

Université du Québec

INRS (Énergie- Matériaux- Télécommunication)

Incorporation des Nanotubes de Carbone dans la couche active d'une cellule photovoltaïque à colorant

Par

Kadiatou Thérèse DEMBÉLÉ

Mémoire présenté pour l'obtention du grade de Maître ès sciences (M.Sc) en Sciences de l'Énergie et des Matériaux

Jury d'évaluation

Président du Jury et examinateur interne	Andreas Ruediger, INRS (Énergie Matériaux et Télécommunication)
Examineur externe	Carlos Silva, Université de Montréal
Examineur interne	Andreas Ruediger, INRS-EMT
Directeur de recherche	Federico Rosei, INRS-EMT
Codirectrice de recherche	Clara Santato, École Polytechnique de Montréal

*Je dédie ce mémoire à mes parents, mon
père Cyriaque Dembélé et ma mère Aminata
Sanogo qui n'ont ménagé aucun effort pour
la réussite de mes études.*

Résumé:

L'énergie solaire est la plus inépuisable et disponible des énergies renouvelables. C'est pourquoi le développement des dispositifs photovoltaïques a attiré beaucoup d'intérêts dans le monde scientifique. La technologie à base de silicium est jusqu'à date la plus exploitée dans le domaine photovoltaïque. Par ailleurs, malgré que ces cellules (à base de silicium) offrent une bonne efficacité énergétique, leurs prix demeurent élevés à cause des traitements et de la manufacture du silicium.

Beaucoup de matériaux sont indiqués pour la conception des dispositifs photovoltaïques, mais bon nombres d'entre eux n'offrent pas un rapport optimal efficacité/coût limitant ainsi leurs expansions.

Les cellules photovoltaïques à colorant communément appelées "Cellule Grätzel" furent développées ces dernières décennies comme étant la 3^{ème} génération des cellules solaires [1]. C'est une technologie simple et peu couteuse car elle utilise des matériaux semi-conducteurs peu couteux et disponibles; Par exemple: le dioxyde de titane (TiO_2) ou l'oxyde de Zinc (ZnO). Cependant leurs efficacités demeurent faibles par rapport à celles des cellules de la génération précédente (à base de silicium). Ceci est dû entre autre au degré de pureté du matériau semi-conducteur utilisé.

Pour rendre ces cellules Grätzel plus compétitives il est important d'étudier leurs caractéristiques et la possibilité d'ajout (et/ou de remplacement de certains composants par) d'autres matériaux susceptibles d'améliorer l'absorption des photons ainsi que le transport de charge dans la couche active et en limitant la recombinaison des charges afin d'augmenter leur rendement de conversion de la cellule.

Notre attention fut retenue par les Nanotubes de carbone à cause de leurs extraordinaires propriétés physiques et mécaniques et le fait qu'ils soient de bons candidats dans l'amélioration des performances des cellules solaires. [1], [2], [3]

En outre, en fonction des conditions thermiques de préparation des cellules photovoltaïques (PV) à colorant, il a été rapporté que les NTCs peuvent contribuer à l'augmentation de l'efficacité de ces cellules [4], [5].

Cependant, cette incorporation des NTCs dans la couche active des cellules à colorant peut être nuisible si les conditions d'expérience et les quantités de NTCs utilisées ne sont pas optimales.

Le présent projet étudie les différentes conditions d'utilisation des NTCs dans les cellules à colorant pour atteindre à une plus grande efficacité énergétique du système.

Remerciements:

Je remercie:

Mes deux superviseurs, mon Directeur de Thèse Federico Rosei, et ma co-directrice Clara Santato pour leur disponibilité et toute l'aide qu'ils m'ont apporté durant mes études;

Tous mes collègues du Groupe NFL (Nano Femto Lab) au centre INRS-EMT qui m'ont toujours assisté durant cette étude;

Les Professeurs Dicarlo et tout son groupe du CHOSE (center for hybrid organic Solar Energy) à Rome en Italie; et Dimitri Perepichka à McGill au Canada qui ont bien voulu mettre leurs équipements à ma disposition pour la fabrication et la caractérisation de mes cellules;

Le Dr Tao Ye au CNRC à Ottawa qui m'a assisté pour toutes les mesures de l'efficacité quantique externe des cellules;

Les Professeurs Enrico Traversa, Silvia Licocchia, et le Dr Antonio Rinaldi du département de chimie de la faculté des sciences de l'université Tor Vergata de Rome en Italie qui furent toujours disponibles pour m'assister en m'offrant des soutiens techniques et intellectuels;

Monsieur Pierre Bérégovoy PDG de la BICIM au Mali et Madame Gakou Salimata Fofana EX présidente de l'association des femmes ingénieures du Mali (AFIMA), mes oncles Arona Coulibaly, Hamed Diane Semega et Hamidou. G Kansaye qui m'ont toujours motivé depuis le Mali et m'ont apporté des soutiens psychologiques nécessaires pour la réussite de mes études;

Tout le personnel du centre EMT de l'INRS à Varennes (QC) Canada;

Et enfin tout ce qui m'ont apporté leur soutien logistique, intellectuel, psychologique....Pour la réalisation de ce travail

Table de matières

	Pages
Dédicace	i
Résumé	ii
Remerciement	iv
Liste des figures	vii
Liste des tableaux	x
Liste des abréviations	xi
 Chapitre 1: Introduction 	
1.1 Généralité et Problématique	1
1.2 Objectifs et Méthodologie	3
Références bibliographiques	5
 Chapitre 2: Les cellules photovoltaïques 	
2.1 Effet photovoltaïque	6
2.2 Historique	6
2.3 Semi-conducteurs dans les dispositifs photovoltaïques	8
2.3.1 Mobilité des porteurs de charges	10
2.3.2 Absorption des photons	11
2.3.3 Longueur de diffusion des électrons	12
2.3.4 Interfaces métal/semi-conducteur	13
2.4 Différents types de cellules photovoltaïques: cas du Silicium	16
2.5 Cellules photovoltaïques à colorant	17
Références bibliographiques	20
 Chapitre 3 : Les matériaux carbonés 	
3.1 Carbone	21
3.2 Nanotubes de carbone	22
3.2.1 les nanotubes de carbone mono-feuillet	22
3.2.2 Les nanotubes de carbone multi-feuillets	24
3.2.3 Propriétés physiques des nanotubes de carbone	25
3.2.3.1 Propriétés de conduction électrique	26
3.2.3.2 Propriétés électroniques	26
3.2.3.3 Propriétés optiques	27
3.3 Nanotubes de carbone dans les cellules photovoltaïques	28
3. 3.1 Nanotubes de carbone dans les cellules à base de Silicium	28
3. 3.2 Nanotubes de carbone dans les cellules organiques	28
3. 3.3 Nanotube de carbone dans les cellules à colorant	30
Références bibliographiques	32
 Chapitre 4 : Partie expérimentale 	
4.1 Les matériaux	37
4.1.1 Matériaux semi-conducteurs	37

4.1.2 Colorant	43
4.1.3 Électrolyte	44
4.1.4 Contre électrode	46
4.1.5 Substrat	46
4.2 Préparation des échantillons et Assemblage de la cellule	47
4.2.1 Préparation de la contre- électrode	47
4.2.2 Préparation de l'électrode	47
4.2.3 Assemblage de la cellule	48
Références bibliographiques	50
Chapitre 5 : Résultats et discussion	
5.1 Morphologie et Structure des échantillons	51
5.2 Diffraction au rayon X	54
5.3 Absorption optique	56
5.4 Caractérisation de la cellule	59
Conclusion et Perspectives	69
Épilogue	70
Annexes	71
Annexe 1: Différentes formes du carbone	71
Annexe 2: Résumé des différents modes de synthèses des nanotubes de carbone	74
Annexe 3: Fabrication du dioxyde de titane	75
Annexe 4: Différents types de colorants et leurs absorptions	78
Annexe 5: Circuit équivalent d'une cellule photovoltaïque	80
Références Bibliographiques	83

Liste des Figures

Fig. 2.1: Efficacité des différents types de technologies en fonction des années

Fig. 2.2 : Absorption des photons dans les semi-conducteurs

Fig.2.3: Diagramme de bande d'énergie d'un métal/ semi-conducteur avant et après contact

Fig.2.4 : Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque à base de Silicium

Fig.2.5: Schéma descriptif du fonctionnement d'une cellule à colorant

Fig.3.1: Structure du type nid d'abeille du graphène

Fig.3.2: Structure d'une feuille de graphite à droite et d'un nanotube de carbone à gauche.

Fig.3.3: Schéma du principe de fonctionnement d'une cellule à colorant avec les nanotubes de carbone.

Fig. 4.1: Poudre de TiO_2 vue à l'œil nu.

Fig.4.2: Image des nanoparticules de TiO_2 avec un MET (microscope électronique à transmission) avec une résolution de 300nm

Fig. 4.3: Image et structure cristallographique du rutile (les atomes de Ti^{4+} en gris et O^{2-} en rouge)

Fig. 4.4: Image et structure cristallographique de l'anatase (les atomes de Ti^{4+} en gris et O^{2-} en rouge).

Fig. 4.5: Image et structure cristallographique du brookite (les atomes de Ti^{4+} en bleu et O^{2-} en rouge)

Fig. 4.6: Image d'une Illménite.

Fig.4.7: Transport d'électron à travers les nanoparticules des semi-conducteurs (TiO_2 et MWCNTs).

Fig.4.8: Spectre solaire.

Fig.4.9: Spectre d'absorption du N719.

Fig.4.10 : Schéma de fabrication d'une cellule à colorant avec les nanotubes de carbone.

Fig. 5.1: Schéma de principe d'un Microscope Électronique à Balayage. A : Canon à électrons.

Fig. 5.2a: Image par MEB des agglomérats de dioxyde de titane

Fig. 5.2b: Image par MEB de la distribution des particules de TiO_2 et MWCNTs dans la cellule

Fig. 5.2c: Image par MEB de la l'inter-connexion des agglomérats de TiO_2 par les MWCNTs

Fig. 5.2d: Image par MET des nanoparticules de TiO_2 attachés à un MWCNT

Fig. 5.2e: Image par MET de la liaison entre différents sites de TiO_2 par un MWCNT

Fig.5.3: Schéma de principe du diffractomètre de poudre.

Fig.5.4: Patron de diffraction (diffractogramme) d'un échantillon composé de TiO_2 , des MWCNTs sur de l'ITO.

Fig.5.5: Spectre d'absorption UV-Visible des échantillons

Fig. 5.6: Liaison entre les nanoparticules de TiO_2 , des molécules du colorant et des nanotubes de carbone

Fig.5.7: Schéma équivalent de la cellule photovoltaïque

Fig.5.8: Courbe I-V d'une cellule avec et sans nanotubes de carbone.

Fig.5.9: Courbe de l'efficacité quantique de la cellule sans nanotubes de carbone

Fig.5.10: Courbe de l'efficacité quantique de la cellule avec nanotubes de carbone

Fig.5.11: Variation des efficacités des cellules avec et sans nanotubes de carbone dans le temps.

Fig. A.1.1: Maille élémentaire de type «diamant»

Fig. A.1.2: Structure du fullerène.

Fig. A.3.1: La Pyrolyse Laser

Fig. A.4. 1: Schéma de la structure des complexes de ruthénium respectivement N-3, N-719, Z-907.

Fig. A.4.2: Spectre d'absorption des colorants N-719 et Z-907.

Fig. A. 5.1: Schéma d'une diode

Fig. A. 5.2: Schéma d'une cellule éclairée

Fig. A.5.3: Schéma équivalent d'une cellule photovoltaïque.

Fig.A.5.4: Courbe I-V.

Liste des tableaux:

Tableau 2.1 : Classification périodique des éléments.

Tableau 2.2: Travail de sortie de quelques métaux et leurs hauteurs de barrière sur du silicium, germanium et de l'arséniure de galium

Tableau 3. 1 : Récapitulatif de différentes formes de carbone

Tableau 4.1: Comparaison entre les phases anatase et rutile.

Tableau 4.2: Caractéristiques du dioxyde de titane

Tableau 5.1: Caractéristiques des cellules à colorant avec et sans nanotubes de carbone

Tableau A.1: Récapitulatif des trois colorants des trois colorants les plus utilisés dans les cellules à colorant

Tableau A.2: Résumé des différents modes de synthèse des nanotubes de carbone

Liste des abréviations

NTCs: nanotubes de carbone

MWCNTs: Multi wall carbon nanotube

SWCNTs: single wall carbon nanotube

DSSCs: dye sensitized solar cell

P3HT: poly (3-hexylthiophène)

PPV: para-phénylène-vinylène

PCBM : [6, 6]-phényl-C61-butyrate de méthyle

PEDOT: poly (3, 4-éthylènedioxythiophène)

PSS: poly (styrène sulfonate)

PEN : poly (éthylène naphtalate)

CIS: cuivre-indium-sélénium

GaAs : Arséniure de Gallium

GaInP2: Gallium Indium Phosphide

Pa: Pascal

TPa: Téra-Pascal

HOMO: High occupied molecular orbital

LUMO: Low unoccupied molecular orbital

LiI: Iodure de lithium

I₂: Iode

TiO₂: dioxyde de titane

TBP: 4-tert-butyl-pyridine

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

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

Z-907: cis-bis (isothiocyanato)(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato)(4,4'-di-nonyl-2'-bipyridyl)ruthenium(II)

ITO: Indium Thin oxide

FTO: Fluorine thin oxide

Voc: tension à circuit ouvert en Volt

Isc: Courant de court circuit en milli Ampère

I_{max} : intensité maximale de courant

V_{max} : tension maximale

P_{max} : Puissance Maximale

FF : Facteur de forme

η = rendement

CVD : Chemical vapour deposition

Chapitre 1

INTRODUCTION

Ces dernières années, l'énergie fait l'objet d'un véritable débat de société. Libéralisation des marchés, augmentation des prix, émission des gaz à effet de serre, énergie renouvelable, réchauffement climatique... Le monde industrialisé est totalement tributaire d'énergie sous toutes ses formes. Celle-ci est le moteur de notre dynamisme, le support de notre indolence, la base de la productivité industrielle et agricole et l'accès aux biens de consommation. Il existe deux formes d'énergie, l'une faite de tensions, c'est l'énergie potentielle celle que l'on peut stocker; l'autre est faite de mouvement, c'est l'énergie vive, qu'elle soit mécanique, lumineuse (radiations), thermique, acoustique ou encore électrique.^[6] Cette énergie de mouvement interagit avec la matière qu'elle rencontre : de ce fait elle se dissipe progressivement en transférant son impulsion aux électrons, aux atomes, aux molécules de la matière rencontrée.

1.1 Généralité et Problématique:

L'accès à des sources d'énergie renouvelables et durables est le plus grand défi de l'humanité pour le 21^{ème} siècle. Toutes les activités de la société moderne dépendent énormément de l'énergie. D'une manière générale, tous les pays (et en particulier les pays en voie de développement) aspirent à des croissances industrielles et économiques absolues qui ne peuvent être atteintes sans avoir accès à des sources d'énergie importantes.

Certains pays ont des ressources énergétiques naturelles, mais la plupart des pays n'ont aucune ressource et doivent compter sur l'importation de vecteurs énergétiques tels que le pétrole et le carbone. Par ailleurs, les sources d'énergie basées sur le pétrole ont des conséquences négatives sur l'environnement. Il est donc essentiel de développer des sources d'énergie alternatives aux ressources polluantes (exemple: le pétrole, charbon...) dans l'optique d'un développement durable. En d'autres termes, avec tous les problèmes qui se trouvent actuellement au niveau des gisements des ressources conventionnelles, la survie énergétique de l'humanité est dans les énergies nouvelles et renouvelables.^[7]

L'énergie la plus universelle (et accessible partout dans le monde) et la plus respectueuse de notre environnement est l'énergie solaire.

Sur Terre, l'énergie solaire est à l'origine du cycle de l'eau, du vent et de la photosynthèse créée par le règne végétal, dont dépend le règne animal via les chaînes alimentaires. L'énergie solaire est donc à l'origine de toutes les énergies sur Terre à l'exception de l'énergie nucléaire, de la géothermie et de l'énergie marémotrice.

La terre est soumise à une irradiation solaire d'une puissance moyenne de 174 000 TeraWatt (TW) et ainsi, chaque année, la terre reçoit environ 3 850 Zettajoules (ZJ) d'énergie du soleil. ^{[8], [9]}

L'exploitation actuelle la plus répandue et la plus efficace de cette énergie est assurée par l'utilisation des dispositifs photovoltaïques.

Les cellules photovoltaïques à base de silicium sont les plus courantes de nos jours. Malgré le fait que ces cellules soient les plus efficaces d'un point de vue énergétique (pouvant aller jusqu'à 24% d'efficacité), ^[10] elles ne sont pas très accessibles par les populations à cause de leur coût de production élevé. Généralement le coût de production des semi-conducteurs est proportionnel à leurs degrés de pureté (le degré de pureté du Silicium est très élevé par rapport à celui du dioxyde de titane d'où cette différence au niveau des coûts de production des deux types de cellule). Si on veut réellement exploiter l'énergie solaire, les dispositifs doivent être accessibles à des prix abordables. Dans beaucoup de pays, avoir une autonomie énergétique basée sur le solaire demeure un luxe à cause des coûts.

Vers les années 1991, une nouvelle classe de cellules photovoltaïques à base de colorant furent expérimentées par le Professeur Michael Grätzel d'où son appellation de "Cellule Grätzel". ^[11] Ces cellules sont très accessibles à cause de leur faible coût et de la simplicité du processus de fabrication. Par ailleurs leurs efficacités énergétiques ($\leq 12\%$ au laboratoire) ^[12] demeurent assez faibles en comparaison à celles des cellules à base de silicium (entre 15% et 20% pour les modules commerciaux et environ 25% pour les monocristallins optimisés en laboratoire). ^[13] Donc le développement de nouvelles structures et de nouveaux matériaux est nécessaire pour rendre ces cellules plus attractives.

De part leurs propriétés exceptionnelles (mécaniques et physiques) et leur bon contact électrique avec les TiO_2 utilisés dans les cellules à colorant, les nanotubes de carbone sont des matériaux prometteurs dans l'amélioration des cellules à colorant. Les nanotubes

de carbone ont une très bonne conductivité électrique. En utilisant ces propriétés physiques on envisage améliorer le transport d'électron dans la couche active. Cependant on doit déterminer la quantité optimale de nanotubes de carbone à utiliser. L'utilisation excessive des nanotubes fortement conducteurs risque de créer un court circuit dans le dispositif. Dans le cas contraire, l'effet de cet ajout des nanotubes serait insignifiant et difficile à distinguer.

En tenant compte de ces remarques, par l'incorporation adéquate et mesurée des nanotubes, on espère augmenter l'efficacité énergétique de la cellule. Pour le présent projet on utilise les nanotubes de carbone multi-parois qui ont un coût abordable par rapport aux mono-parois avec de bonnes propriétés physiques (bonnes conductivités électrique et thermique). Certains chercheurs ont déjà publié des résultats très prometteurs obtenus ^[3] en utilisant des nanotubes de carbone dans des dispositifs photovoltaïques (des cellules organiques notamment avec le polythiophène, des cellules à colorants avec de l'oxyde de zinc et du dioxyde de titane).

1.2 Objectif – méthodologie

L'objectif global de ce projet de maîtrise est d'étudier le mécanisme mis en jeu ainsi que l'effet d'incorporation des effets des nanotubes de carbone sur les caractéristiques d'une cellule à colorant.

Les objectifs spécifiques sont :

- La recherche de conditions optimales d'utilisation (types de nanotubes, concentrations, quantité, pureté) des nanotubes de carbone dans la couche active de la cellule.
- L'étude du mécanisme de la cellule et de l'interaction entre les différents matériaux utilisés dans la fabrication de la cellule.
- L'augmentation de l'efficacité énergétique de la cellule

Pour ces recherches de maîtrise dans un premier temps, on utilisera seulement les nanotubes de carbones multi-parois à cause de leur bonne conductivité électrique et de leur faible coût de production.

La méthodologie de ces travaux de recherche est la suivante :

- Fabrication des échantillons avec la méthode conventionnelle établie par le Professeur Grätzel en utilisant différentes concentrations de nanotubes de carbone en variant conditions de fabrications (notamment les épaisseurs des couches).
- Étude (de l'optimisation de l'absorption et des propriétés électrochimiques) des échantillons préparés.
- Optimisation des procédés de fabrication de la cellule et d'utilisation des nanotubes de carbone en s'appuyant sur l'analyse des résultats obtenus au second point pour les différents échantillons.

References 1:

1. <http://www.onera.fr/coupdezoom/19-nanotubes.php>.
2. J. Arranz-André and W. J. Blau: *Enhanced device performance using different carbon nanotube types in polymer photovoltaic devices*. Carbon 2008, 46,15, 2067-2075.
3. Musa, M. Baxendale, G.A.J Amaratunga, W. Eccleston *Properties of regioregular poly (3-octylthiophene)/MWCNTs*. Syntetic Metal. 102 (1999) 1250.
4. T. Sawatsuk, A. Chindaduang, C. Sae-kung, S. Pratontep, G. Tumcharern; *Dye-sensitized solar cells based on TiO₂-MWCNTs composite electrodes: Performance improvement and their mechanisms*, Diamond & Related Materials 18 (2009) 524–527.
5. Kun-Mu Lee, Chih-Wei Hu, Hsin-Wei Chen and Kuo-Chuan Ho, *Incorporating carbon nanotube in a low-temperature fabrication process for dye-sensitized TiO₂*. Solar cells solar energy materials & solar cell. 92 (2008) 1626-1633.
6. Claude Ronneau; *Énergie, pollution de l'air et développement durable*; UCL, Presse universitaire de Louvain 2004.
7. John Wiley, General Energetic: *Energy in the Biosphere*, Vaclav Smil, V.1991. P.240.
8. http://fr.wikipedia.org/wiki/Irradiation_solaire.
9. http://fr.wikipedia.org/wiki/Ressources_et_consommation_%C3%A9nerg%C3%A9tiques_mondiales#Consommation_.C3.A9nerg.C3.A9tique_mondiale.
10. <http://www.eng.unsw.edu.au/news/2008/1031.htm>S: magic solar milestone reached. Oct. 31, 2008.
11. B. O ' Regan, M. Grätzel, *A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films*, Nature 353, 737-740 (1991).
12. http://fr.ekopedia.org/Cellules_graetzel
13. http://www.ecosources.info/dossiers/Types_de_cellules_photovoltaiques

Chapitre 2

LES CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES

Dans ce chapitre nous allons décrire les différents types de cellules photovoltaïques. Une cellule PV est un composant électronique qui, exposé à la lumière (photon) génère de l'électricité. C'est l'effet Photovoltaïque qui est à l'origine de ce phénomène.

2.1 Effet Photovoltaïque

L'effet PV s'observe dans des semi-conducteurs, matériaux les plus souvent cristallins, caractérisés par le fait que des électrons de liaison normalement bloqués dans les liaisons du Crystal peuvent, sous activation photonique être propulsés dans un état d'énergie qui les rend mobiles dans la structure du semi-conducteur. L'effet photovoltaïque est la capacité qu'ont certains matériaux semi-conducteurs de transformer la lumière en électricité. ^[1]

2.2 Historique

L'effet photovoltaïque est découvert en 1839 par Antoine Becquerel ^{[2], [3]} qui a noté qu'une chaîne d'éléments conducteurs d'électricité donnait naissance à un courant électrique spontané quand elle était éclairée; 57 ans avant que son petit fils Henri ne découvre la radioactivité. L'effet PV transforme l'énergie lumineuse en électricité; Par la mise en œuvre des matériaux semi-conducteurs, il utilise les photons pour créer des paires électrons-trous dans le volume du matériau. Ainsi apparait une différence de potentiel entre les bornes de la cellule. En circuit fermé celle-ci génère un courant électrique continu.

Bien que la découverte de l'effet PV remonte au début du 19^{ème} siècle, ce n'est que dans les années 1950 ^[4] que furent réalisées les premières cellules permettant de transformer l'énergie électromagnétique du soleil en énergie électrique utile avec un rendement de 6%. En voici quelques réalisations ^[5]:

1883- Première cellule PV (à base de l'or sur du sélénium Au/Se) par Charles Fritts;

1954- Première cellule PV viable à base de silicium par Chapin, Fuller, Pearson dans le laboratoire Bell aux USA;

1970-1980- Cellule PV organique par Ghosh, Chamberlain, Tang;

1980-Cellule PV à colorant par Micheal Grätzel;

1995- Cellule PV à base de Polymère (plastique) par Wudl & Heeger.

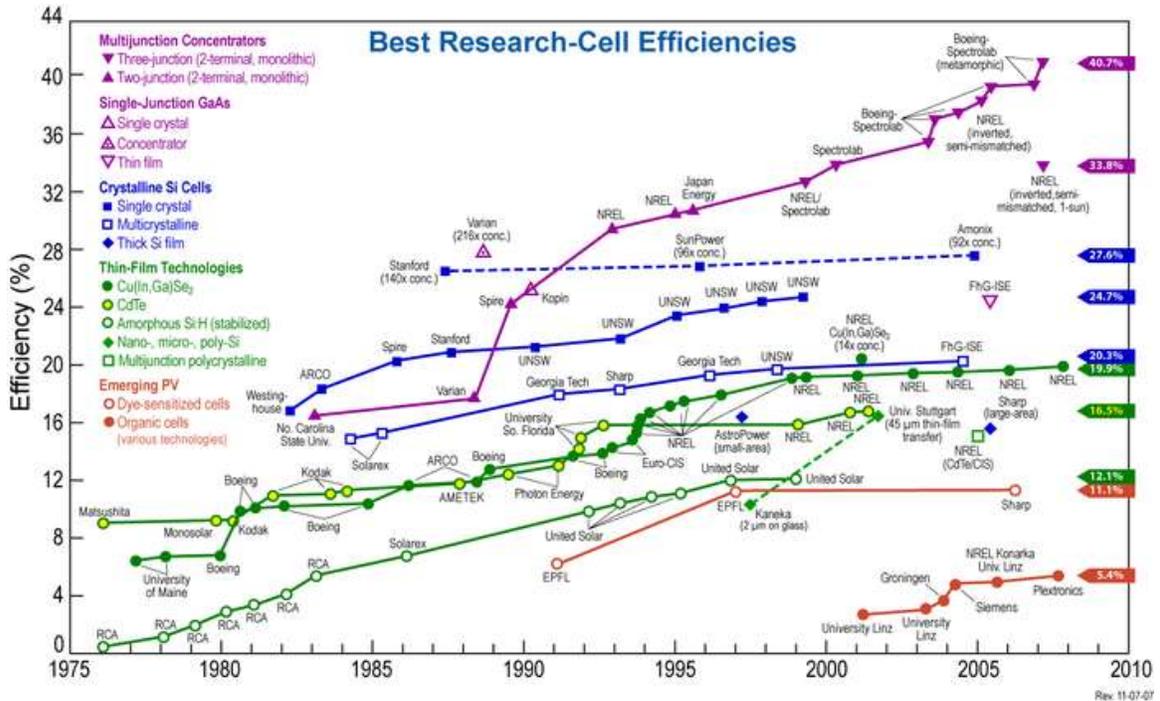


Fig. 2.1: efficacité des différents types de technologies photovoltaïques en fonction des années. [6]

Les cellules PV sont divisées en trois grandes générations en fonction de l'année de leurs premières expérimentations et des matériaux utilisés. Les premières cellules furent à base de Sélénium (Se), mais elles ne furent pas pratiques à cause de leurs rendements très faibles.

- **Première génération:** cellule à base du Silicium monocristallin
- **Deuxième génération (couche mince):** Les matériaux utilisés pour cette génération sont le Silicium amorphe (a-Si), le Silicium Polycristallin (Poly-Si), le

Tellurure de Cadmium (CdTe), L'arséniure de gallium (GaAs), CIGS (cuivre, indium, gallium et sélénium) un alliage à structure chalcopyrite.

- **Troisième génération:** Les matériaux utilisés pour cette génération sont les nanomatériaux tels que le sulfure de cadmium (CdS), les oxydes de zinc (ZnO); le dioxyde de titane (TiO₂); les semi-conducteurs organiques (les polymères conjugués, les petites molécules); et les colorants organiques.

2.3 Semi-conducteurs dans les dispositifs photovoltaïques:

Les Semi-conducteurs sont constitués d'atomes individuels liés entre eux dans une structure régulière et périodique pour former un arrangement en vertu duquel chaque atome est entouré de 8 électrons. Les atomes dans un semi-conducteur sont des matériaux à partir de soit le groupe IV de la classification périodique, ou d'une combinaison du groupe III et du groupe V (appelé semi-conducteurs III-V), ou des combinaisons de groupe II et du groupe VI (appelés semi-conducteurs II-VI). Le silicium est le matériau semi-conducteur le plus utilisé car il constitue la base de circuit intégré (CI) et la plupart des cellules solaires sont également à base de silicium. Un tableau périodique complet est donné:

								VIIIA
								² He 4.003
		IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA		
		⁵ B 10.811	⁶ C 12.011	⁷ N 14.007	⁸ O 15.999	⁹ F 18.998	¹⁰ Ne 20.183	
		¹³ Al 26.982	¹⁴ Si 28.086	¹⁵ P 30.974	¹⁶ S 32.064	¹⁷ Cl 35.453	¹⁸ Ar 39.948	
IB	IIB							
²⁹ Cu 63.54	³⁰ Zn 65.37	³¹ Ga 69.72	³² Ge 72.59	³³ As 74.922	³⁴ Se 78.96	³⁵ Br 79.909	³⁶ Kr 83.80	
⁴⁷ Ag 107.870	⁴⁸ Cd 112.40	⁴⁹ In 114.82	⁵⁰ Sn 118.69	⁵¹ Sb 121.75	⁵² Te 127.60	⁵³ I 126.904	⁵⁴ Xe 131.30	
⁷⁹ Au 196.967	⁸⁰ Hg 200.59	⁸¹ Tl 204.37	⁸² Pb 207.19	⁸³ Bi 208.980	⁸⁴ Po (210)	⁸⁵ At (210)	⁸⁶ Rn (222)	

Tableau 2.1 : Classification périodique des éléments.

Un semi-conducteur peut être soit d'un seul élément, tels que le silicium ou de germanium, un composé, tel que GaAs, InP ou CdTe, ou d'un alliage, tels que $\text{Si}_x \text{Ge}_{(1-x)}$ ou $\text{Al}_x \text{Ga}_{(1-x)}$, où x est la fraction de l'élément particulier et varie de 0 à 1.

La famille des matériaux semi-conducteurs, à bande interdite de l'ordre de 1eV, peut être divisée en deux groupes: les matériaux à gap direct, comme la majorité des composés issus des colonnes III et V du tableau périodique des éléments chimiques, et les matériaux à gap indirect, comme le silicium (colonne IV).

La notion de gap direct et indirect est liée à la représentation de la dispersion énergétique d'un semi-conducteur: Diagramme E (Energie) - k (Vecteur d'onde). Ce diagramme sert à définir spatialement les extrema des bandes de conduction et de valence. Ces extrema représentent, dans un semi-conducteur à l'équilibre, des domaines énergétiques où la densité de porteurs type p pour la bande de valence et type n pour la bande de conduction sont importantes.

On parle de semi-conducteur à gap direct, pour un semi-conducteur dont le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se situent à une valeur voisine du vecteur d'onde k sur le diagramme E (k). On parle de semi-conducteur à gap indirect, pour un semi-conducteur dont le maximum de bande de valence et le minimum de la bande de conduction se situe à des valeurs différentes du vecteur d'onde k sur le diagramme E (k).

Dans le cadre des applications en émetteur de lumière (interaction lumière/matière), on privilégie les matériaux à gap direct. Les valeurs limites de bandes étant localisées à des valeurs de k identiques, les probabilités de recombinaisons radiatives des porteurs sont plus importantes (cf. rendement quantique interne) car elles sont en accord avec le principe de conservation de la quantité de mouvement et par conséquent du vecteur d'onde k .

Le minimum de la bande de conduction est localisé sur l'axe Δ , en $k \neq 0$, ce qui en fait un semi-conducteur à gap indirect.

Les paramètres les plus importants d'un matériau semi-conducteur pour le fonctionnement des cellules solaires sont les suivants:

- le nombre de transporteurs disponibles pour la conduction;
- l'interface métal- semi conducteur;
- l'écart de la bande (bande interdite E_g) et
- la «génération» et la recombinaison des porteurs libres en réponse à la lumière qui brille sur le matériel.

2.3.1 Mobilité des porteurs de charges

Le mouvement des porteurs de charges dans un semi-conducteur sous l'action d'un champ électrique \vec{E} est caractérisé par sa conductivité et sa mobilité.

La mobilité des charges est la facilité avec laquelle se déplace un transporteur dans un matériau particulier. [7]

On se place dans un matériau possédant des porteurs libres de charge q , auquel on applique un champ électrostatique \vec{E} permanent (noter aussi l'absence de champs \vec{B}). Appliquons alors le principe fondamental de la dynamique dans le référentiel du conducteur supposé galiléen (voir force électromagnétique) :

$$m \frac{d\vec{v}}{dt} = q\vec{E} \quad (2.1)$$

D'où
$$\vec{v} = \frac{q\vec{E}}{m} t + \vec{v}_0 \quad (2.2)$$

En considérant que la vitesse diverge et donc le vecteur de la densité de courant aussi car

$$\vec{j} = qn \langle \vec{v} \rangle \quad (2.3)$$

Ce qui implique qu'on a une intensité divergente. Ceci est impossible d'un point de vue physique.

Il faut donc que la **vitesse tende vers une valeur finie**.

De plus \vec{v} est colinéaire à \vec{E} (en l'absence de \vec{B}), on pose donc :

$$\vec{v} = \mu \vec{E} \quad (2.4)$$

μ est dit la **mobilité**, il dépend du matériau, du porteur de charge, de la température, de $\|\vec{E}\|$,...

2.3.2 Absorption des photons

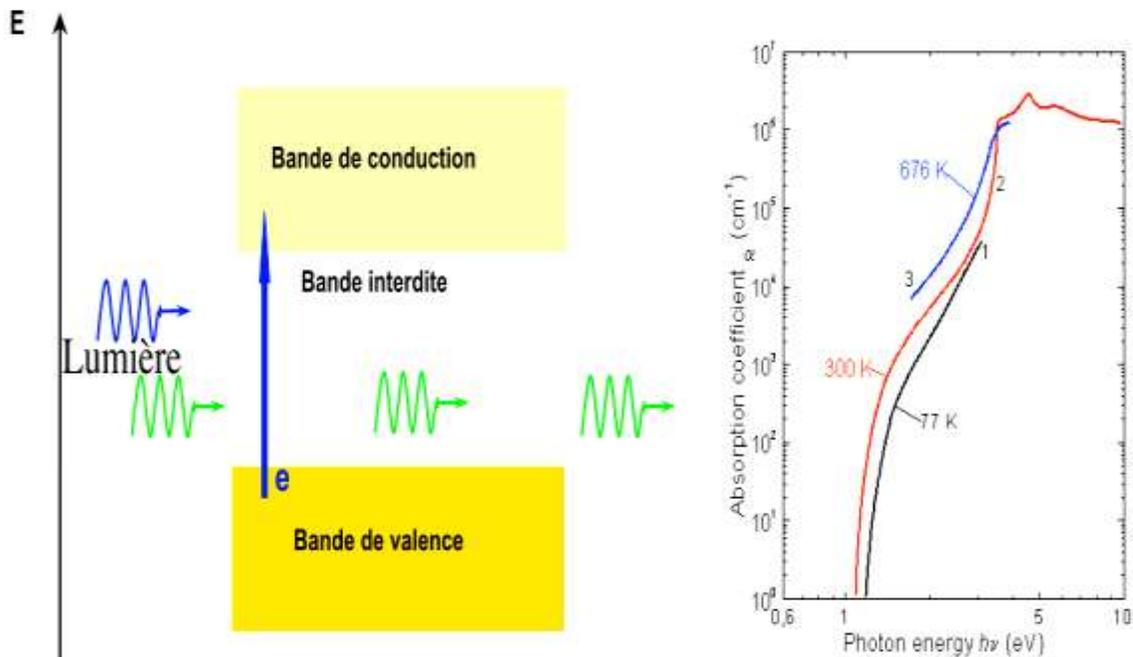


Fig.2.2: Absorption des photons dans les semi-conducteurs. [8]

Un semi-conducteur est transparent pour une onde électromagnétique d'énergie inférieure à sa bande interdite.

Le rapport de l'énergie lumineuse sortante $E_{(x)}$, sur l'énergie lumineuse incidente $E_{(0)}$ dépend de l'épaisseur x de l'échantillon.

$$E_{(x)}/E_{(0)}=e^{-\alpha x} \quad (2.5)$$

Et permet de déterminer le coefficient d'absorption optique α . Cette absorption devient appréciable lorsque $h\nu=E_g$ (2.6).

Le seuil d'absorption optique donne donc la largeur de la bande interdite dans différents semi-conducteurs. La variation de $\alpha(\nu)$ donne aussi des informations sur la structure de la bande.

Dans un cristal semi-conducteur parfait, la symétrie de translation provenant de la périodicité du réseau cristallin fait apparaître une discontinuité dans les énergies accessibles aux électrons. Le maximum de la bande de valence est séparé par le minimum de la bande de conduction par une énergie appelée bande interdite [9].

$$\alpha(E,0)=A\sqrt{E - E_g} \quad (2.7)$$

Où A est une constante spécifique au matériau, E est l'énergie du photon et E_g l'énergie de bande interdite. Lorsque $E < E_g$, le coefficient d'absorption est rigoureusement nul dans un cristal parfait.

2.3.3. Longueur de diffusion des électrons:

La longueur de diffusion est la longueur parcourue par un porteur de charge avant sa recombinaison. Lorsque les dimensions du semi-conducteur sont inférieures à cette longueur ce qui est souvent le cas dans les dispositifs miniaturisé, la recombinaison en surface joue un grand rôle [10]. Dans un semi-conducteur hors équilibre, la durée de vie, la diffusivité de la longueur de diffusion sont des grandeurs caractéristiques des porteurs de charges minoritaires. Cependant la perturbation de l'équilibre des porteurs majoritaires est tout à fait possible aussi (par exemple lors d'une excitation plasma).

La longueur de diffusion est liée à la vie des porteurs de la diffusivité en fonction de la formule suivante:

$$L = \sqrt{D\tau} \quad (2.8)$$

Où L est la longueur de diffusion en mètres, D est la diffusivité en m² / s et τ est la durée de vie en secondes.

Dans le silicium par exemple, la durée de vie peut être aussi élevée que 1 ms ^[8]. Pour des cellules solaires à base de silicium monocristallin, la longueur de diffusion est généralement 100-300 μm. Ces deux paramètres donnent une indication de la qualité des matériaux et de l'aptitude à l'utilisation de cellules photovoltaïques.

2.3.4 Interfaces métal/ semi-conducteur:

Les contacts ohmiques sont définis comme des contacts métal/ semi-conducteur ayant une résistance de contact négligeable par rapport aux résistances série ou parallèle du semi-conducteur ^[11].

La barrière entre un métal et un semi-conducteur peut être identifiée sur un diagramme d'énergie. Pour préparer un tel diagramme, nous considérons dans un premier un diagramme d'énergie du métal et du semi conducteur (Fig.2.5a) et on les aligne en utilisant le même niveau de vide. Comme le métal et le semi conducteur sont réunis, les niveaux d'énergie de Fermi des deux matériaux ne changent pas. On a ainsi la fig.2.5b

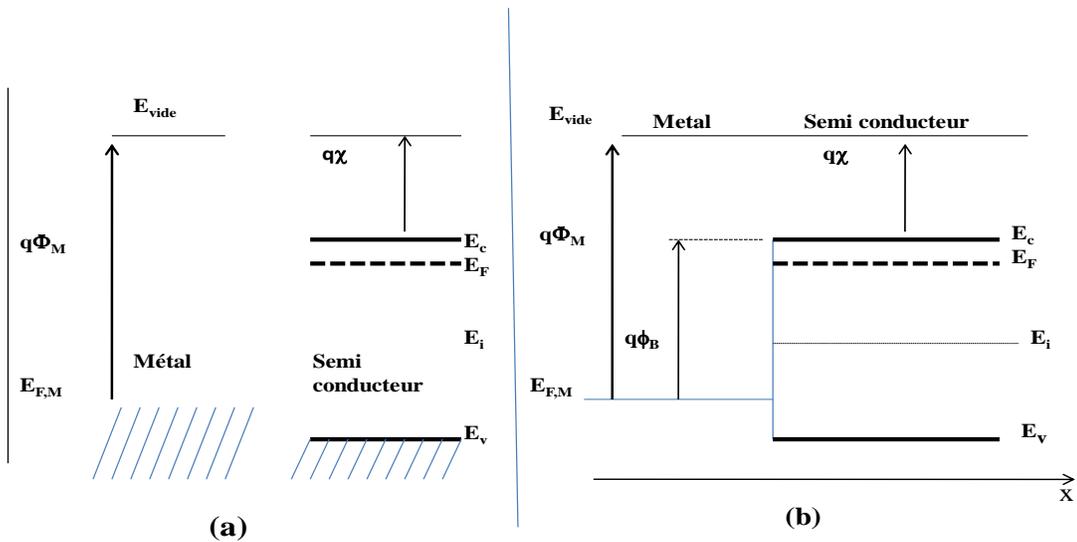


Fig.2.3: Diagramme de la bande d'énergie d'un métal et d'un semi-conducteur avant le contact (a); et (b) le diagramme après le contact

Où q = charge de l'électron; E_c = énergie de la bande de conduction; E_v = énergie de la bande de valence; E_F = énergie de Fermi; ϕ_B = hauteur de la barrière; χ = affinité de l'électron; Φ_M = travail de sortie.

La hauteur de la barrière est définie comme la différence de potentiel entre l'énergie de Fermi du métal et la bande interdite où réside la majorité des charges. La fig.2.5.b nous permet de déterminer que pour les semi conducteurs de type n, la hauteur de la barrière est ^[12].

$$\phi_B = \Phi_M - \chi \quad (2.9)$$

Où Φ_M le travail de sortie du métal et χ est l'affinité de l'électron. La fonction de travail de quelques matériaux est donnée par le tableau 2.2.

Pour un semi conducteur de type p, la hauteur de barrière est :

$$\phi_B = \frac{E_g}{q} + \chi - \Phi_M \quad (2.10)$$

Une jonction métal/ semi-conducteur va donc former une barrière pour les électrons et les trous si l'énergie de Fermi du métal se situe entre les bandes de conduction et de valence.

En outre, le haut potentiel ϕ_i est la différence entre les énergies de Fermi du métal et du semi-conducteur. $E_c - E_{F,n}$

$$\phi_i = \Phi_M - \chi - \frac{E_c - E_{F,n}}{q} \quad \text{pour un semi conducteur de type n} \quad (2.11)$$

$$\phi_i = \chi + \frac{E_c - E_{F,n}}{q} - \Phi_M \quad \text{pour un semi conducteur de type p} \quad (2.12)$$

	Ag	Al	Au	Cr	Ni	Pt	W
Φ_M (dans le vide)	4,3	4,25	4,8	4,5	4,5	5,3	4,6
n-Ge	0,54	0,48	0,59		0,49		0,48
p-Ge	0,5		0,3				
n-Si	0,78	0,72	0,8	0,61	0,61	0,9	0,67
p-Si	0,54	0,58	0,34	0,5	0,51		0,45
n-GaAs	0,88	0,8	0,9			0,84	0,8
p-GaAs	0,63		0,42				

Tableau 2.2: Travail de sortie de quelques métaux et leurs hauteurs de barrière sur du Germanium, Silicium et de l'arséniure de Galium ^[13].

Ces valeurs expérimentales du travail de sortie (tableau 2.2) diffèrent souvent des valeurs calculées à partir des formules (2.9) et (2.10). Ceci est dû aux interfaces métal/ semi-conducteur. La théorie idéale suppose que les deux matériaux sont très purs donc qu'il n'y a ni d'interaction ni de couche interfaciale entre eux. Les réactions chimiques entre le métal et le semi-conducteur modifient les hauteurs de barrière comme le font les états d'interface à la surface du semi-conducteur et des couches interfaciales. Quelques tendances générales peuvent toujours être observées. Comme le montre l'équation (2.9) la hauteur de barrière sur les semi-conducteurs de type n augmente pour les métaux ayant un travail de sortie plus élevé comme c'est le cas du silicium. D'autre part, l'arséniure de

galium est connu pour avoir une grande densité d'états de surface de sorte que la hauteur de barrière devienne virtuellement indépendante du métal.

2.4 Différents types de Cellules photovoltaïques: cas du Silicium

Dans un semi-conducteur exposé à la lumière, un photon d'énergie suffisante arrache un électron, créant au passage un "trou". Normalement, l'électron trouve rapidement un trou pour se replacer, et l'énergie apportée par le photon est ainsi dissipée. Le principe d'une cellule photovoltaïque est de forcer les électrons et les trous à se diriger chacun vers une face opposée du matériau au lieu de se recombiner simplement en son sein: ainsi, il apparaîtra une différence de potentiel et donc une tension entre les deux faces, comme une pile.

Pour cela, on s'arrange pour créer un champ électrique permanent au moyen d'une jonction PN, entre deux couches dopées respectivement P et N :

- La couche supérieure de la cellule est composée de silicium dopé N. Dans cette couche, il existe une quantité d'électrons libres supérieure à une couche de silicium pur, d'où l'appellation de dopage N, comme négatif (charge de l'électron).
- La couche inférieure de la cellule est composée de silicium dopé P. Cette couche possèdera donc en moyenne une quantité d'électrons libres inférieure à une couche de silicium pur, les électrons sont liés au réseau cristallin qui, en conséquence, est chargé positivement. La conduction électrique est assurée par des trous, positifs (P).

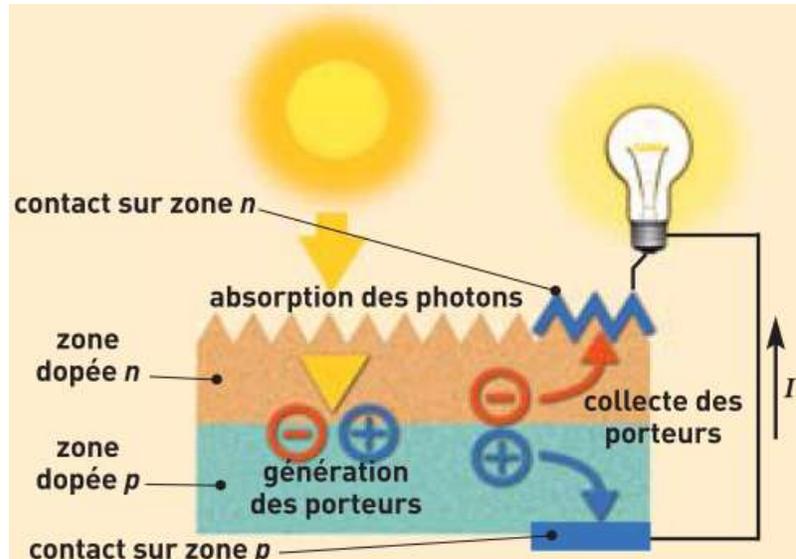


Fig.2.4 : Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque à base de Silicium
[14]

Si une charge est placée aux bornes de la cellule, les électrons de la zone n rejoignent les trous de la zone p via la connexion extérieure, donnant naissance à une différence de potentiel: le courant électrique circule (figure 2.6). L'effet repose donc à la base sur les propriétés semi-conductrices du matériau et son dopage afin d'en améliorer la conductivité.

2.5 Cellules photovoltaïques à colorant ^{[15],[16]}:

Le concept de base de ces cellules est de réaliser l'absorption des photons dans une couche ultramince afin de provoquer la formation de paires électrons-trous hors équilibre. Lorsque cette couche est placée entre deux phases adaptées, plutôt que de se recombiner avec dégagement de chaleur ou de luminescence, la paire électron-trou est dissociée, l'électron et le trou étant transférés dans les phases adjacentes en conservant une grande partie de la différence de potentiel entre les deux niveaux d'origine. Les phases adjacentes servent alors à transporter les charges vers les contacts extérieurs avec génération d'énergie électrique. Ce type de dispositif est fondamentalement différent des dispositifs photovoltaïques conventionnels à semi-conducteurs dans la mesure où il y a une séparation nette entre les fonctions

d'absorption de la lumière et celles de transport, alors que dans les cellules à jonction PN, ces deux processus ont lieu au sein de la même phase. Les questions fondamentales se rapportent à la maîtrise des conditions de génération, de transfert puis de transport des porteurs photogénérés. Ces conditions vont dépendre des matériaux utilisés, de la qualité des interfaces et de données fondamentales comme les positions énergétiques interfaciales entre les différentes phases. Enfin, l'inconvénient de cette structure est que l'absorption de la lumière est très limitée du fait du caractère ultra mince de la phase absorbante. Une bonne efficacité nécessite donc d'augmenter la surface développée par cette phase de façon très importante, ce qui est réalisé dans les dispositifs réels en utilisant la surface développée interne d'un oxyde nanostructuré.

Les cellules solaires à colorant sont constituées de trois éléments principaux (i) un matériau semi-conducteur à large bande interdite (TiO_2 , ZnO ...) de grande surface spécifique et chargé du transport des électrons; (ii) un colorant, présent sous forme d'une couche mono-moléculaire sur toute la surface du semi-conducteur, chargé de l'absorption des photons ; (iii) un électrolyte contenant un couple rédox et baignant le tout, chargé du transport des ions ; et bien-sûr une anode et une cathode.

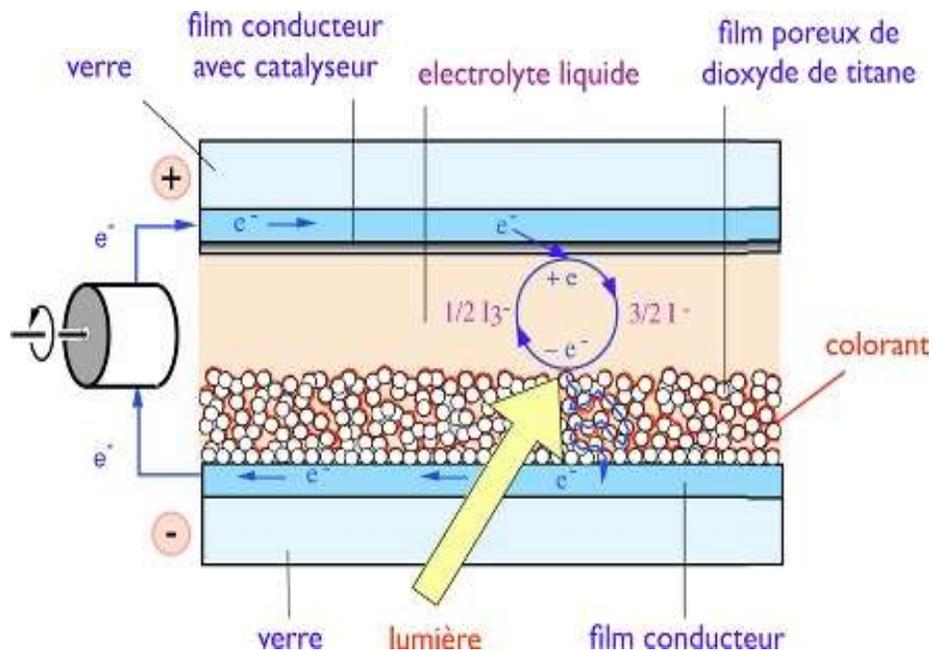


Fig.2.5: Schéma descriptif du fonctionnement d'une cellule à colorant.

Un sensibilisateur est greffé à la surface d'un oxyde semi-conducteur sous la forme d'une couche mono-moléculaire. Il absorbe les rayons solaires incidents qui le promeuvent dans

un état électroniquement excité, d'où il est à même d'injecter un électron dans la bande de conduction du dioxyde de titane. Les électrons ainsi injectés traversent la couche et sont ensuite recueillis par un collecteur de courant qui permet de les diriger vers un circuit externe où leur passage produit de l'énergie électrique. Le retour de l'électron dans la bande de conduction sur le colorant oxydé est beaucoup plus lent que la réduction par le médiateur en solution. De ce fait la séparation de charge est efficace. Le médiateur oxydé est réduit à la contre-électrode.

La tension maximale débitée correspond à la différence entre le potentiel d'oxydoréduction du médiateur et le niveau de Fermi du semi-conducteur. La charge positive est transférée du colorant à un médiateur (iodure) présent dans la solution qui baigne dans la cellule (interception). Ce médiateur, alors oxydé en tri-iodure, diffusé à travers la solution. Ainsi, le cycle des réactions redox est bouclé par transformation de l'énergie solaire absorbée en un courant électrique, sans changement de la composition d'aucune partie du système que ce soit.

Reference 2:

1. Gérald Senden; Guide pratique, Gestion de l'énergie dans les entreprises; Edi.pro 2008.
2. J. L. BOBN, E. HUFFER, H.NIFENECKER; Technique Environnement Économe, groupe de la société française de physique; Grenoble Sciences-Rencontres Scientifiques; EDP sciences 2005.
3. http://fr.wikipedia.org/wiki/Cellule_photovolta%C3%AFque
4. Michel Wautelet, Sciences, Technologies et Sociétés; Questions et réponses; Éditions De Boeck 2005.
5. http://www2.energissimo.fr/energissimo.php?content=pv_hist.
6. Best cell energy efficiencies, National Renewable Energy Laboratory (NREL-USA); <http://www.nrel.gov/>
7. http://en.wikipedia.org/wiki/Semiconductor_carrier_mobility
8. <http://wiki.epfl.ch/houdre/documents/DispElec/chapitre%252011%2520d%25C3%25A9tecteurs.pdf>
9. Jean Louis coutaz; optoélectronique terahertz; 2008 édition EDP sciences
10. Francis Lévis, Traité des Matériaux, Physique et technologie des semi-conducteurs, Presses polytechnique et universitaires romandes 1995.
11. <http://www.chm.bris.ac.uk/pt/diamond/mattthesis/chapter3.htm>
12. http://ecee.colorado.edu/~bart/ecen3320/newbook/chapter3/ch3_2.htm
13. http://www.pfk.ff.vu.lt/lectures/funkc_dariniai/diod/schottky.htm
14. <http://noxibay.com/solaire.html>
15. Nathalie Rossier-Iten, *Solid Hybrid dye sensitized solar cells: news organic materials, charge recombination and stability*. Thèse EPFL, N°3456 (2006). Dir: Michael Grätzel.
16. B. O ' Regan, M. Grätzel, *A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films*, Nature 353, 737-740 (1991).

Chapitre 3

Les matériaux carbonés

Le carbone est présent sur terre depuis la formation de celle-ci : il a été produit par nucléosynthèse (un ensemble de processus physiques conduisant à la synthèse de noyaux atomiques, par fission ou fusion nucléaire) au cœur des étoiles qui ont explosé avant la formation du système solaire. Il est présent dans la nature sous deux formes allotropiques principales: le graphite (forme stable à température et pression ambiante) et le diamant, de structure cristalline tétraédrique, la forme stable à haute température et haute pression, métastable à température et pression ambiante.

3.1 Carbone :

Le carbone de symbole atomique C est l'atome qui tient la place principale dans le monde de la structure moléculaire des organismes vivants. ^[1] Fort de quatre liaisons, sa tétravalence lui confère une propriété fondamentale, être à la base d'un squelette moléculaire stable. ^[2] Il existe plusieurs variétés de matériaux carbonés: les carbones amorphes; les diamants isolants/semi-conducteurs, les graphites métalliques/ semi-métalliques, graphène, ^{[3], [4]} les fullerènes conducteurs/ semi-conducteurs (C₆₀), ^{[5]-[6]} les nanotubes de carbone mono-parois et multi-parois. ^{[7], [8], [9]} Ces matériaux ont des propriétés physiques, chimiques et optoélectroniques très intéressantes et sont très prometteurs dans les applications pour la conversion et le stockage de l'énergie. ^{[10] - [13]}

Tableau. 3. 1 : Récapitulatif de différentes formes de carbone

Carbon-materials	Crystal structure	Hybridation	Conduction type	Band gap (ev)	Work function(ev)
a-c		sp ³ +sp ²	Semi-conducteur	0,2-0,3	4,9
Diamond	Cubique	sp ³	Isolant	5,5	5,45
Graphite	Hexagonale	sp ²	Conducteur	0	5,0
Fullerène	Cubique	sp ² +sp ³	Semi-conducteurs	1,6	4,6-5,0
NTC	Cylindrique	sp ² +sp ³	Métallique/semi-conducteur	0,3-2,0	4,5-5,1
Graphène		sp ²	Semi-métallique/semi-conducteur	0-0,3	5,0

3.2 Les nanotubes de carbone (NTCs):

Les nanotubes de carbone sont une forme allotropique du carbone appartenant à la famille des graphènes. Ce sont des matériaux très résistants et durs et ils ont des conductivités électrique et thermique très élevées. En fonction de leur chiralité, ils peuvent être métalliques ou semi-conducteurs. Les nanotubes de carbone semi-conducteurs sont généralement de type p avec une très grande mobilité de charge. [14] Il existe principalement deux types de nanotubes de carbone: les mono-feuillets et les multi-feuillets; il y a aussi les double-feuillets qui ont des propriétés à mi-chemin entre les deux précédents.

3.2.1 Les nanotubes de carbone mono-feuillets ou monoparois (*Single Walled Carbon Nanotubes - SWCNTs*)

La structure d'un nanotube de carbone mono-feuillet peut être représentée par un feuillet de graphène enroulé sur lui-même et fermé à ses deux extrémités par une demi-sphère. La façon dont le feuillet de graphène est replié sur lui-même définit un paramètre, appelé hélicité, qui fixe la structure du nanotube. L'hélicité permet de caractériser les différents types de nanotubes existants.

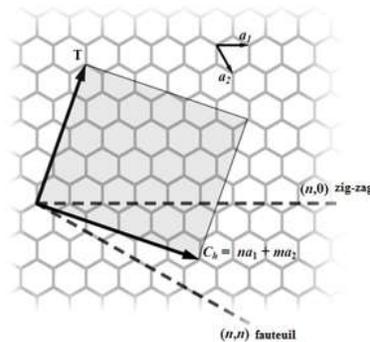


Fig.3.1: Structure du type nid d'abeille du graphène

Le nanotube monofeuillet est donc constitué d'une feuille de graphène enroulée sur elle-même. Cette feuille de graphène présente une structure de type nid-d'abeille, dont on peut donner 2 vecteurs directeurs, a_1 et a_2 . On définit ensuite le vecteur de chiralité, C_h , axe selon lequel le graphène s'enroule pour former le nanotube. Ce vecteur peut donc être décomposé en deux composantes, selon les vecteurs a_1 et a_2 . Soient m et n , les scalaires tels que:

$$\mathbf{C}_h = n \mathbf{a}_1 + m \mathbf{a}_2 \quad (3.1)^{[15]}$$

Selon la valeur de ces 2 scalaires, 3 types d'enroulement, donc trois types de nanotubes peuvent être décrits:

- Si $m=0$, on dira que le nanotube a une structure de type « zig-zag »
- Si $m=n$, on dira que le nanotube a une structure de type « chaise »
- Dans tous les autres cas, on dira que le nanotube est « chiral ».

Ces différences d'hélicité donneront aux nanotubes de carbone des propriétés différentes. Notamment, en ce qui concerne les propriétés électriques. Un nanotube de carbone de chiralité (n,m) sera métallique si $(2n + m)$ est un multiple de 3. Sinon, il sera semi-conducteur. Donc un nanotube de carbone chaise sera toujours métallique (car on a $2m+m$) tandis qu'un nanotube zig-zag ou chiral sera soit métallique, soit semi-conducteur.

On obtient ainsi un tube ouvert à ses deux extrémités, il reste donc à le fermer. Pour cela il faut introduire des défauts de courbure dans le plan de graphène, il s'agit ici de pentagones.

Ces pentagones introduisent une courbure de 112° dans le feuillet et les lois mathématiques d'Euler montrent qu'il faut un minimum de 12 pentagones pour fermer le feuillet (soit 6 pentagones à chaque extrémité du tube). Les études montrent que la molécule de C_{60} contient justement 12 pentagones et 20 hexagones : il s'agit donc du plus petit fullerène possible. Cependant, alors qu'une distribution théorique régulière de ces pentagones donne une forme hémisphérique, on observe le plus souvent une pointe de forme conique.

Il existe un certain nombre de relation permettant de calculer le diamètre, l'hélicité etc... à partir de la seule connaissance du couple (n, m) :

- Vecteur \vec{C}_h on :

$$\|\vec{C}_h\| = a\sqrt{n^2 + m^2 + nm} \quad (3.2)$$

- Diamètre du tube:

$$\mathbf{d}_t = \mathbf{a} \frac{a\sqrt{n^2+m^2+nm}}{\pi} = \mathbf{a}_{c-c} \frac{a\sqrt{3}\sqrt{n^2+m^2+nm}}{\pi} \quad (3.3)$$

- Angle chiral:

$$\theta = \arctg \frac{\sqrt{3}m}{m+2n} = \arccos \frac{2n+m}{2\sqrt{n^2+m^2+nm}} \quad (3.4)$$

- Longueur de maille:

$$\mathbf{L} = \mathbf{a}_{c-c} \frac{\sqrt{3}\sqrt{n^2+m^2+nm}}{d_R} \quad (3.5)$$

- Nombre d'atome par maille:

$$\mathbf{N} = 4 \frac{n^2+m^2+nm}{d_R} \quad (3.6)$$

Où $d_R = \text{PGCD}(2m+n; 2n+m)$; $a =$ paramètre de maille de la feuille de graphène ($a=2,49\text{\AA}$) et $a_{c-c} =$ la longueur de la liaison carbone-carbone ($a_{c-c}=1,42\text{\AA}$).

Dans le plan de graphène initial, les atomes de carbone sont dans un état d'hybridation sp^2 . La forte courbure nécessaire pour fermer le plan de graphène et obtenir un fullerène provoque un phénomène de ré-hybridation, c'est à dire que le caractère s dans les orbitales π croit proportionnellement à la courbure. Les atomes de carbone des fullerènes sont donc dans un état hybride sp^2 / sp^3 .

On a donc montré que le nanotube de carbone est formé avec un feuillet de graphène auquel on a ajouté de la courbure simple pour rouler ce feuillet sur lui-même et des défauts de topologie pour fermer ses extrémités. Un nanotube a un diamètre compris entre 1 et 10 nanomètres pour une longueur de plusieurs micromètres et est de ce fait un objet de taille moléculaire et possédant un caractère monodimensionnel. (L'une des dimensions est bien plus grande que les deux autres, ici la longueur face au diamètre).

3.2.2 Les nanotubes de carbone multifeuillets ou multiparois (Multi Walled Carbon Nanotubes - MWCNTs):

Un nanotube de carbone multifeuillet est constitué de plusieurs feuillets de graphène enroulés les uns autour des autres. Il existe deux modèles pour décrire la structure des nanotubes multifeuillets. ^{[15],[16]}

- Le modèle *poupée russe*: les plans de graphène sont arrangés en cylindres concentriques.
- Le modèle *parchemin*: un seul feuillet de graphène est enroulé sur lui même, comme une feuille de papier.

Les NTCs conduisent l'électricité à cause du réseau étendu de liaison π qui court d'un bout à l'autre du tube. Ces liaisons sont très fortes dans le sens de la longueur du tube. Les MWCNTs sont généralement semi-conducteurs.

Il existe plusieurs méthodes de synthèse des NTCs. On peut citer deux grandes classes détaillé dans la littérature: les synthèses à haute température et les synthèses à température moyenne ou CVD (chemical vapour deposition). [15], [16], [17], [18], [19]

3.2.3 Propriétés physiques des nanotubes de carbone

Les nanotubes de carbone suscitent un énorme intérêt dans le monde de la recherche autant fondamentale qu'appliquée car leurs propriétés sont exceptionnelles à bien des égards. Les propriétés des nanotubes résultent directement de leur filiation structurale avec le graphite. Le caractère planaire et dirigé des liaisons chimiques fait du graphite un solide très stable chimiquement et très anisotrope dont l'essentiel des propriétés est contenu dans le plan hexagonal qui sert précisément de squelette au nanotube [20].

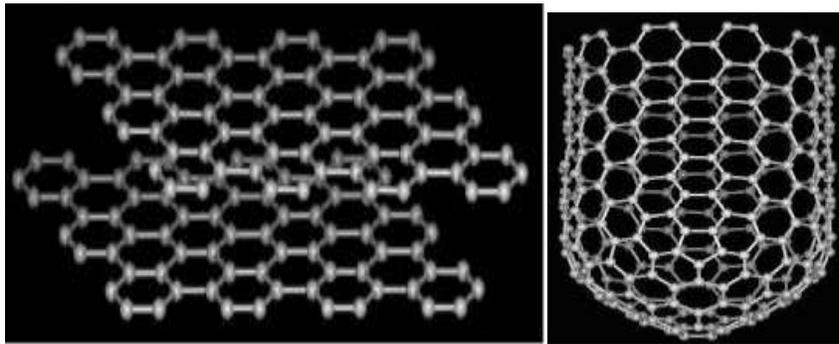


Fig.3.2: Structure d'une feuille de graphite à droite et d'un nanotube de carbone à gauche. [21]

Le plus est apporté par les perturbations apportées à ce plan: courbure et réduction de la dimensionnalité. Les propriétés sont donc issues de la conjugaison de celles du graphite et des conditions imposées par l'enroulement.

D'un point de vue mécanique, ils présentent à la fois une excellente rigidité (mesurée par le module d'Young), comparable à celle de l'acier, tout en étant extrêmement légers. Des points de vue électrique et optique, les nanotubes monoparois ont la particularité tout à fait exceptionnelle de pouvoir être soit métalliques soit semi-conducteurs en fonction de leur géométrie (diamètre du tube et angle d'enroulement de la feuille de graphène). Dans cette étude on s'intéressera aux propriétés électriques, ^[22] électroniques et optiques des nanotubes de carbones. Cependant les NTCs possèdent aussi de bonnes propriétés mécaniques, ^[23] chimiques ^[24] et thermiques ^[25] qui sont utiles dans d'autres applications

3.2.3.1 Propriétés de conduction électrique

Le graphite est bon conducteur, cependant, ses capacités de transport électrique sont très sensibles aux perturbations géométriques (notamment la direction) ou chimiques telles que distorsions, ou dopage. Avec le nanotube de carbone la perturbation vient de l'effet de courbure. La conséquence en est que suivant son hélicité un nanotube est un bon ou un mauvais conducteur. Un tiers des tubes dont les tubes 'chaise' ont un caractère métallique. Cette propriété essentielle a été calculée théoriquement et vérifiée expérimentalement. De plus un certain nombre de phénomènes liés à la basse dimensionnalité ont été mis en évidence sur les tubes conducteurs. Ces phénomènes d'origine quantique sont en général difficiles à étudier faute de pouvoir disposer de systèmes physiques adaptés. La simplicité structurale et la stabilité chimique font du nanotube métallique un objet modèle de fil moléculaire quantique.

3.2.3.2 Propriétés électroniques:

La structure orbitale d'un atome de carbone isolé est $1s^2 2s^2 2p^2$, les atomes de carbone possèdent donc quatre électrons sur la couche externe. Dans le plan de graphite, chaque atome de carbone possède à priori deux électrons sur l'orbitale 2s. En fait, celle-ci s'hybride avec les orbitales 2px et 2py pour former trois orbitales σ contenant chacune un

électron de valence par atome de carbone. Le quatrième électron de valence se retrouve dans une orbitale 2pz perpendiculaire au plan de graphite et susceptible de participer à une double liaison. En fait, la conjugaison de ces doubles liaisons dans le graphite conduit à la formation d'une orbitale moléculaire π géante délocalisée sur tout le plan.

Étant donné la courbure finie de la surface de graphite qui compose les nanotubes, les orbitales σ et π sont plus ou moins hybridées. Les diagrammes de densités d'états comportant les densités d'états partiels des orbitales σ et π ^[26] montrent leur présence simultanée aux alentours de l'énergie de Fermi pour des nanotubes de petit rayon, donc de grande courbure.

On comprend aisément que toute condition aux limites va restreindre encore la zone de conduction et pourra conduire à la création d'une bande interdite. C'est le cas dans certains nanotubes de carbone, puisque la discrétisation de la zone de Brillouin dépend de la circonférence du tube ^[27].

Ainsi, les nanotubes présentent un comportement métallique pour $n = m$, semi-conducteur à faible gap pour $n - m = 3q$, $q \in \mathbb{N}^*$ et semi-conducteur dans les autres cas.

Le gap moyen est proportionnel au gap du matériau :

$$\overline{E_g} \approx 7,6E_g \quad (3.7)$$

3.2.3.3 Propriétés optiques :

Les propriétés optiques des nanotubes de carbone sont moins mises en avant que leurs propriétés électroniques, ou mécaniques, mais se révèlent tout aussi intéressantes.

Les propriétés électroniques originales des tubes induisent des propriétés optiques également originales. La densité d'états des nanotubes monoparois est caractérisée par l'existence de singularités de Van Hove ^[27]. Les transitions électroniques possibles entre singularités du même ordre déterminent le spectre d'absorption. Ces transitions dépendent évidemment du type de nanotube, métallique ou semi-conducteur, mais également du diamètre dt du nanotube considéré, avec une dépendance en $1/dt$ en première approximation.

Il est possible de représenter sur une même figure l'énergie de toutes les transitions entre singularités de Van Hove en fonction du diamètre pour tous les types de nanotubes

Ce type de figure est appelé *diagramme de Kataura*, le groupe de Kataura étant le premier à avoir introduit ce type de représentation ^[28]. Il existe différents diagrammes de Kataura dans la littérature, en fonction de la valeur de l'énergie de recouvrement choisie dans le calcul par le modèle liaisons fortes de la structure électronique des nanotubes. ^[29], ^[30], ^[31]

3.3. Les nanotubes de carbone dans les cellules photovoltaïques

3.3.1 Les nanotubes de carbone dans les cellules à base de Silicium

Récemment les hétérojonctions à base des nanotubes de carbones et du Silicium (NTC/Si) ont été largement étudiées. Les hétérojonctions des MWCNTs/Si montrent un redressement de la courbe courant/ tension (I/V) ^[32] pour les Siliciums de type p hautement dopés et une caractéristique linéaire (contact ohmique) pour les Silicium de type p légèrement dopés. ^[33] Les films des nanotubes monoparois (SWCNTs) peuvent aussi former un contact de Schottky sur du Si avec un large ratio de courant à un voltage élevé. ^[34] Alignés verticalement les hétérojonctions (NTC/Si), préparés à l'aide du modèle des nanoporeux auto-organisés montrent un redressement similaire des caractéristiques. ^[35], ^[36] Une dense gamme périodique de ce type d'hétérojonction a été utilisée comme détecteur d'infrarouge. ^[37]

Les cellules solaires basées sur des hétérojonctions des nanotubes doubles parois et le Silicium de type n (DWCNTS/n-Si) ont été récemment développées en tirant parti des caractéristiques de transparence et hautement conductrices des films de ces nanotubes. ^[38], ^[39] Les premiers tests ont montré un rendement de 5 à 7%, en plus du Silicium, les nanotubes de carbone peuvent former un redressement d'hétérojonction avec du n-GaAs (Arséniure de Gallium de type n). ^[40]

Quelques littératures ^[41] montrent que la configuration du carbone sur du silicium a une potentialité appréciable pour la fabrication des dispositifs photovoltaïques, montrant la possibilité de fabriquer des cellules solaires avec une efficacité de conversion adéquate, pour réduire (ou éliminer complètement) l'utilisation des anciennes couches de silicium.

3.3.2 Les nanotubes de carbone dans les cellules organiques:

Parmi les cellules organiques de type donneur- accepteur, la combinaison la plus prometteuse est celle du Poly (3- octylthiophène) P3OT, Poly (3- hexylthiophène) P3HT et du dérivé du fullerène (6,6) -phenyl C₆₁-acide butyrique méthyle ester (PCBM). ^[42]

Cependant il est très coûteux bien que le PCBM puisse former un film avec une mobilité de charge élevée. Les recherches sur l'utilisation des matériaux carbonés dans les cellules solaires a permis de développer une alternative de dispositifs flexibles, légers et à faible coût. Deux types de matériaux carbonés sont toujours impliqués dans ces recherches, le fullerène et les nanotubes de carbone; particulièrement en les combinant avec des polymères conjugués de type p et considérés comme des matériaux photo-actives.

Il est bien connu que le C_{60} est un accepteur d'électron très fort et très efficace dans la séparation de charge. [43], [44]

Les nanotubes de carbone semi-conducteurs peuvent être une alternative de remplacement appropriée du C_{60} pour former des hétérojonctions idéales. La fonction de travail (Φ) des nanotubes de carbone est de l'ordre de 4,5 à 5,1 eV; ce qui est proche de la bande de valence de P3OT/P3HT; [41] Par conséquent les nanotubes peuvent aider à améliorer la dissociation des excitons en fournissant un champ à l'interface nanotube de carbone/ Polymère et à transporter des électrons et des trous plus efficacement. Cependant, la théorie dit que dans les hétérojonctions photovoltaïques basées sur une distribution de nanotubes de carbone mixés, la majorité des interfaces sont avec des nanotubes métalliques et sont inefficaces. [45]

Dans une hétérojonction entre les P3HT/NTC et les composés C_{60} , [46] les NTC agissent en tant que site de dissociation des excitons et un centre saillant pour le transport des trous en fournissant une mobilité de transport de charge plus améliorée.

Un complexe de C_{60} - SWCNTs a été utilisé comme composante de la couche photo-active dans l'hétérojonction d'une cellule photovoltaïque, [47] en tirant profit des caractéristiques d'accepteur d'électron du C_{60} et de la grande capacité de transport d'électrons du SWCNTs. La cellule basée sur du C_{60} et du MWCNTs- P3OT [48] montre respectivement un courant de court-circuit ($J_{sc} = 1,68 \text{ mA/ cm}^2$), une tension à circuit ouvert ($V_{oc} = 0,245V$), un facteur de forme ($FF = 27\%$), et une efficacité de 0,11%. Ici, C_{60} offre une grande surface pour la dissociation des photoexcitons et le transport efficace d'électrons et MWCNT assure le transport efficace des trous.

Comme d'excellents transporteurs d'électrons, SWCNT ont été testés [49], [50] sans la présence de C_{60} . Les Diodes de Al (Aluminium) / polymère-SWCNT / ITO (Indium Tin

oxyde) montrent une hausse du voltage V_{oc} de 0,7 à 0,9 V, le courant J_{sc} est augmenté de deux ordres de grandeur. Le facteur de forme FF augmente également de 0,3 à 0,4 en raison du transfert d'électrons photoinduits à l'interface polymère- SWCNT.

La cellule construite avec du P3OT/SWNTs montre un V_{oc} plus grand (de 0,98 V).^[51] Les NTCs peuvent aussi être utilisés pour améliorer la mobilité des porteurs de charge pour une élimination efficace des charges dans les cellules comprenant P3OT mélangé avec de l'azote- MWCNT dopé.^[52]

Le meilleur dispositif a été obtenu avec la configuration ITO / PEDOT: MWNT PSS/P3OT-CN_x-fonctionnalisé / LiF / Al, montrant une augmentation remarquable de V_{oc} (jusqu'à 1 V) et de J_{sc} . Les films de NTC ont été utilisés comme des électrodes en haut ou en arrière dans les cellules solaires organiques^{[53], [54]}. Par exemple, comme électrode supérieure, le film MWCNT combinant avec ITO mène à doubler le photocourant par rapport aux dispositifs à l'ITO unique ou MWCNT unique, augmentant l'efficacité d'environ 2% à AM. 1.5.^{[55], [56]} Le réseau MWCNTs joue un rôle essentiel dans les réseaux de collecte de trous en trois dimensions (3-D). La cellule en utilisant du P3HT/PCBM avec du MWCNT comme électrode arrière montre un rendement de 1,1%.^[57] Pour les SWCNT comme électrode arrière, le rendement est de 2,5%, ce qui est proche de l'ITO.^[58] Les cellules à base des composés MWCNT / Poly Phényle vinyle (PPV) ont montré deux fois le rendement quantique du dispositif ITO standard en utilisant le MWCNTs comme matériaux collecteur de trous.^[59] Le rendement provient de la surface de contact entre le PPV et le MWCNT, la barrière inférieure de la collecte de trous pour le MWCNT par rapport à l'ITO et la fonction de travail est relativement du MWCNT (environ 5,1 eV).

3.3.3 Les nanotubes de carbone (NTCs) dans les cellules à colorant (Dye Sensitized Solar Cell - DSSCs):

Les NTCs sont des matériaux prometteurs pouvant augmenter l'efficacité des DSSCs, car ils confèrent une bonne conductivité électrique aux oxydes métalliques nanocomposés. Cependant, l'efficacité de la cellule n'est pas la même en fonction de l'utilisation qu'on fait de ces NTCs dans la cellule. Ils peuvent être ajoutés soit aux électrolytes ou aux contre électrodes.^[60] Il est possible d'utiliser aussi les NTCs dans la couche active avec le dioxyde de titane (TiO₂) comme le cas de la présente étude.

La recombinaison des électrons est un facteur très important affectant l'efficacité de conversion des DSSCs. Puisque les NTCs ont une structure spéciale et peuvent conduire des électrons à température ambiante «sans» une résistance électrique, le composé TiO_2 - CNTs peut aussi conduire facilement les photoélectrons pendant que les électrons sont générés à partir du TiO_2 sous irradiation lumineuse.

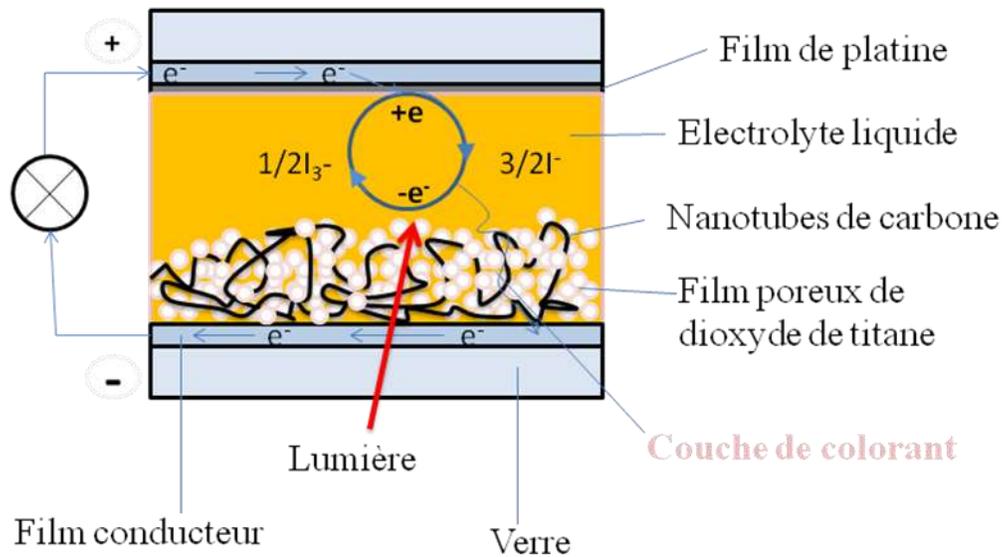


Fig.3.3: Schéma du principe de fonctionnement d'une cellule à colorant avec les nanotubes de carbone.

Le Principe de fonctionnement est à peu près le même que dans une cellule à colorant classique. Les NTCs s'attachent aux nanoparticules de TiO_2 pour rendre le transport des charges plus efficaces de la couche active aux électrodes. Le colorant injecte directement les électrons dans la bande de conduction du TiO_2 et les NTCs agissent comme «un accélérateur» de ces électrons vers les électrodes ce qui permettrait de prolonger leur durée de vie et par conséquent améliorer le rendement de conversion de la cellule.

Reference 3:

1. J. Robertson, *Diamond-like amorphous carbon Materials. Sci. Eng. R* **37** (2002), pp. 129–281.
2. Hongwei Zhu, Jinqun Wei, Kunlin Wang, Dehai Wu; *Applications of carbon materials in photovoltaic solar cells*; review, *Solar Energy Materials & Solar Cells* **93** (2009) 1461–1470.
3. K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva and A.A. Firsov, *Electric field effect in atomically thin carbon films, Science* **306** (2004), pp. 666–669.
4. A.K. Geim and K.S. Novoselov, *The rise of graphene, Nat. Mater.* **6** (2007), pp. 183–191.
5. H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl and R.E. Smalley, *C60: Buckminsterfullerene, Nature* **318** (1985), pp. 162–163.
6. A. Hirsch and M. Brettreich, *Fullerenes: Chemistry and Reactions*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., KGaA (2005).
7. S. Iijima, *Helical microtubules of graphitic carbon, Nature* **354** (1991), pp. 56–58.
8. R. Saito, G. Dresselhaus and M.S. Dresselhaus, *Physical Properties of carbon nanotubes*, Imperial College Press, London (1998).
9. R. H. Baughman, A.A. Zakhidov and W.A. de Heer, *Carbon nanotubes—the route toward applications, Science* **297** (2002), pp. 787–792.
10. G. L. Che, B.B. Lakshmi, E.R. Fisher and C.R. Martin, *Carbon nano-tubule membranes for electrochemical energy storage and production, Nature* **393** (1998), pp. 346–349.
11. M. Yoshio, H.Y. Wang, K. Fukuda, Y. Hara and Y. Adachi, *Effect of carbon coating on electrochemical performance of treated natural graphite as lithium-ion battery anode material, J. Electrochem. Soc.* **147** (2000), pp. 1245–1250.
12. C. Wang, M. Waje, X. Wang, J.M. Tang, R.C. Haddon and Y.S. Yan, *Proton exchange membrane fuel cells with carbon nanotube based electrodes, Nano Lett.* **4** (2004), pp. 345–348.
13. D.A. Stewart and F. Lonard, *Energy conversion efficiency in nanotube optoelectronics, Nano Lett.* **5** (2005), pp. 219–222.

14. T. Durkop, S.A. Getty, E. Cobas and M.S. Fuhrer, *Extraordinary mobility in semiconducting carbon nanotubes*, Nano Lett. **4** (2004), pp. 35–39.
15. http://wapedia.mobi/fr/Nanotube_de_carbone
16. <http://www.techno-science.net/?onglet=glossaire&definition=4619>
17. B.W. Smith, M. Monthieux et D.E. Luzzi. *Encapsulated C₆₀ in carbon nanotubes*, Nature, **396**: 323 (1998).
18. William S Mc Bride; Synthesis of carbon nanotubes by chemical vapour deposition (CVD); College of William and Mary in Virginia, 2001. (http://physics.wm.edu/physicsnew/undergrad/2001/Will_McBride.pdf)
19. Yvelin Giret et Pierre Hirel; Graphite et nanotubes de carbone: introductions aux méthodes de calculs de structures de bandes électroniques; Université de Rennes 1, Maitrise de physique, 2003-2004.
20. P. Bernier et S. Lefrant, *Le carbone dans tous ses états*, (Gordon&Breach Science) (1997).
21. Site internet du groupe du Pr R. Smalley à l'Université de Rice (Houston, USA) :<http://cnst.rice.edu/pics.html>
22. C. Dekker, Physics Today, (May 1999), p 22 ; A. Zettl, *La Recherche* (Paris), 332, 52 (2000).
23. B. I. Yakobson et R. E. Smalley, *La Recherche* (Paris), 307, 50 (1998).
24. P. Bernier ; A. Loiseau, W. Maser, H. Pascard, F. Willaime, *La Recherche* (Paris), 24, 293 (1996).
25. Muramatsu, H. Yorikawa. *Electronic properties of semiconducting graphitic microtubules*. Phys. Rev. B 52(16), 12203-12206, (1994).
26. Bertrand CAO, *Diagnostics optiques par LIF au cas de la synthèse de nanotube monofeuillet : C et BN*; Stage de DEA en Science des matériaux au UDOP (http://lem.onera.fr/stages_nano/stage_cao_05.pdf).
27. Nicolas Izard, *nanotube de carbone: Système pour la limitation optique*, université Montpellier II, (2004).
28. H. Kataura, Y. Kumazowa, Y. Maniwa, I. Umezu, S. Suzuki, Y. Ohtsuka et Y. Achiba, *Optical properties of single walled carbon nanotubes (SWCNTs)*; Synthetic Metals, 103: 2555–2558 (1999).
29. R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus et M.S. Dresselhaus; Electronic structure of chiral graphene tubules; Applied Physics Letter, 60: 263 (1992).

30. E. Richter et K.R. Subbaswamy; Theory of size dependent resonance scattering from carbon nanotube; *Physical Review Letter*, 79: 2738 (1997).
31. Figure de J.P. Fluxench, GDPC, Montpellier
32. J. Hu, M. Ouyang, P. Yang, C.M. Lieber, *Controlled growth and electrical properties of heterojunctions of carbon nanotubes and silicon nanowires*, *Nature* 399 (1999) 48–51.
33. T. Kawano, D. Christensen, S.P. Chen, C.Y. Cho, L.W. Lin, *Formation and characterization of silicon/ carbon nanotube/ silicon heterojunctions by local synthesis and assembly*, *Appl. Phys. Lett.* 89 (2006) 163510.
34. A. Behnam, J.L. Johnson, Y. Choi, M.G. Ertosun, A.K. Okyay, P. Kapur, K.C. Saraswat, A. Ural, *Experimental characterization of single-walled carbon nanotube film-Si Schottky contacts using metal-semiconductor-metal structures*, *Appl. Phys. Lett.* 92 (2008) 243116.
35. M. Tzolov, B. Chang, A.J. Yin, D. Straus, J.M. Xu, G. Brown; *Electronic transport in a controllably grown carbon nanotube-silicon heterojunction array*; *Phys. Rev. Lett.* 92 (2004) 075505.
36. M.B. Tzolov, B.H. Chang, D.A. Straus, A.J. Yin, J. Xu, *Carbon nanotube–silicon heterojunction diode array—Integration on silicon and rectifying characteristics*, *Nontraditional Approaches to Patterning* (2004) 141–143.
37. M.B. Tzolov, T.F. Kuo, D.A. Straus, A.J. Yin, J. Xu, *Carbon nanotube–silicon heterojunction arrays and infrared photocurrent responses*, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 5800–5804.
38. J.Q. Wei, Y. Jia, Q.K. Shu, Z.Y. Gu, K.L. Wang, D.M. Zhuang, G. Zhang, Z.C. Wang, J.B. Luo, A.Y. Cao, D.H. Wu, *Double-walled carbon nanotube solar cells*, *Nano Lett.* 7 (2007) 2317–2321
39. Y. Jia, J.Q. Wei, K.L. Wang, A.Y. Cao, Q.K. Shu, X.C. Gu, Y.Q. Zhu, D.M. Zhuang, G. Zhang, B.B. Ma, L.D. Wang, W.J. Liu, Z.C. Wang, J.B. Luo, D.H. Wu, *Nanotube– silicon heterojunction solar cells*; *Adv. Mater.* 20 (2008) 4594–4598.
40. C.W. Liang, S. Roth, *Electrical and optical transport of GaAs/carbon nanotube heterojunctions*, *Nano Lett.* 8 (2008) 1809–1812.

41. Hongwei Zhu, Jinqun Wei, Kunlin Wang, Dehai Wu; *Applications of carbon materials in photovoltaic solar cells*; review, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 93 (2009) 1461–1470.
42. R.A.J. Janssen, J.C. Hummelen, N.S. Sariciftci; *Polymer– fullerene bulk heterojunction solar cells*; *MRS Bull* 30 (2005) 33–36.
43. H. Hoppe, C. Winder, J. Kraut, R. Heisgen, A. Hinsch, D. Meissner, N.S. Sariciftci, *Nanoscale morphology of conjugated polymer/fullerene- based bulk-heterojunction solar cells*; *Adv. Funct. Mater.* 14 (2004) 1005–1011.
44. H. Hoppe, N.S. Sariciftci, *Morphology of polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells*, *J. Mater. Chem.* 16 (2006) 45–61.
45. Y. Kanai, J.C. Grossman; *Role of semiconducting and metallic tubes in P3HT/ carbon–nanotube photovoltaic heterojunctions: density functional theory calculations*; *Nano Lett.* 8 (2008) 908–912.
46. B. Pradhan, S.K. Batabyal, A.J. Pal; *Functionalized carbon nanotubes in donor/ acceptor- type photovoltaic devices*; *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006) 093106.
47. C. Li, S. Mittra; *Processing of fullerene-single wall carbon nanotube complex for bulk heterojunction photovoltaic cells*; *Appl. Phys. Lett.* 91 (2007) 253112.
48. G. Kalita, S. Adhikari, H.R. Aryal, M. Umeno, R. Afre, T. Soga, M. Sharon; *Fullerene (C₆₀) decoration in oxygen plasma treated multiwalled carbon nanotubes for photovoltaic application*; *Appl. Phys. Lett.* 2 (2008) 063508.
49. E. Kymakis, G.A.J. Amaratunga; *Single-wall carbon nanotube/conjugated polymer photovoltaic devices*; *Appl. Phys. Lett.* 80 (2002) 112–114.
50. E. Kymakis, I. Alexandrou, G.A.J. Amaratunga; *High open-circuit voltage photovoltaic devices from carbon–nanotube–polymer composites*, *J. Appl. Phys.* 93 (2003) 1764–1768.
51. B.J. Landi, R.P. Raffaele, S.L. Castro, S.G. Bailey; *Single-wall carbon nanotube– polymer solar cells*; *Prog. Photovoltaics: Res. Appl.* 13 (2005) 165–172.
52. M. Reyes-Reyes, R. Lo´pez-Sandoval, J. Liu, D.L. Carroll; *Bulk heterojunction organic photovoltaic based on polythiophene–polyelectrolyte carbon nanotube composites*; *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 91 (2007) 1478–1482.

53. . R. Ulbricht, X. Jiang, S.B. Lee, M. Zhang, S. Fang, R.H. Baughman, A. Zakhidov; *Polymeric solar cells with oriented and strong transparent carbon nanotube anode*; Phys. Stat. Sol. B 243 (2006) 3528–3532.
54. H. Ago, K. Petritsch, M.S.P. Shaffer, A.H. Windle, R.H. Friend, *Composites of carbon nanotubes and conjugated polymers for photovoltaic devices*, Adv. Mater. 11 (1999) 1281–1285.
55. R. Ulbricht, X. Jiang, S.B. Lee, M. Zhang, S. Fang, R.H. Baughman, A. Zakhidov; *Polymeric solar cells with oriented and strong transparent carbon nanotube anode*; Phys. Stat. Sol. B 243 (2006) 3528–3532.
56. A.D. Pasquier, H.E. Unalan, A. Kanwal, S. Miller, M. Chhiwalla, *Conducting and transparent single-wall carbon nanotube electrodes for polymer– fullerene solar cells*; Appl. Phys. Lett. 87 (2005) 203511.
57. R. Ulbricht, S.B. Lee, X.M. Jiang, K. Inoue, M. Zhang, S.L. Fang, R.H. Baughman, A.A. Zakhidov, *Transparent carbon nanotube sheets as 3-D charge collectors in organic solar cells*, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 91 (2007) 416–419.
58. . M.W. Rowell, M.A. Topinka, M.D. McGehee, H.J. Prall, G. Dennler, N.S. Sariciftci, L.B. Hu, G. Gruner; *Organic solar cells with carbon nanotube network electrodes*; Appl. Phys. Lett. 88 (2006) 233506.
59. H. Ago, K. Petritsch, M.S.P. Shaffer, A.H. Windle, R.H. Friend, *Composites of carbon nanotubes and conjugated polymers for photovoltaic devices*, Adv. Mater. 11 (1999) 1281–1285.
60. S. Uk Lee, W. S. Choi, B. Hong; *A comparative study of dye-sensitized solar cells added carbon nanotubes to electrolyte and counter electrodes*; Solar Energy Materials & Solar Cells 94 (2010) 680–685.

Chapitre 4

Partie Expérimentale

4.1 Les matériaux:

Divers matériaux rentrent dans la fabrication des DSSCs. Puisque, contrairement aux cellules à base de silicium l'absorption des photons et le transport de charge sont séparés, il faut différents matériaux pour chaque étape.

Pour la conception d'une cellule à colorant il faut: un matériau semi-conducteur pour le transport d'électron; un colorant pour l'absorption des photons, de l'électrolyte (pour injecter des électrons, il sert de réserve d'électron), un substrat pour la fabrication de l'électrode et du contre- électrode au bout desquels on récupère le courant produit dans la cellule.

4.1.1 Matériaux semi- conducteurs:

Pour la présente étude, on a utilisé une mixture de dioxyde de titane et des nanotubes de carbone multiparois comme matériau semi-conducteur dans la couche active.

❖ Le dioxyde de titane TiO_2 :

- **Présentation générale du dioxyde de titane:**

Le dioxyde de titane TiO_2 est le meilleur des pigments blancs.



Fig. 4. 1 ^[1]: Poudre de TiO_2 vue à l'œil nu.

Le TiO₂ nanométrique:

Les propriétés physiques et chimiques des matériaux présentent des modifications, parfois, spectaculaires comparées à celle des matériaux dites à "gros grains". Du fait de leur taille, les nanomatériaux présentent des caractéristiques différentes de l'échelle macroscopique.

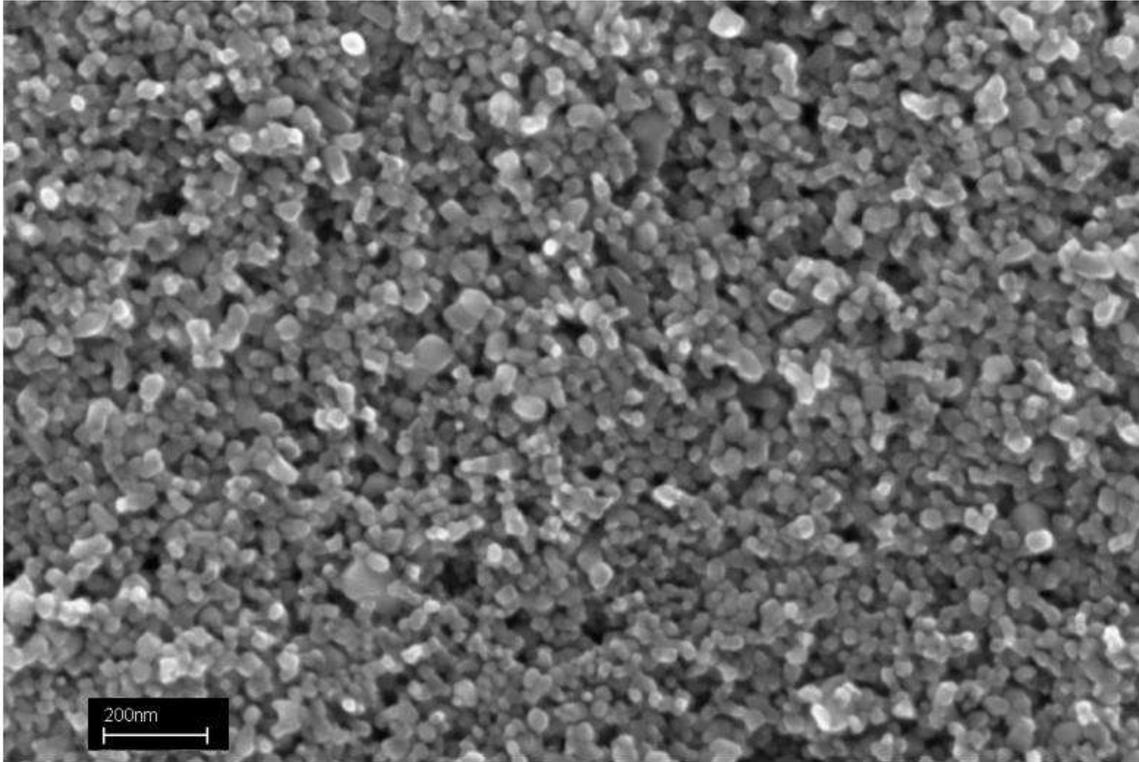


Fig.4.2: Image des nanoparticules de TiO₂ avec un MET (microscope électronique à transmission).

En effet, lorsque la taille d'une particule diminue, le nombre de particules par gramme croît considérablement : ce nombre est multiplié par 1.000.000 lorsque le diamètre d'une particule évolue de 100 nm à 1 nm. Parallèlement, à quantité de matière équivalente (soit un gramme de matière présentant une densité de 10 g/cm³), la surface de contact entre particules et environnement est multipliée par un facteur 100. Ainsi, la diminution du diamètre des particules conduit à une augmentation de la proportion d'atomes présents en surface (5 % des atomes d'une particule de 30 nm sont en surface, contre 20 % pour une particule de 10 nm et 50 % pour une particule de 3 nm). Une masse donnée de nanomatériaux sous forme de nanoparticules sera donc plus réactive que la même masse de nanomatériaux constituée de particules de plus grande dimension.

Au cours de cette étude on se focalisera sur les nanoparticules de TiO_2 qui ont des propriétés physiques plus intéressantes pour les applications photovoltaïques.

Le dioxyde de titane de formule TiO_2 provient de différents minerais (rutile, anatase, brookite, illménite...). Il est rare : il représente environ 0.60% de la croûte terrestre. De plus, les trois minéraux présentés ci-dessous sont composés d'environ 60% de dioxyde de titane. Appartenant à la catégorie des oxydes, ils contiennent également du fer (jusqu'à 10%), et par petites quantités du quartz, du tantale, et de l'étain (Sn)... Leur dureté est de 6 à 6½ sur l'échelle de Mohs ^[1].

✓ **Rutile:**

Le rutile, de couleur rouge, est la variété de dioxyde de titane la plus stable à pression et température élevées. Il possède de 90 à 95% de dioxyde de titane. Il se trouve dans les roches magmatiques (granite, syénite, etc...), métamorphiques ^[2]. Il s'agit d'un minéral tétragonal, dont le groupe d'espace est $P 4/mnm$ (n° 136), et ayant pour paramètres de maille ^{[3], [4]} : $a = 4,593 3 \text{ \AA}$; $c = 2,959 2 \text{ \AA}$; Il a une densité théorique de 4,250 mais la densité généralement mesurée est de 4,230.

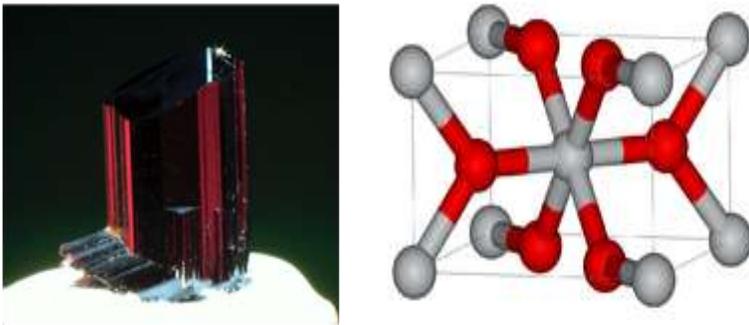


Fig. 4.3 ^{[1], [5]}: Image et structure cristallographique du rutile (les atomes de Ti^{4+} en gris et O^{2-} en rouge)

✓ **Anatase:**

C'est une forme de dioxyde de titane naturel, que l'on rencontre moins fréquemment. L'anatase présente aussi des traces de fer, d'étain Sn ou de niobium Nb. Il présente une vaste gamme de teintes, de quasi incolore à brun, en passant par le verdâtre. L'anatase fut découvert à la fin du XVIIIème siècle par Jean-Godefroy Schreiber dans l'Oisans ^[6]. L'anatase fut isolé pour la première fois en 1791 par le révérend William Gregor dans le sable noir du Devon (Angleterre). En 1795, Martin Klaproth remarqua que ce produit

était similaire aux traces que l'on trouvait dans le rutile. Le brevet de fabrication industrielle fut déposé en 1917 [5]. L'anatase, le rutile et la brookite, sont les trimorphes de TiO₂. Chauffée au-delà de 700 °C, elle se transforme en rutile.

L'anatase est un minéral tétragonal, à groupe d'espace $I 4_1/amd$, ayant pour paramètres de maille: $a = 3,7852 \text{ \AA}$; $c = 9,5139 \text{ \AA}$. Elle a une densité théorique de 3,893.



Fig. 4.4 [1], [5]: Image et structure cristallographique de l'anatase (les atomes de Ti⁴⁺ en gris et O²⁻ en rouge).

Tableau 4.1 [1]: Comparaison entre les phases anatase et rutile.

Anatase	Rutile
Métastable thermodynamiquement	Stable thermodynamiquement
Élaboré à basse température	Élaboré à haute température
Non structuré	Grain de taille supérieure à l'anatase
Grande surface spécifique	Surface spécifique plus faible
Largeur de bande interdite $E_g=3,2\text{eV}$	Largeur de bande interdite $E_g= 3\text{eV}$
Photoconductivité élevée	Photoconductivité moins élevée
Plus actif en photocatalyse	Moins actif en Photocatalyse
Porteurs de charges plus mobiles	Porteurs de charges moins mobiles
Densité= 3,89	Densité= 4,27

Ce tableau permet de remarquer que la phase anatase du TiO₂ est un meilleur candidat pour des applications photovoltaïques que du rutile car les porteurs de charges y sont plus mobiles et la photoconductivité est plus élevée.

✓ La Brookite:

La brookite se trouve dans les fentes alpines gneiss et schistes; et dans les contacts métamorphiques et les filons hydrothermaux.

De structure orthorhombique, groupe d'espace $Pcab$ ses paramètres de maille sont ^{[7], [8]} :
 $a = 5,4558 \text{ \AA}$; $b = 9,1819 \text{ \AA}$; $c = 5,1429 \text{ \AA}$; Elle a une densité théorique de 4,120 et une densité généralement mesurée de 4,140.

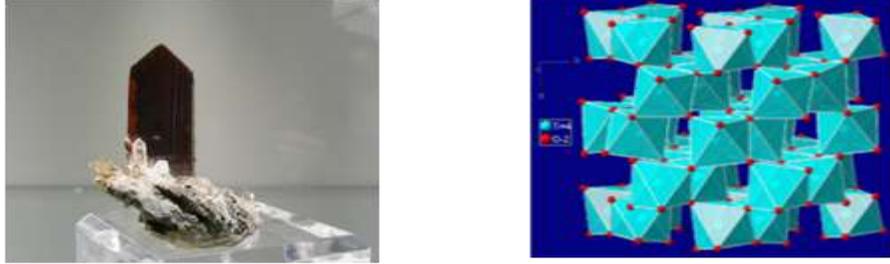


Fig. 4. 5 ^{[1], [5]}: Image et structure cristallographique du brookite (les atomes de Ti^{4+} en bleu et O^{2-} en rouge)

✓ Illménite:

L'illménite se trouve dans les roches métamorphiques et plutoniques. Le dioxyde de titane se trouve dans l'illménite. C'est un oxyde de titane et de fer, de formule $FeTiO_3$. En 1991, on recensait 3 530 productions minières de dioxyde de titane dans le monde, dont 3 100 d'illménite.



Fig. 4. 6 ^[1]: Image d'une Illménite

Tableau 4.2: Caractéristiques du dioxyde de titane

GÉNÉRALITÉ			
Nom	Dioxyde de titane		
Apparence	Solide (Poudre blanc) très lumineux		
Odeur	Inodore		
PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES			
Formule brute	TiO ₂		
Masse molaire	79,86g/mol		
Masse volumique	3,9 à 4,3 g/ cm ³		
Solubilité	Insoluble dans l'eau		
Température de fusion	1855°C ^[105]		
Température d'ébullition	2500 à 3000°C ^[105]		
Stabilité	Très stable		
Combustible	Non		
Inflammable	Non		
Cristallographie			
Phase cristalline	Rutile	Anatase	Brookite
Système cristallin	Quadratique	Quadratique	Orthrombique
Densité	4,27	3,89	4,12

A température ambiante, l'anatase se transforme lentement en rutile. La brookite se transforme en rutile plus rapidement que l'anatase. À de plus hautes températures (>500 °C) cette conversion se produit beaucoup plus rapidement. Au delà de 625°C, l'anatase et la brookite sont totalement transformées en rutile. Dès sa formation sa taille de grain est de l'ordre de 30 nm, supérieure à celle de l'anatase ou de la brookite. L'anatase est stable pour une taille inférieure à 4,9 nm, la brookite pour une taille comprise entre 4,9 et 30 nm et le rutile pour une taille supérieure à 30 nm.

- **Procédé de fabrication du dioxyde de titane:**

Deux grands procédés permettent de fabriquer industriellement les particules de dioxyde de titane. Le plus ancien utilise l'acide sulfurique. Le second est une voie chlorée et est surtout appliqué aux États-Unis. Les deux procédés conduisent à la production d'un pigment brut qui pour développer au mieux ses qualités pigmentaires doit subir un traitement de surface qui consiste à recouvrir chaque grain d'oxyde (d'environ 0,2 μm de diamètre) d'une ou plusieurs couches d'oxydes (de silicium Si, aluminium Al, zirconium Zr...). Étudions ces deux procédés (*voir Annexe.3 pour les détails sur ces procédés*).

Pour la présente étude on a utilisé la phase anatase du TiO_2 .

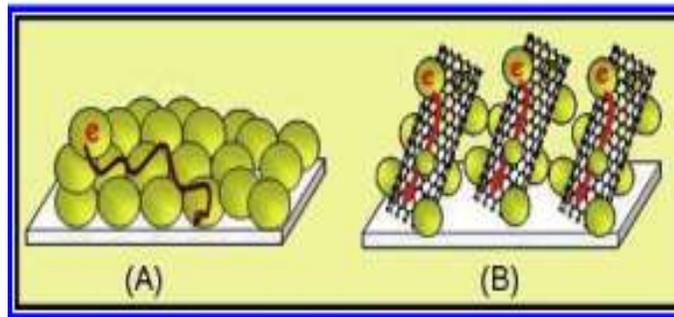


Fig.4.7: Transport d'électron à travers les nanoparticules des semi-conducteurs (TiO_2 et MWCNTs). (A): en absence de nanotube de carbone; (B) en présence de nanotube de carbone.

Pour cette étude on utilise du dioxyde de titane anatase avec une pureté de 99,7%; le diamètre des particules est de 25nm acheté chez Sigma Aldrich.

❖ **Les nanotubes de carbone multiparois:**

Dans cette étude, on a choisi les MWCNTs à cause de leurs faibles coûts de production par rapport aux SWCNTs. L'un des défis de la technologie photovoltaïque est de trouver une valeur optimale pour le rapport qualité/prix des dispositifs. L'effet principal recherché par l'incorporation des MWCNTs dans ce dispositif est l'amélioration du transport de charge au niveau de la couche active.

On utilise du MWCNTs avec plus de 95% de carbone, d'un diamètre de 6nm et long de 5 μm de chez Sigma Aldrich

4.1.2 Colorant:

Le colorant dans les cellules Grätzel (ou cellule à colorant) joue un rôle très important, car il sert à absorber les photons qui sont ensuite convertis en électron dans la cellule.

Pour les cellules Grätzel, le type de colorant le plus utilisé est le celui à base des complexe de Ruthénium que l'on dissout dans un solvant (alcool). Parmi les colorants, les plus prometteurs sont: N3 ($C_{26}H_{16}N_6O_8RuS_2$) qui est le colorant pionnier pour ces types de cellule; Z907 ($C_{42}H_{52}N_6O_4RuS_2$); N719 ($C_{58}H_{86}N_8O_8RuS_2$) (**voir Annexe. 4**).

Le colorant utilisé pour la présente étude est N719 (Ruthénium 535-TBA qui absorbe à 534nm). C'est une formule modifiée du N3 pour augmenter l'efficacité des cellules. Pour qu'un colorant soit efficace pour des applications photovoltaïques il doit pouvoir absorber sur une large bande du spectre solaire.

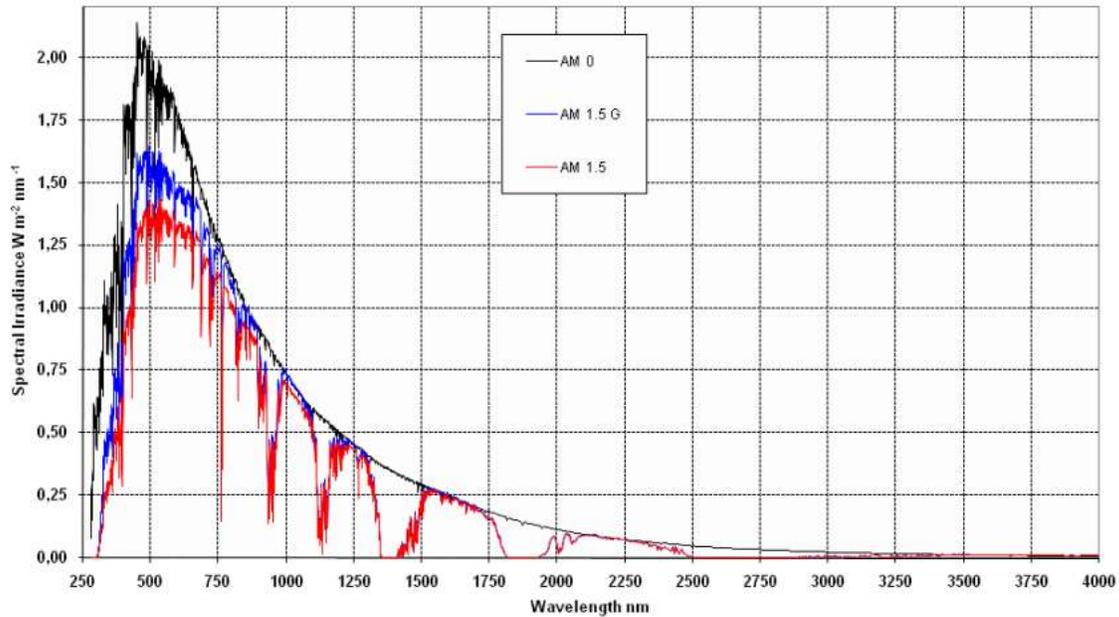


Fig.4.8: Spectre solaire ^[9].

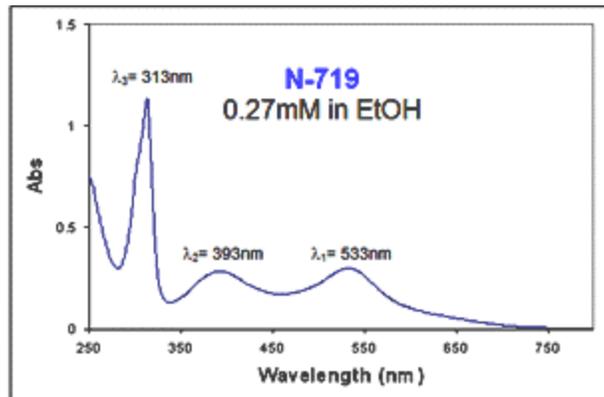


Fig.4. 9: Spectre d'absorption du N719 ^[10].

4.1.3 Électrolyte:

L'électrolyte est une substance conductrice car il contient des ions mobiles. Il ne doit pas absorber dans la lumière visible pour éviter des effets de filtres internes. Ce facteur est très important quand on utilise un contre électrode réfléchissant et qu'on illumine la cellule à travers la contre électrode (car les cellules à colorant fonctionne sur les deux faces, qu'importe la face qu'on illumine le rendement doit être quasiment le même).

Ils jouent dans les cellules à colorant le même rôle que l'eau dans la photosynthèse chez les plantes.

Il existe des électrolytes liquides et solides. Les électrolytes liquides sont les électrolytes aqueux dans lesquels les ions proviennent d'un sel solubles et les sels fondus qui ne sont constitués que d'ions. Les électrolytes solides sont des cristaux dans lesquels certains ions sont mobiles ou des polymères comme ceux utilisés dans les membranes échangeuses d'ions.

La conductivité d'un électrolyte liquide dépend principalement du nombre d'ions présent, de la mobilité des ions et de la température. L'augmentation de la taille des cations entraîne une augmentation de la conductivité.

L'efficacité des cellules solaires sensibilisées colorant dépend du nombre de facteurs tels que l'impédance due aux anions dans les électrolytes, les processus d'oxydo-réduction des anions et la taille des cations de l'électrolyte. La différence de niveau d'énergie élargie entre le potentiel redox de l'électrolyte et le niveau de Fermi (EF) du semi-conducteur et de la suppression de la recombinaison de charge permettent d'augmenter le voltage (V_{oc}) de la cellule ^[9].

Le mode opératoire des cellules à colorant repose sur deux points: 1. Une injection électronique efficace et 2. Une régénération efficace du colorant. Le niveau d'énergie du LUMO (Lowest unoccupied molecular orbital (le plus bas orbital moléculaire inoccupé)), doit être suffisamment supérieur au niveau minimum de la bande de conduction (E_{CB}) pour que l'injection d'électrons efficace, ^{[10], [11]} et, pendant ce temps le potentiel du couple redox de l'électrolyte (E_{redox}) doit être supérieure au niveau d'énergie du plus haut orbital moléculaire occupé (HOMO) pour une régénération efficace du colorant et la production optimal de photocourant. La tension maximale d'une cellule à colorant sous l'effet de la lumière correspond à la différence du niveau de Fermi (EF) et du potentiel redox de l'électrolyte.

Il y a plusieurs types d'électrolytes parmi lesquels on a: le bromure de lithium (LiBr), L'iodure de lithium (LiI), les électrolytes solides et gels à partir des polymères ^[12].

Pour la présente étude on utilisera une solution d'iodure de lithium (0,5Mole), Iode (0,05Mole d'I₂) en ajoutant 0,5 Mole d'un dérivé de pyridine, TBP (4-tert-butyl-pyridine) pour augmenter la tension à circuit ouvert.

4.1.4 Contre électrode:

La contre-électrode a idéalement une conductivité élevée et présente un contact ohmique au conducteur de trous. Les Métaux nobles avec un pouvoir d'extraction élevé, tels que l'or et de platine ainsi que de carbone et les polymères conducteurs (polythiophène) sont prometteurs pour créer un contact ohmique avec le conducteur de trou. L'or et le platine sont généralement appliquées par évaporation thermique sous ultravide ou par pulvérisation dans le cas du platine, qui est une technique très contrôlable et donc reproductible. Les contre- électrodes métalliques ont l'avantage de refléter la lumière transmis par la photo-électrode qui provoque une deuxième traversée du film à colorant, ce qui améliore l'absorption de lumière pour une quantité donnée de colorant. Les métaux inertes qui ne réagissent pas chimiquement avec les semi-conducteurs organiques sont, cependant, connus pour leur diffusion sur la surface et à l'intérieur de l'organique, même à température ambiante.

Le carbone et en particulier les polymères organiques ont une conductivité plus faible que les métaux. Le Carbone et les polymères conducteurs sont généralement appliqués sous forme de pâtes par sérigraphie ou d'un ruban de revêtement. La définition des électrodes avec une petite surface est difficile avec ces techniques de dépôts humides et les dispositifs qui en résultent sont moins reproductibles. Le carbone peut aussi être appliqué sous forme de graphite pressé. Cette technique est très rapide et peut être facilement inversée.

Dans la présente étude on utilise du platine pour fabriquer la contre- électrode, à cause de la simplicité et de la reproductibilité de la technique. Les films métalliques servent d'ailleurs comme une barrière à l'oxygène et peuvent donc protéger les matières organiques en dessous.

4.1.5 Substrat:

Pour la fabrication des cellules à colorant on utilise principalement soit un verre ou un plastique transparent couvert d'une couche mince d'oxydes conducteurs dont les plus utilisés sont: le FTO (fluorine tin oxyde), ITO (indium tin oxyde).

L'ITO offre un meilleur rendement par rapport à au FTO, mais il coute plus cher.

4.2. Préparation des échantillons et assemblage de la cellule

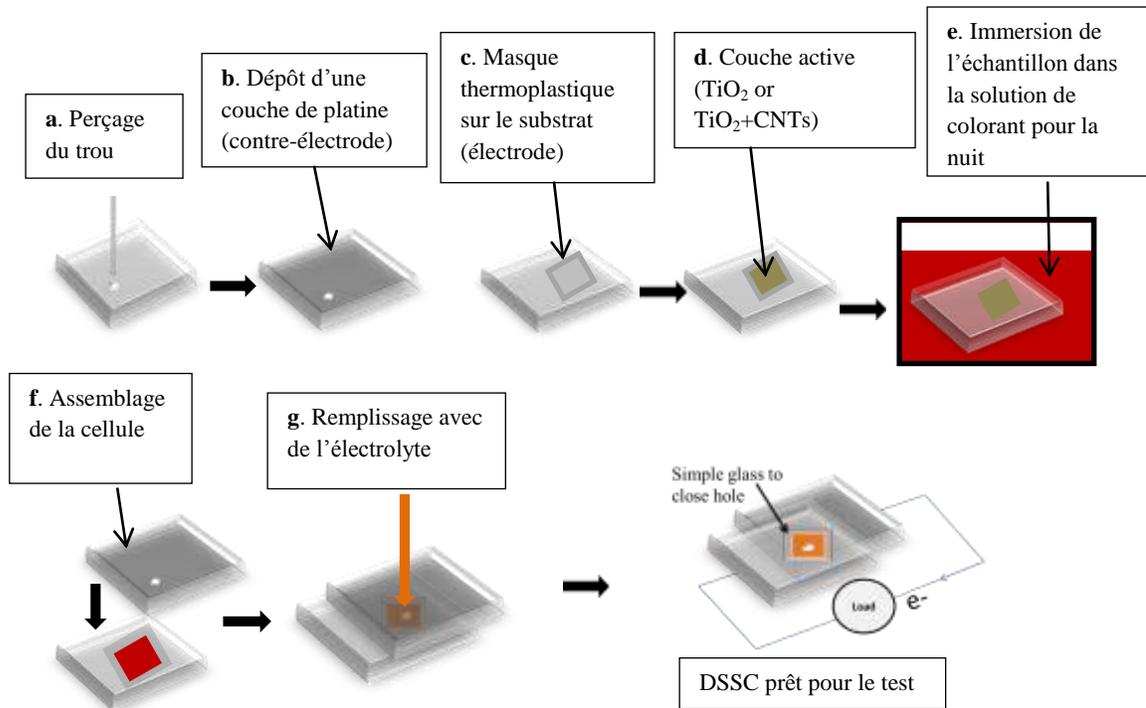


Fig 4.10: Schéma de fabrication d'une cellule à colorant avec les MWCNTs

4.2.1 Préparation de la contre électrode:

- On perce un petit trou au substrat en verre couvert d'une couche mince et transparent de FTO avec de l'air comprimé utilisant "Automated hole drilling machine". On utilise cette machine pour ne pas endommager le substrat, et pour mieux contrôler le processus de perçage et le diamètre du trou. L'épaisseur du substrat de verre est 3mm.
- On peint ensuite une fine couche de platine (platisol acheté chez solaronix); on chauffe l'échantillon à 400°C pendant 5min pour que le solvant s'évapore et on le laisse se refroidir.

4.2.2 Préparation de l'électrode:

On Prépare une pate en ajoutant 4g de poudre d'anatase de TiO_2 dans 50ml d'éthanol, que l'on sonifie pendant 1h de temps pour avoir une pate bien visqueuse et homogène; ensuite on ajoute 0,12g MWCNTs à la pate. On agite pendant 1h et ensuite on commence la préparation des films.

- c) On coupe un masque thermoplastique (surlyn de chez solaronix) d'une épaisseur de $60\mu\text{m}$ avec un trou de 25cm^2 délimitant la surface active. À l'aide d'une presse thermique on colle ce masque à un substrat. Ce masque nous permet d'avoir le film sur juste 25cm^2 de la surface du substrat.
- d) À l'aide de la technique du Dr Blade; on étale une couche de la pate sur ce substrat couvert d'un masque. Ensuite on enlève le masque et l'on chauffe l'échantillon à 450°C pendant 20min et on le laisse se refroidir lentement. Ce processus de réchauffement peut être considéré comme une soudure des particules en même temps il permet l'évaporation du solvant. Cette technique permet de contrôler l'épaisseur du film. Dans le cas de cette étude l'épaisseur était de $20\mu\text{m}$, car on a remarqué qu'en dessous de cette valeur (on a fait l'expérience avec 15 et $10\mu\text{m}$), les nanotubes de carbone ont tendance à arracher les particules de TiO_2 lors du processus de chauffage créant ainsi des trous au niveau du film. Ceci peut s'expliquer par le fait que les MWNTCs montrent une grande résistance aux températures élevées. Au delà de $20\mu\text{m}$, on avait un court circuit dans la cellule; et les cellules faites avec ces échantillons ne marchaient pas lors de la mesure des caractéristiques.
- e) On immerge l'échantillon refroidi dans une boîte contenant une solution de colorant composé du N719 et de l'éthanol; on ferme hermétiquement la boîte, on la couvre de papier d'aluminium pour éviter que les molécules du colorant soient exposées à la lumière et la pose dans un endroit obscur pendant environ 18h (pour la nuit).

4.2.3 Assemblage de la cellule:

Le lendemain, on retire l'électrode du colorant, et attend une dizaine de minute le temps que le solvant s'évapore.

- f) On coupe un autre masque d'une épaisseur de $25\mu\text{m}$ avec un trou d'environ 36cm^2 . Ce masque est très important car il évite un contact direct entre les deux

électrodes ce qui créera un court circuit, il permet de coller les deux électrodes. Sa surface doit être supérieure à 25cm^2 car il doit y avoir un peu d'espace pour l'électrolyte. À l'aide d'une presse thermique on colle les deux électrodes.

- g)** On remplit la cellule assemblée avec de l'électrolyte (composé du sel d'iodure et d'un dérivé de la pyridine TBP) à travers le trou qu'on ait fait sur le substrat servant à la fabrication du contre-électrode. Ce remplissage se fait sous vide, vu le diamètre très petit du trou. Ensuite on ferme ce trou avec un thermoplastique et verre transparent en utilisant une presse thermique.

On laisse reposer la cellule pendant 30min le temps que l'électrolyte soit bien dispersé avant de commencer les mesures des caractéristiques.

Dans cette étude nous avons testé trois approches expérimentales dont une seule s'est avérée efficace (celle décrite ci-dessus) : i) Dans un premier temps on a fait des dépôts successifs d'une couche de MWCNTs sur du substrat (FTO) et d'une couche de TiO_2 ; on a remarqué que la morphologie de la cellule n'était pas uniforme malgré que les particules de MWCNTs et de TiO_2 aient les mêmes diamètres (20 nm). Après le premier dépôt les NTCs avaient du mal à s'attacher tout seul au substrat d'où après le second dépôt du TiO_2 on avait des défauts sur la structure. Notons qu'on a utilisé des nanopoudres de MWCNTs et de TiO_2 . ii) Deuxièmement on a inversé les procédures en mettant d'abord la couche de TiO_2 ensuite celle de MWCNTs. Les MWCNTs demeuraient en surface et n'étaient pas bien liés aux particules de TiO_2 , le courant mesuré dans ces cellules était très faible. iii) Finalement on a procédé par la mixture de deux matériaux dont 0,03% de MWCNTs dans de l'alcool (ethanol) qu'on a mis dans un bain ultra sonique pendant 2h pour avoir une bonne dispersion des matériaux. C'est cette dernière méthode (schématisée et détaillée précédemment) qu'on a maintenue car elle fut la seule à nous donner de meilleurs résultats au niveau de structure et des caractéristiques des cellules.

Reference 4:

1. <http://dioxydedetitanetpe.blogspot.com/2009/12/bibliowebographie.html>
2. The Handbook of Mineralogy John W. Anthony, Richard A. Bideaux, Kenneth W. Bladh, and Monte C. Nichols, and published by Mineral Data Publishing. Volume III, 1997.
3. Base de données PDF de l'ICDD (*International Center for Diffraction Data*), fiche 00-021-1276.
4. Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, volume 7, (1969), p. 83.
5. http://fr.wikipedia.org/wiki/Dioxyde_de_titane
6. Dictionnaire des sciences naturelles Par Andrée Jean François Marie Brochant de Villers, Alexandre Brongniart, Frédéric P.443 1829ric Georges Cuvier.
7. Base de donnée PDF de l'ICDD (*International Center for Diffraction Data*), fiche 00-029-1360.
8. Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, volume 3, page 57 (1964).
9. http://www.unilim.fr/theses/2009/sciences/2009limo4061/parbaile_e.pdf
10. R. Katoh, A. Furube, T. Yoshihara, K. Hara, G. Fujihashi, S. Takano, S. Murata, H. Arakawa and M. Tachiya; Efficiencies of Electron Injection from Excited N3 Dye into Nanocrystalline Semiconductor (ZrO_2 , TiO_2 , ZnO , Nb_2O_5 , SnO_2 , In_2O_3) Films; *J. Phys. Chem. B* **108** (2004), p. 4818.
11. Hagfeldt, A.; Grätzel, M. Light-Induced Redox Reactions in Nanocrystalline Systems. *Chem. Rev.* **95** (1995) 49–68.
12. Yanmin Wang; Recent research progress on polymer electrolytes for dye-sensitized solar cells; *Solar Energy Materials and Solar Cells* **93** (2009) 1167-1175.

Résultats et discussion

5.1 Structure et morphologie des échantillons

On a principalement utilisé un microscope électronique à balayage (MEB) pour l'étude de la structure et de la morphologie. Le MEB est schématisé ci-dessous

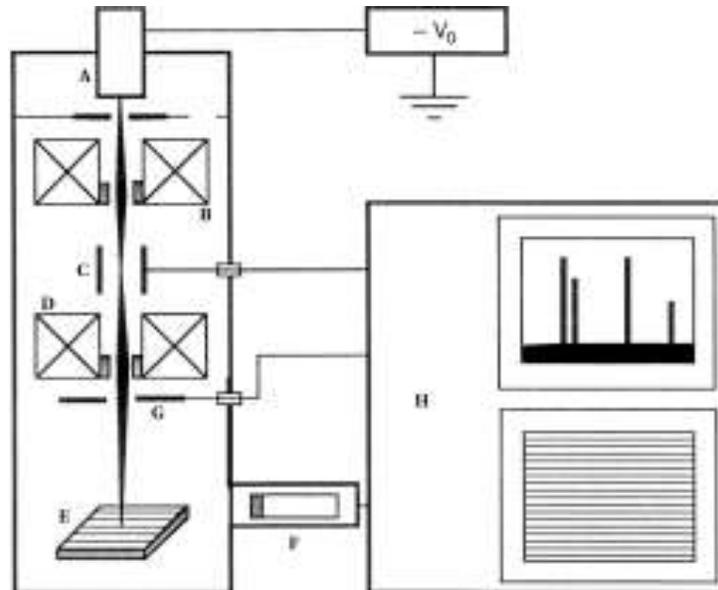


Fig. 5.1: Schéma de principe d'un Microscope Électronique à Balayage. A : Canon à électrons. B : Condenseur. C : Système de déflexion-balayage. D : Objectif. E : Échantillon. F : Détecteur d'électrons à scintillation. G : Détecteur d'électrons rétrodiffusés à semi-conducteur. H : Système de commande et de traitement des informations. (D'après ^{[1],[2]}).

Un MEB comprend principalement les éléments suivants, dans l'ordre de parcours des électrons : un système de production de la sonde électronique, un système de balayage, un échantillon, des détecteurs et enfin un système d'acquisition et de traitement de l'image.

Le canon à électrons est essentiel pour la résolution du microscope. Plus la taille du faisceau électronique balayant l'échantillon est petite, plus la résolution est élevée. Les microscopes qu'on a utilisés possèdent un canon à effet de champ, qui est une source électronique de grande brillance. Le condenseur, deux lentilles électromagnétiques, peut concentrer cette source pour obtenir une sonde de 5 Å de diamètre. Le système de

balayage, constitué de bobines électromagnétiques comme pour un téléviseur, va dévier le faisceau d'électrons, pour que la sonde balaye la zone de l'échantillon que l'on souhaite observer. C'est la vitesse de balayage de la sonde sur l'échantillon qui détermine le grandissement. Dans le cas d'un microscope à effet de champ, le grandissement peut dépasser 100000. L'échantillon proprement dit est monté sur une platine goniométrique permettant d'effectuer des mouvements de translation, de rotation et d'inclinaison, pour observer l'échantillon sous tous les angles. La surface de l'échantillon doit impérativement être conductrice. Dans le cas contraire, les électrons apportés par la sonde ne pourront pas être évacués de la surface de l'échantillon. Il s'ensuivrait un phénomène local de charge, déviant la sonde, et détériorant sa résolution. Il est donc nécessaire de légèrement métalliser la surface d'un échantillon isolant que l'on souhaiterait imager. Un MEB est équipé de plusieurs types de détecteurs, suivant ce que l'on souhaite observer. Un détecteur d'électrons à scintillateur ainsi qu'un détecteur d'électrons rétrodiffusés sont toujours présents. Il est fréquent de rencontrer un spectromètre à rayons X, pour analyser l'énergie des rayons X émis par l'échantillon. Tous les détecteurs, ainsi que le système de balayage, sont reliés à un système d'acquisition, qui réalisera la formation de l'image proprement dite. Les images étant numériques, il est possible d'effectuer tous les traitements d'image que l'on souhaite, comme l'amélioration du contraste et de la luminosité, etc. . .

Le rayonnement électronique incident excite les électrons profonds des atomes de l'échantillon qui sont alors éjectés. Ces électrons émis, appelés électrons secondaires (é.s.), possèdent une énergie faible et proviennent de la surface de l'échantillon. Ces électrons vont être utilisés pour former une image présentant un contraste de topographie.

Le contraste de topographie a trois origines:

– **Contraste d'inclinaison**

L'émission des é.s. augmente lorsque l'angle de la surface émettrice avec le plan échantillon augmente. Cet effet se comprend en considérant que les électrons primaires en incidence rasante restent plus longtemps au voisinage de la surface, ce qui favorise l'émission des électrons secondaires. Ainsi, les bords d'un objet cylindrique apparaissent plus brillants que son centre.

– *Contraste d'ombrage*

Les é.s. sont attirés par le collecteur. Cela veut dire que des électrons sont détectés même si leur point d'émission est masqué du détecteur. Le détecteur peut donc "voir" dans les trous, ou derrière les arêtes, avec une intensité plus faible. La zone non directement visible par le détecteur est plus sombre que les zones visibles.

– *Contraste d'arête et de pointe*

Les é.s. sont plus facilement émis par les arêtes et les pointes du matériau. Ces zones apparaissent donc plus brillantes que le reste du matériau observé.

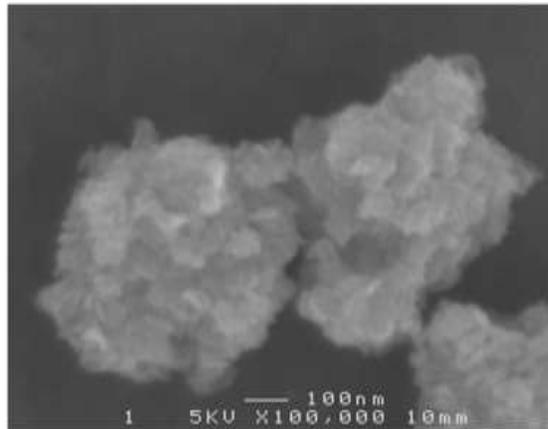


Fig.5.2a: Image par MEB des agglomérats de dioxyde de titane

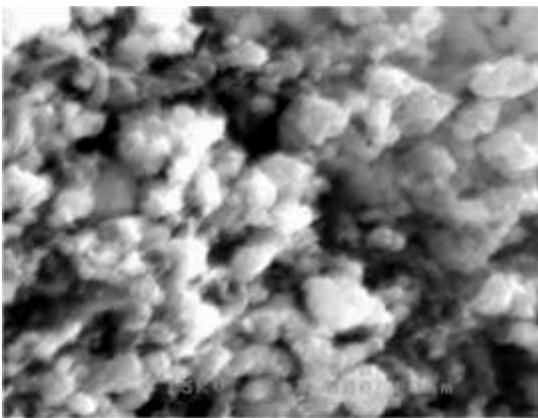


Fig. 5.2b: Image par MEB de la distribution des particules de TiO₂ et MWCNTs dans la cellule

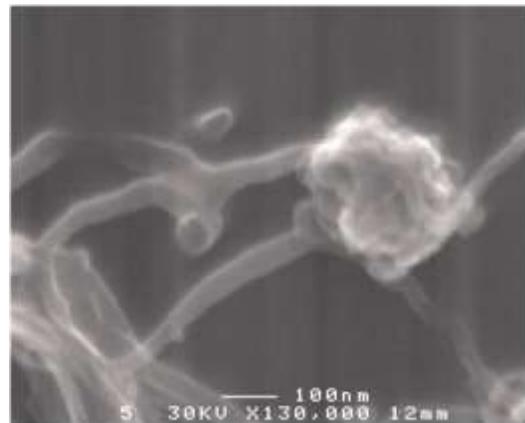


Fig. 5.2c: image par MEB de l'interconnexion entre les agglomérats de TiO₂ et 10% MWCNTs

Le MEB nous permet de voir clairement la connexion entre les particules des MWCNTs et les agglomérats de TiO_2 et de constater que l'ajout optimisé des MWCNTs pourra augmenter l'efficacité du transport de charge dans le dispositif puisque ceux-ci ont de très bonne conductivité électrique.

À cause des effets de charge, on ne pouvait pas bien voir la liaison entre les nanoparticules de TiO_2 et 0,03% de MWCNTs. Pour mieux visionner la connexion entre les agglomérats de TiO_2 et 0.03% de MWCNTs on a utilisé un microscope électronique à transmission (MET) avec une résolution de 100nm. Les images des figures 5.2d et 5.2e ont été prises à différent endroit d'un même échantillon.

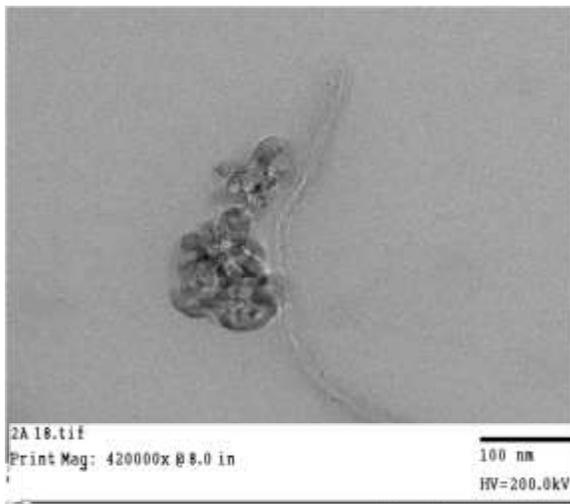


Fig.5.2d: Image par MET des nanoparticules de TiO_2 attachés à un MWCNT

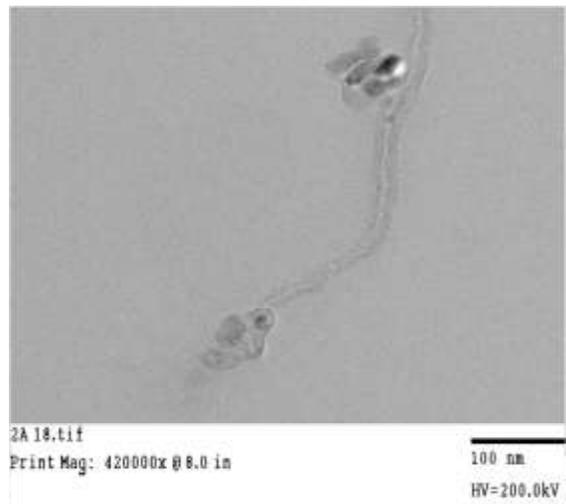


Fig.5.2e: Image par MET de la liaison entre différents sites de TiO_2 par un MWCNT

Sur les figures 5.2d et 5.2e on remarque une bonne dispersion des nanoparticules et qu'un seul NTC est capable de relier plusieurs sites d'agglomérat de TiO_2 . On peut comprendre par là qu'une grande quantité de NTCs n'est pas nécessaire pour améliorer le transfert de charge dans la cellule.

5.2 Diffraction aux rayons X (XRD):

La diffraction n'ayant lieu que sur la matière cristalline ^[3], on parle aussi de radiocristallographie. Pour les matériaux non-cristallins, on parle de diffusion. L'appareil de mesure s'appelle un diffractomètre. Les données collectées forment le diagramme de diffraction ou diffractogramme.

❖ **Principe:**

La diffraction du rayonnement X est une technique puissante d'analyse structurale de l'interaction rayonnement- matière. Le rayonnement X est une onde électromagnétique dont la longueur d'onde est de l'ordre de grandeur des distances interatomiques dans la matière. Le rayonnement X incident sur un cristal sera diffusé par les atomes constituant le cristal. La périodicité des atomes dans le cristal va induire une diffusion cohérente, ou diffraction, des rayons X dans certaines directions privilégiées de l'espace.

La condition de diffraction par les plans réticulaires est donnée par la relation de Bragg.

$$2d(hkl) \sin\theta = n\lambda \quad (5.1)$$

où $d(hkl)$ est la distance entre les plans réticulaires, θ l'angle de diffraction, n l'ordre de diffraction, et λ la longueur d'onde du rayonnement.

Nous avons mis en œuvre la méthode des poudres, qui consiste à envoyer un rayonnement X de longueur d'onde fixe sur une poudre, un ensemble de cristallites orientés de manière aléatoire, et à mesurer l'intensité diffractée en fonction de l'angle θ .

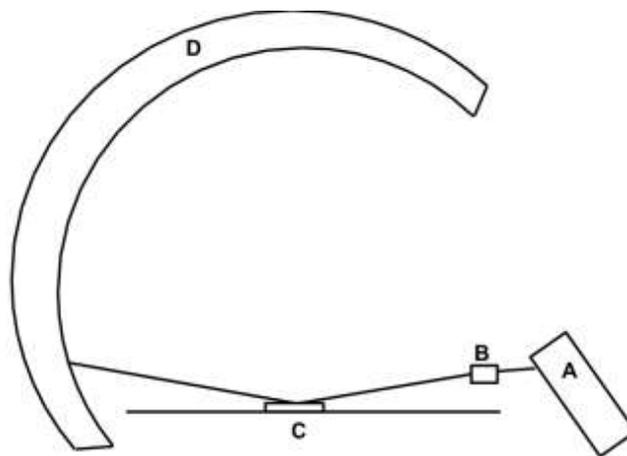


Fig.5.3: Schéma de principe du diffractomètre de poudre. A : Tube à rayons X à anticathode Cu. B : Monochromateur Ge. C : Échantillon. D : Détecteur "banane".

On a utilisé un XRD Bruker D8 Advance au centre Énergie et Matériaux de l'institut national de la recherche scientifique du Québec (INRS).

On a caractérisé un mélange de poudre de TiO₂, des MWCNTs sur de l'ITO.

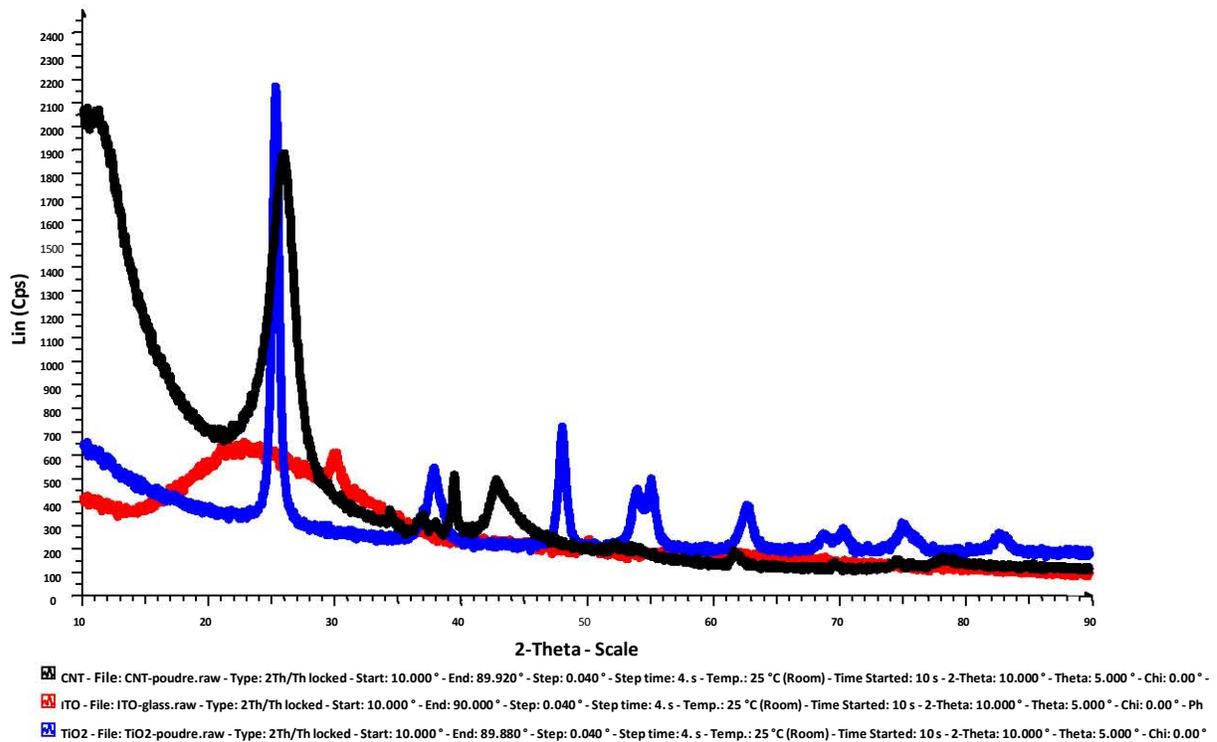


Fig.5.4: Patron de diffraction (diffractogramme) d'un échantillon composé de TiO₂, des MWCNTs sur de l'ITO.

Les pics de diffraction des fagots permettent de remonter à la distribution de diamètres des particules de TiO₂ et des MWCNTs dans l'échantillon. Une lecture directe de la position des pics (1), (2) et (3) entraîne une surestimation du diamètre moyen des particules, du fait de la distribution de diamètre [4].

5.3 Absorption optique:

Le rayonnement électromagnétique est absorbé de manière quantifiée, et donne lieu à l'absorption d'un électron d'énergie $h\nu$, faisant passer un atome du niveau d'énergie électronique 1 au niveau d'énergie électronique 2 tel que:

$$h\nu = E_2 - E_1 \quad (5.2)$$

Ces transitions entre états électroniques mettent en jeu des énergies relativement importantes. Les photons absorbés appartiennent aux régions X, UV, visible du spectre électromagnétique.

Un faisceau lumineux monochromatique traversant un corps homogène absorbant cède une partie de son intensité par absorption. L'intensité absorbée se détermine en mesurant l'intensité lumineuse avant, I_0 , et après, I , traversée du milieu. Si le milieu absorbant est une solution diluée, l'absorption obéit à la loi de Beer-Lambert :

$$\mathbf{A = \log \left(\frac{I_0}{I} \right) = \varepsilon \cdot c \cdot l \quad (5.3)}$$

Où A est l'absorbance, ou densité optique, ε le coefficient d'extinction de la solution, c la concentration en produit absorbant et l le trajet optique.

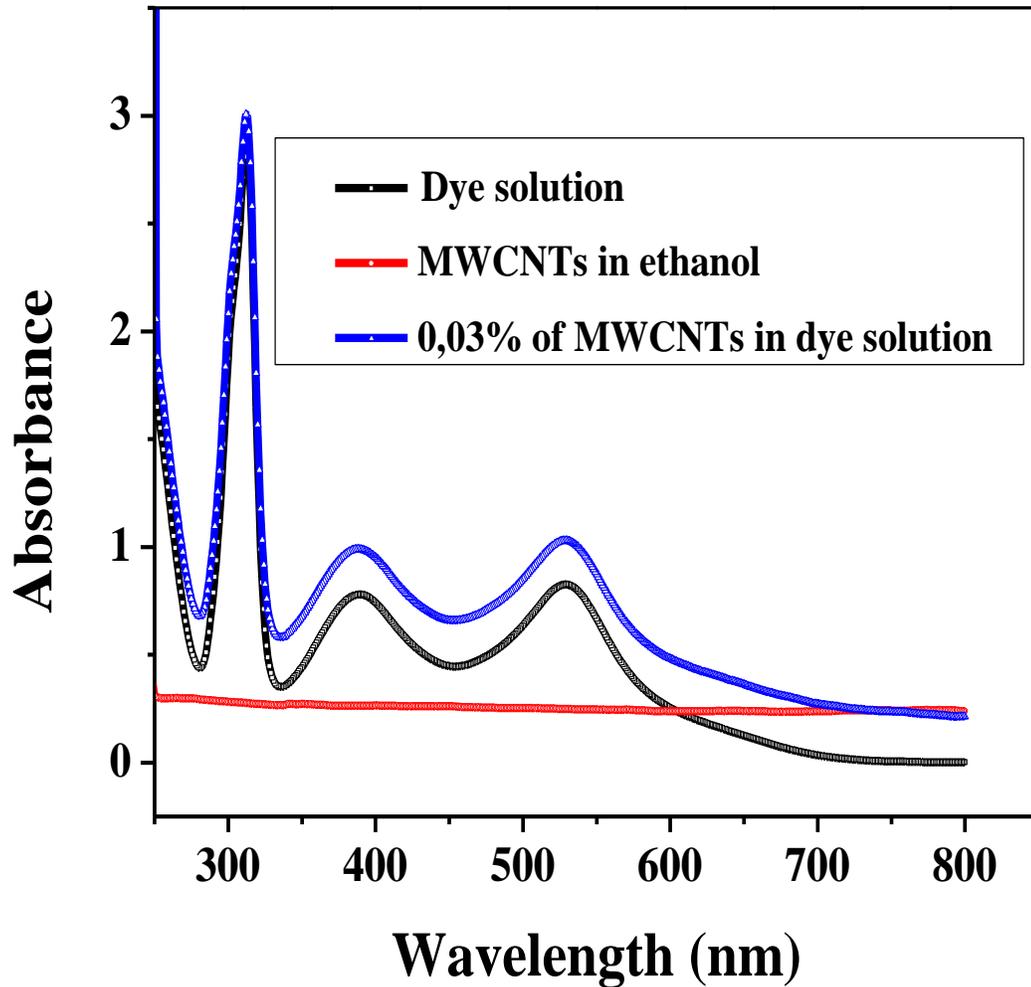


Fig.5.5: Spectre d'absorption UV-Visible des échantillons.

Sur ce Spectre (figure.5.5), on remarque que 0.03% de MWCNTs n'affecte pas l'absorption optique de l'échantillon. Le spectre en bleu est la somme des spectres en rouge et noir. Les positions des pics ne sont pas déplacées seules les intensités changent. Ceci nous permet de dire que l'effet d'absorption des nanotubes de carbone est négligeable pour une concentration de 0,03%. La figure 5.6 illustre la liaison entre les nanotubes de carbone et les molécules du colorant.

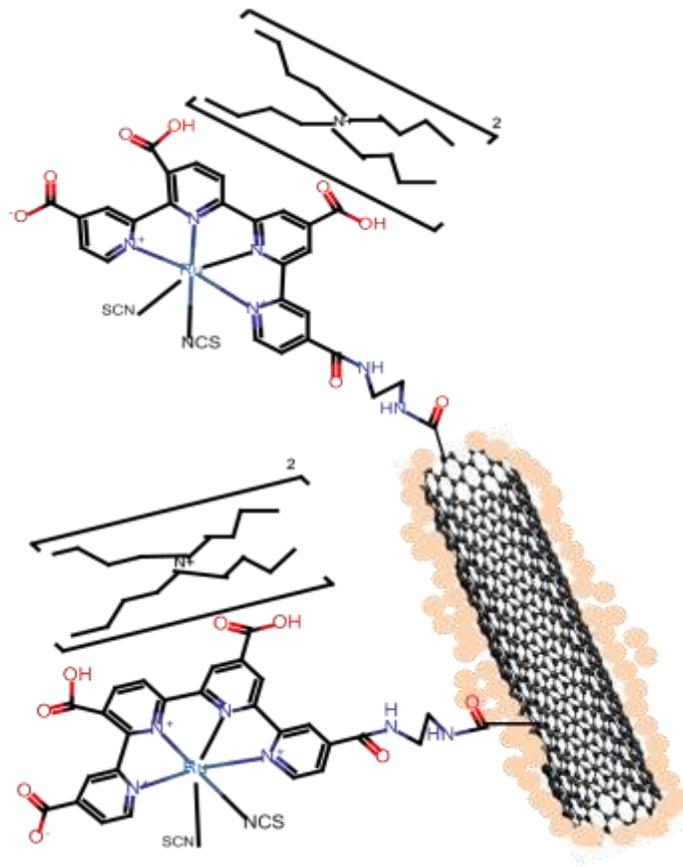


Fig.5.6: Liaison entre les nanoparticules de TiO_2 , des molécules du colorant et des nanotubes de carbone

On a une forte liaison covalente entre les nanotubes de carbone et les molécules des colorants. Vu que les nanotubes ne jouent pas un rôle d'absorption de photon dans le cas présent (cf figure 5.5) on peut dire qu'ils améliorent le transfert de charge dans la couche active du dispositif.

5.4 Caractérisation de la cellule:

Une cellule photovoltaïque est caractérisée principalement par: son courant de court-circuit I_{sc} , sa tension à circuit ouvert V_{oc} , son facteur de forme FF sa puissance maximale P_{max} et son rendement η .

On a fabriqué des cellules sans et avec les nanotubes de carbone pour faire une étude comparative des deux types de cellule et déterminer les variations des paramètres que les nanotubes ont apporté dans le dispositif.

- **Le courant de court circuit et la tension à circuit ouvert:**

Le courant de court-circuit est le courant passant à travers la cellule solaire lorsque la tension aux bornes de celle-ci est égale à zéro (c'est à dire quand la cellule solaire est court-circuitée). Le courant de court-circuit est due à la production et la collecte des transporteurs (de charge) générés par la lumière. Pour une cellule solaire idéale au mécanisme de perte de résistance le plus modéré, le courant de court-circuit et le courant généré par la lumière sont identiques. Par conséquent, le courant de court-circuit est le plus grand courant qui peut être tiré de la cellule solaire.

Le courant de court-circuit dépend d'un certain nombre de facteurs qui sont:

- **la surface de la cellule solaire.** Pour supprimer la dépendance de la surface de cellules solaires, il est plus fréquent d'utiliser la densité du courant de court-circuit (J_{sc} en mA / cm²) que le courant de court-circuit lui-même;
- **le nombre de photons** (c'est à dire, la puissance de la source de lumière incidente). Le courant I_{sc} d'une cellule solaire dépend directement de l'intensité de la lumière;
- **le spectre de la lumière incidente.** Pour la plus part des mesures des cellules solaires, le spectre est normalisé au spectre AM.1,5.
- **les propriétés optiques** (absorption et la réflexion) de la cellule solaire, et
- **la probabilité de collecte** de la cellule solaire, qui dépend essentiellement de la passivation de surface et la durée de vie des porteurs minoritaires dans la base.

La tension à circuit ouvert est la tension maximale disponible dans la cellule, on la trouve en annulant le courant.

Faisons une représentation électrique de la cellule. On a :

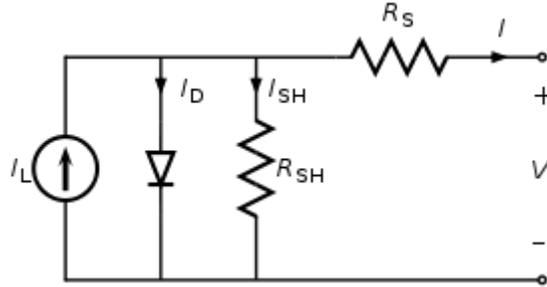


Fig. 5.7: Schéma équivalent de la cellule photovoltaïque

L'équation caractéristique I-V est donnée par:

$$I = I_L - I_D \left[\left(\exp \frac{q(U+R_S I)}{n k T} \right) - 1 \right] - \frac{(U+R_S I)}{R_{SH}} \quad (5.4)$$

U (ou V) = différence de potentiel aux bornes de la jonction

I_D ou I_S dans certain cas=courant de la diode (A)

k = constante de Boltzmann

T = température absolue de la jonction

I_L ou I_{ph} = Photo courant

q = charge de l'électron.

R_S = Résistance série

R_{SH} ou R_p = Résistance parallèle

n = Facteur d'idéalité de la diode.

Le photo-courant I_{ph} peut être assimilé au courant de court circuit, on a donc la tension à circuit ouvert:

$$V_{oc} = n \frac{kT}{q} \log \left[\frac{I_{ph}}{I_S} + 1 \right] \quad (5.5)$$

Ces formules (**annexe 5**) nous permettent d'interpréter avec une bonne approximation les grandeurs expérimentales obtenues.

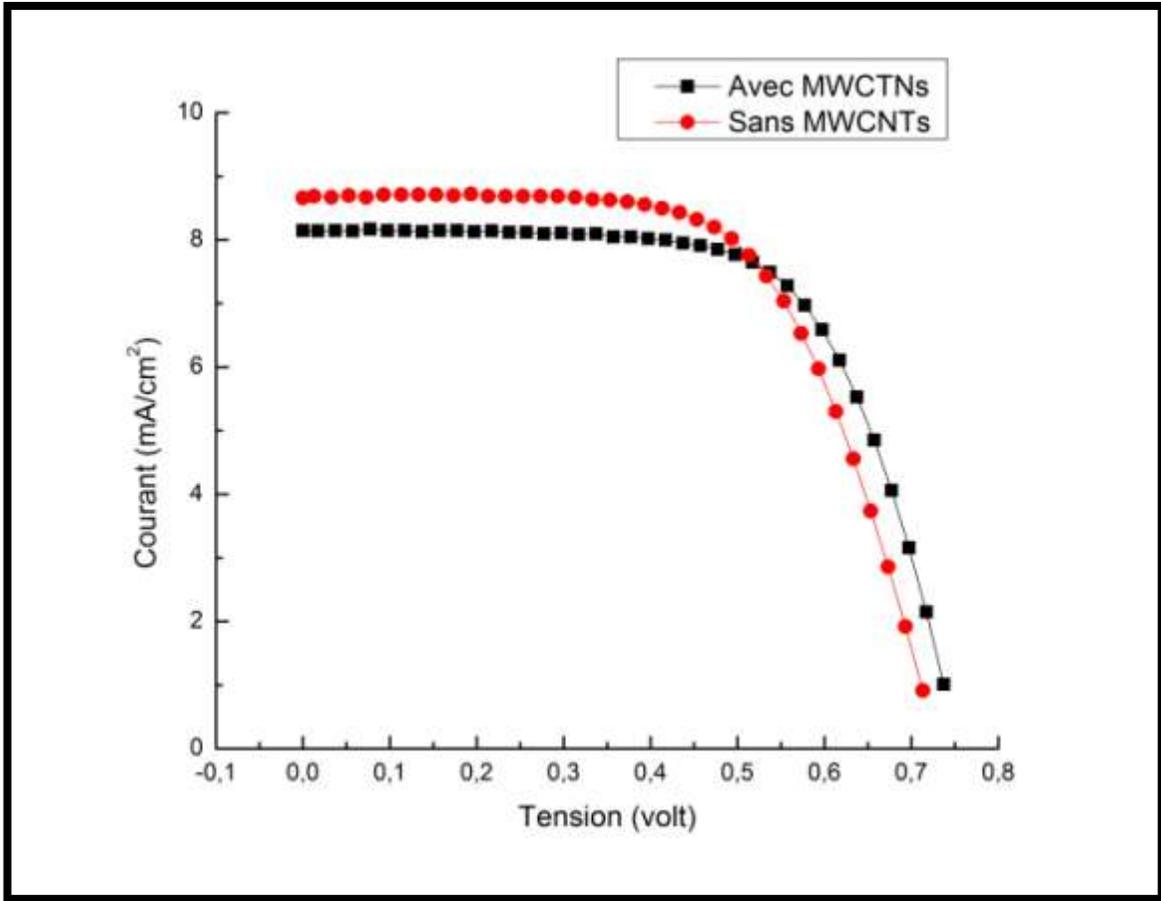


Fig.5.8: Courbe I-V de la cellule sans MWCNTs en noir et avec nanotube en rouge.

Tableau.5.1: Caractéristiques des cellules à colorant avec et sans nanotubes de carbon

	I_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	P_{max} (mW)	I_{max} (mA/cm ²)	V_{max} (V)	FF (%)	η (%)
Cellules sans MWNTCs	9,15	0,716	3,72	7,81	0,476	56,75	3,72
Cellules avec MWCNTCs	8,29	0,757	4,06	7,28	0,557	64,61	4,06

Les paramètres de ces cellules sont générés par un logiciel spécialisé dans la mesure des caractéristiques d'une cellule solaire et peuvent être aussi calculés à partir des formules (voir annexes).

Les mesures ont été faites sur 10 cellules, 5 avec et 5 autres sans nanotubes de carbone. Dans 4 cas (2 avec et 2 autres sans NTCs) on a eu de bons résultats et d'une manière répétitive, c'est l'un de ces résultats qu'on a reporté ici. La concentration des MWCNTs étaient de 0,03%. Les cellules avec les nanotubes présentent une meilleure efficacité. Ceci peut s'expliquer par le fait qu'en ajoutant les NTCs on améliore le transport de charge dans le dispositif.

Dans la cellule, le lithium Li^+ dans l'électrolyte est largement utilisé pour améliorer le courant de court circuit en dépit du fait que cela réduit la tension à circuit ouvert par un changement positif des bords de la bande de conduction du TiO_2 .

Une quantité de Li^+ dans l'électrolyte peut être absorbée et intercalée dans les NTCs désordonnés, ce qui réduit la concentration de Li^+ actif dans la couche de TiO_2 . Ceci va altérer la position de la bande de conduction de TiO_2 ce qui réduira la densité du courant de court circuit et augmentera légèrement la tension à circuit ouvert.

La perte en I_{sc} est compensée par l'augmentation de V_{oc} et du FF ce qui va maintenir l'efficacité de conversion à une valeur optimale.

- **Rendement Quantique Externe (IPCE):**

L' IPCE est le rapport du nombre d'électrons collecté par le nombre de photons incidents. Il permet de savoir, le nombre d'électrons généré par la cellule pour un nombre de photons donnés.

$$\text{IPCE} = \frac{1240 \times I_{sc}}{P_{in} \times \lambda} \quad 5.6$$

Où P_{in} = puissance incidente (en W/cm^2);

λ = la longueur d'onde (en nm);

I_{sc} = courant de court circuit (A/cm^2).

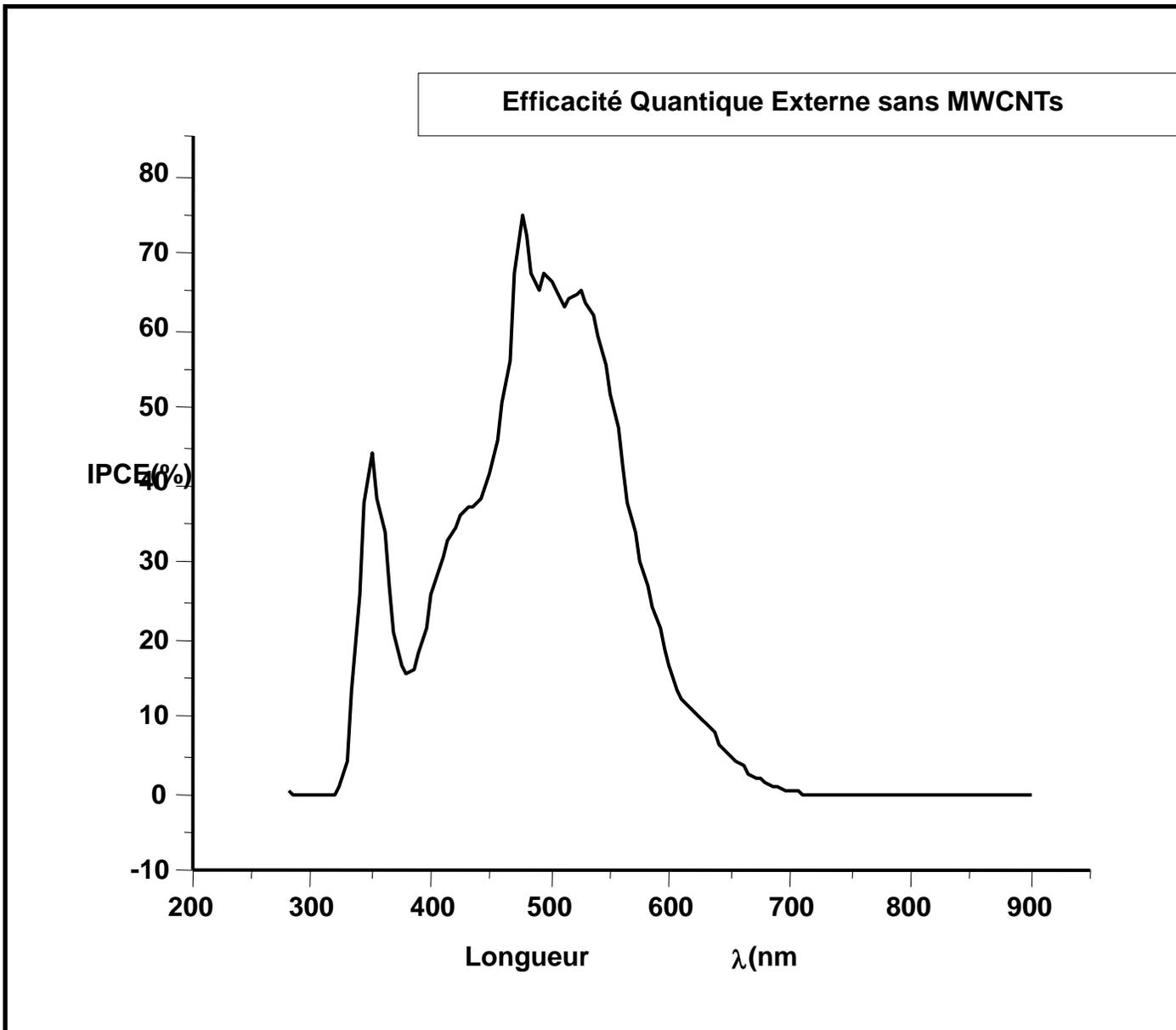


Fig.5.9: Courbe de l'efficacité quantique de la cellule sans MWCNTs

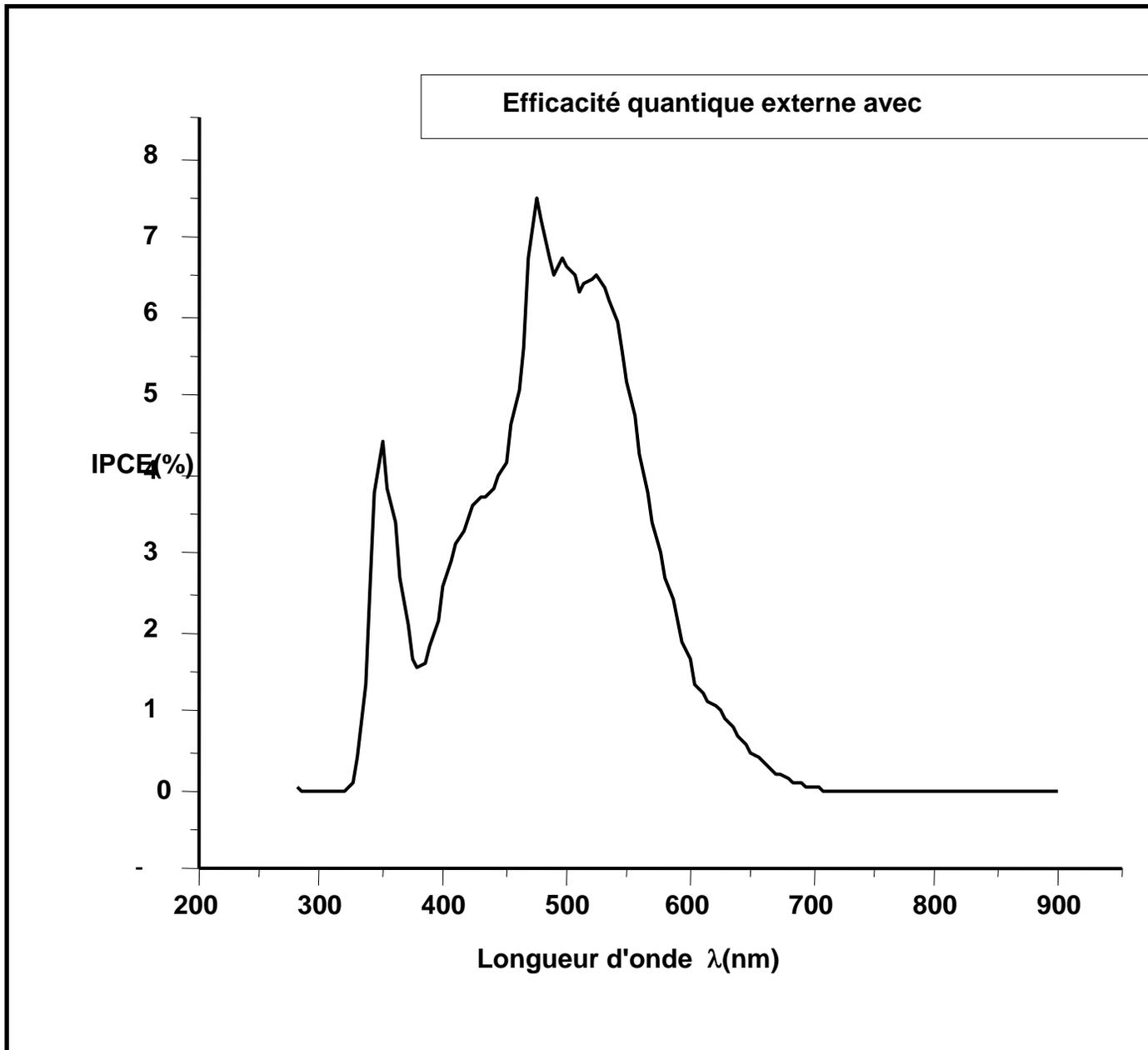


Fig.5.10: Courbe de l'efficacité quantique de la cellule avec MWCNTs.

L'influence des nanotubes de carbone est très faible sur l'efficacité quantique externe. Ceci s'explique par le fait qu'on a utilisé une très petite quantité de nanotubes juste pour améliorer le transport des électrons de la couche active vers les électrodes. Les effets d'absorption et de conversion de photons sont donc minimisés.

Cependant, en investissant les efficacités des cellules pendant 10 jours on a remarqué que celle des cellules avec MWCNTs était plus stable que celle sans MWCNTs. La figure 5.10 illustre la variation des efficacités des deux cellules dans le temps.

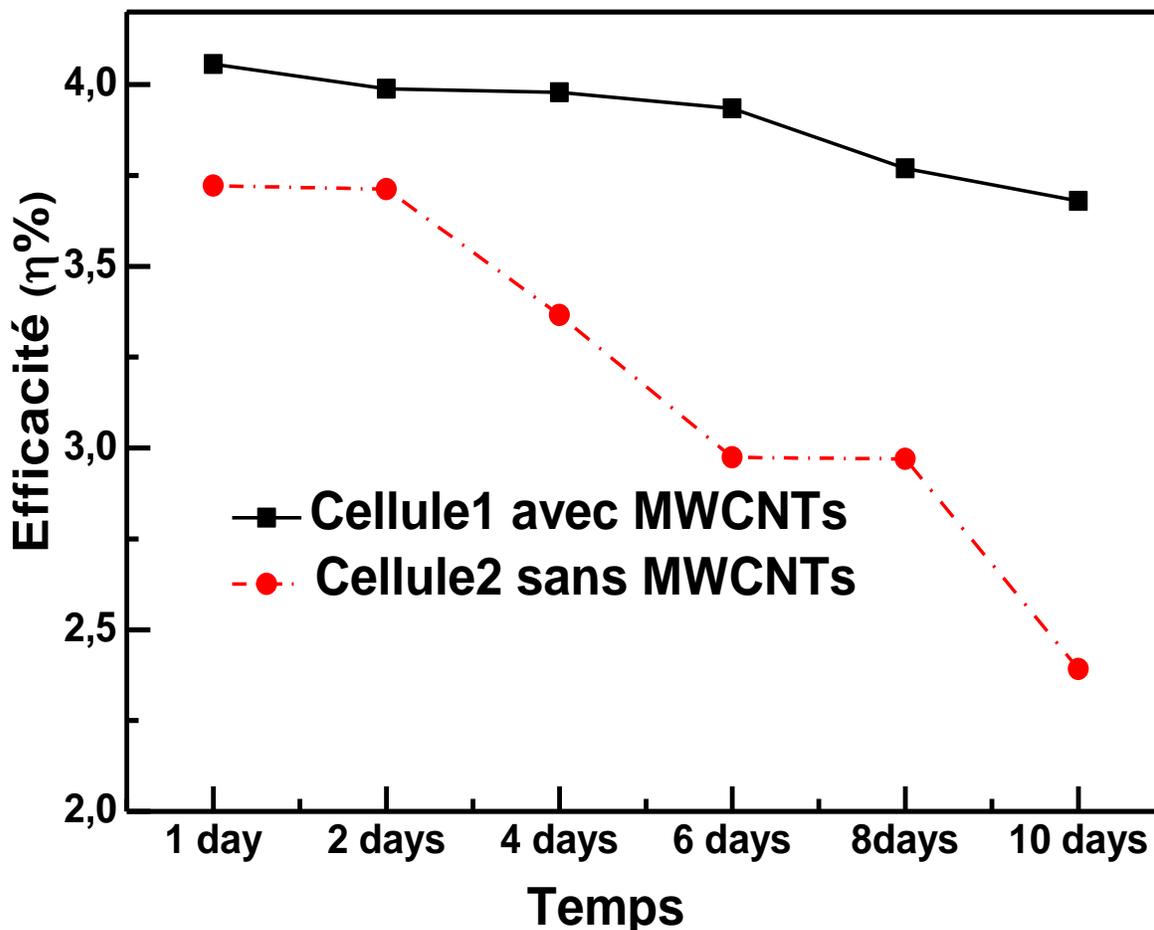


Fig.5.11: Variation des efficacités des cellules avec et sans nanotubes de carbone dans le temps.

L'instabilité de l'efficacité observée dans la cellule2 est principalement due à l'acetonitrile (CH_3CN) utilisé dans l'électrolyte liquide. Cette solution d'électrolyte est volatile et offre très peu de stabilité et de reproductibilité aux performances de la cellule.

^[5] En outre, une grande viscosité de l'électrolyte limite le transport de masse à travers la structure de la cellule. Dans le DSSCs conventionnel, la couche catalytique de platine (le contre électrode) qui est en contact direct avec le couple iodide/triiodide de l'électrolyte, est endommagée dans le temps. Par conséquent l'effet de catalyse du platine diminue ce qui affecte la performance de la cellule dans le temps. ^[6]

Les NTCs, ^[7] sont généralement très résistants aux attaques chimiques et ont une large surface qui permet une cinétique rapide. La combinaison des avantages uniques qu'offrent les NTCs telles qu'une large surface, de grandes conductivité électrique et stabilité chimique ^[6] font que la catalyse de la réduction du triiodide par les NTCs soit possible. ^[8]

Dans la présente étude, la dégradation du pouvoir de catalyse du platine peut être contrebalancée par le pouvoir de catalyse des NTC incorporés dans la cellule. Ce phénomène peut expliquer la stabilité de l'efficacité de la cellule avec MWCNTs sur la figure 5.10.

Conclusion et Perspectives:

Nous avons développé dans cette étude une technologie et un concept pour améliorer et l'efficacité de conversion d'une cellule à colorant. Ces cellules sont très prometteuses mais ont besoin d'être optimisées. Chaque composant (matériau rentrant dans sa fabrication) peut jouer un rôle crucial pour leur performance, par sa composition et sa concentration. Dans cette étude on a vu que les nanotubes de carbone peuvent augmenter et stabiliser l'efficacité de conversion des cellules. La très faible quantité (0,03%) des nanotubes utilisée s'explique par le fait qu'on veuille limiter leur influence sur l'absorption optique et le risque de création de court-circuit dans le dispositif vu leur bonne conductivité électrique.

La façon d'intégrer ces nanotubes peut jouer sur les performances de la cellule (vu qu'on utilise des nanopoudres).

L'interconnexion entre les particules était optimale pour cette technique et c'est avec ça qu'on a pu obtenir les meilleurs résultats. On a eu un rendement de 3,72% pour les cellules sans nanotubes contre 4,06% pour les cellules avec les nanotubes. Cette augmentation de 0,34% est importante considérant la technique qu'on a utilisé.

Dans les perspectives, on doit étudier un aspect très important, qui est la corrélation entre le pourcentage de MWCNTs dans les dispositifs et l'épaisseur de la couche active. En plus de l'optimisation de la technique d'incorporation, du choix des matériaux, on doit évaluer les liaisons que les MWCNTs peuvent avoir avec chacun de ces composants.

En outre, on a remarqué que les performances des cellules avec les MWCNTs étaient plus stables dans le temps que celles des cellules sans nanotube. Plusieurs investigations doivent être faites pour connaître avec certitudes cet effet, qui est probablement dû au fait que les nanotubes ayant absorbés les colorants empêchent que les molécules de celui-ci soient directement en contact avec la lumière d'où ils proviennent leur dégradation rapide. Cependant cette théorie a besoin d'être étudiée en profondeur en analysant la connexion entre les particules de MWCNTs et les molécules du colorants pour déterminer le type de liaison entre les deux matériaux, les avantages et inconvénients de

cette liaison; en interposant les deux spectres d'absorption optique pour voir à quel point l'absorption de l'un influe sur celle de l'autre; et enfin, en fonction du type de colorant optimisé la concentration des MWCNTs.

Les défis dans le domaine de la science des matériaux pour des applications photovoltaïques sont essentiellement la fabrication et la promotion de matériaux (polymères, semiconducteurs, alliages...) disponibles à faible coût et pouvant: i) absorber dans un large intervalle du spectre solaire et convertir les photons absorbés en électron; ii) Optimiser le transport des charges dans la cellule; iii) Augmenter la durée de vie en maintenant une certaine stabilité des performances de la cellule sur une longue période.

Dans les cellules à colorant, on doit penser aussi à remplacer l'électrolyte liquide par une matière solide; car il dégrade la couche conductrice (ITO, FTO,...) recouvrant le substrat. Il y a une possibilité d'augmenter encore l'efficacité des cellules en tenant compte des paramètres ci-dessus et surtout en corrélant le pourcentage des nanotubes en fonction de l'épaisseur de la couche active.

Epilogue

De nombreux articles de littératures ^{[9], [10], [11]} existent sur l'utilisation des nanotubes de carbone dans les cellules à colorant, et la plupart dans la fabrication de la contre électrode. Des avantages des DSSCs sont son faible coût de production et sa facilité d'assemblage vue qu'elles fonctionnent « des deux côtés». Dans cette étude on a voulu rester focalisé sur ces avantages tout en essayant d'améliorer l'efficacité. Comme expliqué dans ce document on n'utilise pas des techniques exigeant souvent des coûts de production élevés. La technique est simple peu couteuse et facilement reproductible. On a travaillé sur ce projet en collaboration avec l'Université Tor Vergata di Roma en Italie notamment avec les Professeurs Licoccia, Traversa et Dicarolo qui ont fourni les ressources nécessaires (techniques et intellectuelles) pour l'assemblage et la caractérisation des cellules. Toutes les cellules ont été fabriquées au centre pour l'énergie solaire hybride et organique (CHOSE) sous la supervision du Professeur Dicarolo.

Avec la technique (de Docteur Blade) d'incorporation et la quantité (0,03%) de MWCNTs, on a minimisé au maximum l'influence des MWCNTs au niveau de l'absorption optique. Dans cette étude, on s'est focalisé sur le fait que les nanotubes peuvent améliorer les performances des dispositifs photovoltaïques notamment celle des cellules à colorant. Cependant pour le cas des cellules à colorant, il y a plusieurs façons d'utiliser les NTCs pour augmenter l'efficacité; souvent on les utilise pour la fabrication de l'électrolyte ^[12], du contre électrode ^[9] ou de l'électrode. Ces différents modes d'utilisation sont tous efficaces les uns comme les autres à des échelles différentes, la question posée est de savoir si toutes ces technologies offrent un rapport qualité/ prix optimal.

En ce qui concerne la technique proposée dans cette étude, on peut dire que le rapport qualité/ prix est optimal, car d'un on utilise une très petite quantité de MWCNTs et de deux on a maintenu la technologie standard de fabrication des DSSCs donc pas de coût de fabrication supplémentaire.

Annexes:

Annexe 1: Les différentes formes du carbone

1.1 Diamant

Le diamant est un minéral composé de carbone (tout comme le graphite et la lonsdaléite), dont il représente l'allotrope de haute pression, qui cristallise dans le système cristallin cubique. C'est le plus dur (dureté Mohs de 10) de tous les matériaux naturels.



Fig.A.1.1: Maille élémentaire de type «diamant»

On parle de cristal type « *diamant* » lorsque tous les atomes qui composent la maille élémentaire sont identiques. Les semi-conducteurs comme le silicium ou le germanium ont une structure de type « *diamant* ». C'est aussi le cas pour le zinc type- α , et bien entendu pour le carbone diamant.

La structure de type diamant compte donc 8 atomes par maille (contre 4 pour une structure de type cubique faces centrées classiques). La maille élémentaire de la structure cristalline de type "diamant" compte 2 atomes.

La conductivité électrique du diamant est basse car les électrons ne se regroupent pas comme dans un métal: ils restent liés aux atomes et ne peuvent pas, par exemple sous l'action d'un champ électrique extérieur, former un nuage électronique qui transporterait le courant de façon continue. En d'autres termes, le diamant est un très bon isolant. Néanmoins, il fait l'objet d'études en tant que semi-conducteur à large bande pour l'électronique de puissance ^[13].

Le carbone amorphe est un matériau obtenu en couche mince parfois moins d'1 μ m par des techniques de dépôts sous vide. Sa dureté est variable mais toujours très élevée (1000

à 5000 Vickers et plus) ^[14]. En fonction du type de dépôt ce matériau peut être entièrement amorphe ou peut contenir des cristaux de diamant. Il a une faible potentialité de photoconduction ^[15] et montre une nature de semi-conduction de type p très faible ^[16]. Il est obtenu par une hybridation sp^3 du diamant et sp^2 du graphite. Le film de ce matériau peut être utilisé comme couche protectrice contre les réflexions dans les cellules solaires conventionnelles à base de silicium pour augmenter leur efficacité énergétique ^[17].

1.2 Fullerène C_{60}

Le fullerène (C_{60}) est une molécule composée de carbone pouvant prendre une forme rappelant celle d'une sphère. Dans les fullerènes, le C est encore hybridé sp^2 ; on peut les imaginer comme composés de feuilles d'anneaux hexagonaux liés mais contenant des anneaux pentagonaux et parfois heptagonaux, ce qui empêche à la feuille d'être plate.

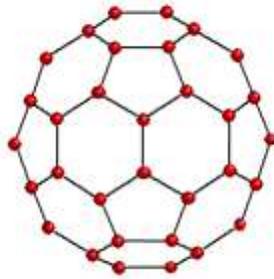


Fig.A.1.2: Structure du fullerène.

Les électrons libres à cause des liaisons sp^2 font du fullerène un bon conducteur de courant. La possibilité d'intercalation d'éléments des atomes alcalins fait apparaître des propriétés supraconductrices tandis que celle avec des molécules organiques ou d'ions terres rares induit des effets d'ordre magnétiques.

Depuis la découverte du transfert d'électrons photo-induits ultra rapide des polymères conducteurs au fullerène ^{[18], [19], [20]} le C_{60} est devenu le matériau préféré d'accepteur et de transporteur d'électron dans les cellules solaires organiques. Il a une structure cubique face centrée et offre une grande mobilité de charge ^{[21], [22]}.

1.3 Graphène

Le graphène est un cristal bidimensionnel (monoplan) de carbone dont l'empilement constitue le graphite. Il peut être produit de deux manières : par extraction mécanique du graphite (graphène exfolié) dont la technique a été mise au point en 2004 ^[23], ou par chauffage d'un cristal de carbure de silicium, qui permet la libération des atomes de silicium (graphène épitaxié).

Le graphène étant un cristal bidimensionnel les électrons se déplacent sur le graphène à une vitesse de $1\,000\text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$, soit 30 fois la vitesse des électrons dans le silicium. Grâce encore à ses propriétés de cristal bidimensionnel, un transistor de graphène ne s'échauffe pas. Il est très dur et très conducteur, 200 fois plus dur que l'acier et 6 fois plus léger ^[23], un graphène ajouté à un polymère permet d'augmenter la dureté et la stabilité thermique de ce polymère.

Une monocouche de graphène est très transparente et absorbe seulement 2,3% de la lumière blanche incidente ^[24]. Un film de graphène obtenu par réduction thermique de graphite, offre une conductivité très élevée 550 Siemens/cm (1250 Siemens/cm pour les graphites polycristallins) et une transparence de plus de 70% dans les environs de 1000 à 3000nm ^[25].

1.4 Graphite :

Le graphite est l'un des allotropes naturels du carbone les plus courants; c'est sa forme stable à température et pression ordinaire. Sa structure est constituée de feuillets hexagonaux non compacts (graphènes) séparés d'environ 0,336 nm ^[26] le long de la direction normale. À cause de sa structure en feuillets, toutes les propriétés physiques du graphite sont anisotropes. Bien que sa structure soit analogue à celle des métaux qui cristallisent avec empilement hexagonal compact, le graphite n'est pas un métal. Il est très stable thermiquement et chimiquement, il présente une forte conductivité suivant le plan, cependant celle-ci est très différente dans le plan des feuillets et dans la direction perpendiculaire. Contrairement au diamant il est l'un des minéraux les plus tendres.

Annexe 2: Tableau A.2.1: Résumé des différents modes de synthèse des nanotubes de carbone

	Ablation par arc électrique	CVD	Ablation laser
Qui	Ebbesen, Iijima et Ajayan, NEC, Japon 1992	Endo, Université de Shinshu, Nagano, Japon 1993	Smalley, Rice, 1995
Comment	Connecter deux tiges de graphite à une alimentation, les placer à quelques millimètre l'un de l'autre et actionner le commutateur. À 100A, le carbone se vaporise et forme un plasma chaud	Placer un substrat au four, le chauffer à 600°C, et ajouter lentement un gaz porteur de carbone comme le méthane; comme le gaz se décompose, elle libère des atomes de carbone qui recombinent sous forme de nanotubes	Bombarder le graphite avec une impulsion laser intense, utiliser des impulsions laser plutôt que de l'électricité pour produire du gaz carbonique à partir duquel se forme les nanotubes. Essayer diverses conditions jusqu'à celle qui permet d'avoir une quantité importante de nanotubes
Rendement typique	30 à 90%	20 à 100%	plus de 70%
Monoparois	Tubes courts avec des diamètres de 0,6 à 1,4nm	Tubes longs avec des diamètres de 0,6 à 4nm	Long paquet de tube (5-20µm) avec des diamètres individuels de 1 à 2nm
Multiparois	Tubes courts avec des diamètres intérieurs de 1 à 3nm et extérieurs d'environ 10nm	Tubes longs avec des diamètres de 10 à 240nm	Pas très intéressant pour cette technique car elle est très chère, mais la synthèse est possible
Avantages	Peut facilement produire des monoparois avec peu de défauts structuraux et des multiparois sans catalyseur, synthèse possible à l'air libre et ne coûte pas cher	Facile à étendre pour des productions industrielles, produit de longs tubes, procédé simple, le diamètre des monoparois est contrôlable, et les nanotubes sont presque purs	Essentiellement des monoparois avec un bon contrôle des diamètres et peu de défauts, les nanotubes produits sont presque purs
Inconvénients	Les tubes ont tendance à être court avec des tailles et directions aléatoires, souvent on a besoin de beaucoup de purification	Les nanotubes produits sont généralement des multiparois, souvent avec beaucoup de défaut	Techniques coûteuses, car on a besoin du laser qui coûte cher et d'une puissance très élevée

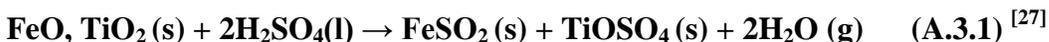
Annexe 3: Fabrication du dioxyde de titane

1. Procédé de fabrication du TiO_2 ^[27]: *Procédé " au sulfate" ou procédé sulfurique*

Il utilise des illménites pauvres (moins de 60 % en TiO_2) et des slags. (Les slags sont des minerais (illménites) en provenance du Canada ou d'Afrique du Sud utilisés par les usines métallurgiques qui en extraient le fer par réduction par le carbone au four électrique à 1200-1600°C). Ces minerais se trouvent donc enrichis en titane (à peu près 80 %) et contiennent encore environ 15 % de fer.

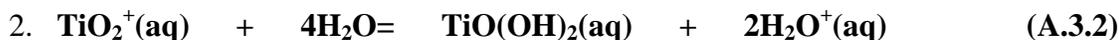
Protocole type du procédé sulfate:

Première étape : Attaque à chaud du minerai finement broyé par de l'acide sulfurique concentré; formation de sulfate de titanyle et de sulfate de fer(II).



Seconde étape : Dissolution dans l'eau de sulfate de titanyle et élimination des parties insolubles (boues et résidus) par centrifugation.

Troisième étape : Hydrolyse des ions titanyles.



afin d'obtenir l'oxyde de titane, TiO_2 sous sa forme anatase.

3. *Procédé chlorure*

4. Dans les années 1960, la mise au point d'un procédé au chlore moins polluant a permis d'utiliser directement le rutile naturel (impur et coloré par des traces d'autres oxydes). La première étape se déroule à 900°C. La dernière étape du traitement se déroule entre 1000 et 1400°C et permet d'obtenir du dioxyde de titane composé essentiellement de rutile. Les grains ainsi formés sont recouverts d'une couche de silice ou d'alumine pour leur utilisation comme pigments. Les poudres obtenues sont essentiellement sous forme micrométrique. Un seul site en France (Alsace) assure la production de dioxyde de titane « ultra fin ». La production avoisine les 10 000 tonnes produites sous la forme nanométrique (essentiellement de 15 à 20nm) et les 20 000 tonnes pour la forme pigmentaire, c'est à dire micrométrique. Cette proportion devrait s'inverser dans les années à venir. Seule la variété cristallographique anatase est fabriquée. **Du TiO_2 macroscopique au TiO_2 nanométrique.** Il existe trois grandes classes de

procédés de fabrication de nanopoudres : les procédés physiques, chimiques et mécaniques. Ils visent à faire « germer » l'espèce chimique que l'on souhaite obtenir, puis à en limiter la croissance à la taille que l'on souhaite obtenir. Ces poudres sont ensuite soumises à des procédés de conditionnement visant à empêcher toute dispersion. Les procédés de fabrication se distinguent par leur capacité de production. Certains sont déjà largement utilisés dans l'industrie tandis que d'autres sont spécifiques aux activités de laboratoire. Nous allons étudier quelques exemples tirés de ces trois procédés, utilisés pour la production de TiO_2 .

Les procédés physiques de fabrication Principe : Les méthodes physiques de fabrication des nanoparticules font toujours intervenir le changement d'état vapeur-liquide en phase saturée en atomes ou en ions métalliques, suivi d'une trempe (refroidissement brutal) à partir de ces états. La condensation brutale de la vapeur métastable dans un gaz inerte, généralement l'argon, favorise la germination de très petits agrégats dont la croissance est à l'origine de la production de poudres « ultra fines ». L'influence de la vitesse de refroidissement et la sursaturation locale jouent un rôle dans la finesse des poudres obtenues.

Exemples : *La pyrolyse laser :* Cette méthode permet de synthétiser des quantités significatives de produit (100g/h à l'échelle d'un laboratoire). Parmi les caractéristiques des nanoparticules produites, citons : la faible taille (de 15 à 50 nm), la pureté chimique limitée essentiellement par la pureté des réactifs, l'homogénéité... Il repose sur l'interaction en jets croisés entre un faisceau laser infrarouge CO_2 et un flux de réactifs dans un réacteur sous atmosphère contrôlée. Le transfert d'énergie provoque une élévation de température dans la zone de réaction, les précurseurs sont dissociés, une flamme apparaît dans laquelle des nanoparticules sont formées sans interaction avec les parois du réacteur. Les précurseurs peuvent être gazeux ou liquides. Dans le cas d'un liquide, le précurseur est injecté dans le réacteur sous forme d'aérosol.

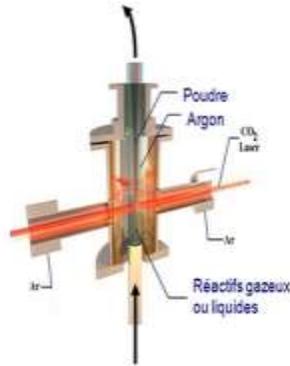


Fig. A.3.1: La Pyrolyse Laser

Les flammes de combustion : La synthèse des nanoparticules est obtenue par oxydation dans des flammes à partir de précurseurs gazeux ou liquides. Cette méthode est très utilisée industriellement concernant le TiO_2 .

Les procédés chimiques de fabrication

Principe : Une réaction utilisant des réactifs appropriés favorise la germination et limite au maximum la croissance des grains. Les grandes productivités sont difficiles à atteindre car il faut avoir des grandes quantités de réactifs.

Exemples : *Le procédé CVD (Chemical Vapor Deposition) :* Ce procédé repose sur une réaction chimique entre un composé volatil du matériau à déposer et la surface du substrat à recouvrir. Elle peut être activée par un chauffage (CVD thermique) du substrat ou par l'action d'un plasma électrique (CVD assistée plasma).

Les réactions en milieu liquide : Elles sont réalisées à partir de la mise en solution de réactifs qui vont conduire à la formation des nanoparticules, dont la taille est contrôlée par l'utilisation de surfactants ou en réalisant la réaction à l'intérieur de nanoréacteurs.

Les procédés mécaniques de fabrication:

La mécano-synthèse consiste à broyer des poudres micrométriques (1 à 50 micromètres) de plusieurs alliages. Elles sont introduites dans un conteneur scellé, agité fortement en présence de billes d'acier dont le mouvement accroît l'énergie du système. La matière est alors affinée en continu jusqu'à l'obtention de la taille nanométrique désirée.

Annexe 4: Les différents types de colorants et leurs absorptions:

Plusieurs types de colorant sont proposés et étudiés pour les cellules Grätzel. Cependant la majorité est un complexe à base de ruthénium. Le ruthénium étant un métal peu abondant, toxique et coûteux, il a été élaboré d'autres familles de sensibilisateurs purement organiques à base de porphyrines, phthalocyanines et pérylène bisimide ainsi qu'aux complexes de cuivre(I) ou de fer(II) qui pourraient s'avérer très performants [14].

Les trois types de colorants les plus utilisés dans les cellules à colorant sont:

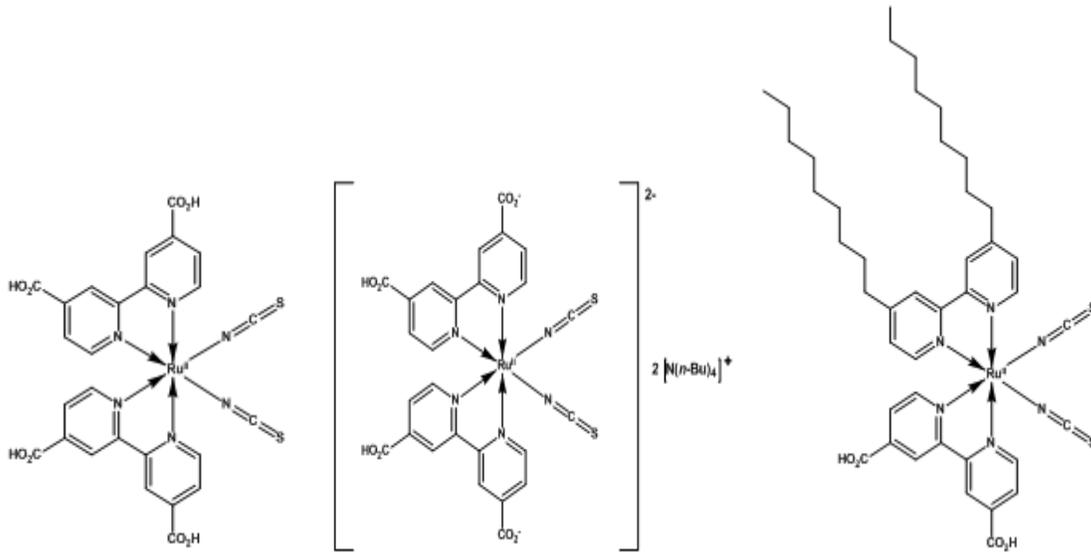


Fig. A.4. 1: Schéma de la structure des complexes de ruthénium respectivement N-3, N-719, Z-907.

Dans les cellules solaires à colorant, le colorant est l'un des éléments clés pour une meilleure efficacité de conversion. Ces dernières années, des développements considérables ont été réalisés dans l'ingénierie des structures de nouveaux colorants afin d'améliorer les performances du système. En particulier, les homologues amphiphiles à base de ruthénium (pionnier) N-3 ont été développés. Ces colorants amphiphiles affichent plusieurs avantages par rapport à au colorant N-3 tels que:

- Une fonction d'état pKa de la liaison plus grande, augmentant ainsi les liaisons électrostatique sur la surface de TiO₂ à des pH plus bas,

- la diminution de la charge sur l'atténuation du colorant, la répulsion électrostatique entre les unités de colorant adsorbées et l'accroissement de la charge du colorant,
- L'accroissement de la stabilité des cellules solaires,
- Le potentiel d'oxydation de ces complexes est décalés d'une manière cathodique par rapport à celle du sensibilisant N-3, ce qui augmente la réversibilité du ruthénium III / II en couple, conduisant à renforcer stabilité [12].

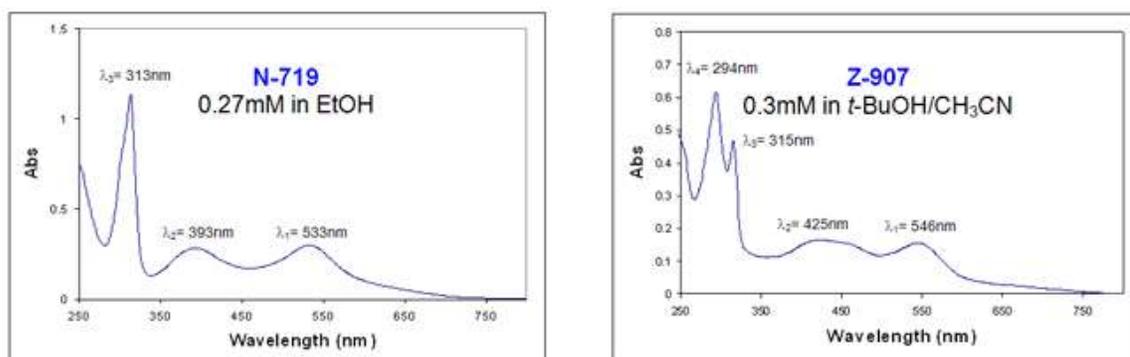


Fig. A.4.2: Spectre d'absorption des colorants N-719 et Z-907 [28].

Tableau. A.4.1: Récapitulatif des trois colorants les plus utilisés dans les cellules à colorant.

Synonymes	Produits	Description
N-3	<i>cis-Bis(isothiocyanato) bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato ruthenium(II))</i>	colorant pionier pour les cellules à colorant; sensibilise une large bande gap de semi-conducteurs comme le TiO ₂ à plus de 700nm
N-719	<i>Di-tetrabutylammonium cis-bis(isothiocyanato)bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato)ruthenium(II)</i>	colorant modifié pour augmenter le Voc; hautement étudié et offrant une meilleur performance
Z-907	<i>cis-bis(isothiocyanato)(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato)(4,4'-dinonyl-2'-bipyridyl)ruthenium(II)</i>	colorant hydrophobique; sensibilise d'une manière très efficace la bande gap du TiO ₂ à plus de 750nm

Annexe 5: Circuit équivalent d'une cellule photovoltaïque:

Une cellule photovoltaïque dans l'obscurité est une diode. Dans le cas idéal le courant circulant dans une cellule est donné donc par la relation de Shockley:

$$I = I_D \left[\left(\exp \frac{q(U+R_s I)}{nkT} \right) - 1 \right] \quad (\text{A.5.1})$$

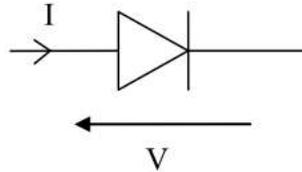


Fig. A. 5.1: Schéma d'une diode

Lorsque la cellule est éclairée le courant circulant dans celle-ci devient:

$$I = I_D \left[\left(\exp \frac{q(U+R_s I)}{nkT} \right) - 1 \right] - I_L \quad (\text{A.5.2})$$

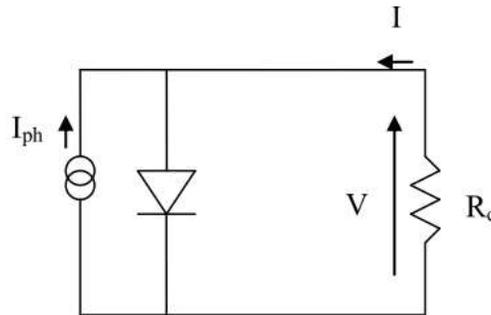


Fig. A. 5.2: Schéma d'une cellule éclairée

R_c est la résistance de la charge connectée à la cellule.

Dans la réalité, on doit ajouter une résistance série R_s pour tenir compte des résistances des électrodes et de celles induites par les interfaces électrode-semi conducteur. On doit également ajouter une résistance parallèle R_p (résistance shunt en anglais) qui prend en compte les courts-circuits dans la cellule. Ces courts-circuits dans la cellule sont dus à l'organisation des matériaux (dans un mélange de matériaux, il existe des chemins favorables à la recombinaison des charges), à la présence d'aluminium dans la couche active (diffusion d'aluminium lors de la réalisation de l'électrode ou d'un recuit) et aux charges au voisinage des interfaces de séparation des excitons qui ont tendances à recombinaison des charges séparées. Le courant est alors donné par la relation :

$$I = I_L - I_D \left[\exp \frac{q(U+R_s I)}{nkT} - 1 \right] - \frac{(U+R_s I)}{R_{sh}} \quad (\text{A.5.3})$$

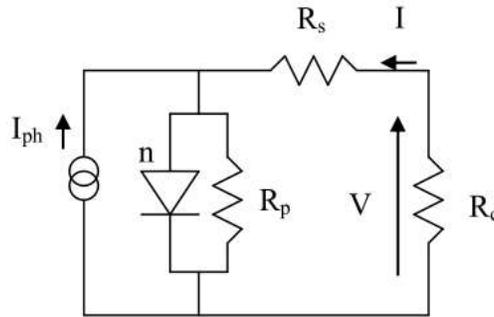


Fig. A.5.3: Schéma équivalent d'une cellule photovoltaïque.

Le facteur de forme:

Le courant de court circuit et la tension à circuit ouvert sont respectivement les maximums de courant et de tension dans la cellule; cependant à chacun de ces deux points la puissance est nulle. Le facteur de forme FF est un paramètre, qui en conjonction avec V_{oc} et I_{sc} détermine la puissance maximale de la cellule.

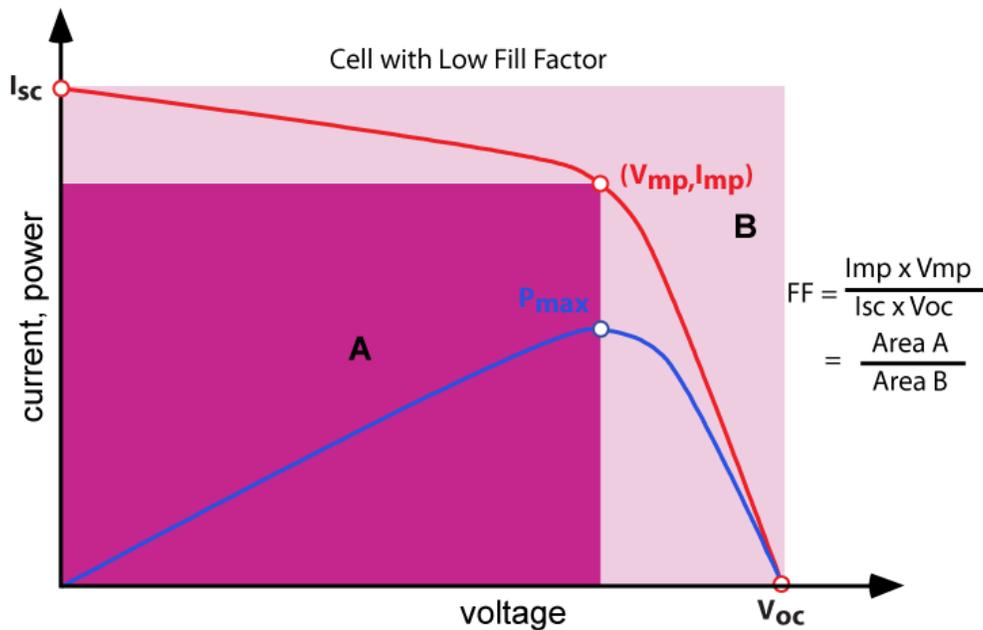


Fig.A.5.4: Courbe I-V.

$$FF = \frac{I_{m} \times V_{m}}{I_{sc} \times V_{oc}} \quad (\text{A.5.4})$$

La valeur maximale théorique du FF est obtenue quand la dérive du produit ($I \times V$) en fonction de la tension V est nulle. On a donc:

$$\frac{d(IV)}{dV} = 0 \quad (\text{A.5.5})$$

On aura donc :

$$FF = \frac{v_{oc} - \ln(v_{oc} + 0,72)}{v_{oc} + 1} \quad (\text{A.5.6})$$

v_{oc} est la valeur normalisée de V_{oc} , et vaut:

$$v_{oc} = V_{oc} \frac{q}{nkT} \quad (\text{A.5.7})$$

L'efficacité de la cellule:

L'efficacité est le paramètre le plus utilisé pour comparer des cellules solaires. Elle est définie comme étant le ratio de l'énergie produite par la cellule par l'énergie solaire que celle-ci reçoit. Elle dépend du spectre dans lequel la cellule absorbe, de l'intensité de la lumière incidente et de la température de la cellule.

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} \quad (\text{A.5.8})$$

Avec P_{in} = la puissance incidente et P_{max} = la puissance maximale générée par la cellule et vaut:

$$P_{max} = V_{oc} I_{sc} FF \quad (\text{A.5.9})$$

Reference 5:

1. http://fr.wikipedia.org/wiki/Microscopie_électronique_à_balayage
2. J.-P. Eberhart. *Analyse structurale et chimique des Matériaux*. Dunod (1997). ISBN N°: 2-10-0033670.
3. http://fr.wikipedia.org/wiki/Diffractométrie_de_rayons_X
4. Anglaret, E., Rols S. and Sauvajol, J.-L.; *Comment on "Effect on the Growth Temperature on the Diameter Distribution and Chirality of Single-Wall Carbon Nanotubes"*, Phys. Rev. Lett. 81, 4780, 1998.
5. J. E. Trancik, S. C. Barton, J. Hone, Nano Letters **8**, 982, (2008).
6. B.-K. Koo, D.-Y. Lee, H. -J. Kim, W.-J Lee, J.-S Song, H. J. Kim, J. Electroceram., **17**, 79 (2006).
7. T. N. Murakami, S. Ito, Q. Wang, Md.K. Nazeeruddin, T. Bessho, I. Cesar, P. Lisk, R. Humphry-Baker, P. Comte, P. Péchy, M. Grätzel, J. Electrochem. Soc., **153**, A 2255 (2006).
8. S. H. Seo, S. Y. Kim, B-K. Koo, S-II Cha, D. Y. Lee, Adv Materials and Applications Research Division, Korea Elect. Research Institute, Changwon 641-120, Republic of Korea.
9. Hee Juang Choi, Jeong Eun Shin, Gi Won Lee, Nam- Gyu Park, KyungKon Kim, Sung Chul Hong: *Effect of surface modification of multiwalled carbon nanotubes on the fabrication and performance on the carbon nanotubes based counter electrode*; Current Applied Physic 10 (2010) Pages S165- S167.
10. Easwaramoorthi Ramasamy, Won Jae Lee, Dong Yoon Lee, Jae Sung Song; *Spray coated multi-wall carbon nanotube counter electrode for tri-iodide reduction in dye sensitized solar cell*; Electrochemistry communication, 10 (2008) Pages 1087-1089.
11. Jung Gyu Nam, Young Jun Park, Bum Sung Kim, Jai Sung Lee: *Enhancement of the efficiency of dye sensitized solar cell by utilizing carbon nanotube counter electrode*; Scripta Materiala 62 (2010) pages 148-150.
12. Sung Uk Lee, Won Seak Choi, Byungyou Hong; *A comparative of dye sensitized solar cells added carbon nanotubes to electrolyte and counter-electrode*, Solar Energy Materials and Solar Cell, 94 (2010) Pages 680- 685.

13. <http://fr.wikipedia.org/wiki/Diamant#Propri.C3.A9t.C3.A9s>.
14. <http://plasmas.agmat.asso.fr/technologie/carbone.htm>
15. A. Ilie, O. Harel, N.M.J. Conway, T. Yagi, J. Robertson and W.I. Milne, *Photoconductivity of nitrogen-modified hydrogenated tetrahedral amorphous carbon*; J. Appl. Phys. **87** (2000), pp. 789–794.
16. V.S. Veerasamy, G.A.J. Amaratunga, C.A. Davis, A.E. Timbs, W.I. Milne and D.R. Mackenzie, *n-type doping of highly tetrahedral diamond-like amorphous carbon*; J. Phys.: Condens. Matter **5** (1993), pp. L169–L174.
17. W.S. Choi, K. Kim, J. Yi and B. Hong, *Diamond-like carbon protective anti-reflection coating for Si solar cell*, Mater. Lett. **62** (2008), pp. 577–580.
18. N.S. Sariciftci, L. Smilowitz, A.J. Heeger and F. Wudl, *Photoinduced electron transfer from a conducting polymer to buckminsterfullerene*, Science **258** (1992), pp. 1474–1476.
19. G. Yu, J. Gao, J.C. Hummelen, F. Wudl and A.J. Heeger, *Polymer photovoltaic cells: enhanced efficiencies via a network of internal donor–acceptor heterojunctions*, Science **270** (1995), pp. 1789–1791
20. J.J.M. Halls, C.A. Walsh, N.C. Greenham, E.A. Marseglia, R.H. Friend, S.C. Moratti and A.B. Holmes, *Efficient photodiodes from interpenetrating polymer networks*, Nature **376** (1995), pp. 498–500.
21. Y. Jin, R.J. Curry, J. Sloan, R.A. Hatton, L.C. Chong, N. Blanchard, V. Stolojan, H.W. Kroto and S.R.P. Silva, *Structural and optoelectronic properties of C-60 rods obtained via a rapid synthesis route*, J. Mater. Chem. **16** (2006), pp. 3715–3720.
22. P.R. Somani, S.P. Somani and M. Umeno, *Single crystals of fullerene (C60) makes organic thick film solar cells and self supporting organic solar cells possible*, Carbon Sci. Technol. **1** (2008), pp. 1–3.
23. <http://fr.wikipedia.org/wiki/Graphène>
24. R.R. Nair, P. Blake, A.N. Grigorenko, K.S. Novoselov, T.J. Booth, T. Stauber, N.M.R. Peres and A.K. Geim, *Fine structure constant defines visual transparency of graphene*, Science **320** (2008), p. 1308.

25. X. Wang, L.J. Zhi and K. Mullen, *Transparent, conductive graphene electrodes for dye-sensitized solar cells*, *Nano Lett.* **8** (2008), pp. 323–327.
26. <http://fr.wikipedia.org/wiki/Graphite>
27. <http://dioxydetitanetpe.blogspot.com/2009/12/bibliowebographie.html>
28. <http://www.sigmaaldrich.com/materials-science/organic-electronics/dye-solar-cells.html>