deux types des cellules à base de ZnO ont été réalisés, une cellule à base de ZnO sensibilisée par le colorant organique Coumarine C343 et une autre sensibilisée par le colorant métallo-organique N719. Leurs performances photovoltaïques ont été étudiées par mesures I(V). Les caractéristiques des cellules sont présentées dans la Figure III.17 et le Tableau III.7.



Figure III.17: Caractéristiques I(V) des cellules à base de ZnO/C343 et ZnO/N719.

Les résultats photovoltaïques obtenus pour la cellule à base de ZnO/N719 sont très faibles en comparaison à celle à base de ZnO/C343.

Tableau III.7: Paramètres photovoltaïques des cellules à base de ZnO/C343 et

de ZnO/N719.

Cellules	J _{sc} (mA/cn	$(n^2) \qquad V_{oc}(V)$	$P_{max}(mW)$	FF	η %
ZnO/C343	2.40 (±0.02)	0.50(±0.01)	0.565 (±0.025)	$0.47(\pm 0.03)$	0.56 (±0.03)
ZnO/N719	0.12 (±0.02)	0.40(±0.01)	0.017 (±0.005)	0.37(±0.02)	0.017 (±0.002)

L'influence de la nature du colorant sur les performances photovoltaïques des cellules à base de ZnO peut être expliquée dans le cas du colorant N719 par la dissolution de ZnO en Zn^{2+} par les groupes d'ancrage carboxyliques acides du colorant N719, suivi de la formation d'agglomérats (couche isolante) de Zn^{2+} et de molécules de colorant N719, et finalement suivi par le blocage des électrons injectés du molécules de colorant au couche poreuse de ZnO [11].

Avec plus d'explications, le point isoélectrique du ZnO est ~ 9 et celui du TiO₂ est ~ 6, cela implique que ZnO est plus basique que TiO₂ et est donc plus enclin à être attaqué par un colorant acide. Les agglomérats sont donc préjudiciables aux performances d'une cellule à base de ZnO, car ils remplissent les nanopores de la photo-anode de ZnO et réduisent l'efficacité d'injection d'électrons du colorant adsorbé sur la couche de ZnO. La faible acidité du colorant organique C343 empêche la dissolution de ZnO en Zn²⁺ [11].

Les bonnes performances de la cellule à base de ZnO sensibilisée par le colorant organique C343 seront discutées dans la prochaine section.

III.2.2. Photo-anode à base de ZnO déposée par CBD

Le dépôt de ces nanoparticules a été effectué sur la face conductrice d'un substrat de TCO (ITO). Cette méthode d'élaboration consiste dans un premier temps, à déposer de l'hydroxyde d'acétate de zinc feuilleté LHZA (Layered Hydroxide Zinc Acétate) qui, dans un second temps, sera recuit afin d'obtenir du ZnO. Les conditions expérimentales sont détaillées dans le chapitre II page 48.

III.2.2.1. Propriétés structurales

Le spectre de diffraction des rayons X (Figure III.18) révèle des pics associés à la phase Würtzite du ZnO et deux pics caractéristiques d'ITO de la couche conductrice, ce qui indique que le LHZA n'a pas été entièrement déposé sur l'ITO. L'absence de phase cristalline parasite indique que le LHZA a été entièrement décomposé lors du recuit.

La taille des particules, calculée à partir de l'élargissement du pic, était de 12 nm. Cette taille est comparable à la taille optimale des nanoparticules de TiO₂ (10–25 nm) couramment utilisées pour la réalisation de cellules solaires à colorant.



Figure III.18: Diagramme de DRX de la couche de ZnO après recuit déposée par CBD.

III.2.2.2. Performances de la cellule à base de ZnO déposée par CBD

La courbe I(V) de la cellule réalisée par la technique CBD est représentée sur la figure III.19. Les paramètres photovoltaïques détaillés sont présentés dans le tableau III.8.



Figure III.19: Caractéristiques I(V) de la cellule à base de ZnO(CBD).

Cellule	J_{sc} ($\mu A/cm^2$)	V_{oc} (V)	$P_{max}(\mu W)$	FF	η %
ZnO (CBD)	8.57 (±0.30)	0.18 (±0.01)	0.500 (±0.080)	0.30 (±0.08)	0.00050(±0.00002)

Tableau III.8: Paramètres photovoltaïques de cellule à base de ZnO(CBD).

La cellule à base de ZnO (CBD) montre les plus faibles résultats. L'inefficacité de cette cellule est due à leur faible épaisseur (e =5 μ m) qui a réduit la quantité du colorant et à la recombinaison ITO/électrolyte, où le spectre de DRX a montré des pics d'ITO, ce qui indique des surfaces non recouverte de ZnO. Un temps d'immersion plus de 28h et une concentration d'acétate plus de 0.15mol.l⁻¹ peut augmenter l'épaisseur et recouverte toute la surface de TCO.

III.3. Etude comparative des performances des cellules à base de TiO₂ et de ZnO sensibilisées par Coumarine C343

III.3.1. Caractérisation I(V) des cellules à base de TiO₂ et de ZnO

Dans le but de comparer les performances des cellules à base de TiO_2 et de ZnO sensibilisées par le colorant organique C343, on a choisi la cellule à base de $TiO_2(B)$ et la cellule à base de ZnO (Biochem). Les deux cellules ont été réalisées par les mêmes paramètres et les mêmes conditions, et ces photo-anodes ont à peu près la même taille des particules ~100nm et la même épaisseur (e =18µm).

La cellule à base de ZnO/C343 donne un photo-courant de court-circuit et une tension en circuit ouvert plus élevé que ceux atteint avec la cellule à base de TiO₂ /C343, mais y'a pas une grande différence pour Le facteur de forme de deux type des cellules.

Le rendement de conversion pour la cellule de ZnO (η = 0,56%) est 100% plus élevé que le rendement de la cellule de TiO₂ (η = 0,28%), ce résultat est essentiellement dû du photo-courant de court-circuit plus élevé pour la cellule de ZnO (J_{sc} = 2.40mA) contre (J_{sc} =1.40mA) pour la cellule de TiO₂.

Les raisons possibles d'un photo-courant plus élevé dans la cellule à base de ZnO/C343 sont le rendement d'injection plus élevé, une forte adsorption de colorant ou une recombinaison des électrons plus lente. D'après la littérature, le rendement d'injection d'électrons du colorant C343 à TiO₂ est meilleur qu'à ZnO [12]. Les figures III.6 et III.16

montrent que le spectre d'absorption de la photo-anode ZnO / C343 est plus large et intense que le spectre d'absorption de la photo-anode TiO_2 / C343, ce qui indique qu'une plus grande partie du colorant C343 a été adsorbée par la couche de ZnO, ce qui entraine une absorption lumineuse supérieure. La recombinaison des électrons dans les deux types de cellules est expérimentalement étudier par la caractérisation I(V) dans l'obscurité et l'analyse par spectroscopie d'impédance.

La Figure III.21 présente les caractéristiques I(V) des cellules de ZnO et de TiO₂ mesurées sous obscurité. Les analyses des courbes I(V) dans l'obscurité montrent que la cellule de TiO₂ a un grand courant de fuite, indiquant une recombinaison électronique plus efficace avec les accepteurs présents (Γ_3) dans l'électrolyte, puis une densité de courant plus faible produite par la cellule.

Cependant, les mesures par la spectroscopie d'impédance (EIS) nous permettent de mieux comprendre les processus électroniques dans la cellule et alors les différences de densités de courant entre les deux types des cellules.



Figure III.20: Caractéristiques I(V) des cellules à base de ZnO/C343 et de TiO₂/C343 sous éclairement.


Figure III.21: Caractéristiques I(V) des cellules à base de ZnO et de TiO₂ sous obscurité.

Cellules	J _{sc} (mA/cn	v^2) $V_{oc}(V)$	$P_{max}(mW)$	FF	η %
ZnO	2.40 (±0.02)	0.50(±0.01)	0.565 (±0.025)	0.47(±0.03)	0.56 (±0.03)
TiO_2	1.40 (±0.02)	0.46(±0.01)	0.281 (±0.016)	0.44 (±0.04)	0.28 (±0.02)

Tableau III.9: Paramètres photovoltaïques des cellules à base de ZnO et TiO₂.

III.3.2. Propriétés de transfert de charges des cellules à base de ZnO/C343 et TiO₂/C343

Les spectres d'impédance ont été enregistrés dans la gamme 10^{-2} - 10^{6} Hz dans des conditions de circuit-ouvert mV et sous une illumination de 100 mW.cm⁻².

La figure III.22. (a) montre les diagrammes de Nyquist des cellules à base de ZnO et de TiO₂. Les résultats des mesures sont représentés sur le tableau III.10. Nous constatons que le demi-cercle central pour la cellule à base de ZnO est plus large que celle pour la cellule à base deTiO₂, ce qui indique la grande résistance de recombinaison de charges à l'interface Sc/colorant/électrolyte pour la cellule à base de ZnO, illustré par l'augmentation de R_{ct} (tableau III.10). Ceci se traduit par un taux plus faible de recombinaison de charges par rapport à la cellule à base de TiO₂, menant à la réduction du courant inverse et donc de meilleures paramètres photovoltaïques. La valeur R_S = 166 Ω pour la cellule de ZnO est plus

faible que la R_S = 212.68 Ω de TiO₂(B), ce qui contribue aux meilleures paramètres photovoltaïques pour la cellule à base de ZnO.

Dans le diagramme de Bode (figure III.22. (b)), le pic de moyenne fréquence représente le transfert de charges aux interfaces SC/colorant/électrolyte. Les valeurs de f_{max} et de τ_n des cellules sont portées sur le tableau III.10. Le pic de moyenne fréquence de la cellule de TiO₂ est légèrement décalé vers les hautes fréquences, indiquant une durée de vie des électrons plus faible, ce qui concorde avec la faible valeur de R_{ct}. Ces résultats sont en accord avec les résultats I(V) qui ont montré des performances plus élevés pour la cellule à base de ZnO/C343, ce qui indique que le ZnO est le semi-conducteur le plus adapté avec le colorant organique.



Figure III.22: Spectres d'impédance des cellules à base de ZnO et de TiO₂. (a) diagrammes de Nyquist, (b) diagrammes de Bode.

La faible recombinaison de charges et l'adsorption de colorant plus élevé sont responsable du photo-courant plus élevé dans les cellules à base de ZnO ce qui augmente finalement le rendement.

Tableau III.10: Paramètres d'impédance des cellules à base de ZnO et de TiO₂.

Cellules	$R_s(\Omega)$	$R_{CE}\left(\Omega ight. ight)$	$\mathbf{R}_{\mathrm{ct}}(\mathbf{\Omega})$	f _{max} (Hz)	$\tau_n(ms)$
ZnO	166.68	81.84	287.75	2.78	57.22
TiO ₂	212.68	58.00	204.59	3.59	44.30

III.4. Cellule à base de composite (ZnO - TiO₂)

III.4.1. Cellule à base d'oxydes mixtes (ZnO:TiO₂)

III.4.1.1. Propriétés morphologiques des films d'oxydes mixtes (ZnO:TiO₂)



Figure III.23: Images MEB d'oxydes mixtes $(ZnO:TiO_2)$:(a) (50:50) et (b) (60:40) après recuit à 400°C.

Figure III.23 montre les images MEB de deux couches d'oxydes mixtes (ZnO:TiO₂) avec un rapport massique (50:50) et (60:40) respectivement. Les deux images montrent des nanoparticules de TiO₂ sous forme sphérique de taille ~100nm et des nanoparticules de ZnO plus grand. Les deux images montrent aussi une porosité sur toute la surface. Les deux images semblent similaires, ceci est possible en raison de la légère différence du rapport massique.

III.4.1.2. Propriétés structurales d'oxydes mixtes (ZnO:TiO₂)

Les Figures III.24(a)-(b) montrent les spectres de diffraction des rayons X de deux couches d'oxydes mixtes (ZnO:TiO₂) de différents rapports massiques (50:50) et (60:40). Les figures montrent pour les deux couches des pics caractéristiques de deux oxydes semiconducteurs le TiO₂ et le ZnO.

Comparées aux figure III.3 et figure III.15 des diffractions des rayons X des monocomposants TiO₂ et ZnO, les couches d'oxydes mixtes (ZnO:TiO₂) sont en effet constituées des phases des oxydes qui les composent, la wurtzite de ZnO ainsi que l'anatase et brookite de TiO₂ qui sont clairement montrées dans les spectres de DRX. Les pics aigus observés à partir des spectres XRD confirment la formation de phases hautement cristallines. De plus, avec l'augmentation de la concentration en TiO₂, les pics caractéristiques de TiO₂ et ZnO augmentent légèrement, ce qui indique que la couche de (ZnO:TiO₂) (50:50) a une bonne cristallinité par rapport à la couche de (ZnO:TiO₂) (60 :40). Ces résultats XRD ont confirmé la préparation réussie des nanostructures constituées à la fois de phases de TiO₂ et de ZnO.





Figure III.24: Diagramme de DRX des couches d'oxydes mixtes, (a) (ZnO:TiO₂) (60:40) et (b)(ZnO:TiO₂) (50:50) après recuit à 400°C.

III.4.1.3. Performances des cellules à base d'oxydes mixtes (ZnO:TiO₂)

Les courbes I(V) de deux cellules réalisées à partir des couches poreuses d'oxydes mixte (ZnO:TiO₂) de différents rapports massiques (50:50) et (60:40), sont représentés sur la figure III.25. Les paramètres photovoltaïques détaillés sont présentés dans le tableau III.11.

Les résultats photovoltaïques pour les deux cellules montrent une augmentation de la densité de courant de court-circuit (J_{sc}) et le facteur de forme (FF) en comparaison avec la cellule à base de TiO₂(B). Cette observation indique que l'ajout de ZnO dans la couche de TiO₂ améliore les performances des cellules par rapport aux cellules à base de TiO₂ sensibilisées par un colorant organique. L'utilisation de ZnO a augmenté l'adsorption du colorant organique et a diminué la recombinaison de charges à l'interface Sc/colorant/électrolyte d'après les résultats précédents. Cependant, la différence entre les tensions de circuit ouvert (V_{oc}) entre les deux cellules à base de TiO₂ (50:50) et (ZnO:TiO₂) (60:40) est peu significative et par rapport la (V_{oc}) de la cellule à base de TiO₂ est moins faible. La tension de circuit ouvert (V_{oc}) de la cellule est directement liée à la

différence entre le quasi-niveau de fermi (E_F) des électrons dans le SC nanostructure et le potentiel redox (E_{redox}) du couple médiateur présent dans l'électrolyte, ce qui indique que le bord de la bande de conduction de l'oxydes mixtes (ZnO:TiO₂) est situé inferieur du bord de la bande de conduction de TiO₂ [13].



Figure III.25: Caractéristiques I(V) des cellules à base de (ZnO:TiO₂) (50:50) et (ZnO:TiO₂) (60:40).

Tableau III.II: Paramètres	photovoltaïques des	s cellules à base	$de (ZnO:TiO_2)$ ((50:50)
	et de $(ZnO:TiO_2)$	(60:40).		

Cellules	J_{sc} (mA/ cm ²)	$V_{oc}(V)$	$P_{max}(mW)$	FF	η %
(ZnO:TiO ₂) (50:50)	1.76 (± 0.02)	0.43 (±0.01)	0.354 (±0.019)	0.46 (±0.04)	0.35 (±0.01)
(ZnO:TiO ₂) (60:40)	1.80 (±0.02)	0.44 (±0.01)	0.381(±0.020)	0.47 (±0.04)	0.38 (±0.02)

La figure III.26 montre l'ensemble des courbes des performances photovoltaïques courant-tension I(V) des cellules à base de TiO₂, (ZnO:TiO₂) (50:50), (ZnO:TiO₂) (60:40) et ZnO sensibilisées par le colorant organique C343. L'étude comparative des performances de ces cellules montre que les rendements des cellules à base d'oxydes mixtes (ZnO:TiO₂) ont pu

être augmentés de 68% et 63 % en comparaison par la cellule à base de TiO₂, pour la cellule à base de ZnO reste la plus performante.



Figure III.26: Caractéristiques I(V) des cellules à base de TiO₂, (ZnO:TiO₂) (50:50),(ZnO:TiO₂)(60:40) et ZnO/C343.

III.4.2. Cellules à base de nano-composé de ZnO/TiO₂(ZT) et TiO₂/ZnO (TZ)

Deux cellules ont été réalisées à partir des couches poreuses de structure nanocomposite de ZnO/TiO_2 nommée ZT et de TiO_2/ZnO nommée TZ, ces deux couches sensibilisées avec le colorant organique C343. Les caractéristiques morphologiques et structurales pour la couche ZT sont similaires à la couche de $TiO_2(B)$ et pour la couche TZ sont similaires à la couche de ZnO.

Les courbes I(V) des deux cellules à base de ZT et TZ sont représentées sur la figure III.27. Les paramètres photovoltaïques détaillés sont présentés dans le tableau III.12. On remarque que les performances photovoltaïques de deux cellules sont faibles, η = 0.0008% pour la cellule de ZT et η = 0.017% pour la cellule de TZ. Cette dernière montre des résultats photovoltaïques plus élevés que la cellule à base de ZnO/TiO₂ (ZT) du fait d'une grande quantité de colorant C343 adsorbé sur la surface de ZnO et la réduction de la recombinaison

car l'utilisation d'une couche de ZnO forme une barrière d'énergie minimisant le transfert d'électrons de la bande de conduction de TiO_2 à l'électrolyte et le colorant, puisque le bord de la bande de conduction de ZnO est plus négatif que celle du TiO_2 (Figure III.28.(a)) [14].



Figure III.27: Caractéristiques I(V) des cellules à base de ZnO/TiO₂(ZT) et TiO₂/ZnO (TZ).

Pour la cellule ZT, cette barrière d'énergie constitue une barrière au transfert d'électrons de TiO_2 à ZnO (Figure III.28.(b)) en plus la couche de $TiO_2/C343$ est moins absorbante, provoquant ainsi le faible photo-courant et le faible rendement.

Ces types de cellules ont donné des performances plus faibles que la cellule à base de ZnO et celle à base de TiO₂, tandis que et d'après la littérature ces types des cellules donnent des performances plus élevées avec le colorant N719 [15].

Tableau III.12: Paramètres photovoltaïques des cellules à base de $ZnO/TiO_2(ZT)$ et TiO_2/ZnO (TZ).

Cellules	J_{sc} ($\mu A/cm^2$)	$V_{oc}(V)$	$P_{max}(\mu W)$	FF	η %
ZT	13.93 (±1.00)	0.19 (±0.01)	0.796 (±0.180)	0.30 (±0.02)	0.0008 (±0.0001)
TZ	109.00 (±1.00)	0.42 (±0.01)	17.10 (±0.90)	0.37 (±0.03)	0.0170 (±0.0005)



Figure III.28: Schéma du mécanisme des cellules de Grätzel. (a) à base de TZ, (b) à base de ZT [14].

III.5. Etude comparative des performances

Le tableau III.13 montre tous les paramètres photovoltaïques des cellules réalisées dans notre laboratoire. D'après ces résultats, les performances des cellules dépendent du semiconducteur utilisé, la taille des nanoparticules, la nature du colorant, la technique de dépôt, ainsi que la structure de la couche active. Les performances de chaque cellule ont été discutées précédemment. Quelle que soit la taille des nanoparticules et les phases de TiO₂ utilisé comme photo-anode, les rendements de conversion énergétique de deux cellules à base de TiO₂ sensibilisées par le colorant organique C343 sont faible en comparaison avec la cellule à base de ZnO sensibilisées par le même colorant.

Les rendements de conversion énergétique de deux cellules à base d'oxydes mixtes $(ZnO : TiO_2)$ sensibilisées par le colorant organique C343 sont plus élevés que celle à base de TiO₂(B), où le TiO₂(B) rentre dans la mixture, mais reste plus faible que celle à base de ZnO/C343. La cellule à base de nano-composé TiO₂/ZnO (TZ) est plus performante que celle à base de nano-composé ZnO/TiO₂(ZT) avec l'utilisation du colorant organique (C343). Ces performances sont plus faibles que la cellule à base de ZnO et celle à base de TiO₂. La technique de dépôt CBD donne une épaisseur faible qui conduit à la faible quantité du colorant adsorbé et alors une faible collecte de l'énergie solaire.

Cellule à base de :	Colorant	$V_{oc}(V)$	$J_{sc}(mA/cm^2)$	FF	η %
$TiO_2(B)$	C343	0.46	1.40	0.44	0.28
<i>TiO</i> ₂ (<i>P</i> 25)	C343	0.45	1.75	0.51	0.41
ZnO	C343	0.50	2.40	0.47	0.56
ZnO	N719	0.40	0.12	0.37	0.017
ZnO (CBD)	C343	0.18	0.0085	0.31	0.0005
(ZnO:TiO ₂) (50:50)	C343	0.43	1.76	0.46	0.35
(ZnO:TiO ₂) (60:40)	C343	0.44	1.85	0.47	0.38
TiO ₂ /ZnO (TZ)	C343	0.42	0.109	0.37	0.017
ZnO/TiO ₂ (ZT)	C343	0.19	0.014	0.31	0.0008

Tableau III.13: Paramètres photovoltaïques de toutes les cellules.

Conclusion

Les observations par MEB montrent des morphologies uniformes et poreuses et les particules de taille nanométriques pour toutes les couches préparées. La caractérisation par DRX confirme la taille nanométrique des particules. Pour la couche à base de $TiO_2(B)$, les particules sont des phases mixtes (anatase et brookite), avec une taille moyenne des particules D ~100nm et pour la couche à base de $TiO_2(P25)$ les particules sont de phases anatase et rutile, avec une taille moyenne des particules D ~20nm. Pour la couche à base de ZnO (Biochem) les particules sont de phase wurtsite avec une taille moyenne des particules D ~100nm et la couche à base de ZnO (CBD) les particules sont de phase wurtsite avec une taille moyenne des particules D ~100nm et la couche à base de ZnO (CBD) les particules sont de phase wurtsite avec une taille moyenne des particules D ~100nm et la couche à base de ZnO (CBD) les particules sont de phase wurtsite avec une taille moyenne des particules D ~100nm et la couche à base de ZnO (CBD) les particules sont de phase wurtsite avec une taille moyenne des particules D ~12nm, les pics d'ITO dans le spectre DRX indique que le ZnO n'est pas déposé sur toute la surface d'ITO. Le spectre UV-Visible de la photo-anode ZnO/C343 présente une forte absorption dans le visible par rapport la photo-anode TiO₂/C343.

Les résultats de la caractérisation I(V) et d'impédance électrochimique ont démontré que :

- \succ La cellule à base de TiO₂(P25) est plus performante que la cellule à base de TiO₂(B).
- La cellule à base de ZnO avec une taille moyenne des particules D ~100nm sensibilisées par le colorant organique C343 est plus performante que celle sensibilisées par le colorant métallo-organique N719.
- La cellule à base de ZnO (CBD) montre les plus faibles résultats.
- La cellule à base d'oxyde mixte (ZnO:TiO₂) montre des résultats prometteurs.
- La cellule à base de nano-composite TiO₂/ZnO (TZ) est plus performante que celle à base de nano-composite ZnO/TiO₂(ZT) avec l'utilisation du colorant organique.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

L'objectif principal de ce travail était l'étude et la réalisation d'une cellule solaire à bas coût et recyclable de type Grätzel (cellule solaire sensibilisée par colorant), pour cette raison on a choisi des matériaux à bas coût, recyclable et préservant l'environnement pour la réalisation de la cellule. Dans ce travail, nous avons utilisé un colorant organique (C343) à bas coût et recyclable, un électrolyte à base d'iodure sous forme de gel, contre électrode carbonée à faible coût, deux oxydes semi-conducteur non toxique et très abondant TiO₂ et ZnO et la technique de dépôt (Doctor Blade) simple et préservant l'environnement.

Tout d'abord, sept types de couches nanocristallines et poreuses ont été élaborées sur des substrats en verre conducteur (FTO et ITO) à partir des solutions colloïdales de nanoparticules de TiO₂, ZnO et (ZnO:TiO₂) déposées par la technique de « Doctor Blade».

Nous avons élaboré :

- Deux types de couches de TiO₂ à partir de deux différentes poudres commerciales (Biochem et P25).
- Deux types de couches de ZnO, l'un à partir d'une poudre commerciale et l'autre déposé par CBD pour comparaison.
- Deux couches à base d'oxyde mixte (ZnO:TiO₂) avec des différents rapports massique.
- Deux couches à base de nano-composé $ZnO/TiO_2(ZT)$ et TiO_2/ZnO (TZ).

Les observations par MEB montrent des morphologies uniformes et poreuses et les particules de taille nanométriques pour toutes les couches préparées. La caractérisation par DRX nous a informé sur les phases cristallines et la taille moyenne des particules.

Ces dernières ont ensuite été sensibilisées par le colorant organique C343, une couche à base de ZnO a été sensibilisée par le colorant métallo-organique N719 pour comparaison. Le spectre UV-Visible de la photo-anode ZnO/C343 présente une forte absorption dans le visible par rapport la photo-anode TiO₂/C343.

Des cellules solaires à colorant ont donc été réalisées à partir de ces photo-anodes à l'aide d'un électrolyte et des cathodes carbonées.

Les résultats de la caractérisation I(V) et d'impédance électrochimique ont démontré que :

 Le rendement de la cellule à base de TiO₂(P25) avec (D ~20nm) et composition de phase (anatase /rutile) (77/23), est 75% plus élevé que le rendement de celle à base de $TiO_2(B)$ avec (D ~100nm) et composition de phase (anatase /brookite) (21/79). Cela est grâce de sa surface spécifique plus élevé.

- La cellule à base de ZnO avec une taille moyenne des particules ~100nm sensibilisées par le colorant organique C343 est plus performante que celle sensibilisées par le colorant métallo-organique N719. Le colorant organique C343 est mieux adapté pour le ZnO.
- La cellule à base de ZnO (CBD) montre les plus faibles résultats, L'inefficacité de cette cellule est due à sa faible épaisseur qui a réduit la quantité du colorant et à la recombinaison à l'interface (ITO/électrolyte).
- La cellule à base d'oxyde mixte (ZnO:TiO₂) montre des résultats prometteurs. L'ajout de ZnO dans la couche de TiO₂ améliore l'efficacité de la cellule à base de TiO₂. Tandis que la cellule à base de ZnO reste la plus performante.
- La cellule à base de nano-composé TiO₂/ZnO (TZ) est plus performante que celle à base de nano-composé ZnO/TiO₂(ZT) avec l'utilisation du colorant organique (C343). Ces types de cellules ont donné des performances plus faibles que la cellule à base de ZnO et celle à base de TiO₂. Tandis que et d'après la littérature ces types des cellules donnent des performances plus élevées avec le colorant N719.

La cellule à base de ZnO sensibilisée par un colorant organique est la plus performante, qui présente un photo-courant $J_{sc} = 2.40 \text{ mA.cm}^{-2}$, une photo- tension en circuit ouvert $V_{oc} = 0,50$ V et un facteur de forme de 0,47 ce qui conduit à un rendement de conversion $\eta = 0,56\%$.

Les résultats acquis au cours de ce travail restent à développer et ouvrent la voie à plusieurs perspectives et orientations futures pour améliorer les performances des cellules solaires à colorants. Plus particulièrement, l'amélioration des propriétés de la photo-anode en utilisant d'autres morphologies de TiO₂ et ZnO et L'utilisation de colorants organiques à fortes propriétés d'absorption optiques et adsorption.

Annexe

Annexe

- Le laboratoire national sur les énergies renouvelables (NREL)

Le laboratoire national sur les énergies renouvelables (NREL) (en anglais : « National Renewable Energy Laboratory»), situé à Golden, Colorado aux États-Unis est le principal laboratoire national du département de l'Énergie des États-Unis. Il est consacré à la recherche et au développement sur les énergies renouvelables et l'efficacité énergétique.



Figure A.1 : Locaux du NREL à Golden (Colorado).

Fondé en 1974 et depuis 1976, le NREL présente et actualise les meilleurs rendements de conversion certifiés pour les différents types de cellules photovoltaïques existants. Comme le montre la figure A.2.

Best Research-Cell Efficiencies

Transforming ENERGY



Figure A.2: Diagramme montrant les différentes technologies et l'évolution des rendements des cellules au niveau de laboratoire.

Références Bibliographiques

Références Bibliographiques

<u>Chapitre I</u>

[1] L. Schlur, Elaboration de cellules photovoltaïques hybrides solides à base d'oxyde de zinc nanostructuré, Thèse de doctorat, Université de Strasbourg, (2012).

[2] D. M. Chapin, C. S. Fuller, G. L. Pearson, A New Silicon p-n Junction Photocell for Converting Solar Radiation into Electrical Power, J. Appl. Phys 25 (1954) 676.

[3] H. Melhem, Nouvelles électrodes poreuses de TiO_2 à base des nanocristaux synthétisés par pyrolyse laser pour cellules solaires sensibilisées à colorant à l'état solide, Thèse de doctorat, Université de Limoge, (2011).

[4] NREL. Efficiency chart https://www.nrel.gov/pv/assets/images/efficiency-chart.png

[5] G. Conibeer, Third-generation photovoltaics, J. Materials Today, 10 (2007) 42-50.

[6] C. Aumaitre, Synthèse et études de matériaux organiques absorbeurs visible-proche infrarouge pour la réalisation de cellules solaires hybrides, Thèse de doctorat, Université de Gre- noble Alpes, (2017).

[7] https://www.photovoltaique.info/technologies de cellules solaires photovoltaïques

[8] L. Cojocaru, Films d'oxydes semi-conducteurs nanoporeux et nanocristallins pour dispositifs photovoltaïques hybrides, Thèse de doctorat, Université de Bordeau1(2012).

[9] C. Roger, Développement de cellules photovoltaïques à base de CIGS sur substrats métalliques, Thèse de doctorat, Université de Grenoble (2013).

[10] M. A. Green, E. D. Dunlop, J. H-Ebinger, M. Yoshita, N. Kopidakis, X. Hao, Solar cell efficiency tables (version 58), J. Prog. Photovolt: Res. Appl, 29 (**2021**) 657-667.

[11] O'Regan, M. Grätzel, A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films, Nature, 353 (1991) 737-740.

[12] S. Mathew, A. Yella, P. Gao, R. Baker, B.Curchod, N. Astani, I. Tavernelli, U. Rothlisberger, Md.K. Nazeeruddin, M. Grätzel, Dye-sensitized solar cells with 13% efficiency achieved through the molecular engineering of porphyrin sensitizers, J. Nature Chemistry, 06 (2014) 242-247.

[13] K. Kalyanasundaram, Dye-Sensitized Solar Cells, EPFL, Lausane, 2010.

[14] H. Gerischer, M.E. Michel-Beyerle, F. Rebentrost , H. Tributsch, Sensitization of charge injection into semiconductors with large band gap, J. Electrochimica Acta, 13(1968) 1509 - 1515.

[15] M.Matsumura, Y. Nomura, H. Tsubomura, Dye-sensitization on the Photocurrent at Zinc Oxide Electrode in Aqueous Electrolyte Solution, Bulletin of the Chemical Society of Japan, 50 (1977) 2533-2537

[16] J. Gonga, K. Sumathya, Q. Qiao, Z. Zhoub, Review on dye-sensitized solar cells (DSSCs): Advanced techniques and research trends, J. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 68 (2017) 234–246.

[17] M. Grätzel, Photo-electrochemical cells, Nature 414 (2001) 338-344.

[18] M. Grätzel, Solar Energy Conversion by Dye-Sensitized Photovoltaic Cells, J. Inorg. Chem, 44 (2005) 6841-6851.

[19] N.T.R.N. Kumara, A. Lim, C.M. Lim, M.I. Petra, P. Ekanayake, Recent progress and utilization of natural pigments in dye sensitized solar cells: A review, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 78 (2017) 301-317.

[20] Y. Tachibana, J.E. Moser, M. Grätzel, D.R. Klug, J.R. Durrant, Subpicosecond Interfacial Charge Separation in Dye-Sensitized Nanocrystalline Titanium Dioxide Films, J. Phys. Chem, 100 (1996) 20056-20062

[21] A. Hagfeldt, M. Grätzel, Light-Induced Redox Reactions in Nanocrystalline Systems, J.Chem, Rev, 95 (1995) 49-68.

[22] B. Tripathi, P. Yadav, M. Kumar, Charge transfer and recombination kinetics in dyesensitized solar cell using static and dynamic electrical characterization techniques, J. Solar Energy, 108 (2014) 107-116.

[23] M. Urien, Cellules photovoltaïques organiques à base copolymères à blocs de type rigide-flexible, Thèse de doctorat, Université de Bordeaux I, (2008).

[24] American Society for Testing and Materials (ASTM), G173-03, ISO 9845-1, 1992.

[25] B. Brousse, Réalisation et caractérisation de cellules photovoltaïques organiques obtenues par dépôt physique, Thèse de doctorat, Université de Limoges, (2004).

[26] L. Han, N. Koide, Y. Chiba, A. Islam, T. Mitate, Modeling of an equivalent circuit for dye-sensitized solar cells, J. Applied Physics Letters, 84 (2004) 2433-2435.

[27] W. Kim, W. Choi, A novel parameter extraction method for the one-diode solar cell model, J. Solar Energy, 84 (2010) 1008-1019.

[28] M. K. Nazeeruddin, E. Baranoff, M. Grätzel, Dye-Sensitized Solar Cells: A brief overview, J. Solar Energie, 85 (2011) 1172-1178.

[29] S. Ngamsinlapasathian, T. Sreethawong, S. Yoshikawa, Enhanced efficiency of dyesensitized solar cell using double-layered conducting glass, J. Thin Solid Films, 516 (2008) 7802-7806.

[30] A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, H. Pettersson, Dye-Sensitized Solar Cells ,J. Chem. Rev, 110 (2010) 6595-6663.

[31] M.H. Samat, A.M. Ali, M.F.M. Taib, O.H. Hassan, M.Z.A. Yahya, Hubbard U calculations on optical properties of 3d transition metal oxide TiO₂, J. Results in Physics, 6 (2016) 891–896.

[32] U. Diebold, The Surface science of titanium dioxide, J.Surface Science Reports, 48 (2003) 53-229.

[33] A. Fujishima, K. Hoshimoto, W. Toshiya, TiO₂ photocatalysis: fundamentals and applications. Tokyo Bkc 1999.

[34] M.-E. Yeoh, K.-Y. Chan, Recent advances in photo-anode for dye-sensitized solar cells: a review, J. Energy Research, 41 (2017) 2446-2467.

[35] N. G. Park, J. Van de Lagemaan, A. J. Frank, Comparison of Dye-Sensitized Rutile- and Anatase-Based TiO2 Solar Cells, J. Phys. Chem. B, 104 (2000) 8989-8994 .

[36] H. Han, L. Zan, J. Zhong, X. Zhao, A novel hybrid nanocrystalline TiO₂ electrode for the dye-sensitized nanocrystalline solar cells, J. Materials Science, 40 (2005) 4921-4923.

[37] K. J. Jiang, T. Kitamura, H. Yin, S. Ito, S. Yanagida, Dye-sensitized Solar Cells Using Brookite Nanoparticle TiO2 Films as Electrodes, J. Chemistry Letters, 31 (2002) 872-873.

[38] C. Magne, S. Cassaignon, G. Lancel, T. Pauporté, Brookite TiO₂ Nanoparticle Films for Dye-Sensitized Solar Cells, J. ChemPhysChem ,12 (2011) 2461-2467.

[39] V. Thavasi , V. Renugopalakrishnan, R. Jose, S. Ramakrishna, Controlled electron injection and transport at materials interfaces in dye sensitized solar cells, J. Materials Science and Engineering: R: Reports 63 (2009) 81-99.

[40] B. Boroa, B. Gogoia, B.M. Rajbongshib , A. Ramchiarya, Nano-structured TiO_2/ZnO nanocomposite for dye-sensitized solar cells application: A review, Renewable and Sustainable Energy Reviews 81 (2018) 2264-2270.

[41] M. Samadi, M. Zirak , A. Naseri, M. Kheirabadi M. Ebrahimi , A. Moshfegh, Design and tailoring of one-dimensional ZnO nanomaterials for photocatalytic degradation of organic dyes: a review, J. Res Chem Intermed, 45 (2019) 2197–2254.

[42] K Ellmer, Resistivity of polycrystalline zinc oxide films: current status and physical limit, J. Physics D: Applied Physics, 34 (2001) 3097–3108.

[43] R.Vittal, K-C. Ho, Zinc oxide based dye-sensitized solar cells: A review, J. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 70 (2017) 920-935.

[44] M.K. Nazeeruddin, F. De Angelis, S. Fantacci, A. Selloni, G. Viscardi, P. Liska, S. Ito, B. Takeru, M. Grätzel, Combined Experimental and DFT-TDDFT Computational Study of Photoelectrochemical Cell Ruthenium Sensitizers, J. American Chemical Society, 127 (2005) 16835–47.

[45] J. Anta, E. Guillen, R. T-Zaera , ZnO-Based Dye-Sensitized Solar Cells, J. Phys. Chem. C, 116 (2012) 11413–11425.

[46] K. Hara, k. Sayama, Y. Ohga, A. Shinpo, S. Sugab , H, Arakawa, A coumarinderivative dye sensitized nanocrystalline TiO_2 solar cell having a high solar-energy conversion efficiency up to 5.6%, J. Chem. Commun, 6 (2001) 569–570.

[47] Ke.Fan, Jiaguo. Yu, Wingkei. Ho, Improving photoanodes to obtain highly efficient dyesensitized solar cells: a brief review, J. Mater. Horiz, 4 (2017) 319-344

[48] R. Zhao, L. Zhu, F. Cai, Z. Yang, X. Gu, J. Huang, L. Cao, ZnO/TiO₂ core–shell nanowire arrays for enhanced dye-sensitized solar cell efficiency, J. Appl. Phys. A, 113 (2013) 67–73

[49] B. Boro, B. Gogoi, B.M. Rajbongshi , A. Ramchiary, Nano-structured TiO_2/ZnO nanocomposite for dye-sensitized solar cells application: A review, J. Renewable and Sustainable Energy, 81 (2018) 2264–2270

[50] M. K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Müller, P. Liska, N. Vlachopoulos, M. Grätzel, Conversion of Light to Electricity by $cis-X_2Bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate)$ ruthenium(II) Charge-Transfer Sensitizers (X = C1-, Br-, I-, CN-, and SCN-) on Nanocrystalline Ti02 Electrodes ,J. Am. Chem. SOC, 115 (1993) 6382-6390

[51] M. Grätzel, Recent Advances in Sensitized Mesoscopic Solar Cells, J. Acc. Chem. Res, 42 (2009) 1788-1789.

[52] T. Ikeuchi, H. Nomoto, N. Masaki, M. Griffith, S. Mori, M. Kimura, Molecular engineering of zinc phthalocyanine sensitizers for efficient dye-sensitized solar cells, J. Chem. Commun., 50 (2014) 1941-1943.

[53] N. Santhanamoorthi, K-H. Lai, F. Taufany, J-C. Jiang, Theoretical investigations of metal-free dyes for solar cells: Effects of electron donor and acceptor groups on sensitizers, J. Power Sources 242 (2013) 464-471.

[54] S.L. Li, K.J. Jiang, K.F. Shao, L. Yang, Novel organic dyes for efficient dye sensitized solar cells, J.Chem. Commun, 26 (2006) 2792-2794.

[55] Lu. J, Liu. S, Wang. M, Push-Pull Zinc Porphyrins as Light-Harvesters for Efficient Dye-Sensitized Solar Cells, J. Front. Chem, 6 (2018) 541. [56] K. Hara, T. Sato, R. Katoh, A. Furube, Y. Ohga, A. Shinpo, S. Suga, K.Sayama, H. Sugihara, H. Arakawa, Molecular Design of Coumarin Dyes for Efficient Dye-Sensitized Solar Cells, J. Phys. Chem. B, 107 (2003) 597-606.

[57] K. Hara, Y. Tachibana, Y. Ohga, A. Shinpo, S. Suga, K. Sayama, H. Sugihara, H. Arakawa, Dye-sensitized nanocrystalline TiO_2 solar cells based on novel coumarin dyes, J.Solar Energy Materials & Solar Cells, 77 (2003) 89-103.

[58] M. Chen, L-L. Shao, Review on the recent progress of carbon counter electrodes for dyesensitized solar cells, J. Chemical Engineering Journal, 304 (2016) 629-645.

[59] M.Z. Iqbal, S. Khan, Progress in the performance of dye sensitized solar cells by incorporating cost effective counter electrodes, J. Solar Energy, 160 (2018) 130-152.

[60] TN. Murakami, M. Grätzel, Counter electrodes for DSC: Application of functional materials as catalysts: A Review, J. Inorganica Chimica Acta, 361 (2008) 572-580

[61] R. Kumar, V. Sahajwalla , P. Bhargava , Fabrication of a counter electrode for dye sensitized solar cells (DSSCs) using a carbon material produced with the organic ligand 2-methyl-8-hydroxyquinolinol (Mq), J. Nanoscale Advances, 1 (2019) 3192-3199.

[62] C. Magne, optimisation de couches d'oxyde nano-structurees pour applications aux cellules solaires à colorant, Thèse de doctorat, Université de Pierre et Marie Curie (2012).

[63] Wu, Z. Lan, J. Lin, M. Huang, Y. Huang, L. Fan, G. Luo, Electrolytes in dye sensitized solar cells, Chemical Reviews, 115 (2015) 2136-2173.

- [64] https://www.hisour.com/fr/dye-sensitized-solar-cell-39656.
- [65] CleanTechDay 3rd Generation Photovoltaics, CSEM, Basel, 18 August 2009.

https://www.swissphotonics.net/libraries.files/TobyMeyerSolaronix.pdf.

- [66] https:// www.greatcellsolar.com
- [67] https://www.msm.ch/la cellule a pigment photosensible

[68] http://www.sony.net

Chapitre II

[1] S.Hao, J.Wu,Y.Huang, J.Lin, Natural Dyes as Photosensitizers for Dye-Sensitized Solar Cell, J. Solar Energy, 80 (2006) 209-214.

[2] Grgp.Smestad ,M .Gratzel, Demonstrating Electron Transfer and Nanotechnology: A Natural Dye-Sensitized Nanocrystalline Energy Converter, J. Chem. Educ, 75 (1998) 6-752.

[3] M .Boucharef, Réalisations et caractérisations optoélectronique de cellules solairesHybrides à colorants à base de ZnO, Thèse de doctorat, Université de Mentouri - Constantine, (2010).

[4] I. K. Ding, et al, Deposition of hole-transport materials in solid-state dye-sensitized solar cells by doctor-blading, J. Organic Electronics, 11 (2010) 1217-1222.

[5] F.C. Krebs, Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques, J. Solar Energy Materials & Solar Cells, 93 (2009) 394–412.

[6] L.Cojocaru, Films d'oxydes semi-conducteurs nanoporeux et nanocristallins pour dispositifs photovoltaïques hybrides, Thèse de doctorat, Université de Bordeau1(2012).

[7] L.C. Klein, Sol-gel Optics: Processing and applications, Kluwer academic publishers, London (1994).

[8] K. Kakiuchi, E. Hosono, S. Fujihara, Enhanced photoelectrochemical performance of ZnO electrodes sensitized with N-719, J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 179 (2006) 81–86

[9] E. Hosono, S. Fujihara, T. Kimura, H. Imai, Growth of layered basic zinc acetate in methanolic solutions and its pyrolytic transformation into porous zinc oxide films, J. Colloid and Interface Science, 272 (2004) 391–398.

[10] G. Rey, Etude d'oxydes métalliques nanostructurés (ZnO, SnO_2) pour applications photovoltaïques, Thèse de doctorat, Univ. Grenoble.

[11] K.Hamdani, M. Adnane, S. Sam et al, Deep insight into electron transport and photovoltaic parameters in DSSCs, J. Emerging Materials Research, (2019).

[12] Wu, Z. Lan, J. Lin, M. Huang, Y. Huang, L. Fan, G. Luo, Electrolytes in dye sensitized solar cells, J. Chemical Reviews, 115 (2015) 2136-2173.

[13] E. Haye, Substitution anioniques et cationiques de films minces d'orthoferrite de lanthane $LaFeO_3$ élaborés par pulvérisation cathodique magnétron. Thèse de doctorat, Université de Lorraine (2017).

[14] V.J. Keast, Application of EELS in Materials Science, Tutorial review, J. Materials Characterization, 73 (2012) 1-7.

[15] J.I. Goldstein, D.E. Newbury, P. Echlin, D.C.Joy, A.D. Romig, C.E. Lyman, C. Fiori, E. Lifshin, Electron Optics, Scanning, Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis (Second Edition), Plenum Press, New York, (1992) 21-160.

[16] B. D. Cullity, S.R. Stock, Elements of X-ray Diffraction, 3rd edition Prentice Hall. New Jersey, 2001.

[17] N. ZEBBAR, Elaboration et caractérisation de couches minces et d'hétéro-structures à base de ZnO, Thèse de doctorat, Univ. Alger: USTHB (2010).

[18] M.A Yangui, Etude des propriétés optiques et structurales des matériaux hybrides organiques-inorganiques à base de Plomb : émission de lumière blanche, Thèse de doctorat, Univ. Paris-Saclay et Sfax (2017).

[19] C. Kowalski, Dektak 6M Manual, Digital Instruments Veeco Metrology Group, (2002) p. 464.

[20] J. Bisquert, Theory of the Impedance of Electron Diffusion and Recombination in a Thin Layer, J. J. Phys. Chem. B, 106 (2002) 325-333.

[21] R. Kern, R. Sastrawan, J. Ferber, R. Stangl , J. Luther, Modeling and interpretation of electrical impedance spectra of dye solar cells operated under opencircuit conditions, J. Electrochimica Acta, 47 (2002) 4213-4225.

[22] Q.Wang, J-E. Moser, M. Gratzel, Electrochemical Impedance Spectroscopic Analysis of Dye-Sensitized Solar Cells, J. Phys. Chem B, 109 (2005) 14945-14953.

[23] A. Sacco, Electrochemical impedance spectroscopy: Fundamentals and application in dye-sensitized solar cells, J. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 79 (2017) 814-829.

[24] S. Sarker, A. J. Saleh Ahammad, H.W. Seo, D.M. Kim, Electrochemical Impedance Spectra of Dye-Sensitized Solar Cells: Fundamentals and Spreadsheet Calculation, J. Photoenergy, 2014 (2014) 1-17.

[25] J. Bisquert , F. Fabreagat-Santiago, Impedance spectroscopy: a general introduction and application to dye-sensitized solar cells, in Dye-Sensitized Solar Cells, K. Kalyanasundaram, Ed.1, p.98, (2010).

[26] F. F-Santiago, J. Bisquert, G. G-Belmonte, G. Boschloo, A. Hagfeldt, Influence of electrolyte in transport and recombination in dye-sensitized solar cells studied by impedance spectroscopy, J, Solar Energy Materials & Solar Cells, 87 (2005) 117–131.

Chapitre III

[1] K. Hara, Y. Tachibana, Y. Ohga, A. Shinpo, S. Suga, K. Sayama, H. Sugihara, H. Arakawa, Dye-sensitized nanocrystalline TiO_2 solar cells based on novel coumarin dyes, J. Solar Energy Materials & Solar Cells, 77 (**2003**) 89-103.

[2] Q.Wang, J.E. Moser, M. Grätzel, Electrochemical Impedance Spectroscopic Analysis of Dye-Sensitized Solar Cells, J. Phys. Chem. B, 109 (**2005**) 14945-14953.

[3] S. Sarker, A.J.S. Ahammad, H.W. Seo, D.M.Kim, Electrochemical Impedance Spectra of Dye-Sensitized Solar Cells: Fundamentals and Spreadsheet Calculation, J. Photoenergy, 2014 (2014) 1-17.

[4] Adriano Sacco, Electrochemical impedance spectroscopy: Fundamentals and application in dye-sensitized solar cells, J. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 79 (2017) 814-829.

[5] J. Villanueva-Cab, H. Wang, G.Oskam, L.M. Peter, Electron diffusion and back reaction in dye-sensitized solar cells: The effect of nonlinear recombination kinetics, J. Physical Chemistry Letters, 1 (2010)748-751.

[6] J. Van de Lagemaat, N.G. Park, A. J. Frank, Influence of Electrical Potential Distribution, Charge Transport, and Recombination on the Photopotential and Photocurrent Conversion Efficiency of Dye-Sensitized Nanocrystalline TiO₂ Solar Cells: A Study by Electrical Impedance and Optical Modulation Techniques, J. Phys. Chem. B, 104(2000) 2044-2052.

[7] I. Maurya, S. Senapati ,S. Singh, P. Srivastava, P. Maiti, L. Bahadur, Effect of Particle Size on the Performance of TiO₂ Based Dye-Sensitized Solar Cells, J. Energy Technology & Environmental Science, 3 (2018) 9872-988.

[8] N.-G. Park, J. van de Lagemaat, A. J. Frank, Comparison of Dye-Sensitized Rutile- and Anatase-Based TiO₂ Solar Cells, J. Phys. Chem. B, 104 (2000) 8989-8994

[9] G. Li, C. P. Richter, R. L. Milot, L. Cai, C. A. Schmuttenmaer, R. H. Crabtree, G. W. Brudvig , V. S. Batista ,Synergistic effect between anatase and rutile TiO_2 nanoparticles in dye-sensitized solar cells,J. Dalton Trans,45 (2009) 10078–10085.

[10] J. Xu, K. Li, S. Wu, W. Shi, T. Peng, Preparation of brookite titania quasi nanocubes and their application in dye-sensitized solar cells, J. Mater. Chem. A, 3 (2015) 7453-7462.

[11] R. Vittal, K-C. Ho, Zinc oxide based dye-sensitized solar cells: A review, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 70 (2017) 920-935.

[12] J. Patwaria, Inversion of activity in DSSC for TiO_2 and ZnO photo-anodes depending on the choice of sensitizer and carrier dynamics, J. Luminescence, 207 (2019) 169-176.

[13] N. Sakai, T. Miyasaka, T. N. Murakami, Efficiency Enhancement of ZnO-based Dyesensitized Solar Cells by Low-temperature $TiCl_4$ Treatment and Dye Optimization, J. Phys. Chem. C, 117, 21(2013) 10949–10956.

[14] S.S. Kim, J.H. Yum, Y.E. Sung, Flexible dye-sensitized solar cells using ZnO coated TiO₂ nanoparticles, J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 171 (2005) 269-273.

[15] C.S. Chou, F.C. Chou , J.Y. Kang, Preparation of ZnO-coated TiO_2 electrodes using dip coating and their applications in dye-sensitized solar cells, J. Powder Technology, 215-216 (2012) 38-45.

Résumé

Le but de ce travail a été la réalisation de cellules solaires de type "Grätzel" à base des matériaux à bas coût, recyclable et préservant l'environnement. Ces cellules composées de photo-anodes à base de TiO_2 et ZnO sensibilisées par un colorant organique (C343), un électrolyte à base d'iodure sous forme de gel et contre électrode carbonée.

Des couches poreuses ont été élaborées à base de TiO₂, ZnO, (ZnO:TiO₂) et structure composée (ZnO/TiO₂), (TiO₂/ZnO). Ces dernières sont déposées par la technique Doctor Blade sur des électrodes TCO, une autre couche à base de ZnO a été élaborée par CBD pour comparaison. Les caractérisations par MEB et DRX ont montré des morphologies uniformes et poreuses, les particules de taille nanométriques pour toutes les couches préparées. Ces couches ont été sensibilisées par le colorant organique C343. Le spectre UV-Visible de la photo-anode ZnO/C343 a présente une forte absorption dans le visible par rapport la photo-anode TiO₂/C343.

Des cellules solaires à colorant ont donc été réalisées à partir de ces photo-anodes, en utilisant un électrolyte quasi- solide à base d'iodure et des contre électrodes carbonées. Les mesures I(V) et d'impédance ont montré que le rendement de la cellule à base de TiO₂ (P25) avec (D ~20nm) et composition de phase (anatase /rutile), est 75% plus grand que le rendement de celle à base de TiO₂ (B) avec (D ~100nm) et composition de phase (anatase /rutile).

Par contre, le rendement de la cellule à base de ZnO avec des larges nanoparticules ~ 100 nm est plus élevé que celle à base de TiO₂ et toutes les autres cellules car leur taux de recombinaison de charge est minime. Les cellules à base d'oxyde mixte (ZnO:TiO₂) ont montré des résultats prometteurs et celles à base de structure composée ont montré des faibles performances avec le colorant organique.

La cellule à base de ZnO sensibilisée par un colorant organique reste la plus performante.

Mots clés: Cellule Solaire de Grätzel, ZnO, TiO₂, (ZnO:TiO₂), Nanoparticules, Colorant organique (C343), Carbone.

Abstract

The aim of this work was the realization of solar cells of the "Grätzel" type based on materials at low cost, recyclable and preserving the environment. These cells composed of TiO_2 and ZnO photo-anodes sensitized by an organic dye (C343), an iodide electrolyte in gel form and carbon counter electrode.

Porous thin films were developed based on TiO_2 , ZnO, (ZnO: TiO_2) and composite (ZnO/ TiO_2), (TiO_2/ZnO). These are deposited by Doctor Blade technique on TCO electrodes, another thin film based on ZnO was developed by CBD for comparison. Characterizations by SEM and XRD showed uniform and porous morphologies and nanometric size particles for all the thin films. These thin films were then sensitized with the organic dye C343. The UV-Visible spectrum of the ZnO/C343 photo-anode exhibits strong absorption in the visible range compared to the TiO₂/C343 photo-anode.

Dye solar cells have therefore been produced from these photo-anodes, using a quasisolid electrolyte based on iodide and carbon counter electrodes. The I(V) and impedance measurements showed that the efficiency of the TiO₂ (P25) cell with (D ~20nm) and phase composition (anatase / rutile), is 75% greater than the efficiency of that based on TiO₂ (B) with (D ~100nm) and phase composition (anatase / brookite).

On the other hand, the efficiency of the ZnO cell with large ~100nm nanoparticles is higher than that based on TiO_2 and all the other cells because their charge recombination rate is minimal. Cells based on mixed oxide (ZnO: TiO_2) showed promising results and those based on composite structure showed poor performance with the organic dye.

The ZnO cell sensitized by an organic dye remains the most efficient.

Key words: Grätzel Solar Cell, ZnO, TiO₂, (ZnO: TiO₂), Nanoparticles, Organic dye (C343), Carbon.

ملخص

الهدف من هذا العمل هو تحقيق خلايا شمسية من نوع "قراتزال" تعتمد على مواد بتكلفة منخفضة وقابلة لإعادة التدوير وتحافظ على البيئة. تتركب هذه الخلايا من أنودات ضوئية مستندة على TiO₂ و ZnO و المحسسة بواسطة صبغة عضوية (C343) ، إلكتروليت قائم على اليوديد في شكل هلام وكاتود من الكربون.

تم تحضير الطبقات المسامية القائمة على ZnO, TiO₂، (ZnO,TiO₂) والتركيب (ZnO/TiO₂)، (TiO₂/ZnO) باستخدام طريقة دكتور بلاد على أقطاب TCO. وقد تم تحضير طبقة أخرى على أساس ZnO. طريقة CBD للمقارنة. الخصائص المدروسة بواسطة SEM و XRD اظهرت أشكالًا موحدة ومسامية وحبيبات نانومتريه لجميع الطبقات المحضرة. هذه الطبقات تم تحسسها باستخدام الصبغة العضوية C343. يُظهر الطيف للأشعة فوق البنفسجية-المرئي للأنود الضوئي ZnO/C343 امتصاصًا قويًا في النطاق المرئي مقارنةً بالأنود الضوئي TiO₂/C343.

تظل الخلية القائمة على ZnO والمُحسَّسة بصبغة عضوية هي الأكثر كفاءة.

الكلمات المفتاحية: خلية من نوع قراتزال، ZnO، TiO₂، (ZnO:TiO₂) ، حبيبات نانوية ، صبغة عضوية (C343) ، كربون.