Université du Québec Institut National de la Recherche Scientifique Centre Énergie Matériaux Télécommunications

Synthèse par ablation laser KrF de nanotubes de carbone monoparois (NTCSPs) et leur intégration dans des dispositifs photovoltaïques hybrides de type NTCSPs/n-Silicium

Par

Vincent Le Borgne

Thèse présentée pour l'obtention du grade de de Philosophiae doctor (Ph.D.)

Jury d'évaluation

Président du jury et	Andreas Ruediger
examinateur interne	Institut national de la recherche scientifique
Examinateur externe	Siva Sivoththaman
	Electrical and computer engineering
	University of Waterloo
Examinateur externe	Clara Santato
	Département de Génie physique
	École Polytechnique de Montréal
Directeur de recherche	My Ali El Khakani
	Institut national de la recherche scientifique
Codirecteur de recherche	Maurizio De Crescenzi
	Università Tor Vergata

© Droits réservés de Vincent Le Borgne, 2013

REMERCIEMENTS

Quelques mots.

La réalisation de cette thèse n'aurait pas été possible sans le soutien et l'aide apportés par de nombreuses personnes qui ont contribué chacune à leur façon à son succès.

Je tiens d'abord à exprimer ma gratitude envers mon directeur de thèse, My Ali El Khakani pour son soutien et son aide. Son expérience et sa rigueur m'ont permis de me développer en tant que chercheur et en tant que personne à travers les années.

Je désire aussi remercier mon co-directeur Maurizio De Crescenzi pour son soutien à travers une longue et fructueuse collaboration. Après m'avoir accueilli trois fois dans son laboratoire et participé à une partie importante de mon projet de recherche, il a continué à montrer sa générosité en m'appuyant dans mes démarches postdoctorales.

Je tiens à souligner l'aide apportée par le personnel technique de l'INRS, sans qui ce travail n'aurait pas été possible. En particulier, je présente mes remerciements à Étienne Charrette, Pierre-Paul Mercier, Alex Boutin et Ryan Arsenault. Les sciences expérimentales ne sont en quelque sorte qu'une suite heureuse de bricolages savants qui seraient impossibles sans leur aide.

J'aimerais aussi remercier mes collègues, Loïck Alexandre Gautier, Ibrahima Ka, Nazar Delegan et Brahim Aïssa, en partie pour leur aide scientifique, mais aussi pour d'innombrables discussions.

Je tiens à remercier Plasma Québec pour leur soutien financier, et pour m'avoir permis de faire mes premières armes en conférence. Je désire également souligner le soutien financier du FRQNT qui m'a permis de poursuivre une collaboration à l'étranger, et du CRSNG dans le cadre d'une collaboration avec une entreprise, élargissant ainsi grandement mes horizons.

Un grand merci à Diane *la chasseresse* Chartier-Hénault, qui traqua sans relâche la moindre erreur ou coquille dans ce travail de thèse en plus de m'offrir un indéfectible support. Je présente mes remerciements à Karima Grandmont et Francis Lafrenière pour avoir fait de moi une meilleure personne. Merci Tristan de m'avoir toléré pendant tout ce temps. Merci à tous les membres de ma famille qui m'ont supporté à travers ce labeur.

i

RÉSUMÉ

Des dispositifs phovoltaïques hybrides constitués de nanotubes de carbone monoparoi (NTCSPs) et de silicium type n ont été développés et étudiés au cours de cette thèse. Pour ce faire, trois étapes critiques et interdépendantes ont du être complétées avec succès.

Premièrement, nous avons développé un procédé de synthèse des NTCSPs par ablation laser KrF. Un faisceau laser (248 nm, 20 ns, 40 Hz) est focalisé sur une cible composée de poudre de grapite et de catalyseur métallique (Co/Ni). La cible est placée dans un réacteur unique en « y » développé pour ce travail, qui la maintient sous une atmosphère inerte de Ar. Nous avons combiné l'optimisation des paramètres de croissance avec des caractérisations poussées (Raman, microscopie électronique, photoluminescence) pour proposer un modèle de croissance des NTCSPs. Nous montrons notamment qu'il est possible de contrôler le ratio de NTCSPs et de C₆₀ en contrôlant la proportion de catalyseur dans la cible. Les NTCSPs optimisés et retenus pour leur intégration dans des dipositifs photovoltaïques présentent un diamètre moyen de 1.3 nm avec la température de synthèse de 1150 °C et une concentration de catalyseur de 1.2 at.%.

Deuxièmement, afin d'être intégrés dans des dispositifs, les NTCSPs sont purifiés de façon à retirer les résidus de catalyseur métallique et de carbone amorphe puis déposés sous forme de film mince. Trois méthodes de fabrication de film mince sont proposées: le « drop casting », le « spin coating » et le « spray coating . »

Troisièmement, les films sont déposés sur des substrats de n-Si spécialement préparés. Nous avons été parmi les premiers à présenter l'efficacité quantique externe de ce genre de dispositf et à démontrer la capacité des NTCSPs à participer à la génération de photocourant. De plus, nous avons démontré qu'il est possible d'utiliser une figure de mérite combinant la transparence et la résistance feuille des films et montré qu'il y a une forte corrélation entre celle-ci et l'efficacité de photogénération. Finalement, nous nous attardons au mécanisme de production de photocourant et montrons que les NTCSPs se comportent comme la partie « p » d'une jonction p-n avec le silicum.

Mots clefs : Nanotubes de carbone monoparoi, laser KrF, dépôt par laser pulsé, photovoltaïque, cellule solaire.

Hybrid photovoltaic devices built from single wall carbon nanotubes (SWCNTs) and n-type silicon were developed over the course of this work. To achieve this goal, three steps have to be achieved.

First, we have developed a KrF laser ablation SWCNTs synthesis process. A laser beam (248 nm, 20 nm, 40 Hz) is focalized onto a graphite-catalyst (CoNi) target. It is located inside a novel "y" shaped reactor design and built for this project where it is held in an high temperature inert Ar atmosphere. We have combined the growth parameter optimization with advanced caracterization techniques (Raman, electron microscopie, photoluminescence) to introduce a new growth model for SWCNTS. We have shown that it is possible to control the C_{60} to SWCNTs ratio in a synthesis by tuning the catalyst content of the target. The optimized SWCNTs used in this work for integration into photovoltaic devices have an average diameter of 1.3 nm for a synthesis temperature of 1150 °C and a target catalyst content of 1.2 at. %

Secondly, before integration into devices, SWCNTs undergo a purification process to remove metal catalyst and amorphous carbon residue. In order to integrate them into devices, three methods of thin film fabrication are proposed: drop casting, spin coating and spray coating.

Thirdly, the films are are deposited onto specially-prepared n-Si substrates to study their photogeneration properties. We were among the first to report the external quantum efficiency of this type of device and to evidence the SWCNTs' contribution to photocurrent generation. Moreover, introduce a figure of merit and show that it bears a strong correlation with photogeneration efficiciency. We discuss extensively the generation mechanism and show that SWCNTs behave as the p part of a p-n junction with silicon.

Keywords: Single wall carbon nanotube, KrF laser, Pulsed laser deposition, photovoltaic, solar cell,

TABLE DES MATIÈRES

١

CHAPITR	E 1 INTRODUCTION	1
1.1	Enjeux énergétiques	1
1.2	PRODUCTION D'ÉLECTRICITÉ PHOTOVOLTAÏQUE À L'AIDE DE NANOTUBES DE CARBONE	3
1.3	MOTIVATION DU TRAVAIL	4
1.4	OBJECTIFS DE LA THÈSE	6
1.5	MÉTHODOLOGIE SCIENTIFIQUE	6
1.5.1	Synthèse des nanotubes de carbone monoparoi	6
1.5.2	Fabrication de dispositifs photovoltaïques à base de NTCSPs	8
1.5.3	Caractérisations et optimisations des dispositifs photovoltaïques	9
1.6	PLAN DE LA THÈSE	9
1.7	TRAVAUX CONNEXES	11
CHAPITR	E 2 REVUE DE LA LITTÉRATURE	13
2.1	STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DES NANOTUBES DE CARBONE MONOPAROI	13
2.1.1	Structure atomique des nanotubes de carbone monoparoi	13
2.1.2	Structure électronique des nanotubes de carbone monoparoi	15
2.1.3	Absorption UV-Vis	
2.1.4	Spectroscopie Raman	20
2.1.5	Photoluminescence	24
2.1.6	Conduction électrique des films de nanotubes de carbone monoparoi	26
2.2	SYNTHÈSE DES NANOTUBES DE CARBONE MONOPAROI	
2.2.1	La méthode de synthèse de NTCSPs par croissance chimique en phase vapeur	28
2.2.2	La méthode de synthèse de NTCs par décharge d'arc électrique	29
2.2.3	La méthode de synthèse de NTCSPs par ablation laser	
2.3	CELLULES SOLAIRES ET PHOTOGÉNÉRATION	
2.3.1	Introduction générale	
2.3.2	Les nanotubes de carbone monoparoi dans les cellules solaires	43
2.4	FABRICATION DE FILMS DE NANOTUBE DE CARBONE MONOPAROI	52
2.5	CONCLUSION	54
CHAPITR	E 3 ÉTUDE DE LA PRODUCTION DE NANOTUBES DE CARBONE MONOPA	AROI PAR
ABLATIO	N LASER KRF	57
3.1	INTRODUCTION	

3.2	MONTAGE EXPÉRIMENTAL	58
3.3	SYNTHÈSE DES NANOTUBES DE CARBONE MONOPAROI PAR ABLATION LASER KRF	60
3.3.1	Étude paramétrique de la synthèse de nanotubes de carbone monoparoi par ablation laser KrF	61
3.4	PURIFICATION DES NANOTUBES DE CARBONE MONOPAROI	77
3.5	CARACTÉRISTIQUES TYPIQUES DES NANOTUBES DE CARBONE MONOPAROI UTILISÉS DANS LE	
	CADRE DE CE TRAVAIL.	79
3.6	CONCLUSION	82
CHAPITR	E 4 INTÉGRATION DES NANOTURES DE CARBONE MONOPAROI DANS DES	
DISPOSIT	IFS PHOTOVOLTAÏOUES	83
		0 2
4.1		05
4.2	FABRICATION DE FILMS DE NANOTUBES DE CARBONE MONOPAROI	05 02
4.2.1	Fabrication de films de nanotubes de carbone monoparoi par drop casting (goutte à goutte)	
4.2.2	Fabrication de films de nanotubes de carbone monoparoi par « spin coating »	83
4.2.3	Fabrication de films de nanotubes de carbone monoparoi par « spray coating »	80
4.2.4	Dopage de films de nanotubes de carbone monoparoi	89
4.3	INTÉGRATION DE NANOTUBES DE CARBONE MONOPAROI DANS DES DISPOSITIFS PHOTOVOLTAIQUES	
	HYBRIDES	91
4.3.1	Montage expérimental	92
4.3.2	Fabrication et configurations des dispositifs de nanotubes de carbone monoparois/n-Si	93
4.4	EFFICACITÉ QUANTIQUE EXTERNE	94
4.4.1	Efficacités quantiques externes en fonction de leur méthode de fabrication	95
4.5	EFFICACITÉ DE CONVERSION DE PUISSANCE	100
4.5.1	L'efficacité de conversion de puissance des dispositifs à base de nanotubes de carbone et n-Si se	lon
leur c	configuration	101
4.5.2	Efficacité de conversion de puissance et efficacité quantique externe en fonction des propriétés a	les
films	de nanotubes de carbone monoparoi	105
4.5.3	Saturation de la production de photocourant	109
4.5.4	Dopage des films de nanotubes de carbone monoparoi à l'acide nitrique	111
4.6	RÔLE DES NTCSPS DANS LA PHOTOGÉNÉRATION	113
4.7	CONCLUSION	116
CHAPITR	E 5 CONCLUSION	119
SECTION	2 : ARTICLES	123
CHAPITR	E 6 PULSED KRF-LASER SYNTHESIS OF SINGLE-WALL-CARBON-NANOTUBES:	
EFFECTS	OF CATALYST CONTENT AND FURNACE TEMPERATURE ON THEIR	
NANOSTI	RUCTURE AND PHOTOLUMINESCENCE PROPERTIES (ARTICLE A)	125

CHAPITRE 7	ENHANCED PHOTO	CURRENT GENE	RATION FROM U	V-LASER-SYNTH	ESIZED-
SINGLE-WALI	CARBON-NANOTUB	ES/N-SILICON H	YBRID PLANAR I	DEVICES (ARTICL	E B)135
CHAPITRE 8	ENHANCED UV PHO	TORESPONSE O	F KRF-LASER-SY	NTHESIZED SING	LE-WALL-
CARBON-NAN	OTUBES/N-SILICON	HYBRID PHOTO	VOLTAIC DEVIC	ES (ARTICLE C)	139
CHAPITRE 9	FIGURE OF MERIT	BASED MAXIMIZ	LATION OF THE Q	QUANTUM EFFICI	ENCY OF
SINGLE WALL	CARBON NANOTUB	SES/N-SI PHOTON	OLTAIC DEVICE	S (ARTICLE D)	151
RÉFÉRENCES					157

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2.1	Travaux sélectionnés de dispositifs NTCSPs/n-Si.	51
Tableau 3.1	Valeurs typiques du système de synthèse de NTCSPs	60

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1	(a) Production mondiale annuelle d'énergie en quadrillion de BTU selon la source de production. (b)
	Évolution de la puissance totale installée mondiale d'énergie photovoltaïque1
Figure 1.2	Évolution du nombre d'articles publiés des nanotubes de carbone dans des cellules solaires (noir.)
	Adapté de la base de données Scopus4
Figure 1.3	Schéma de principe d'un dispositif PV à base de NTCSPs tel que réalisé dans le cadre de ce travail8
Figure 2.1	(a) Réseau direct d'un plan de graphène. La maille est définie par les vecteurs $a1$ et $a2$. La norme
	du paramètre de maille $a0$ = 0.146nm. Le vecteur chiral correspond aux indices chiraux (7,6). (b)
	Modèle tridimensionnel d'un CNT (7,6)14
Figure 2.2	Réseau réciproque et zone de Brillouin du graphène. Le paramètre du réseau réciproque y est
	donné16
Figure 2.3	Distributions de densité d'états pour (a) un NTCSP (7,6) semiconducteur et pour (b) un NTCSP
	métallique (7,7)
Figure 2.4	(a) Exemple de spectre d'absorption d'un film de NTCSPs en fonction de la longueur d'onde qui
	illustre la présence de pics d'absorption attribués aux transitions directes des singularités de Van
	Hove. (b) Spectre d'absorption d'un film de NTCSPs corrigé pour l'absorption des électrons π en
	fonction de l'énergie des photons incidents19
Figure 2.5	Formes typiques de la bande G pour différentes formes de carbone (haut) Pic G de graphite
	pyrolytique. (milieu) Bande G d'un NTCSP semiconducteur. (bas) Bande G d'un NTCSP métallique
	[29]21
Figure 2.6	Comparaison des spectres Raman dans la région « RBM » trois échantillons de NTCSPs présentant
	des distributions de diamètre différentes mesurées avec un laser 514.5 nm
Figure 2.7	Courbes de Kataura des NTCSPs. Les points noirs représentent les NTCSPs semiconducteurs et les
	points rouges des NTCSPs métalliques]23
Figure 2.8	Spectres Raman de trois échantillons de NTCSPs24
Figure 2.9	Cartographie de PL d'un de nos échantillons de NTCSPs25
Figure 2.10	Schéma de principe d'un système de synthèse de NTCSPs par ablation laser
Figure 2.11	Modèle de croissance VLS. Adapté de Gavillet <i>et al.</i>
Figure 2.12	Modèle de croissance liquide-solide-solide. Adapté de Gorbunov et al. [113]
Figure 2.13	Modèle de croissance proposé par Kataura et al. Des feuillets de graphène et des fullerènes se
	forment pendant que les particules de catalyseur se condensent et grossissent. Par la suite, le
	sommet du NTCSP se pose sur la particule de catalyseur, créant un site permettant au NTCSP de
	croître. Adapté de Kataura <i>et al.</i> [114]35

Figure 2.14	(a) Représentation de la jonction p-n classique avec la zone de charge d'espace représentée en
	blanc. (b) Diagramme de bande typique d'une jonction p-n
Figure 2.15	Mesure Courant Tension (J-V) d'une cellule solaire à jonction p-n idéale
Figure 2.16	(a) Effet de la variation de R_{sh} sur les propriétés d'une cellule solaire. (b) Effet de la variation de R_{se}
	sur les propriétés d'une cellule solaire. (c) circuit équivalent standard d'une cellule solaire41
Figure 2.17	Comparaison de l'EQE d'une cellule solaire à base de silicium et du spectre solaire AM 1.542
Figure 2.18	Structure typique d'un dispositif photovoltaïque à base de polymère43
Figure 2.19	Configuration typique d'un dispositif composé de NTCSPs et de silicium avec un film de NTCSPs
	déposé sur un substrat de silicium46
Figure 2.20	(a) Diagramme de bande d'une jonction NTCSPs/n-Si dans le modèle jonction Schottky. (b)
	Diagramme de bande d'une jonction NTCSPs/n-Si dans le modèle d'une jonction p-n
Figure 3.1	(a) Schéma du système de synthèse de NTCSPs (b) vue éclatée du système de synthèse de NTCSPs.
	Le laser frappant la cible et la plume d'ablation y sont représentés schématiquement
Figure 3.2	Spectres Raman de synthèses de NTCSPs produits avec des cibles fabriquées sous différentes
	conditions. (noir) Cible pressée à basse pression (rouge) Cible pressée à haute pression (bleu) cible
	contenant 20% de ciment de carbone (cyan) Cible contenant 50% de ciment de carbone62
Figure 3.3	Comparaison de spectres Raman à différents temps d'usure de la cible. Le rapport G/D indique une
	décroissance constante de la qualité des NTCSPs63
Figure 3.4	(a) Image MET de nanomatériaux à 0% de catalyseur (b) Image MET de NTCSPs contenant des
	particules de C ₆₀ 65
Figure 3.5	Distribution de diamètre des NTCSPs à différentes quantités de catalyseur tel que mesuré par
	absorption optique
Figure 3.6	(a) Spectres Raman des NTCSPs synthétisés à différentes températures (b) Rapport G/D selon la
	température de synthèse des NTCSPs (c) Diamètre des NTCSPs produits par ablation laser en
	fonction de la température de synthèse avec 1.2% at. de catalyseur Co/Ni dans la cible68
Figure 3.7	(a) Distribution de chiralité pour des NTCSPs synthétisés à 900 °C pour une concentration de
	catalyseur de 1.2% at. (b) Distribution de chiralité pour des NTCSPs synthétisés à 1000 °C pour une
	concentration de catalyseur de 1.2% at. (c) Distribution de chiralité pour des NTCSPs synthétisés à
	1150 °C pour une concentration de catalyseur de 1.2% at. (d) Distribution de diamètre selon les
	méthodes de caractérisation en fonction de la température de synthèse70
Figure 3.8	Modèle de croissance proposé des NTCSPs dans les synthèses par ablation laser (a) Ablation (b)
	Formation de feuillets de graphène (calottes) (c) Formation de fullerènes en l'absence de catalyseur
	(d) Empoisonnement de nanoparticules de catalyseur (e) Croissance de NTCSPs lors de concordance
	entre les feuillets de graphène et les nanoparticules de catalyseur (f) Formation de particules
	graphitiques/fullerène

xii

Figure 3.9	Comparaison de spectre Raman pour différentes conditions atmosphériques dans l'enceinte de
	croissance76
Figure 3.10	Spectres Raman de NTCSPs purifiés chimiquement
Figure 3.11	Mesures ATG de NTCSPs purifiés (rouge) et tels que produits (noir)
Figure 3.12	Photographie d'un film de NTCSPs tel que synthétisé80
Figure 3.13	(a) Image MEB d'un film de NTCSPs tel que produit. (b) Image MET d'un film de NTCSPs tel que
	produit. (c) et (d) images MET de liasses de NTCSPs tels que produits81
Figure 3.14	(a) Spectre Raman de NTCSPs produits par ablation laser (b) Spectre d'absorption optique d'un film
	de NTCSPs tel que produit81
Figure 4.1	Résistance de films de NTCSPs fabriqués par drop casting. La ligne verte est ajoutée pour guider
	l'œil
Figure 4.2	Comparaison de la valeur de résistance des films de NTCSPs selon la méthode fabrication retenue.
	(cercles rouges) méthode drop casting (triangles verts) spin coating (triangles bleus) spray coating.
Figure 4.3	(a) Vue transverse d'un film de NTCSP de 75 μ g/cm ² (b) Vue transverse d'un film de NTCSP de
	NTCSP de 30µg/cm ² 88
Figure 4.4	(a) Dopage de films de NTCSPs par acide nitrique dilué en fonction du temps. (b) Dopage de films de
	NTCSPs par acide sulfurique dilué en fonction du temps90
Figure 4.5	(a) Image MEB d'un film de NTCSP avant le traitement à l'acide nitrique. (b) Image MEB d'un film de
	NTCSP après le traitement à l'acide nitrique91
Figure 4.6	Schéma du système de mesure d'EQE développé dans le cadre de cette thèse
Figure 4.7	(a) Configuration planaire des dispositifs NTCSPs/n-Si (b) Configuration verticale des dispositifs
	NTCSPs/n-Si94
Figure 4.8	Comparaison de l'EQE de trois dispositifs NTCSPs/n-Si produits selon la méthode drop casting
	(carrés noirs), la méthode spin coating (cercles rouges) et la méthode spray coating (triangles bleus)
	95
Figure 4.9	Comparaison de la photoréponse d'une diode de silicium (carrés noirs) et d'une cellule hybride PV
	NTCSPs/n-Si faite par « drop casting » (carrés bleus)96
Figure 4.10	Comparaison de l'EQE pour un dispositif à base de silicium régulier (épaisseur 350 μ m, carrés noirs)
	et de silicium mince (épaisseur 75 μm, cercles rouge)99
Figure 4.11	(a) Comparaison des mesures J-V pour des dispositifs NTCSPs/n-Si en configuration verticale. (b)
	carrés noirs : valeurs d'ECP en fonction de la densité de NTCSPs déposée. Cercles bleus : valeurs de
	FF en fonction de la densité de NTCSPs déposée104

Figure 4.12	Comparaison des valeurs d'EQE à 550 nm en fonction de la quantité de NTCSPs constituant le film
	pour des dispositifs hybrides NTCSPs/n-Si (a) « drop casting » (b) « spin coating » (b) « spray
	coating »106
Figure 4.13	(a) Évolution de l'EQE de dispositifs NTCSPs/n-Si en fonction de l'intensité du laser incident (b)
	Évolution de l'ECP de dispositifs NTCSPs/n-Si en fonction de l'intensité d'un spectre solaire incident.
Figure 4.14	(a) évolution des courbes J-V en fonction de l'intensité de la source lumineuse pour un dispositif
	ayant un Rse élevé. (b) évolution des courbes J-V en fonction de l'intensité de la source lumineuse
	pour un dispositif ayant un R _{se} bas111
Figure 4.15	(a) EQE en fonction de l'intensité de la source lumineuse pour un dispositif NTCSPs/n-Si dopé à
	l'acide. (b) ECP en fonction de l'intensité d'un dispositif NTCSPs/n-Si dopé à l'acide nitrique112
Figure 4.16	Comparaison de courbes J-V pour différentes épaisseurs de SiO2 dans des dispositifs
	photovoltaïques hybrides NTCSPs/n-Si115

LISTE DES ÉQUATIONS

(1)	$\overrightarrow{C_h} = n\overrightarrow{a_1} + m\overrightarrow{a_2} \dots \dots$
(2)	$\vec{a}_1 = a_0 \left(\sqrt{\frac{3}{2}}, \frac{1}{2} \right) \dots $
(3)	$\vec{a}_2 = a_0 \left(\sqrt{\frac{3}{2}}, -\frac{1}{2} \right)$
(4)	$d(nm) = \frac{ \vec{c}_h }{\pi} = \frac{a_0}{\pi} \sqrt{n^2 + m^2 + nm} \dots \dots$
(5)	$\vec{k} \cdot \vec{C_h} = 2\pi l15$
(6)	$K \cdot \vec{C}_h = 2\pi l = \frac{1}{3} \left(\vec{k}_1 - \vec{k}_2 \right) \cdot (n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2) = \frac{2\pi}{3} (n - m) \dots $
(7)	$3l = n - m \dots 16$
(8)	$g(E, E_l) = \begin{cases} \frac{ E }{\sqrt{E^2 - E_l^2}} & E > E_l \\ 0 & \end{cases}$
	$n(E) = \frac{4a_0}{\pi^2 d\gamma_0} \sum_{l=-\infty}^{\infty} g(E, E_l)17$
(9)	$E_l = 3l - m - n \frac{a_0 \gamma_0}{\sqrt{3}d} \dots $
(10)	$\omega_{RBM} = \frac{C_1}{d^k} + C_2(d) \qquad21$
(11)	$\omega_{RBM} = \frac{223.8}{d} \ cm^{-1} \dots 21$
(12)	$I_{op} = qAg(L_p + L_n + W) \dots 38$
(13)	$I = I_0 \left(e^{\frac{qV}{kT}} - 1 \right) - I_{op} = \left(\frac{L_p}{\tau_p} p_n + \frac{L_n}{\tau_n} n_p \right) \left(e^{\frac{qV}{kT}} - 1 \right) - I_{op} \dots \dots$
(14)	$FF = \frac{P_m}{V_{oc}J_{sc}}$
(15)	$ECP = \frac{V_{Pmax}J_{Pmax}}{P_{lum}} = \frac{FF*V_{OC}*J_{SC}}{P_{lum}}$
(16)	$I = I_0 \left(e^{\frac{q(V+IR_{se})}{kT}} - 1 \right) - I_{op} - \frac{V-IR_{se}}{R_{sh}} \dots $

(17)	$EQE = \frac{\# \acute{e}lectrons}{\# photons} =$	$=\frac{J_{sc}hc}{P_{\lambda}q\lambda}$	 	41
(18) F	$oM = \frac{T_{550nm}^{10}}{R_s} \dots \dots$		 	106

LISTE DES ABRÉVIATIONS

Abbréviation	
ATG	Analyse thermogravimétrique
AT. %	Concentration atomique de catalyseur
CVD	Croissance chimique par phase vapeur
ЕСР	Efficacité de conversion de puissance
EQE	Efficacité quantique externe
FF	Facteur de remplissage
FoM	Figure de mérite
IR	Infrarouge
MEB	Microscopie électronique à balayage
	Microscopie électronique à
MET	transmission
NTC	Nanotube de carbone
NTCDP	Nanotube de carbone double paroi
NTCMP	Nanotubes de carbone multiparoi
NTCSP	Nanotube de carbone monoparoi
PL	Photolomuninescence
PV	Photovoltaic
RBM	Radial breathing mode
UV	Ultraviolet
VIS	Visible
VLS	Vapeur liquide solie
VSS	Vapeur solide solide
	Fréquence de résonnance d'un pic
$\Omega_{ m RBM}$	RBM

LISTE DES SYMBOLES

Symbole	
Jsc	Densité de courant à circuit fermé
Voc	Tension à circuit ouvert
J _m	Densité de courant à la production
	maximale de puissance
V _m	Densité de courant à la production
	maximale de puissance
R _{sh}	Résistance shunt
R	Résistance feuille
R _{se}	Résistance série
a0	Paramètre de maille du graphite (0.144
(n,m)	Indices chiraux du des NTCSP
γ	Intégrale de recouvrement des
	électrons π
d	Diamètre des NTCSP
С _н	Vecteur chiral
<i>Ei</i>	Énergie critique
k	Vecteur d'onde
E	Énergie critique
G	Hauteur du pic G dans un spectre RBM
D	Hauteur du pic D dans un spectre RBM
E	Énergie critique
Α	Superficie d'un dispositif
q	Charge électronique
g	Efficacité de conversion de puissance
w	Largeur de la zone de charge d'espace
Lp	Longueur de diffusion des trous
Ln	Longueur de diffusion des électrons
<i>E</i> ₁	Énergie critique
k	Vecteur d'onde
l _{op}	Courant généré par la lumière incidente
V	Tension appliquée
Т	Température
τρ	Durée de vie des trous
τ _n	Durée de vie des électrons

CHAPITRE 1 INTRODUCTION

1.1 Enjeux énergétiques

La production d'énergie à l'échelle mondiale est un enjeu critique pour le développement et la stabilité des sociétés. La production d'énergie constitue le moteur de la société moderne, qui peut cultiver, fabriquer et transporter à des échelles incomparables avec celles du passé. La demande mondiale d'énergie augmente à une vitesse effrénée et a maintenant dépassé les 140 000 TWh par année [1]. Avec un taux de croissance de 2.5% annuellement de la consommation mondiale d'énergie[2], il devient de plus en plus pressant de se pencher sur la résolution des problèmes énergétiques. Actuellement, comme le montre la figure 1.1(a), une grande partie de nos besoins énergétiques sont comblés par des ressources non-renouvelables dont l'épuisement est envisageable dans un futur rapproché. Pour éviter de se retrouver face à une crise d'une ampleur sans précédent, il devient hautement prioritaire de diminuer la consommation globale d'énergie et surtout de trouver des sources d'énergies alternatives, durables et renouvelables.



Figure 1.1 (a) Production mondiale annuelle d'énergie en quadrillion de BTU selon la source de production [3]. (b) Évolution de la puissance totale installée mondiale d'énergie photovoltaïque [4,5].

La production d'énergie se sépare essentiellement en quatre grands secteurs : le transport, l'industrie, le résidentiel et la production d'électricité. Bien que certains secteurs puissent difficilement s'adapter à l'utilisation des énergies renouvelables, celui de la production d'électricité en est un pour lequel elles présentent de nombreuses opportunités. La production d'électricité représentant à elle seule environ 40% de la production énergétique [6], il s'agit du poste le plus important de la production d'énergie, et toute amélioration apportée à ce secteur aura un impact global positif. Les inquiétudes croissantes à propos des effets environnementaux de la combustion des combustibles fossiles jumelées à la conscience de la rareté de ceux-ci sont à l'origine du regain d'intérêt pour le développement de sources alternatives d'électricité, incluant l'énergie solaire. En 2011, l'énergie solaire photovoltaïque comptait pour moins de 0.04 % de la production d'électricité mondiale [7]. Néanmoins, la production d'énergie photovoltaïque a connu une croissance exponentielle au cours des deux dernières décennies, tel qu'illustré à la figure 1.1 (b). Il est attendu que la proportion d'énergie provenant de source solaire augmentera de facon faramineuse au cours du 21^e siècle, pouvant même atteindre les 25% de la production d'électricité vers 2040 [7]. Cette tendance est déjà bien entamée avec des installations importantes en cours de développement au Canada, avec des centrales comme Sarnia [8], ou en Chine, avec un projet d'implantation d'une centrale photovoltaïque de 30MW à Pékin [9]. Dans la foulée de ces développements, le coût des panneaux solaires descend drastiquement, tombant sous la barre des 1 \$/kWh en 2011 [10]. Ces faits montrent donc un réel engouement pour l'énergie solaire. Malgré ces efforts, il reste des encore des défis importants à surmonter aux niveaux technologiques et scientifiques.

Bien que quelques technologies différentes existent, la conversion de lumière en électricité est principalement effectuée à partir de cellules solaires à base de silicium. Les cellules de ce type introduites dans les années 1970 constituent les cellules solaires de première génération. Cellesci sont constituées d'une seule jonction p-n implantée à même le silicium. Les cellules dites de deuxième génération ont fait baisser les coûts de fabrication en intégrant les technologies de couche mince et de microfabrication modernes, de façon à rendre les cellules de silicium plus abordables. L'efficacité de conversion de puissance (ECP) de ce type de dispositif s'est améliorée de façon constante pour atteindre 16 % [11] pour le silicium polycristallin (poly-Si) et 25% [12] pour le silicium monocristallin (mono-Si). En dépit de ces progrès, il est établi par la limite de Shockley-Queisser qu'il ne sera pas possible de dépasser une efficacité de conversion de puissance d'environ 30 % [13]. Cette limite suppose un semi-conducteur idéal avec une bande interdite spécifique de 1.1 eV et des jonctions parfaites pour tirer le maximum de l'énergie solaire. Il est d'abord difficile d'atteindre les conditions théoriques présupposées dans ce travail théorique. Ensuite, même en s'approchant de cette limite, il est envisageable de croire que les difficultés pour atteindre les derniers points de pourcentage croîtront de façon exponentielle. En plus, malgré tous les efforts pour s'approcher de cette limite, même en perfectionnant les technologies actuelles, près de 70 % de l'énergie solaire incidente sera perdue. Il importe donc de trouver de nouvelles approches et de nouveaux matériaux pour contourner ces limites et pousser la photoconversion vers de nouveaux sommets.

1.2 Production d'électricité photovoltaïque à l'aide de nanotubes de carbone

Les technologies développées et implantées au cours des dernières années pour surpasser la limite de Shockley Queisser ont donné naissance aux cellules solaires dites de troisième génération. Ces cellules utilisent différentes approches pour surpasser les limitations classiques. L'approche la plus commune est l'intégration verticale de cellules solaires de différents semiconducteurs qui convertissent chacun une partie différente du spectre solaire. Ces cellules multijonctions sont typiquement constituées de trois cellules (InGaP, InGaS et Ge) qui absorbent chacune une partie du spectre solaire. Bien que chaque cellule ne dépasse pas la limite de Shockley Queisser, la combinaison des trois permet d'atteindre des ECP de l'ordre de 40% [14]. Ces matériaux sont toutefois très dispendieux et nécessitent des installations complexes de concentrateurs solaires.

En parallèle à cette approche, les nanomatériaux sont rapidement devenus un nouvel espoir pour tenter de repousser les limites de la conversion de puissance. Les nanomatériaux possèdent en effet des propriétés uniques telles le confinement quantiques qui permettraient d'outrepasser la limite de Shockley Queisser.

En effet, il ressort de l'ensemble des travaux accomplis en nanotechnologie que la petite taille des nanomatériaux leur confère des propriétés électroniques uniques qui ont différentes applications. Les nanomatériaux peuvent être classifiés selon leur nombre de dimensions de taille non nanométrique : les nanoparticules (zéro dimension), les nanofils (une dimension) ou les nanofilms (deux dimensions). Par exemple, les effets de confinement quantiques permettent aux nanoparticules d'avoir des largeurs de bande interdites variables selon la taille [15]. Une cellule solaire qui utiliserait des nanomatériaux pourrait par exemple en tirer en avantage en ayant des transitions électroniques favorables sur une large plage du spectre solaire. Une autre voie qui est

actuellement explorée dans l'utilisation des nanoparticules consiste en l'exploitation des propriétés telles que la génération multi-excitonique, par laquelle plusieurs paires électron-trou peuvent être générées par un seul photon[16]. Les nanofils, quant à eux, présentent des propriétés de transport électroniques exceptionnelles tout en présentant un très grand rapport d'aspect. Combinant des propriétés des nanofils et des nanoparticles, les NTCSPs offrent des opportunités uniques dans le développement de nouvelles technologies PV. Le nombre d'articles qui leur est dédié est représenté par les barres noires dans la figure 1.2 avec aujourd'hui une trentaine d'articles par année. Il y a donc un intérêt soutenu, voire même croissant, pour l'intégration des NTCSP dans des cellules solaires et le travail de cette thèse s'inscrit dans cette poussée.



Figure 1.2 Évolution du nombre d'articles publiés des nanotubes de carbone dans des cellules solaires (noir.) Adapté de la base de données Scopus.

1.3 Motivation du travail

Les NTCSPs présentent une combinaison unique de propriétés électroniques qui peuvent être utilisées avantageusement dans des dispositifs photovoltaïques. Les NTCSPs ont été présentés au monde pour la première fois en 1991 par Iijima *et al.* [17] Dès le début, il a été possible de les analyser en tant que modèle d'un solide unidimensionnel ; le diamètre force un confinement des électrons, mais ceux-ci peuvent se déplacer librement longitudinalement. La structure atomique relativement simple, et donc la structure phononique, en a fait un cas d'étude important pour la spectroscopie Raman. Les propriétés électroniques et phononiques sont uniques pour chaque

configuration atomique de NTCSPs. De plus, des phénomènes quantiques tels que la présence de singularités de Van Hove ont pu être initialement observés par des mesures de photoluminescence et d'absorption optique. La présence des singularités de Van Hove permet de constater, entre autres, que la bande interdite des NTCSPs est inversement proportionnelle à leur diamètre. D'ailleurs, le contrôle de la bande interdite peut être un élément clef important dans les applications photovoltaïques. Les conditions de périodicités imposées aux électrons et aux phonons par l'enroulement (chiralité) des NTCSPs dictent aussi qu'ils peuvent être métallique ou semiconducteur selon leur géométrie, une propriété remarquable qui n'est connue chez aucun autre matériau. En plus des propriétés de confinement quantique données par la dimension radiale, les NTCSPs présentent une très forte mobilité électronique, de l'ordre de 100 000 cm²/Vs, environ 100 fois plus que le silicium [18], ce qui facilite grandement le transport de charges photogénérées.

En plus de présenter des propriétés individuelles fort attrayantes, les NTCSPs possèdent des propriétés d'ensemble qui s'avèrent être d'une grande utilité du point de vue technologique. Leurs propriétés de transport balistique en font un matériau très prometteur dans l'élaboration de couches minces transparentes pour des dispositifs photovoltaïques [19]. De plus, la haute fonction de travail des NTCSPs (4.7 eV) [20] en fait un excellent extracteur de trous, qui peut être utilisé dans le cas de cellules solaires plutôt classiques en tant qu'électrode semi transparente ou dans des cellules à base de polymère en y créant un réseau percolatif facilitant l'extraction de charges. De plus, lorsqu'exposés à l'air, les NTCSP semi-conducteurs se comportent comme un matériau de type p par l'adsorption d'azote et d'oxygène [21]. En bref, les NTCSPs possèdent des largeurs de bande interdite dans la zone optimale pour la production d'énergie solaire (0.8-1.5 eV), présentent une grande fonction de travail, ont une très haute mobilité électronique et sont naturellement dopés. Cette combinaison unique de propriétés attrayantes et d'autres qui seront détaillées dans le chapitre 2, explique l'intérêt soutenu porté au développement des NTCSPs pour les applications photovoltaïques

1.4 **Objectifs de la thèse**

Cette thèse a pour but global de développer et produire de nouveaux types de cellules solaires à base de NTCSPs. Pour atteindre ce but, le projet est subdivisé en trois objectifs principaux :

- Développer la synthèse de NTCSPs de haute qualité par la technique d'ablation laser, définir les corrélations entre les paramètres de synthèse et les propriétés des NTCSPs et établir un modèle de croissance des NTCSPs. Ce premier jalon est crucial car un matériau de base de haute qualité est nécessaire à toute étude subséquente.
- Intégrer les NTCSPs dans dispositifs photovoltaïques (PV) en développant un procédé de fabrication de films minces de NTCSPs et en développant une architecture appropriée des dispositifs. L'atteinte de cet objectif permet de fabriquer des dispositifs de façon répétable qui pouvant donc être étudiés systématiquement.
- Étudier la production de photocourant des dispositifs photovoltaïques en établissant les paramètres régissant l'effet photovoltaïque (PV). Cet objectif vise à mieux comprendre les mécanismes de photoconversion mis en jeu, d'optimiser les dispositifs PV et d'ouvrir la voie à de futures améliorations.

1.5 Méthodologie scientifique

Au cours de ce projet, nous avons établi une séquence d'étapes nécessaires à l'atteinte des objectifs nommés ci-haut.

1.5.1 Synthèse des nanotubes de carbone monoparoi

Afin d'obtenir en quantité suffisante des NTCSPs de haute qualité pour assurer le succès du projet, nous avons développé une méthode de synthèse des NTCSPs basée sur l'ablation laser. Elle a été retenue pour la qualité et la reproductibilité des nanotubes produits. Dans cette méthode, un laser KrF pulsé est focalisé sur une cible de graphite chargée avec le catalyseur Co/Ni dans une atmosphère d'argon à haute température. Les impulsions laser intenses pulvérisent la cible et les espèces ablatées se condensent en suie riche en NTCSPs sur un collecteur situé à l'extérieur de la zone chaude. Différents paramètres de synthèse ont été

étudiés ; la plupart des efforts ont été concentrés sur la température de synthèse et la teneur de la cible en catalyseur car il s'est avéré très tôt au cours de la réalisation de ce projet de recherche que ces deux facteurs étaient ceux ayant le plus grand impact sur la qualité et le type de NTCSP produit.

Dans le but d'optimiser la qualité et de développer une compréhension des mécanismes de croissance, différentes techniques ont été employées pour caractériser les propriétés des NTCSPs produits par ablation laser. Spécifiquement, la spectroscopie Raman avec différentes lignes laser constitue un outil de première ligne pour caractériser tout produit contenant des NTCSPs. En effet, cet outil nous a permis d'évaluer la distribution de diamètres des NTCSPs, de même que la distribution exacte de chiralités en utilisant les lasers appropriés. L'absorption optique résolue en longueur d'onde (absorption UV-Vis) est aussi un outil puissant qui a été utilisé régulièrement pour mesurer les propriétés des NTCSPs, tel l'absorption optique des films de NTCSPs et les diamètres de ces derniers. D'autres outils ont été employés, dont l'analyse thermogravimétrique (ATG), la spectroscopie des rayons X (XPS), la microscopie électronique à balayage (MEB) et à transmission (MET). Des mesures de cartographie photoluminescence (PL), réalisées par les professeurs Kim et Endo de l'université Shinshu, ont été déterminantes pour 'élaboration d'un mécanisme de synthèse.

La purification des NTCSPs peut avoir deux buts : retirer le carbone qui n'est pas sous forme de NTCSPs et retirer le catalyseur métallique. Pour atteindre ces buts, quelques méthodes de purification ont été implantées. La première, et la plus directe, consiste à faire un recuit sous air de la suie telle que produite par ablation laser air afin de brûler le carbone amorphe. Cette méthode simple ne s'attaque cependant pas au catalyseur métallique. La deuxième méthode retenue est de nature chimique et se déroule en plusieurs étapes. La première étape consiste à rincer la suie avec du toluène pour retirer les fullerènes solubles, puis à effectuer un reflux sous peroxyde d'hydrogène afin de craquer les coquilles graphitiques entourant les particules de catalyseur n'ayant pas donné naissance à un NTC. L'étape suivante comporte un reflux sous acide nitrique pour dissoudre le catalyseur métallique et d'améliorer la qualité du produit final. Les méthodes de caractérisation des NTCSPs (ATG, MEB, Raman, UV-Vis) ont à nouveau été utilisées à cette étape afin d'établir l'évolution en qualité pour optimiser le procédé de purification des NTCSPs.

1.5.2 Fabrication de dispositifs photovoltaïques à base de NTCSPs

Cette étape consiste à intégrer les NTCSPs dans des dispositifs photovoltaïques à base de silicium. Pour ce faire, il est d'abord nécessaire de développer des procédés de manipulation des NTCSPs. Trois méthodes ont été testées et développées. La première, connue sous le terme anglais « drop-casting, » consiste à déposer goutte par goutte une suspension de NTCSPs sur une surface. La deuxième, la méthode dite « spin-coating » consiste à déposer une goutte de suspension sur une surface désirée la surface du substrat en rotation rapide afin d'homogénéiser le film de NTCSPs. La troisième méthode, le dépôt par « spray coating » utilise une buse à pression pour asperger une surface chauffée par une suspension de NTCSPs. Pour tous les films de NTCSPs réalisés par les trois méthodes, différentes techniques ont été employées afin de caractériser les films de NTCSPs. En particulier, des mesures de résistance de couche et de transmission optique sont se sont avérées être essentielle pour l'optimisation des films et pour l'optimisation des dispositifs PV à base de NTCSPs.

L'étape suivante pour la fabrication de dispositifs photovoltaïques consiste à déposer les films de NTCSPs sur des substrats de silicium spécialement préparés afin d'exploiter la jonction NTCSPs/n-Si. Les dispositifs sont constitués d'une surface de silicium type n (n-Si) couverte par un film de NTCSPs avec un contact ohmique déposé à l'arrière et des contacts d'argent à l'avant pour extraire les charges photogénérées. Un schéma montré en exemple dans la figure 1.3.





Figure 1.3 Schéma de principe d'un dispositif PV à base de NTCSPs tel que réalisé dans le cadre de ce travail.

1.5.3 Caractérisations et optimisations des dispositifs photovoltaïques

Les dispositifs PV ont été par la suite mesurés et étudiés de plusieurs façons. Tout d'abord, l'efficacité quantique externe (EQE), c'est-à-dire le nombre d'électrons extraits du dispositif par 100 photons incidents, est utilisée pour connaître la réponse en fonction de la longueur d'onde des dispositifs étudiés. Cette propriété est directement reliée au photocourant produit par des dispositifs photovoltaïques : la convolution entre le spectre d'EQE et le spectre solaire donne une borne supérieure à la production de photocourant d'un dispositif PV. Ensuite, les propriétés de conversion de puissance, sous illumination d'un simulateur solaire, ont été étudiées en détail. Ces mesures ont permis dans un premier temps d'étudier et d'établir les phénomènes physiques en jeu dans les dispositifs étudiés et dans un deuxième temps, d'établir des jalons pour l'optimisation. Le problème de l'optimisation des dispositifs a été approché de plusieurs façons mais a commencé par l'étude systématique des propriétés de photogénération. D'autres approches ont aussi été étudiées, tels que l'amélioration de l'électrode arrière des dispositifs ou le dopage des NTCSPs à l'aide d'acides forts tels l'acide nitrique ou l'acide sulfurique.

1.6 Plan de la thèse

Ce travail, présenté sous la forme d'une thèse par articles, est composé de deux parties distinctes. La première présente une revue de littérature complète, un résumé des principaux résultats de ce travail et des résultats auxiliaires. La deuxième partie est composée des articles publiés au cours du travail de cette thèse.

Première partie.

Faisant suite au chapitre 1 qui constitue une introduction sommaire à ce travail, le chapitre 2 approfondit les notions abordées au cours du premier chapitre. Un résumé des propriétés électroniques des NTCSPs y est présenté, de même que la relation entre ces propriétés électroniques et les méthodes de caractérisation employées. Dans le même ordre d'idées, le potentiel photovoltaïque des NTCSPs est démontré dans cette partie. Par la suite, une exposition de l'état de l'art de la synthèse des NTCSPs est présentée afin de cerner les avantages de la méthode par ablation laser. Finalement, un survol de l'utilisation des NTCSPs dans les cellules

PV sera présenté avec une attention particulière aux travaux portant sur des dispositifs NTCSPs/n-Si.

Le chapitre 3 présente le travail accompli sur la synthèse et la croissance des NTCSPs. Une étude systématique des paramètres de synthèse y est présentée. Une attention particulière est donnée aux effets de la concentration de catalyseur et de la température de synthèse sur les propriétés structurales des NTCSPs. Finalement, nous proposons un modèle empirique de croissance reliant la distribution de diamètre des NTCSPs aux paramètres de synthèse. Enfin, les méthodes de purification employées y sont présentées. En somme, ce chapitre résume principalement les résultats présentés dans l'article A.

Le chapitre 4 porte sur l'intégration des NTCSPs dans des dispositifs PV. Différentes méthodes de fabrication de films mince sont expliquées, notamment la fabrication par « drop casting », la fabrication par « spin-coating » et par « air brush . » Les résultats des caractérisations électriques et optiques sur les films fabriqués par chacune de ces méthodes y sont présentés. Ensuite, nous détaillons les méthodes employées pour la fabrication des dispositifs photovoltaïques expliquant les architectures développées au cours de ce travail. Les résultats des mesures électriques et photovoltaïques des dispositifs sont expliqués par après, en se concentrant particulièrement sur la conversion de puissance et l'efficacité quantique externe. Ces paramètres sont corrélés avec les propriétés électriques des films de NTCSPs et du substrat de silicium pour expliquer certains des phénomènes physiques régissant la conversion de puissance. Une analyse systématique de ces résultats nous a permis de proposer une figure de mérite qui permet de prédire les propriétés photovoltaïques des dispositifs. Enfin, différentes études sont aussi présentées, telles que l'effet de l'intensité de la lumière incidente et l'effet du dopage des films de NTCSP par voie chimique sur l'efficacité photovoltaïque. Une analyse des mécanismes de photogénération regroupant les différentes observations est donnée dans cette section. Ce chapitre résume les résultats des articles B, C et D.

Finalement, une conclusion générale résumant les principaux résultats est présentée au chapitre5. Les principales perspectives pour des travaux futurs y sont aussi présentées.

Deuxième partie :

10

Les résultats présentés dans cette thèse ont fait l'objet de quatre articles. Les lettres A à D sont attribuées aux articles. Les résultats ont également été présentés dans deux conférences internationales et de nombreuses conférences locales.

Article A : <u>V. Le Borgne</u>, B. Aïssa, M. Mohamedi, Y. A. Kihm, M. Endo, M. A. El Khakani, Pulsed KrF laser synthesis of single-wall-carbon-nanotubes: effects of catalyst content and furnace temperature on their nanostructure et photoluminescence properties Journal of Nanoparticle Research 13:5759-5767 (2011)

Article B : <u>V. Le Borgne</u>, P. Castrucci, S. Del Gobbo, M. Scarselli, M. De Crescenzi, M. Mohamedi et M. A. El Khakani *Enhanced photocurrent generation from UV-laser-synthesized-single-wall-carbon-nanotubes/n-silicon hybrid planar devices* **Applied Physics Letters** 97 193105 (2010)

Article C : <u>V. Le Borgne</u>, M.A. El Khakani, C. Scilletta, E. Speiser, M. Scarselli, P. Castrucci et M. De Crescenzi, *Enhanced UV photoresponse of KrF-laser-synthesized single-wall-carbonnanotubes/n-silicon hybrid photovoltaic devices*, **Nanotechology** 23, 215206 (2012).

Article D : <u>V. Le Borgne</u>, L. A. Gautier, M. A. El Khakani Figure of merit based maximization of the quantum efficiency of SWCNTs/n-Si photovoltaic devices. Applied Physics Letters 103, 073103 (2013)

1.7 Travaux connexes

Au cours du projet de cette thèse, de nombreuses opportunités de collaboration se sont présentées. Nous avons en effet étudié différents systèmes combinant des NTCSPs avec d'autres matériaux, tels des nanoparticules de PbS. Ces travaux nous ont aussi permis d'obtenir une meilleure compréhension globale du rôle des NTCSPs dans des dispositifs photovoltaïques. De plus, les NTCSPs synthétisés dans le cadre de cette recherche ont trouvé d'autres applications dans le domaine des polymères, un exemple de la polyvalence des propriétés des NTCSPs. La liste de ces articles suit :

I. Ka, <u>V. Le Borgne</u>, D. Ma, and M. A. El Khakani, *Pulsed Laser Ablation based Direct Synthesis of Single-Wall Carbon Nanotubes/PbS-quantum-dots nanohybrids exhibiting Strong, Spectrally Wide and Fast Photoresponse*, Advanced Materials, 24, 6289-6294. (2012)

R. D. Farahani, H. Dalir, <u>V. Le Borgne</u>, L. A. Gautier, M. A. E. Khakani, M. Lévesque et D. Therriault, *Reinforcing epoxy nanocomposites with functionalized carbon nanotubes via biotin-streptavidin interactions*, Comp. Sci. Tech., 72, 12, 1387 (2012)

CHAPITRE 2 REVUE DE LA LITTÉRATURE

Pour mieux apprécier la portée de ce travail de thèse, nous avons jugé utile de rappeler quelques notions fondamentales des NTCSPs et de leurs applications Plusieurs aspects sont abordés dans ce chapitre, couvrant tous les points saillants, de la structure atomique des NTCSPs jusqu'à leur intégration dans des dispositifs PV. Nous commencerons par une description complète des propriétés atomiques et électroniques des NTCSPs, afin de bien cerner les propriétés qui motivent les choix méthodologiques et qui servent de base aux explications données aux observations présentées dans les chapitres 3 et 4. Les méthodes de synthèse des NTCSPs seront présentées avec une attention particulière pour la synthèse par ablation laser, qui a été utilisée le cadre de ce travail. Les différents mécanismes de croissance rapportés dans la littérature seront présentées de façon structurée et critique. Par la suite, une présentation technique sera donnée sur les dispositifs PV en général puis sur ceux comprenant des NTCSPs. Un survol de l'intégration des NTCSPs dans les cellules solaires, incluant les cellules à base de polymère ou sera donnée. Une attention particulière sera portée à l'intégration des NTCSPs dans des cellules solaires à base de silicium.

2.1 Structure et propriétés des nanotubes de carbone monoparoi

2.1.1 Structure atomique des nanotubes de carbone monoparoi

Les NTCSPs sont un allotrope du carbone qui possède la forme d'un tube creux composé d'un feuillet de graphène enroulé sur lui-même. Un NTCSP peut être entièrement décrit à partir de ses propriétés géométriques, résumées par le vecteur chiral $\overrightarrow{C_h}$. Le vecteur chiral est défini par l'équation (1), où les entiers (n,m) multiplient les vecteurs du réseau direct du graphène $\vec{a_1}$ et $\vec{a_2}$ respectivement. (Voir figure 2.1(a))

$$\overrightarrow{C_h} = n\overrightarrow{a}_1 + m\overrightarrow{a}_2 \tag{1}$$

La figure 2.1(a) illustre la structure hexagonale du réseau de Bravais du graphène. $\overrightarrow{C_h}$ forme la circonférence du NTCSP lorsque le feuillet de graphène est refermé le long des deux lignes fines

aux extrémités du vecteur. Le vecteur C_h forme un angle θ avec le vecteur \vec{a}_1 , nommé l'angle chiral. Les vecteurs \vec{a}_1 et \vec{a}_2 peuvent s'exprimer en fonction du paramètre de maille a_0 de la façon suivante

$$\vec{a}_1 = a_0 \left(\sqrt{\frac{3}{2}}, \frac{1}{2} \right) \tag{2}$$

$$\vec{a}_2 = a_0 \left(\sqrt{\frac{3}{2}}, -\frac{1}{2} \right) \tag{3}$$



Figure 2.1 (a) Réseau direct d'un plan de graphène. La maille est définie par les vecteurs \vec{a}_1 et \vec{a}_2 . La norme du paramètre de maille $a_0 = 0.146$ nm. Le vecteur chiral correspond aux indices chiraux (7,6). (b) Modèle tridimensionnel d'un CNT (7,6)

Les indices (n,m) du vecteur chiral sont les paramètres structuraux qui déterminent entièrement les propriétés d'un NTCSP donné : le diamètre, la largeur de bande interdite et la distribution de densité électronique. Il existe trois types généraux de NTCSPs définis selon leur chiralité. Les NTCSPs (n,n) armchair, d'après la forme ressemblant à un fauteuil des atomes du vecteur chiral. Similairement, les NTCSPs (n,0) sont appelés zigzag et les autres NTCSPs (n,m) où n \neq m \neq 0 sont appelés chiraux. Ils présentent respectivement des angles θ de 30°, 0° et 0°< θ <30°.

Comme le vecteur chiral $\overrightarrow{C_h}$ correspond à la circonférence du tube, il est facile d'exprimer le diamètre d'un NTCSP à partir de la norme de celui-ci dans l'équation (4) où *d* est le diamètre.

$$d(nm) = \frac{|\vec{c}_h|}{\pi} = \frac{a_0}{\pi} \sqrt{n^2 + m^2 + nm}$$
(4)

Comme chaque paire d'indice (n,m) correspond à un arrangement spatial unique d'atomes de carbone, il est possible par la suite d'utiliser cette notation pour établir les propriétés électroniques de tout NTCSP.

2.1.2 Structure électronique des nanotubes de carbone monoparoi

La structure électronique des NTCSPs peut être dérivée de la structure électronique du graphène par l'approximation « zone folding». Cette approximation approche le NTCSP comme étant un feuillet de graphène infini auquel on impose une condition de périodicité pour tenir compte du caractère circulaire des NTCSPs. Un exemple de la puissance de cette approche est donné par la possibilité de prédire le caractère métallique ou semiconducteur d'un NTCSPs. Bien que la majorité des NTCSPs soient semiconducteurs, environ 1/3 présente une valeur de bande interdite très faible, ayant ainsi un caractère métallique ou pseudo-métallique. Lorsque le point K du réseau réciproque du graphène (illustré dans la figure 2.2) se situe parmi les états permis des électrons d'un NTCSP, celui-ci acquiert un comportement métallique. La condition de périodicité, concrètement, indique que le vecteur d'onde des électrons doit retrouver la même valeur à chaque révolution autour du tube, c'est-à-dire à chaque fois que $\vec{C_h}$ est parcouru en entier. La condition peut donc s'exprimer dans le réseau réciproque comme dans l'équation (5), où *l* est un entier [22]. Cette équation implique qu'il est possible de vérifier cette condition lorsque le produit scalaire des vecteurs de base du réseau réciproque \vec{k} et du vecteur chiral $\vec{C_h}$ vaut $2\pi l$.

$$\vec{k} \cdot \vec{C_h} = 2\pi l \tag{5}$$



Figure 2.2 Réseau réciproque et zone de Brillouin du graphène. Le paramètre du réseau réciproque y est donné.

Tel que montré à la figure 2.2, le point K se situe à $\frac{1}{3}(\vec{k}_1 - \vec{k}_2)$. Il en découle donc que :

$$K \cdot \vec{C}_h = 2\pi l = \frac{1}{3} \left(\vec{k}_1 - \vec{k}_2 \right) \cdot \left(n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \right) = \frac{2\pi}{3} (n - m)$$
(6)

Un NTCSP est donc métallique (i.e. quand le produit scalaire est nul) s'il remplit la condition :

$$3l = n - m \tag{7}$$

L'approximation de zone folding donne ainsi directement, à partir des indices chiraux (n,m), le caractère métallique ou semiconducteur des NTCSPs [22]. Cette approximation présente toutefois des limites. En effet, seuls les NTCSPs métalliques de type armchair sont réellement métalliques ; les autres NTCSPs métalliques présentent une faible valeur de bande interdite de l'ordre de 100 meV. La courbure du NTCSP vient agrandir légèrement les distances interatomiques, ce qui ne permet pas de remplir parfaitement la condition de périodicité. Cependant, une si faible bande interdite peut être aisément franchie par des électrons à température ambiante, ce qui donne un caractère métallique à ces NTCSPs.

À partir de cette approximation, il est possible de calculer la distribution de densité d'états des NTCSPs. La distribution des pics des singularités de Van Hove et la valeur de la bande interdite des NTCSPs sont déduites de ces calculs et ces informations forment la base des méthodes de caractérisation utilisées dans ce travail. De plus, la bande interdite étant un paramètre important des dispositifs photovoltaïques, ces informations doivent être connues avec la plus grande
précision possible. Les énergies critiques E_l sont exprimées à l'équation (8). La valeur de bande interdite correspond à la valeur minimale de E_l . E_l correspond à la fraction de l'énergie de la fonction d'onde des électrons projetée sur la distance Δk entre deux points du réseau réciproque le long du vecteur chiral. Il s'agit de la fraction de l'énergie qui est contrainte par le diamètre du NTCSPs. Le développement complet peut être trouvé dans la littérature [23].

$$E_l = |3l - m - n| \frac{a_0 \gamma_0}{\sqrt{3}d} \tag{8}$$

$$n(E) = \frac{4a_0}{\pi^2 d\gamma_0} \sum_{l=-\infty}^{\infty} g(E, E_l)$$
$$g(E, E_l) = \begin{cases} \frac{|E|}{\sqrt{E^2 - E_l^2}} & |E| > |E_l| \\ 0 \end{cases}$$
(9)

d est le diamètre d'un NTCSP, $\gamma_0 = 2.9 \ eV$ est l'intégrale de recouvrement des électrons π . L'expression de la distribution de densité d'états ($g(E, E_l)$) est donné par l'équation (9). Des exemples de calcul à partir de cette équation sont donnés dans la figure 2.3.



Figure 2.3 Distributions de densité d'états pour (a) un NTCSP (7,6) semiconducteur et pour (b) un NTCSP métallique (7,7) [24].

La différence entre les NTCSPs métalliques et semiconducteurs est directement mise en évidence dans ces calculs dans la figure 2.3. En effet, le calcul pour la densité d'état d'un NTCSP semiconducteur (6,7) est représenté dans la figure 2.3(a). À 0 eV, la valeur de la densité d'état est nulle, indiquant la présence d'une bande interdite et dont la grandeur est donnée par la

première paire de pics de singularités de Van Hove. La valeur de la bande interdite est donnée par l'équation (8) lorsque le terme |*31-m-n*| est minimisé. À l'opposé, la figure 2.3 (b) montre la distribution d'état pour un NTCSP de diamètre similaire, soit le (7,7), mais présentant un caractère métallique. La densité d'état non-nulle entre la première paire de pic de Van Hove indique le type métallique des NTC. Notons ainsi que les positions réelles des pics des singularités de Van Hove dépendent plus fortement des indices chiraux que du diamètre. Il s'agit d'une propriété unique des NTCSPs puisque ces paramètres ne dépendant que du diamètre dans un nanofil. La déviation des positions des pics des Van Hove telle qu'expliquée par l'arrangement atomique sera utilisée spécifiquement dans la spectroscopie Raman et dans la photoluminescence pour cataloguer les types de NTCSPs présents dans un échantillon.

Il importe ici de noter que l'approximation de « zone folding » présente certaines limites et qu'il faut des calculs numériques plus avancés pour tenir compte de tous les effets. Il existe un léger déplacement des pics des singularités de Van Hove chez les NTCSPs chiraux et zigzag [25]. Les effets de déformation trigonale qui apparaissent lorsque les NTCSPs ne sont pas de type (n,n) expliquent en grande partie cette déviation [26]. Il reste néanmoins que l'approche de la structure électronique des NTCS par l'approximation de « zone folding » est une méthode puissante pour établir les propriétés nécessaires au développement de cellules photovoltaïques à base de NTCs.

2.1.3 Absorption UV-Vis

Un outil de première ligne qui permet de constater expérimentalement la validité des concepts de densité électroniques est la mesure d'absorption optique (absorption UV-Vis). Ces mesures montrent normalement une bande dans l'infrarouge rapproché qui correspond à la bande interdite (la première paire de pics de Van Hove), une bande qui correspond à la deuxième paire de pics pour les NTCSPs semiconducteurs et une bande pic qui correspond à la première paire de pics des NTCSPs métallique. Ces bandes sont identifiées respectivement par S₁₁, S₂₂ et M₁₁ dans la figure 2.4 (a), qui montre un spectre d'absorption typique d'un film de NTCSPs. Le fond d'absorption qui croît progressivement de l'infrarouge vers l'UV pour trouver son sommet vers 275 nm est causé par l'absorption des électrons π des NTCSPs et des résidus de carbone amorphe ou graphitique dans le film de NTCSPs. La hauteur relative des pics par rapport au fond peut être utilisée pour quantifier sommairement la qualité d'un échantillon de NTC [27]. De plus, il est intéressant de noter que le pic S₂₂ tombe à environ le double de l'énergie du pic S₁₁, tel que

prédit par les calculs de la section précédente. Dans cet exemple, à partir de l'équation (8), il est attendu que le diamètre de ces NTCSPs se situerait entre 1.25 et 1.35 nm. La dispersion s'explique de plusieurs façons. D'abord, pour un diamètre donné, les positions des pics de Van Hove varient légèrement de par les effets de courbure et fortement selon les indices (n,m). De plus, les NTCSPs étant généralement pliés et en contact avec d'autres dans un échantillon donné, une certaine dispersion de l'énergie apparaît puisque la symétrie idéale utilisée dans les calculs de la section précédente ne peut être respectée. Finalement, les bandes S₁₁ et S₂₂, lorsque rapportées en énergie, présentent en fait des largeurs relativement étroites ; leur conversion en longueur d'onde élargit de façon disproportionnée les bandes située dans l'infrarouge.



Figure 2.4 (a) Exemple de spectre d'absorption d'un film de NTCSPs en fonction de la longueur d'onde qui illustre la présence de pics d'absorption attribués aux transitions directes des singularités de Van Hove. (b) Spectre d'absorption d'un film de NTCSPs corrigé pour l'absorption des électrons π en fonction de l'énergie des photons incidents.

Ceci est mis en évidence dans la figure 2.4 (b) où l'absorption est exprimée en fonction de l'énergie des photons incidents et où le fond attribué aux électrons π a été retiré. Les pics subséquents pour des énergies supérieures à 2 eV sont attribués aux paires de pics de Van Hove de plus grande énergie. En plus de donner une idée de la qualité d'un film de NTCSPs et de la distribution de diamètres, les mesures d'absorption UV-Vis ont une importance dans l'élaboration de films minces pour des applications photovoltaïques puisque la transparence est souvent reliée à la qualité de tels dispositifs. Cette idée sera développée dans le chapitre 4 et dans les articles D. En bref, l'absorption UV-Vis est un outil qui permet d'obtenir une idée directe du diamètre des NTCSPs et de comparer la qualité de plusieurs échantillons.

2.1.4 Spectroscopie Raman

Les particularités de la structure électronique des NTCSPs sont mises de l'avant de façon plus importante dans la spectroscopie Raman. La spectroscopie Raman est un outil puissant pour la caractérisation des modes de vibration à basse énergie de nuages électroniques de matériaux. Un laser incident est diffusé par le matériau étudié et une faible partie de la lumière diffusée montre un décalage en énergie causé par des diffusions non-élastiques. Cette lumière diffusée est ensuite séparée par un réseau de Bragg pour être mesurée par un détecteur optique. La différence d'énergie entre les photons incidents et les photons collectés, appelée « décalage Raman, » est généralement donné en cm⁻¹. L'énergie des photons collectés se concentre autour de pics qui correspondent à des résonances ou des transitions d'énergie du réseau phononique étudié. Les NTCSPs étant individuellement des cristaux parfaits, ils présentent des spectres Raman riches en information. Les modes de diffusion des NTCSPs se séparent en quelques groupes dont les plus importants sont présentés ci-après.

La diffusion Raman de premier ordre donne naissance aux bandes G (mode de vibration longitudinal du plan de carbone) et RBM (radial breathing mode, mode de respiration radial des atomes.) Dans le graphite, le pic G se situe à 1582 cm⁻¹ [28]. Ce même pic se trouve dans les spectres de NTCSP, mais se décompose en plusieurs pics autour de 1580 cm⁻¹ [29]. La bande G offre de nombreuses informations sur la qualité et le type de l'échantillon de NTCSPs étudié. Un premier pic de la bande G (G+) se situe à environ 1590 cm⁻¹ et un deuxième (G-) à 1570 cm⁻¹. La bande G+ est présente dans tous les types de NTCSPs. La position de ces pics est faiblement dépendante des propriétés spécifiques des NTCSPs mesurés mais leur forme en dépend très fortement. Ces différences sont illustrées à la figure 2.5 où l'on peut voir que les NTCSPs métalliques présentent une forme spectrale intense de type Breit-Wigner-Fano, alors que les NTCSPs semi-conducteurs présentent plutôt une forme lorentzienne. Toute synthèse en vrac produit un amalgame des deux types de NTCSPs (métalliques et semiconducteurs) dans une proportion un tiers/deux tiers respectivement et les espèces dominantes qui réagissent fortement avec le laser employé dictent la forme du pic de la bande G.



Figure 2.5 Formes typiques de la bande G pour différentes formes de carbone (haut) Pic G de graphite pyrolytique. (milieu) Bande G d'un NTCSP semiconducteur. (bas) Bande G d'un NTCSP métallique [29].

La variabilité des spectres Raman selon le type de NTCSP mesuré, conséquence directe de la présence des singularités de Van Hove, est particulièrement bien représentée dans les pics RBM. Le pic RBM ne peut apparaître que dans les NTCSPs et dans aucune autre forme du carbone car il est causé par la dilatation radiale des nanotubes. La position exacte des pics dépend des indices chiraux du NTCSP mesuré, de même que du laser incident employé, mais elle se situe généralement entre 100 et 500 cm⁻¹. La position ω_{RBM} du pic RBM est reliée au diamètre par l'équation (10) où C₁ et k sont des constantes et C₂ est une fonction qui dépend faiblement de *d* et qui est généralement considérée constante excepté pour les NTCSPs les plus fins. L'équation (11) présente la forme de cette équation que nous avons utilisée au cours de ce travail [30].

$$\omega_{RBM} = \frac{c_1}{d^k} + C_2(d) \tag{10}$$

$$\omega_{RBM} = \frac{223.8}{d} \ cm^{-1} \tag{11}$$

La figure 2.6 compare les bandes RBM de trois échantillons de NTCSPs excités avec un laser 514.5nm. Le diamètre correspondant aux décalages Raman est présenté sur l'abscisse supérieure afin de faciliter la lecture. Les trois échantillons présentent donc, du haut vers le bas, des distributions de diamètre dans la région située entre 0.9 et 1.2 nm.



Figure 2.6 Comparaison des spectres Raman dans la région « RBM » trois échantillons de NTCSPs présentant des distributions de diamètre différentes mesurées avec un laser 514.5 nm.

Comme pour la bande G-, les NTCSPs doivent réagir de façon résonnante avec le faisceau incident pour obtenir un spectre suffisamment intense. La résonnance est atteinte lorsque l'énergie des photons incidents se trouve près de l'énergie d'une transition interbande entre les pics des singularités de Van Hove. Ce principe est clairement illustré dans les graphiques appelés Kataura plots [31], qui associent sur un graphique la position de l'excitation laser et de diffusion Raman pour chaque chiralité. De ceci découle la possibilité de trier les espèces présentes dans un échantillon donné de NTCSPs puisque chaque laser présentera des pics RBM distincts selon les résonnances. Un exemple de Kataura plot est illustré à la figure 2.7. Le trio de courbe inférieure correspond aux pics S_{11} , S_{22} et M_{11} expliqués dans la section 2.1.1. La courbe de S_{22} est moins compacte que celle pour S_{11} , étant donné que les effets des indices chiraux y sont plus prononcés. De plus, les dispersions des courbes supérieures (S_{33} , S_{44} et M_{22} respectivement) sont encore plus prononcées et se superposent pour les hautes énergies, ce qui peut rendre plus difficile l'identification de pics RBM dans cette région.



Figure 2.7 Courbes de Kataura des NTCSPs. Les points noirs représentent les NTCSPs semiconducteurs et les points rouges des NTCSPs métalliques [24].

Par exemple, un NTCSP présentant un diamètre de 1.5 nm pourrait avoir une résonnance avec un laser à 0.5 eV, 1.1 eV ou entre 2.5 et 3 eV. Il ne pourra donc être détecté par spectroscopie Raman qu'avec des lasers dont la longueur d'onde est proche de ces énergies. Ces propriétés permettent donc de cerner de chiralités composant un échantillon en l'analysant avec quelques lignes laser.

La spectroscopie Raman des NTCSPs montre aussi des bandes dont l'interprétation est utilisée de façon qualitative, la plus importante étant la bande D, située aux environs de 1350 cm⁻¹. La bande D est une bande dispersive, c'est-à-dire que sa position dépend de la longueur d'onde du faisceau laser incident, attribués à la présence d'une double résonnance. La double résonnance survient lorsque l'état d'excitation et l'état diffusé sont des états électroniques réels. Les défauts d'une structure cristalline permettent aux processus de double résonnance de diffuser de façon non-élastique, d'où l'origine de la bande D. L'intensité de celle-ci dépend donc de la densité de défauts dans un échantillon donné [32]. Il est possible par exemple d'apprécier la qualité de deux synthèses ou de deux purifications en comparant leurs bandes D respectives [33]. La hauteur de

la bande D, comparée à la hauteur de la bande G, permet également de connaître approximativement la qualité d'un échantillon. L'exemple de la figure 2.8 montre les spectres Raman de trois synthèses différentes de nos NTCSPs et le rapport G/D est un indicateur de qualité. En effet, un rapport G/D de trois et moins indique souvent un échantillon qualité moindre alors qu'un rapport de 10 et plus indique généralement un échantillon de bonne qualité.



Figure 2.8 Spectres Raman de trois échantillons de NTCSPs

En résumé, la spectroscopie Raman est un outil puissant et facilement accessible et opérationnel qui permet d'avoir un accès direct et rapide aux distributions de diamètre et à la qualité d'un échantillon de NTCSPs donné. La spectroscopie Raman sera utilisée de façon systématique dans l'élaboration et l'optimisation d'un procédé de synthèse de NTCSPs par ablation laser comme outil de caractérisation rapide et complet. Les caractérisations Raman constituent une composante essentielle de l'article A et un outil important des articles B, C et D.

2.1.5 Photoluminescence

La PL est une autre technique de mesure qui permet de tirer avantage des propriétés optoélectroniques des NTCSPs. Il est possible de connaître la distribution de diamètres d'un échantillon de NTCs donné à partir de la cartographie de sa PL. En balayant l'ensemble des longueurs d'onde d'excitation et en mesurant les longueurs d'onde d'émission en retour, on

obtient une carte de la PL est qui donne accès toutes les positions des pics S_{22} (excitations) et S_{11} (émission). Il est donc possible de trouver de cette façon chaque paire (n,m) des NTCSPs semiconducteur contenus dans l'échantillon [34]. La figure 2.9 montre un exemple de cartographie de PL d'un de nos échantillons de NTCSPs. Les couleurs rouges dénotent un signal plus intense et bleues une absence de signal. La bande intense dans le coin supérieure gauche correspond à la mesure de la lumière émise par la source d'excitation. La ligne intense qui commence à 1500 nm correspond à la 2^e harmonique de la lumière d'excitation. Ces deux régions sont donc à ignorer dans l'analyse. En combinant l'énergie d'excitation (ordonnée) et l'énergie d'émission (abscisse), il est possible de connaître la chiralité d'un NTCSP en utilisant ces informations dans l'équation (9) et en confirmant avec la spectroscopie Raman. Les résultats détaillés de nos caractérisations par cartographie de PL seront présentées dans le chapitre 3.



Figure 2.9 Cartographie de PL d'un de nos échantillons de NTCSPs.

Malgré sa puissance, la PL présente quelques limitations mineures qui méritent d'être mentionnées. Premièrement, les NTCSPs métalliques n'émettent pas de photoluminescence et ne peuvent donc pas être mesurés par PL. Deuxièmement, il faut employer des méthodes sophistiquées de purification [35] et de dispersion des NTCSPs [36] dans des solvants appropriés pour obtenir des mesures fiables. La présence d'impuretés métalliques et le contact avec d'autres NTCSPs atténuent fortement le signal de PL [37]. Malgré ces limitations, il est possible d'obtenir

des informations qu'il serait impossible d'obtenir par spectroscopie Raman. En effet, la PL montre toutes les chiralités de NTCSPs semi-conducteur d'un échantillon donné. La spectroscopie Raman est limitée à cet égard par le nombre de lasers disponibles pour tester toutes les résonances des NTCSP, en plus de devoir démêler des résonances qui se superposent dans les grands diamètres et les hautes énergies. Aussi, expérimentalement, il est difficile de mesurer les positions des bandes RBM des NTCSPs qui ont un grand diamètre car le décalage Raman devient trop faible et il est difficile de le séparer de la lumière laser incidente. La PL est donc un outil de caractérisation complémentaire fort utile pour la caractérisation des propriétés optoélectroniques des NTCSPs

2.1.6 Conduction électrique des films de nanotubes de carbone monoparoi

Bien que les NTCSPs aient des propriétés optoélectroniques uniques, induites par le confinement quantique du diamètre, leur conduction électrique longitudinale reste un paramètre essentiel pour toute application photovoltaïque. D'abord, il a été montré que la conductivité des NTCSPs pouvait atteindre 10⁴ S/cm [38]. Celle-ci dépend légèrement de la chiralité exacte d'un NTCSP tout comme les propriétés optoélectroniques énoncées dans les sections 2.1.2 à 2.1.5 [39]. Par ailleurs, il est connu que les NTCSPs possèdent une très haute mobilité électronique (100 000 cm²/Vs) à température ambiante [18]. Il est intéressant de noter que le graphite lui-même présente une mobilité élevée (15 000 cm²/Vs) dans le sens des plans de graphène, mais que les NTCSPs, par leur cristallinité et en limitant la dispersion spatiale, permettent d'atteindre des valeurs de mobilité remarquables. De plus, le graphite est un semi-métal, alors que ces grandes valeurs de mobilités sont rapportées pour des NTCSPs semiconducteur ou métallique. Similairement, la mobilité des trous dans les NTCSPs peut atteindre 77 000 cm²/Vs, soit une valeur jamais égalée par les semiconducteurs connus [40]. Le seul semiconducteur s'en qui approchant est le PbTe avec une mobilité de 4000 cm²/Vs [41]. Le silicium, pour sa part, présente une mobilité de l'ordre de 1 000 cm²/Vs [42]. Ces propriétés uniques des NTCSPs sont utilisées avantageusement pour réaliser des transistors à effet de champ [43, 44] à commutation ultrarapide, dans des détecteurs de gaz [45] ou des diodes [46].

Enfin, les NTCSPs offrent une propriété importante pour les applications optoélectroniques : ils sont dopés type-p lorsqu'exposés à l'air. Ceci a été observé dans plusieurs configurations. Notamment, le changement des propriétés électriques de NTCs sous un apport d' O_2 a révélé que

leur conductance est très sensible à la concentration d'O₂. À l'inverse, il a été montré les propriétés globales de films de NTCSPs étaient fortement influencées par l'atmosphère ambiante [47]. Similairement, il été montré que les NTCSPs sous air peuvent être des transistors à effet de champ de type p avec un seul NTCSP [43, 44] et qu'il est possible d'inverser cette tendance en faisant un recuit sous vide de façon à désorber les gaz [48]. Il a été montré que les NTCSPs en vrac conservent cette propriété et qu'il est possible fabriquer des transistors à partir de films de NTCSPs dopés naturellement à l'air [49]. Dans cet ordre d'idées, les NTCSPs sont de plus en plus utilisés comme électrodes pour extraire des trous dans de nombreux types de dispositifs, tels des lasers [50], des cellules solaires à base de polymère [51,52], des détecteurs de gaz [53] ou des diodes électroluminescentes [54]. Dans les cellules solaires à base de polymère, les NTCSPs s'avèrent être plus efficaces que les couches d'extraction des trous normalement utilisées.

En bref, les NTCSPs présentent un large éventail de propriétés qui en font un matériau de choix pour les développements futurs d'énergie photovoltaïque. Ils ont notamment une conductivité électronique très élevée, des valeurs variables de la bande interdite et la possibilité d'être des semiconducteurs de type p lorsqu'exposés à l'air.

2.2 Synthèse des nanotubes de carbone monoparoi

L'exploitation du plein potentiel des propriétés extraordinaires des NTCSPs ne peut se faire que si ceux-ci sont de haute qualité et qu'ils peuvent être obtenus en quantité importante. C'est pourquoi il importe de développer une expertise dans la synthèse des NTCSPs avant de pouvoir s'attaquer au développement de cellules photovoltaïques. Les méthodes de synthèses de NTCSPs reposent toutes sur des principes similaires : une dissociation du carbone dans un milieu contrôlé à haute température est utilisée pour alimenter des catalyseurs d'un métal de transition. Le catalyseur doit normalement se présenter sous formes de nanoparticules afin d'agir à la fois comme site de nucléation et comme « usine » de croissance des NTCSPs. Les NTCSPs sont synthétisés par plusieurs approches, qui peuvent être déclinées en deux grands groupes : les méthodes physiques et les méthodes chimiques. Les méthodes chimiques incluent la croissance chimique en phase vapeur (CVD) [55,56] et ses dérivées, le HiPCO [57] et le CoMoCAT [58]. Les méthodes physiques comportent principalement la décharge d'arc électrique [59] et la synthèse par ablation laser [60]. Dans cette section, après un survol des différentes formes de

CVD puis de la croissance par décharge d'arc électrique nous continuons avec un exposé plus détaillé portant sur la technique de synthèse de NTCSPs par ablation laser. D'autres méthodes de synthèse ont été développées dont la pyrolyse à l'état solide [61,62], la pyrolyse à l'état liquide [63,64], la méthode Cambridge [65] ou la méthode par torche plasma [66]. L'utilisation de ces dernières méthodes étant relativement peu fréquente, le lecteur pourra se référer à la littérature pour plus d'informations.

2.2.1 La méthode de synthèse de NTCSPs par croissance chimique en phase vapeur

La CVD repose sur le principe d'une décomposition chimique d'un gaz carboné à une température relativement basse température par un catalyseur (CCVD) ou d'un plasma (PECVD. Dans le premier cas, un catalyseur, tel le fer, le cobalt ou le nickel [67] est préalablement déposé sur un substrat. Le substrat est ensuite chauffé à des températures d'environ 700°C et exposé à un flux de gaz dont un gaz porteur comme l'argon et un gaz carboné comme le méthane [68], l'éthane [69] ou l'éthylène [70]. La méthode CVD est polyvalente puisque ses nombreuses variations lui permettent de faire croître *in-situ* des NTCSPs sur différents types de substrats : nickel [71], silicium, oxyde de silicium [72], cuivre [73], acier [74], graphite [75], etc. Une variante importante de la CVD est la PECVD où le gaz de carbone est décomposé par un plasma, permettant ainsi de faire des croissances à plus basse température et d'obtenir des NTCSPs aux propriétés semblables à celle de la CVD classique [76]. Ces méthodes CVD ont comme avantage principal de pouvoir faire croître des NTCSPs à des endroits prédéfinis et facilite donc l'intégration des NTCSPs dans des dispositifs.

La CVD comporte aussi quelques variantes qui ont trouvé des développements intéressants. Le HiPCO est une méthode par laquelle deux gaz réagissent dans un réacteur à haute pression. Un premier gaz, le précurseur (Fe(CO)₅), est décomposé par la haute pression et forme le catalyseur in-situ. Ce catalyseur de fer favorise ensuite la réaction de Boudard : $CO + CO \rightarrow C(s) + CO_2$, Le diamètre des NTCSPs produits par cette méthode ont normalement un diamètre d'environ 1.1 nm avec une distribution de diamètres étroite, comparable aux diamètres accessibles par ablation laser. Les NTCSPs produits par cette méthode sont de haute qualité, avec relativement peu de catalyseur métallique (<10%) [77], ce qui les rend intéressants pour les études de purification [78] et de séparation [79].

Une autre méthode de synthèse de NTCSPs, la méthode CoMoCAT dont la grande particularité est de montrer une grande sélectivité d'espèces de NTCSP, en particulier le (6,5), repose sur un principe similaire à celui du HiPCO. La méthode comporte un réacteur CVD dans lequel un substrat de SiO₂ comporte un bicatalyseur métallique (Co-Mo), lequel réagit avec une atmosphère de CO [80].Un intérêt important a été généré par cette méthode car il est possible de contrôler avec plus de précision que par les autres méthodes de croissance les espèces présentes dans le produit final. De plus, il s'agit d'une méthode de synthèse chimique qui permet de produire des NTCSPs en vrac et en continu, lui donnant un potentiel important pour des développements industriels.

2.2.2 La méthode de synthèse de NTCs par décharge d'arc électrique

La décharge d'arc électrique est une méthode de synthèse des NTCSPs par laquelle il est possible de fabriquer des NTCMPs ou des NTCSPs. Pour produire des NTCMPs, il suffit de faire passer un courant de quelques dizaines d'Ampères entre deux électrodes de graphite séparées d'environ 1 mm sous une atmosphère d'He contrôlée. Une suie riche en nanotubes se dépose alors sur la cathode. Il est possible de varier le contenu de l'atmosphère et contrôler partiellement le produit obtenu [81,82].

Il est aussi possible de fabriquer des NTCSPs en utilisant une anode chargée de catalyseur métallique, comme le fer, le nickel, le cobalt, etc. [83-85]. Cette méthode permet de produire de grandes quantités de NTCSPs en peu de temps, mais ils contiennent une grande quantité de catalyseur (>40 %) [86] et présentent beaucoup défauts. Les procédés modernes de purification et de traitements post-purification permettant d'améliorer grandement la qualité des NTCSPs contribuent à la présence de cette méthode en industrie [87]. Finalement, des développements plus récents ont permis d'améliorer sensiblement la qualité des NTCSPs en utilisant par exemple des atmosphères plus complexes [88] ou encore en chauffant les électrodes et en utilisant un courant électrique pulsé plutôt que continu [89]. La méthode de synthèse par décharge d'arc électrique est relativement mature et est utilisée pour produire de grandes quantités de NTCSPs de qualité moyenne, qui peuvent par la suite être traités pour améliorer leurs propriétés structurelles.

2.2.3 La méthode de synthèse de NTCSPs par ablation laser

La méthode de synthèse qui nous intéresse le plus dans le cadre de ce travail est la méthode de croissance de NTCSPs par ablation laser. De façon générale, cette méthode de synthèse procède par l'ablation laser d'une cible de graphite chargée de catalyseur située dans un four. Un schéma de principe général de l'ablation laser est donné à la figure 2.10.



Figure 2.10 Schéma de principe d'un système de synthèse de NTCSPs par ablation laser.

La synthèse de matériaux par ablation laser est une approche qui est connue depuis plus de 25 ans [90]. Sa variante pour la croissance de NTCSPs a été rapportée initialement par le groupe du professeur Smalley de l'université Rice [91]. Dans leur procédé, un laser continu ou pulsé (Nd :YAG) est focalisé sur une cible maintenue dans une atmosphère de Ar ou Ar-He à 1200 °C. Après avoir fait des premiers tests avec des cibles de graphite pur, les chercheurs ont testé des catalyseurs métallique (Fe, Co, Ni) et ont ainsi obtenu des NTCSPs de haute qualité [92]. Comme le laser Nd :YAG est un laser relativement commun, il a été au centre de nombreuses études de la synthèse des NTCSPs. Il a permis d'établir les premières optimisations de la synthèse des NTCSPs par ablation laser, en comparant l'utilisation de laser pulsé et continu [93]. Il a aussi été établi que la température de l'atmosphère contrôle la réaction physico chimique de la formation des NTCSPs et que l'intensité laser détermine la quantité de matière vaporisée de la cible [94]. Toujours en utilisant ce laser, au tournant des années 2000, les premières études *insitu* ont été réalisées sur la croissance des NTCSPs dans le réacteur d'ablation laser. Il a été établi que les temps de condensation des différentes espèces (carbone, catalyseur), sous des conditions données (Pression 500 Torr, température 1000°C) étaient de 200 µs pour le carbone et de l'ordre de 2 ms pour les catalyseurs métalliques. Les temps de condensation des espèces jouent un rôle important dans l'élaboration des mécanismes de croissance. De plus, il a été établi que la croissance pouvait être soutenue tant que les NTCSPs résidaient dans la zone chaude de la fournaise, permettant d'obtenir des NTCSPs plus longs [95]. Il a aussi été montré que l'intensité du laser incident utilisé a une certaine importance pour la qualité des NTCSPs [96]. En effet, la fluence doit se trouver au-dessus du seuil d'ablation pour fournir suffisamment de matière pour soutenir la croissance sans pour autant être suffisamment élevée pour endommager la cible. Finalement, ces dernières années, des astuces plus sophistiquées ont été intégrées à l'ablation laser par laser Nd :YAG pour pousser plus loin la qualité et le taux de production en réexcitant la plume d'ablation avec un deuxième laser [97] ou encore ajoutant des composés à base de nitrate ou d'acétate à la cible de graphite afin d'augmenter sa porosité et de diminuer la diffusion thermique de l'énergie du laser [98]. Le laser Nd :YAG est donc un laser important pour la production de NTCSPs. Il a permis d'établir la valeur standard des paramètres de base de la synthèse par ablation laser : la pression, la nature atmosphère, la température ambiante, et le contenu en catalyseur de la cible.

Parallèlement au laser Nd : YAG, le laser CO₂ a été intégré très tôt dans la production de NTCSPs. Le laser CO₂ présente des conditions de synthèse uniques qui n'ont pas d'équivalence directe dans les synthèses avec d'autres lasers. Par exemple, il a été montré qu'il est possible de fabriquer des NTCSPs à température ambiante à partir d'un laser CO₂ continu et que le diamètre des NTCSPs produits dépend fortement de l'intensité du laser incident [99,100] alors qu'il faut des températures environnantes de 1200 °C et une haute pression de gaz ambiant avec le laser Nd : YAG [101]. Ceci peut être attribué au fait que le laser CO₂ permet de générer de très hautes puissances et qu'il est très bien absorbé par la cible de graphite. Un environnement similaire à celui des réacteurs utilisés avec les autres lasers se crée donc spontanément autour de la cible. Des développements subséquents ont aussi intégré le laser CO2 pulsé, montrant qu'il est possible de produire des NTCSPs en faible quantité à température ambiante avec ce laser même si l'apport de puissance n'est pas continu [102]. L'effet de la pression a aussi été étudié, montrant qu'une pression relativement élevée (>100 Torr) était nécessaire pour la production de NTCSPs, afin de favoriser le confinement des espèces qui contribuent à la croissance [103]. Malgré l'intérêt initial porté à cette méthode, le faible taux de production et la qualité relativement faible des produits a amoindri l'intérêt porté à la production de NTCSPs par laser CO₂.

D'autres lasers moins communs, les lasers excimer, ont aussi été étudiés et implantés dans des synthèses de NTCSPs par ablation laser. Le laser KrF, par exemple, a été employé en premier par notre groupe [104] à partir de 2002 pour la synthèse de NTCSPs par ablation laser. Les synthèses par laser KrF ont montré dès les débuts des particularités qui l'ont différentié des autres lasers. Ce travail de défrichage a montré qu'il est possible de produire d'autres nanostructures comme des nanocages et des nanocornes à partir de ce laser [105]. Ces résultats ont été reconfirmés par Radhakrishnan et al. [106]Cette observation indique que l'énergie élevée des photons, près de l'énergie des électrons π du carbone, favorise une décomposition efficace du carbone puisque celui-ci peut se recombiner en structures graphitiques en absence de catalyseur. Le chapitre 3 et l'article A aborderont plus en profondeur les aspects reliés au mécanisme de croissance des NTCSPs par ablation laser KrF. De plus, il est possible synthétiser des NTCSPs à des températures aussi basses que 550°C, ce qui était jusqu'alors réservé aux lasers CO₂. D'autres travaux utilisant le même laser ont montré aussi qu'il est possible de faire croître des nanostructures variés, dont des fibres creuses et des NTCMP [106]. Il a été montré qu'il est possible de produire ces nanostructures à température ambiante, mais dans une atmosphère contenant de l'oxygène [107]. Les travaux de Braidy et al. [104] ont montré qu'il est possible de produire des NTCSPs par laser KrF de qualité comparable à ceux produit par laser Nd : YAG. Comme très peu d'études ont été accomplies à date sur les synthèses par le laser KrF, l'article A a permis d'étudier plus en profondeur l'optimisation de cette synthèse.

Un autre laser excimer, le laser XeCl, a été étudié dans ce type de synthèse [108]. Les NTCSPs produits par ce laser montrent des caractéristiques similaires à ceux produits par laser KrF, avec un diamètre principal qui dépend principalement de la température de synthèse, mais avec un rendement la moitié moindre que la synthèse par laser KrF. L'intérêt porté à ce laser s'est donc estompé rapidement. Finalement, un laser à alexandrite a été utilisé pour étudier en détail les effets de l'atmosphère sur les caractéristiques des NTCSPs produits [109]. Des effets inattendus de la composition du gaz ont été observés lors des synthèses avec ce laser. Par exemple, la chiralité des NTCSPs s'éloigne de la configuration *armchair* pour une atmosphère d'He par opposition à une atmosphère d'Ar. Le laser à vapeurs de cuivre a aussi été étudié et ne semble produire que des fibres et des fibres creuses [110]. Pour résumer, l'ablation laser est une méthode de production NTCSPs qui repose sur l'ablation d'une cible de graphite et de métal sous une atmosphère contrôlée (haute température, haute pression). Les NTCSPs sont produits en vrac,

présentent généralement une distribution relativement étroite de diamètres et une haute qualité en comparaison de la synthèse par décharge d'arc électrique.

Les mécanismes de croissance des NTCSPs synthétisés par ablation laser ont été étudiés mais sont relativement peu compris. Malgré une optimisation paramétrique effectuée pour les différents lasers, il reste encore de la spéculation sur les modes de croissance exacts dans la synthèse par ablation laser. Le modèle initialement proposé consiste en un simple modèle vapeur-liquide-solide (VLS), qui est généralement employé pour expliquer la croissance de nanofils de semiconducteurs. Ce modèle suppose une particule de catalyseur en fusion qui comporte une concentration supercritique de carbone qui est expulsé de la particule lorsque celle-ci se refroidit. Comme les métaux de transitions tel le nickel et le fer montrent une très haute solubilité de carbone à l'état liquide, ils incorporent un grand nombre d'atomes de carbone avant de se solidifier. Lors du refroidissement, la solubilité du carbone baisse et il est excrété sous forme de NTCSPs par la particule. Une schématisation de ce modèle de croissance est montrée à la figure 2.11.



Figure 2.11 Modèle de croissance VLS. Adapté de Gavillet et al. [111]

Bien que des simulations supportent cette version [112], il apert que cette vision simpliste ne peut tenir compte de toutes les observations expérimentales. En effet, le consensus semble aujourd'hui tendre vers des modèles de croissance qui peuvent se produire autant à l'état solide (VSS) que liquide (VLS). La première preuve de cette idée est venue des expérimentations de mesures spectrales *in-situ* de la plume d'ablation de Puretzky *et al.* [95] Tel que mentionné plus haut, ils ont montré que le carbone se condense beaucoup plus rapidement que le catalyseur métallique. Or, des images prises à haute fréquence montrent qu'il se forme des agrégats de carbone dans la plume longtemps avant condensation du catalyseur. Dans un modèle purement

VLS, il faudrait d'abord que le carbone reste sous forme vapeur plus longtemps que le catalyseur et il faudrait que les NTCSPs poussent entièrement avant que les agrégats de la plume ne se forment. Pour confirmer ces observations et donner de la valeur à un modèle de croissance solide, de la suie contenant de très courts NTCSPs (<50nm) a été recuite après la croissance et les NTCSPs continuent à croître alors qu'il n'y a plus de vapeur de carbone présente. Gorbunov *et al.*[113] ont fait la synthèse de NTCSPs par ablation laser à des températures basses pour lesquelles aucune croissance n'a été observée. Cependant, un recuit de la suie à haute température a fait pousser des NTCSPs. Ils proposent donc que le métal en fusion pénètre les agrégats de carbone amorphe et les dissout progressivement pour les convertir en graphène sur la surface de la particule de catalyseur. Cette couche initiale de graphène est par la suite la graine de qui permet au NTCSP de se former et de pousser. Ce modèle est montré dans la figure 2.12.



Figure 2.12 Modèle de croissance liquide-solide-solide. Adapté de Gorbunov et al. [113]

Finalement, Kataura *et al.* et d'autres chercheurs ont poussé plus loin cette idée [114-116] en préparant des suies à des températures inférieures à 550°C, largement sous l'eutectique catalyseur/carbone. En soumettant la suie à des recuits subséquents, aucune croissance de NTCSP n'est observée, ce qui indique que la condition dans laquelle le catalyseur ou le carbone se condensent importe pour assurer la croissance de NTCSPs. Ainsi, le modèle suggéré par Kataura *et al.* est que des demi-dômes de carbone se forment spontanément dans la plume en suspension dans le gaz avant de se poser sur des particules de catalyseur pour réagir par la suite avec le catalyseur métallique pour donner lieu à la croissance de NTCS. Sans cette calotte, la

particule de catalyseur s'entoure d'une couche graphitique et ne produit pas de NTCSPs. Dans ce schéma, le feuillet initial de graphène qui donne le sommet du NTCSP se forme indépendamment de la particule, plutôt que dans la particule tel que supposé dans le modèle de Gorbunov *et al.* Le modèle de croissance est illustré à la figure 2.13 ci-dessous



Figure 2.13 Modèle de croissance proposé par Kataura *et al.* Des feuillets de graphène et des fullerènes se forment pendant que les particules de catalyseur se condensent et grossissent. Par la suite, le sommet du NTCSP se pose sur la particule de catalyseur, créant un site permettant au NTCSP de croître. Adapté de Kataura *et al.* [114]

Par ailleurs, des résultats précédents de Smalley *et al.*[92] ont montré que le spectre infrarouge de la plume ressemble beaucoup au spectre de la plume d'ablation de graphite pur, utilisée pour la synthèse de poudres de C₆₀ [117], avec quelques différences mineures des temps de vie de certaines raies émises par les atomes de carbone combinés en C₂ et en C₃. En effet, l'ablation de laser de poudre de graphite produit des fullerènes et des nanocages tels de C₆₀ et le C₇₀. Ceci indique qu'il est fort probable que des parties de C₆₀ ou des feuillets de graphène se forment durant le refroidissement initial de la plume d'ablation, ce qui donne plus de poids à l'idée que des demi-dômes viennent se former dans la plume pour venir ensuite initier la croissance d'un NTCSP sur une particule de catalyseur.

Des travaux plus récents ont démontré que du carbone condensé peut être intégré à la particule de catalyseur durant le transit à travers la zone chaude de la fournaise pour faire croître les NTCSP, ce qui appuie aussi le modèle proposé par Kataura *et al.* [118] Autrement dit, bien que le carbone puisse alimenter la croissance à partir de l'état solide tel que démontré par les

expérimentations de recuit des suies, du carbone vaporisé par les impulsions laser peut aussi servir de source de carbone pour la croissance subséquente de NTCSPs.

Tous ces modèles ne peuvent cependant pas expliquer correctement la distribution de diamètres dans un échantillon donné. Une théorie a été proposé récemment dans laquelle la taille des nanoparticules de catalyseur condensées influence directement diamètre des NTCSPs [119]. En effet, il semblerait qu'un arrimage entre le diamètre des hémisphères de carbone, qui formeraient la calotte initiale du NTCSP, et la taille des nanoparticules du catalyseur doit avoir lieu pour favoriser la croissance d'un diamètre donné de NTCSPs. Il est à noter que cette étude porte sur des synthèses catalytiques par catalyseur flottant ; le catalyseur n'est en contact avec aucune surface et il peut donc y avoir un parallèle à faire avec la synthèse par ablation laser où les NTCSPs croissent lors du transit en vapeur dans la zone chaude du réacteur. D'autres études plus récentes se sont penchées sur ce modèle, mais mettant l'accent sur la nature et la composition du catalyseur présent [120,121]. La taille de la particule de catalyseur dépend partiellement de sa composition de la cible et il s'avère donc que celle-ci est un critère important pour établir le rendement et la distribution de diamètres d'une synthèse.

Peu de travaux ont été accomplis à ce jour pour mieux comprendre la croissance des NTCSPs par laser KrF et en optimiser la production. Les résultats de l'article A visent à combler ce manque. De plus, en abordant les aspects reliés aux mécanismes de croissance, nous avons tenté de compléter le tableau brossé par d'autres groupes.

2.3 Cellules solaires et photogénération

Cette section présente d'abord un survol global des mécanismes de production de photocourant d'une cellule solaire. Ensuite, la place des NTCSPs dans le photovoltaïque est expliquée en détail afin de bien cerner où se situe le travail de cette thèse.

2.3.1 Introduction générale

Les cellules PV classiques reposent sur le principe d'une jonction p-n. La jonction p-n est normalement créée en dopant dans un même cristal deux régions adjacentes de type p et de type n. Le dopage est effectué par diffusion thermique ou implantation ionique d'atomes dopants tels B, N ou P. Tel qu'illustré dans la figure 2.14 (a), un gradient abrupt de la distribution de charges au sein du cristal se forme. La partie de gauche est dopée de type p et la partie de droite dopée de type n. La densité en fonction de la position pour chacun des types de charge est représentée par les traits épais rouge et vert sur la figure 2.14 (a). Les charges électriques se concentrent à la jonction, ce qui crée un champ électrique intrinsèque, au niveau de la zone de charge d'espace, entre les deux parties qui facilite l'extraction des charges ou en bloque l'extraction. Sous tension électrique positive, qui rétrécit la zone de charge d'espace, le courant électrique appliqué peut circuler facilement. Sous tension électrique négative, l'extraction du courant électrique est fortement réduite par l'élargissement la zone de charge d'espace.



Figure 2.14 (a) Représentation de la jonction p-n classique avec la zone de charge d'espace représentée en blanc. (b) Diagramme de bande typique d'une jonction p-n.

Les lignes de la figure 2.14 (b) montrent le diagramme de bande, qui représente le gradient de tension à travers la jonction. E_{cp} et E_{vp} représentent l'énergie de la bande de conduction et de la bande de valence respectivement de la partie dopée type p. E_{cp} et E_{vn} représentent les mêmes concepts pour la partie dopée n. E_f représente l'énergie de Fermi alignée des deux parties.

Finalement, qV_0 est la tension nécessaire pour contrer le champ électrique créé par la zone de charge d'espace.

Lorsque des photons interagissent avec le silicium, une partie des charges se trouve à être suffisamment excitée pour franchir la barrière d'énergie qui sépare la bande de valence de la bande de conduction (E_{cp} - E_{cn}), connue sous le terme de valeur de bande interdite ou « band gap » en anglais. L'électron, devenu mobile, laisse derrière lui un « trou, » soit une lacune d'électron, formant une paire électron-trou. Cette paire électron-trou est ensuite séparée par le champ électrique illustré à la figure 2.14. Ce processus est représenté à l'équation (12).

$$I_{op} = qAg(L_p + L_n + W) \tag{12}$$

I_{op} est le courant photogénéré en Ampères
q est la charge électronique en Coulomb
A est la superficie en cm²
g est l'efficacité de conversion de la lumière en paire électron trous/cm³
L_pet L_nsont les longueurs de diffusion des trous et des électrons, respectivement, en cm
W est la largeur de la zone de charge d'espace en cm.

Ce courant s'ajoute au courant seuil de la diode, qui est le courant produit par la diode sous tension électrique, par l'équation (13), aussi connue sous le nom d'équation de la diode.

$$I = I_0 \left(e^{\frac{qV}{kT}} - 1 \right) - I_{op} = \left(\frac{L_p}{\tau_p} p_n + \frac{L_n}{\tau_n} n_p \right) \left(e^{\frac{qV}{kT}} - 1 \right) - I_{op}$$
(13)

V est la tension appliquée k est la constante de Boltzmann T est la température en K p_n et n_p sont les concentrations de porteurs de charge des côtés p et n, respectivement. τ_p et τ_n sont les durées de vie des porteurs trous et des électrons, respectivement.

Le courant donné par une cellule solaire suit donc la même forme que celui d'une diode mais est décalé en présence de lumière par le courant photogénéré, tel que montré à la figure 2.15. La courbe supérieure montre une courbe J-V (courant-tension) d'une diode idéale. La courbe

inférieure montre la courbe J-V d'une diode illuminée. Il est plus pratique à partir de ce point de diviser l'équation (13) par A, la surface effective de l'électrode de collection et utiliser la densité de courant (J) plutôt que le courant. Les points notés J_{sc} et V_{oc} sont des points critiques des caractéristiques de tout dispositif photovoltaïque. J_{sc} correspond au courant en court-circuit, c'est-à-dire le courant débité par la cellule lorsqu'exposé à une illumination. V_{oc} correspond à la tension en circuit ouvert, c'est-à-dire quand J = 0. Notons que Jsc augmente de façon linéaire avec l'intensité de la lumière incidente alors que V_{oc} augmente de façon logarithmique. Toujours dans la figure 2.15, le rectangle vert indique le facteur de remplissage (fill factor en anglais). Le facteur de remplissage est une mesure approximative de la qualité d'une cellule solaire et est donné par l'équation (14) où P_m est la puissance maximale produite par unité de surface par la cellule solaire.

$$FF = \frac{P_m}{V_{oc}J_{sc}} \tag{14}$$

Dans l'exemple donné à la figure 2.15, la puissance maximale produite par la cellule se trouve $V_{pmax}=0.48$ V et $J_{pmax}=-11.2867$ mA/cm² pour une puissance de 5.4mW/cm². Jsc et Voc valent 12 mA/cm2 et 0.55V respectivement. En insérant cette valeur dans l'équation (14), on obtient un facteur de remplissage de 81%. Il s'agit ici d'un cas idéalisé et les cellules solaires présentent typiquement des facteurs de remplissage de 50% à 80%.



Figure 2.15 Mesure Courant Tension (J-V) d'une cellule solaire à jonction p-n idéale.

L'efficacité de conversion de puissance (ECP) d'une cellule solaire est définie dans l'équation (15) où P_{lum} est la puissance de la lumière incidente.

$$ECP = \frac{V_{Pmax}J_{Pmax}}{P_{lum}} = \frac{FF*V_{OC}*J_{SC}}{P_{lum}}$$
(15)

En supposant une lumière incidente AM 1.5, correspondant au spectre solaire standardisé défini par l'ASTM (American Society for Testing and Materials), la cellule donnée en exemple à la figure 2.15 offrirait une ECP de 5.37%. La conversion de puissance dépend donc fortement du facteur de remplissage et par conséquent des résistances auxiliaires définies dans le paragraphe suivant. Il importe donc de garder ces paramètres en tête lors de toute optimisation de cellule PV. Les cellules PV présentent aussi des caractérisations électriques dérivées de façon plus empirique, soit les résistances série (R_{se}) et « shunt » (R_{sh}). Pour tenir compte de ces paramètres, l'équation de la diode peut être réécrite suit :

$$I = I_0 \left(e^{\frac{q(V+IR_{se})}{kT}} - 1 \right) - I_{op} - \frac{V-IR_{se}}{R_{sh}}$$
(16)

où R_{se} correspond à la résistance parasite induite par les différentes composantes d'une cellule : résistance de contact ou résistance des matériaux. R_{sh} quant à elle correspond plutôt à la résistance de la jonction et des matériaux isolants. Globalement, toute optimisation de cellule PV cherchera à minimiser R_{se} et maximiser R_{sh} . Des exemples de l'effet de ces deux paramètres sont montrés à la figure 2.16. Une diminution de R_{sh} indique la présence de courants de fuite, ce qui diminue la rectification de la diode et augmente les pertes. Une augmentation de R_{se} indique plutôt une augmentation des résistances parasites qui viennent dissiper une partie de la puissance produite par la cellule solaire. Ces calculs ont été effectuées à partir du simulateur ouvert QUCS [122] en utilisant le circuit équivalent standard d'une cellule PV [123].



Figure 2.16 (a) Effet de la variation de R_{sh} sur les propriétés d'une cellule solaire. (b) Effet de la variation de R_{se} sur les propriétés d'une cellule solaire. (c) circuit équivalent standard d'une cellule solaire

Outre l'ECP, une mesure importante pour l'élaboration de cellules PV est l'efficacité quantique externe (EQE). L'EQE est donnée par l'équation suivante où l'on cherche à connaître le nombre d'électrons extraits par cent photons incidents à une longueur d'onde donnée :

$$EQE = \frac{\# \, \acute{electrons}}{\# \, photons} = \frac{J_{sc}hc}{P_{\lambda}q\lambda} \tag{17}$$

 λ est la longueur d'onde de la lumière incidente

J_{sc} est le courant produit par le dispositif photovoltaïque

 P_{λ} est la puissance incidente à une longueur d'onde donnée

q est la charge élémentaire h la constante de Planck et c la vitesse de la lumière

Ainsi, l'EQE accès à une information fondamentale et cruciale, à savoir donne la réponse spectrale d'un dispositif. Cette information permet donc d'établir quelle partie du spectre solaire peut-être couverte avec quelle efficacité. Par exemple, les cellules solaires à base de silicium montrent normalement un spectre comme celui de la figure 2.17.



Figure 2.17 Comparaison de l'EQE d'une cellule solaire à base de silicium et du spectre solaire AM 1.5.

En partant de l'IR vers l'UV, l'EQE (carrés noirs) croît rapidement à partir de 1200 nm, la position de la bande interdite du silicium, pour rester à peu près constante à travers le spectre visible pour décroître à l'approche de l'UV. Cette décroissance est due à la réflexion de la surface de silicium, d'où l'intérêt des approches de texturisations et de couches antireflets mentionnées au chapitre 1. Le spectre solaire (ligne rouge) est aussi montré dans ce graphe. La forme générale du spectre solaire, avec le maximum d'intensité vers 500 nm est donnée par la radiation du corps noir. Les raies manquantes sont principalement causées par l'absorption des gaz de l'atmosphère. La superposition des deux spectres dans la figure 2.17 permet donc de voir clairement l'intérêt porté au silicium pour le PV. En effet, son spectre se superpose en grande partie avec celui de la puissance incidente du soleil, la rendant ainsi disponible à la production de photocourant. La fraction de la puissance solaire couverte par les cellules solaires à base de silicium correspond environ à 60 % de la puissance solaire incidente. Le reste des photons du soleil se situent dans l'infrarouge au-delà de 1200 nm. Les cellules PV à base de silicium montrent normalement des EQE de l'ordre de 90 % à travers le visible, le 10% étant perdu par thermalisation, reflets, ou par recombinaisons spontanées des porteurs de charge [124]. L'EQE nous fournit donc une information double. Elle permet de mesurer quelles sont les composantes

actives dans la photogénération et elle permet de prédire partiellement l'efficacité finale d'une cellule en comparant le spectre d'EQE avec le spectre du rayonnement solaire (AM 1.5).

En conclusion, les cellules PV classiques sont constituées d'une jonction p-n qui crée un champ électrique permettant d'extraire les charges produites sous l'excitation de la lumière. Différents paramètres sont à tenir en compte pour l'optimisation d'une cellule PV dont l'EQE, de R_{sh} et R_{se} et ultimement la PCE.

2.3.2 Les nanotubes de carbone monoparoi dans les cellules solaires

Depuis leur apparition au cours des années 1990, les NTCSPs occupent une place grandissante dans plusieurs domaines d'application [125-129]. Leur introduction au domaine photovoltaïque est plutôt récente et date de 1999 [130]. Ainsi, les ils ont été intégrés dans les cellules solaires à base de polymères en 1999 [130], dans les cellules solaires Grätzel en 2002 [131] (ou cellules à colorant, DSSC) et dans les cellules solaires à base de silicium en 2008 [132]. Chacun de ces types de cellule sera détaillé avec une attention particulière portée aux cellules à base de silicium.

Bien qu'il existe de nombreuses configurations de cellules solaires à base de polymère, la configuration la plus communément employée dans les cellules solaires est représentée à

P	3HT: PCBM	la se antes de la compañía de la com
	PEDOT: PSS	
	ITO	
	Verre	

Figure 2.18 Structure typique d'un dispositif photovoltaïque à base de polymère.

La figure 2.18. Dans cette configuration, des molécules de C_{60} , un autre allotrope du carbone, intégrées dans le P3HT produisent des paires électron-trou qui sont évacuées par le champ électrique de l'interface avec le PEDOT : PSS. Au final, les trous sont évacués par l'ITO et les électrons par l'aluminium. Cette structure permet d'obtenir à ce jour des ECP de l'ordre de 7% [133] en intégrant du C₇₀ P3HT. Il est à noter qu'une valeur aussi exceptionnelle n'a rapportée que par un seul groupe. La majorité des cellules à base de polymères incluent du C₆₀ et présentent des ECP de l'ordre de 3 à 5% [134-136]. Dang *et al.* [136] ont répertorié de façon exhaustive les valeurs publiées dans la littérature et malgré quelques groupes qui s'approchent de 6%, la valeur moyenne des PCE est toujours de 3 %. Il reste donc une très grande variabilité dans les valeurs publiées de cellules solaires à base de polymère. Nous considérons donc qu'il est souvent plus intéressant de comparer les cellules avec et sans NTCSPs au sein d'une même référence que de comparer tous les travaux à la valeur maximale publiée.

Les NTCSPs peuvent contribuer de trois façons différentes dans ces cellules solaires : comme composé photoactif au sein d'un polymère, comme additif conducteur dans les polymères ou comme électrode transparente. Comme les molécules C₆₀ sont connues pour augmenter de façon importante la production de photocourant de cellules solaires à base de polymère, les NTCSPs ont été naturellement proposés comme matériau alternatif aux C₆₀. L'approche consiste à les disperser en solution dans le polymère donneur d'électrons (le P3HT dans l'exemple ci-dessus) de façon à avoir un réseau d'accepteurs de trou (les NTCSPs) intercalé dans le polymère. Ce type d'additif de NTCSPs a permis à des travaux pionniers d'obtenir des ECP de l'ordre de 0.2 % à 0.5 % [137,138] avec une nouvelle classe de polythiophène plus résistants à l'air. Les développements les plus récents, qui ont amélioré de façon importante la dispersion des NTCSPs dans les polymères, ont obtenu des ECP de l'ordre de 3.75 % [139], environ 1 % plus élevé que la cellule de référence sans NTCSPs. Des études qui ont étudié la jonction de NTCSPs individuels avec du P3HT ont montré des conversions de puissance individuelle de 3.82 % [140]. Bien que les groupes travaillant sur ce sujet aient tous montré une amélioration par rapport à leurs cellules de référence (sans additif dans le P3HT), il reste néanmoins que ces résultats sont loin des meilleurs dispositifs de ce type qui utilisent des fullerènes de type C₆₀ comme milieu générateur [133]. La relativement faible contribution des NTCSPs dans ce type de cellule est principalement attribuée à la mauvaise dispersion des NTCSPs dans la matrice de polymère et la présence de NTCSPs métalliques [141]. Il a aussi été démontré qu'il existe un transfert d'énergie non excitonique du polymère vers les NTCSPs qui limite l'énergie disponible au transfert d'excitons [142]. En bref, l'ajout de NTCSPs comme milieu générateur semble pouvoir améliorer les cellules solaires à base de polymères, mais il n'a pas encore été possible de dépasser les performances d'autres fullerènes comme le C_{60} .

Une autre application importante de NTCSPs dans le contexte des cellules solaires à base de polymère est leur utilisation comme additif conducteur afin d'évacuer les charges produites par le milieu P3HT : PCBM. Bien qu'ils présentent une grande densité volumique de jonctions, les polymères de ce type ont une faible mobilité électronique qui peut être compensée par celle des

NTCSPs. Par exemple, des NTCSPs fonctionnalisés avec du C_{60} [143,144] ou du C_{70} [145] ont été implantés, de même que des NTCSPs fonctionnalisés avec du P3HT [146]. Les NTCSPs fonctionnalisés à partir de C60 ont permis l'élaboration de dispositifs présentant une ECP de 4.4%, soit une augmentation de 40% par rapport à une cellule de référence [147].

Finalement, les NTCSPs peuvent être utilisés comme électrode d'extraction de trous de façon complémentaire ou en substitut de l'ITO. Par exemple, des électrodes transparentes déposées par air-brush ont été utilisées pour remplacer l'ITO, montrant des ECP améliorées de 3.5% à 4.1% [148] par rapport à une cellule de référence. Des études systématiques ont montré une amélioration de la conversion de puissance lorsque ces films de NTCSPs étaient sont combinés directement avec le PEDOT : PSS [149]. Deux avantages importants des électrodes transparentes à base de NTCSPs sont leur flexibilité et leur déposition à basse température. Un autre matériau communément utilisé pour faire des électrodes transparentes, l'ITO, est cassant et doit être déposé à haute température. À l'opposé, les NTCSPs permettent de faire des électrodes flexibles qui tirent avantage de la flexibilité des cellules à base de polymère [150].

Le deuxième type de cellule dans lequel les NTCSPs sont de plus en plus utilisés sont les cellules sensibilisées par colorant (DSSC). Les DSSC produisent de l'énergie électrique par l'absorption de photons par un colorant. Cette excitation de la molécule de colorant mène à l'injection d'un électron dans une semiconducteur de type n comme l'oxyde de titane (TiO₂). La teinture est ensuite régénérée par un électrolyte tel à base d'ions d'iode I'/I₃⁻. La contre électrode est souvent faite de platine, qui agit comme électro catalyseur pour la réduction de l'iode. Ces cellules, dites « Grätzel », d'après le premier chercheur qui en a proposé le concept original en 1991 [151] présentent des ECP maximales de l'ordre de 15% [152]. Il reste cependant des défis à surmonter, comme diminuer le coût de fabrication en éliminant le platine, obtenir de meilleures électrodes transparentes et augmenter l'ECP en général. Le TiO₂ présente des limitations quant à la quantité de courant qu'il peut évacuer, alors il est proposé de le remplacer par une architecture de NTCSPs qui supporterait des nanoparticules capable d'extraire les charges des colorants [153-155]. Les NTCSPs peuvent aussi être utilisés directement comme contre-électrode en remplacement du platine [156]. Enfin, comme dans les cellules à base de polymère, les NTCSPs peuvent être utilisés comme électrode transparente en remplacement l'ITO [157].

Dans le cadre de ce travail, ce sont toutefois les cellules PV hybrides de type NTCSPs/n-Si qui sont au cœur de nos recherches. En effet, l'intégration de NTCSPs dans ces cellules PV à base de silicium en utilisant un substrat de silicium type n et un film de NTCSPs est une nouvelle voie toute récente pour démontrer leur potentiel dans les applications PV. Ainsi, la structure générique retenue pour ce genre de nouveaux dispositifs hybrides est illustrée à la figure 2.19. À moins d'indication contraire, avec un film de NTCSPs en en contact direct avec le silicium de type n et des contacts appropriés à l'avant et à l'arrière.



Figure 2.19 Configuration typique d'un dispositif composé de NTCSPs et de silicium avec un film de NTCSPs déposé sur un substrat de silicium

Dans les travaux récents sur le sujet, deux types de mécanismes sont proposés pour expliquer la photogénération de la jonction NTSCP/n-Si, soit une jonction p-n et/oui une jonction Schottky. Le première repose sur le très grand nombre de jonctions localisées entre les NTCSPs et la surface de n-Si. La figure 2.20 (b) montre qu'il s'agit d'une hétérojonction avec un léger désaccord à l'interface, qui pourrait nuire à l'extraction des électrons. La fonction de travail du système est évaluée à 4.07eV pour des NTCSPs qui montrent une valeur de bande interdite de 0.8 eV et une valeur de fonction de travail de 4.9 eV [158]. L'autre possibilité repose sur présence d'un mécanisme à base d'une jonction Schottky dans le même principe que pour une cellule solaire de type MIS (métal-isolant-semiconducteur.) Ces cellules solaires présentent une jonction Schottky avec une fine couche isolante (l'oxyde natif du silicium dans notre cas) qui force une inversion de population à l'interface et qui fournit ainsi le champ intrinsèque nécessaire à l'extraction des charges (figure 2.20 (a)). Dans le cadre de ce travail, les deux modèles seront abordés et discutés en détail, principalement dans l'article D.



Figure 2.20 (a) Diagramme de bande d'une jonction NTCSPs/n-Si dans le modèle jonction Schottky. (b) Diagramme de bande d'une jonction NTCSPs/n-Si dans le modèle d'une jonction p-n.

Les premiers travaux concluants qui ont montré la possibilité de faire des jonctions NTCs/n-Si ont incorporé des NTCMPs [159,160] ou des NTC double paroi à des cellules à base de silicium [161]. Ces premiers dispositifs ont montré des résultats prometteurs malgré des conversions de puissance de l'ordre de 1 % et des FF très faible. Des progrès substantiels ont été accomplis durant l'année subséquente pour obtenir des conversions de puissance de 7 % [162]. Ce bond faramineux a été accompli en abaissant R_{se} par le biais d'une gravure dans l'oxyde de silicium beaucoup plus mince, ce qui diminue la hauteur et la courbure du film de NTCs. Cependant, il semble que l'utilisation des NTCMPs serait limitée puisqu'il ne s'agit que de semimétaux qui présentent peu ou pas de propriétés semiconductrices. Des travaux plus récents avec les NTCMPs ont continué à montrer de faibles ECP, inférieures à 1 % [163]. La bonne performance relative des NTCMPs double paroi peut être en partie attribuée à leur similarité avec les NTCSPs, puisque chacune de leur deux parois se forme séparément et peut-être semi-conducteur ou métallique et que la chance qu'au moins une paroi présente un caractère semiconducteur est très élevée.

D'autres groupes ont développé par après leur propre méthode de déposition de NTCSPs pour commencer à introduire les NTCSPs dans les dispositifs photovoltaïques à base de silicium. En particulier, des NTCSPs ont été déposés sur du silicium par une méthode de air-brush, permettant d'atteindre des conversions de puissance de l'ordre de 1.3% [164]. Des traitements subséquents à l'aide de SOCl₂ rapportés par Li *et al.* ont permis de pousser plus loin la conversion de puissance, jusqu'à 4.5 % [165] L'effet du SOCl₂ sur les NTCSPs est relativement bien établi, sachant qu'il

les dope de type p en déplaçant l'énergie de Fermi dans la bande de valence [166], ce qui devrait augmenter la qualité de la jonction p-n entre les NTCSPs et le silicium. Cependant, le SOCl₂, d'après des mesures d'absorption optique, semble complètement atténuer la présence des transitions interbande alors il n'est pas clair si la production de photocourant proviendrait d'une jonction p-n ou d'une jonction Schottky (dans le cas où le film de NTCSPs serait devenu entièrement métallique sous l'effet du SOCl₂.) Les analyses fournies par Li *et al.* montrent que le mécanisme de production de photocourant serait plutôt près de celui d'une jonction Schottky où le silicium produit tout le photocourant [165]. Parallèlement à ceci, des mesures effectuées sur des dispositifs constitués de NTCSPs de faible diamètre (dont la bande interdite est supérieure à celle du silicium) et de distribution de chiralité étroite (principalement (7,6) et (8,6)) ont montré que des pics d'efficacité dans l'efficacité quantique interne correspondent aux transitions interbande de ces deux NTCSPs [167]. Les dispositifs produits dans cette étude ont montré des conversions de puissance de l'ordre de 1.7%. Il est à noter que ces deux types de NTCSPs présentent une transition interbande vers 1150 nm, soit tout près de celle du silicium. Comme ces NTCSPs sont relativement petits, il serait difficile d'obtenir des échantillons avec une faible distribution de chiralité et avec une transition interbande plus petite qui faciliterait ce type de mesure. Parallèlement à ceci, nous avons montré que les NTCSPs contribuent à la production de photocourant dans la partie UV du spectre solaire (Articles B et C). Dans l'ensemble, ces résultats semblent indiquer un comportement typique des jonctions p-n, puisque le film de NTCSPs produirait des charges en plus d'extraire celles produites par le silicium.

Dans ce sens, d'autres études ont été menées sur ce type de dispositifs en s'intéressant plutôt à l'infrarouge au-delà de 1200 nm. Il a été montré qu'une faible production de photocourant est présente dans l'infrarouge et elle a été attribuée à la présence de NTCSPs [168]. Toutefois, il ne semble pas évident dans que la production de photocourant puisse être attribuée directement aux NTCSPs puisqu'elle peut être due à l'absorption de porteurs libres [169] et à la présence d'une jonction de type métal-isolant-semiconducteur causée par l'électrode d'or qui faciliterait l'extraction de ces charges [170]. Aussi, aucun pic de production de photocourant correspondant aux transitions interbandes dans l'infrarouge au-delà de la transition interbande du silicium n'a été rapporté.

Dans le but de pousser plus les ECP des dispositifs hybrides NTCSPs/n-Si les effets du dopage sur la production de photocourant ont été étudiés plus en profondeur. La méthode typique pour

doper un film de NTCSPs consiste à y ajouter un liquide oxydant tel le $SOCl_2$ [164] des acides forts comme le HNO₃ [171]. Une étude portant sur des dispositifs constitués d'un film de NTCSPs activés à partir d'un liquide ionique, de façon à y stocker ou en retirer des charges, permis de lever le voile sur les questions de dopage et montrer hors de tout doute que l'injection de trou est la meilleure façon de doper les films de NTCSPs dans ce genre d'application. Par ce procédé, une conversion de puissance de 8.5% a été atteinte [172]. D'autres études, qui utilisent l'acide nitrique comme dopant de type p [173], ont permis de pousser les conversions de puissance de ce type de dispositif jusqu'à 13.5% en augmentant Voc, Jsc et le FF [171]. L'augmentation de V_{oc} de ces cellules indique effectivement qu'il y aurait un dopage présent. Cependant, l'augmentation du J_{sc} et du V_{oc} pourrait être attribuée uniquement à la diminution de la résistance du film de NTCSPs. Notons aussi que l'acide nitrique a tendance à oxyder la surface du silicium, ce qui devrait nuire à la production de photocourant en augmentant Res. Dans le même sens, des travaux subséquents ont montré qu'il est possible d'oxyder légèrement l'interface NTC-silicium pour augmenter l'efficacité de conversion de puissance [174]. La faisabilité de dispositifs encapsulés dans du PDMS pour stabiliser la production de photocourant par des films dopés à l'acide nitrique a aussi été montrée, avec une PCE de l'ordre de 10% [175].

D'autres travaux ont été accomplis dans ce domaine, tentant d'optimiser de différentes façons les dispositifs NTC/n-Si. Notons par exemple des tentatives de dopage de films de NTCSPs avec du peroxyde d'hydrogène, offrant des PCE de l'ordre de 10 % [176]. Ces résultats montrent à la fois des comportements de diode Schottky et de jonction p-n. La présence d'un pic attribuable à l'interbande des NTCSPs est observée dans les spectres d'EQE. De plus, le dopage a permis de faire monter à 10% l'efficacité de conversion de puissance et augmenter le V_{oc}. Des travaux récents du même groupe ont montré qu'en combinant leurs films avec de l'acide nitrique et une couche antireflet de TiO2, il est possible d'atteindre une PCE de 15 % [177]. D'autres approches ayant eu moins de succès ont été tentées, montrant des conversions de puissance inférieures à 1% : en intégrant un polymère de poly aniline avec les NTCSPs sur une surface de n-Si [178], en ajoutant des nanoparticules d'or au film de NTCSPs [179], ou en dopant les NTCSPs avec atomes intercalés de bore [180].

Il y a donc différents mécanismes de production de photocourant qui peuvent entrer en jeu dans les dispositifs hybrides NTCSPs/n-Si. Cependant, peu de travail a été accompli pour tenter d'établir une véritable modèle de photogénération nécessaire à l'optimisation de ces dispositifs.

La large gamme de conversion de puissance trouvée dans la littérature (de 0.1 % à 13 %) indique que même en utilisant des méthodes similaires, il est possible d'arriver à des résultats très différents. Quelques auteurs se sont néanmoins penchés sur le problème. Kozawa et al. [181] ont publié une étude assez complète sur le sujet. Leurs dispositifs présentent des conversions de puissance s'étalant de 0.4 % à 2.4 %. Ils supposent que les charges photogénérées ne le sont que par le silicium puisqu'ils n'ont trouvé aucun pic correspondant à la transition interbande des NTCSPs dans leurs spectres d'EQE. Ils proposent un modèle simple où l'efficacité de conversion de puissance dépend de trois paramètres : (i) le taux d'extraction des photocharges, qui dépend linéairement de la transmission optique du film de NTCSPs, puisque les photons doivent atteindre le silicium pour générer une paire électron-trou, (ii) la densité de jonctions NTCSPs/n-Si en surface et (iii) les pertes générées par une trop faible résistance de contact (R_{sh}) entre les NTCSPs et le Si. Dans ce scénario, les NTCSPs n'agissent que comme extracteurs de charge et électrode transparence, ce qui correspond à un modèle de diode Schottky. Les analyses des résultats de Wadhawa et al. [172] abondent sensiblement dans le même sens. Dans leurs travaux, où un film de NTCSPs dans un dispositif NTCSPs/n-Si est dopé par un liquide ionique, la variation de la conversion de puissance et la présence d'un « coude » dans les courbes J-V des films dopés sont utilisés pour justifier la présence d'une diode Schottky.

Le modèle de génération de photocourant basé sur la jonction Schottky, bien qu'attrayant, présente certaines faiblesses. Les travaux utilisant des NTCMPs, qui se comportent de façon métallique, ne montrent pas d'aussi hautes ECP que ceux utilisant des NTCSPs. Il semblerait donc que les NTCSPs contribuent d'une façon autre que Schottky à la photogénération.

De plus, nos propres travaux vont plutôt dans le sens de jonctions p-n (tel que montré au chapitre 4 et dans les articles B, C et D), de même que ceux de Ong *et al.* [167] et ceux de Bai *et al.* [176]. Ces deux derniers montrent par exemple une contribution de la production de des NTCSPs à la transition S_{11} des NTCSPs dans les spectres d'EQE. Aussi, travaux sur des NTCSPs suspendus individuellement ont montré la présence de photoconduction [182], d'effet photovoltaïque, [183] d'électroluminescence [184] et de génération multiexcitonnique [185]. Des travaux récents de Jung *et al.* ont quant à eux rapporté des PCE supérieures à 11 % pour des dispositifs hybrides NTCSPs/n-Si. Des mesures en fonction de la température des dispositifs montrent que ceux-ci se comportent exactement comme une jonction p-n [186]. Ces mesures tendent à démontrer globalement qu'il est possible de produire directement du photocourant avec

les NTCSPs et qu'ils peuvent le faire indépendamment du silicium. Il serait donc possible que les NTCSPs contribuent directement à la production de photocourant dans les dispositifs NTCSPs/n-Si. Le tableau 2.1 donne un aperçu global de l'état de l'art pour les dispositifs hybrides NTCSPs/n-Si

Référence	Année	ECP	Commentaires		
[159]	2006		NTCMPs		
[161]	2007	1.4%	NTCDPs		
[162]	2008	7%	NTCDPs		
[164]	2008	1.3%	NTCSPs		
[165]	2009	4.5%	NTCSPs dopés au SOCl2. Proposition d'un modèle de		
			photogénération basé sur le silicium et optimisation de l'ECP.		
[168]	2007	/ #2	NTCSPs crûs sur le silicium. Étude des propriétés dans l'IR		
[172]	2010	8.5%	NTCSPs altérés électroniquement par un champ électrique		
[171]	2009	13.5%	NTCSPs dopés à l'acide nitrique. Optimisation de l'ECP		
[174]	2012	8.8%	NTCSPs L'oxyde interfacial est cru ou retiré progressivement par		
			vapeurs d'acide. Optimisation de l'ECP		
[176]	2012	10%	NTCSPs dopés au peroxyde d'hydrogène. Études résolues en		
			longueur d'onde et ECP.		
[181]	2012	2.4%	NTCSPs Études résolues en longueur d'onde et proposition d'un		
			modèle pour l'ECP.		
[178]	2012	0.6%	NTCSPs combiné avec de la polyaniline.		
[180]	2010	0.01%	NTCSPs dopés avec des atomes intercalés de bore.		
[175]	2011	10%	NTCSPs dopés à l'acide nitrique et encapsulés sous du PDMS.		
[177]	2013	15%	NTCSPs dopés avec acide nitrique et TiO ₂		
[186]	2013	11%	NTCSPs		

Tableau 2.1Travaux sélectionnés de dispositifs NTCSPs/n-Si.

En résumé, les NTCSPs continuent à générer un intérêt certain pour leur intégration dans des dispositifs hybrides NTCSPs/n-Si. Cela a mené à un progrès fulgurant de l'ECP au cours des dernières années. Il apparaît néanmoins devant cette pléiade de données que beaucoup de travail reste à accomplir sur le sujet. D'abord, bien qu'il y ait eu une amélioration du rendement des dispositifs au cours des dernières années, différentes études utilisant des méthodes similaires arrivent à des résultats très différents. Ensuite, le mécanisme exact de production de photocourant est encore peu compris. Par exemple, les travaux d'Ong *et al.* et de Li *et al.* montrent des tendances opposées, c'est-à-dire que les NTCSPs sont un milieu générateur, pour le premier et qu'ils uniquement une électrode transparente dans le deuxième dans les dispositifs NTCSPs/n-Si. Ces questions seront abordées dans le chapitre 4 et dans les articles B, C et D.

2.4 **Fabrication de films de nanotube de carbone monoparoi**

Comme les dispositifs étudiés dans ce travail sont constitués d'un film de NTCSPs recouvrant une surface de n-Si, il importe d'avoir la capacité de produire des films minces de NTCSPs qui sont à la fois conducteurs et transparents. Il existe de nombreuses méthodes pour fabriquer des films NTCSPs, chacune avec leurs variantes. Dans cette section, les principales méthodes utilisées dans la fabrication de films pour les dispositifs NTCSPs/n-Si seront présentées. La méthode la plus simple consiste à prendre le film de NTCSPs tel que produit dans le réacteur de synthèse et de le déposer tel quel sur le dispositif [187]. Une méthode conventionnelle utilisée dans l'industrie des semiconducteurs est la méthode de spin coating, qui consiste à déposer un liquide riche en NTCSPs sur une surface en rotation à haute vitesse, laissant ainsi un film mince de NTCSPs. Il a été montré que cette méthode permet un certain alignement des NTCSPs et permet de contrôler leur densité surfacique [188,189].

Une autre méthode relativement commune consiste à fabriquer un film en filtrant une solution riche en NTCSPs puis en le retirant du filtre ou en dissolvant le filtre [190,191]. Le film est ensuite transféré sur un substrat désiré par impression [192] ou par flottaison [193]. Cette méthode polyvalente permet de fabriquer des films autoporteurs de grande taille.

La technique de dépôt par « air-brush » (buse à pression) permet de couvrir des surfaces inégales et de contrôler relativement bien la quantité de matière déposée. Dans cette méthode, une suspension de NTCSPs est projetée sur un substrat tenu à une température permettant l'évaporation du solvant [194]. Cette méthode permet de produire des films qui sont utilisés dans une grande variété d'applications, incluant les transistors [195], les électrodes transparentes dans pour remplacer l'ITO [196], dans des applications photovoltaïques ou encore dans des affichages flexibles [197]. Il est possible de contrôler la résistance électrique des films sur une grande gamme (>3 ordres de grandeur) avec cette méthode, de même que leur transparence optique [164]. Une variante intéressante de cette méthode consiste à utiliser une buse à ultrasons afin de former des bulles de cavitation qui améliore la dispersion des NTCSPs au moment de leur déposition [198]. Dans une approche similaire au dépôt par air brush, la fabrication de films minces par jet d'encre connaît un certain succès. Cette méthode permet de déposer une suspension riche en NTCSPs selon des dessins prédéfinis de la même façon qu'une encre dans une impression normale. Essentiellement, une encre de NTCSPs est éjectée de force d'une buse
par l'action actuateur piézoélectrique [199,200]. Cette méthode a pour avantage de produire des films conducteurs et relativement opaques avec des formes complexes, idéal pour des circuits électroniques à base de NTCSPs [201].

Les différentes méthodes de fabrication de films énoncées ci-haut permettent de fabriquer des films de haute qualité mais dont la résistivité électrique est souvent trop élevée pour la plupart des applications. Cette résistance globale peut être causée par les résistances intertubes ou par les surfactants employés pour isoler les NTCSPs. Les méthodes de fabrication de film utilisées dans cette thèse ne reposent pas sur l'utilisation de surfactants : il importe donc de minimiser les résistances intertubes et abaisser la résistance globale du réseau de NTCSPs. La méthode généralement utilisée pour abaisser la résistance est une méthode de dopage. La méthode la plus commune est l'ajout d'acides forts. L'acide nitrique est connu pour fonctionnaliser les NTCSPs lors d'étapes de purification, mais il peut aussi être ajouté à faibles doses dans des films de NTCSPs dans le but de pousser plus loin les propriétés optoélectroniques. Par exemple, il est possible d'abaisser d'un ordre de grandeur la résistance d'un film de NTCSPs en y ajoutant un peu d'acide nitrique [202]. Cet effet persiste après que l'acide se soit évaporé. Le SOCl₂ est un produit qui est aussi utilisé dans cette fonction, soit seul [165] ou en combinaison avec l'acide nitrique [171]. L'acide sulfurique s'avère aussi être un acide qui dope de façon significative les NTCSPs [203]. Il a été montré qu'il est possible favoriser l'apparition de photoconduction dans les NTCSPs en les dopant avec d'autres produits oxydants comme le peroxyde d'hydrogène [203]. Deux mécanismes principaux permettent d'expliquer l'effet des agents oxydants forts sur les propriétés optoélectroniques des films de NTCSPs. Premièrement, ils favorisent la délocalisation de trous des parois en attirant les électrons des NTCSPs. Deuxièmement, des traitements plus vigoureux fonctionnalisent les parois avec, par exemple, le greffage de groupements carboxyliques, augmentant ainsi le nombre de charges disponibles dans le réseau de NTCSPs [204]. Ces méthodes chimiques sont utilisés fréquemment dans l'élaboration de dispositifs PV de type NTCSPs/n-Si pour leur polyvalence et surtout pour leur facilité de mise en œuvre.

Par ailleurs, il est aussi possible de doper les films de NTCSPs en les exposant à certains gaz (potassium ou iode par exemple) lors de l'intégration des NTCSPs dans un dispositif. Les premiers travaux dans ce sens ont montré qu'il est possible de doper les NTCSPs de type n ou p en utilisant des donneurs ou des accepteurs d'électrons [190]. Cette approche permet elle aussi d'atténuer de façon importante la résistance de films de NTCSPs. De plus, il a été montré que cette façon de doper atténue l'absorption des transitions des singularités de Van Hove, indiquant que ces bandes sont emplies d'électrons ou de trous, selon le type de dopage, limitant le caractère semi-conducteur des NTCs [205].

D'autres approches ont été proposées, notamment le dopage par l'ajout de nanoparticules métalliques, [206] la substitution d'atomes à partir de procédés physiques [182] ou des dépositions chimiques en phase vapeur de dopants [207].

Parmi les nombreuses méthodes de fabrication de films qui sont disponibles, les plus appropriées pour les cellules PV de type NTCSPs/n-Si sont celles qui se font à basse température et qui évitent l'utilisation de surfactant qui nuisent à la conduction électrique. Ainsi, le spin-coating et le dépôt par air brush sont particulièrement appropriés et sont étudiés dans le cadre de cette thèse. De plus, différentes méthodes de dopage sont utilisées, tant pour améliorer les films même dans toute sorte de dispositifs que dans les dispositifs photovoltaïques. La plupart reposent sur l'ajout d'un dopant liquide, soit un acide fort ou un agent oxydant qui a pour effet de sortir des électrons du système de NTCSP, ce qui augmente le nombre de trous disponibles.

2.5 **Conclusion**

En conclusion, les propriétés optoélectroniques des NTCSPs en font un matériau avec un grand potentiel pour les applications photovoltaïques. Les propriétés électroniques ont été dérivées à partir de la structure atomique et le lien avec les différentes méthodes de caractérisation ont été établis. Nous avons souligné la présence de singularités de Van Hove, qui sont à l'origine des phénomènes de PL et d'absorption optique, des outils essentiels pour caractériser les dimensions des NTCSPs. De plus, nous avons abordé la question du dopage intrinsèque des NTCSPs, d'abord du point de vue des propriétés des NTCSPs, puis du point de vue de leurs applications. Cette propriété s'avère essentielle dans les études de propriétés photovoltaïques qui sont présentées au chapitre 4.

De plus, nous avons offert un survol des différentes méthodes de synthèses de NTCSPs, et un exposé approfondi sur la synthèse par ablation laser et les mécanismes de croissance qui entrent en jeu. Les modèles qui font actuellement consensus reposent l'idée que le « bout » du NTCSP

se forme en phase vapeur et qu'il doit interagir avec une particule de catalyseur encore liquide pour entamer la croissance. Cependant, ces modèles ne peuvent pas expliquer les distributions de diamètre exactes observées dans les synthèses par ablation laser.

La théorie de base des cellules solaires photovoltaïques a été présentée, de même que l'intégration possible des NTCSPs dans ce type de cellule. Les différents paramètres essentiels comme la PCE, l'EQE et les résistances auxiliaires ont été présentées comme des sujets d'étude pour la compréhension et l'optimisation de nos dispositifs PV. Finalement, nous avons fait l'état de l'art de la fabrication des dispositifs photovoltaïques à base de NTCSPs dans le but de cerner où se situe le travail de cette thèse.

CHAPITRE 3 ÉTUDE DE LA PRODUCTION DE NANOTUBES DE CARBONE MONOPAROI PAR ABLATION LASER KrF

3.1 Introduction

La synthèse des NTCSPs par ablation laser est une méthode de production qui a été relativement bien étudiée dans la littérature pour des lasers infrarouge (CO₂, Nd : YAG) et visible (Nd : YAG). Il a rapidement été établi qu'il est possible de fabriquer des NTCSPs de haute qualité en comparaison d'autres méthodes de production des NTCSPs telles que la décharge d'arc électrique. Cependant, très peu de recherches ont été effectuées sur la synthèse de NTCSPs par les lasers UV. Notre laboratoire est le premier à avoir introduit les lasers UV (KrF) pour la synthèse des NTCSPs [104]. Même si la gamme de paramètres de croissance pour les synthèses par ablation laser est relativement bien circonscrite, il n'en demeure par moins que les mécanismes de croissance des NTCSPs dans les systèmes d'ablation laser restent relativement méconnus à ce jour, que ce soit pour les lasers infrarouge, visible, ou UV.

Nous nous proposons donc d'étudier dans le cadre de cette thèse la synthèse de NTCSPs par ablation laser KrF, et d'utiliser des méthodes de caractérisation avancées afin d'en étudier les mécanismes de croissance. Un réacteur unique, développé dans le cadre de ce projet, a été utilisé pour faire la synthèse des NTCSPs. Une description de ce système sera présentée, en mettant de l'avant les avantages de son design unique. Elle sera suivie d'une étude des principaux paramètres qui gouvernent la qualité de la production de NTCSPs. Les facteurs présentés seront : la quantité de catalyseur présent dans la cible, le mode de fabrication de la cible, le type d'atmosphère, le débit de gaz porteur, la température de synthèse et la proportion de catalyseur dans la cible. Des mesures de spectroscopie Raman et les résultats techniques de caractérisations pertinentes telles que la microscopie électronique seront présentées pour la plupart de ces paramètres. Un modèle de croissance établi empiriquement à partir des propriétés de photoluminescence et de mesures de microscopie électronique sera proposé.

Après la synthèse, les NTCSPs ont été soumis à un protocole de purification physico-chimique, afin de les purifier et éliminer les formes indésirables de carbone ainsi que les résidus de catalyseurs métalliques. Un survol des méthodes de purification employées sera donc donné. Finalement, les caractéristiques typiques des NTCSPS utilisés dans ce travail et pour les études subséquentes seront présentées.

3.2 Montage expérimental

La méthode de synthèse employée dans ce travail consiste à focaliser un faisceau laser KrF (λ =248 nm, 20 ns, 40 Hz) sur une cible de graphite insérée dans une atmosphère inerte à haute température. La cible étant préalablement préparée pour contenir la quantité désirée de catalyseur Co/Ni (0 à 1.2 %). Les NTCSPs se forment dans l'atmosphère à partir des espèces ablatées et sont emportés par le débit de gaz de la zone chaude du réacteur vers un collecteur refroidi à l'eau. Après la synthèse, le système est refroidi à température pièce puis ouvert afin de récolter les NTCSPs produits.

Le montage utilisé pour ce travail est montré à la figure 3.1 (a), avec la partie centrale du réacteur qui est maintenue à haute température par l'intermédiaire d'un four fabriqué sur meure. À la figure 3.1 (b), une vue éclatée est montrée pour illustrer les détails de notre système de synthèse. Le faisceau laser et la plume d'ablation y sont illustrés respectivement en bleu et en rose sur le schéma de la figure 3.1 (b). À gauche, le système de pompage et de contrôle du vide est connecté par un assemblage de pièces en T. Une pompe mécanique est employée pour faire le vide initial et pour contrôler le flux de gaz sortant du réacteur. Le collecteur refroidi à l'eau sur lequel la suie de NTCSPs vient se condenser est connecté par la gauche. À droite se situent l'entrée de gaz (typiquement Ar) et le système de contrôle de débit de gaz qui permet de garder un débit constant au cours de la synthèse. L'un des aspects uniques de ce réacteur, conçu et fabriqué sur mesure dans notre laboratoire est sa forme en « y ». Cela permet d'éviter une situation propre à la plupart des systèmes de production de NTCSPs par ablation laser où le faisceau laser est paraxial avec le collecteur, forçant la réduction de taille de celui-ci pour laisser passer le faisceau. La position du collecteur dans notre réacteur en « y » lui permettant de couvrir une grande partie de la superficie du tube et donc d'intercepter la majeure partie des NTCSPs produits par ablation et transportés par le flux de gaz d'Ar.



Figure 3.1 (a) Schéma du système de synthèse de NTCSPs (b) vue éclatée du système de synthèse de NTCSPs. Le laser frappant la cible et la plume d'ablation y sont représentés schématiquement

Le laser est focalisé à travers la fenêtre de biais située sur la branche latérale du tube en « y » et vient frapper la cible. Celle-ci est ablatée lorsqu'une énergie minimale, le seuil d'ablation, est atteinte. Le faisceau est balayé sur la surface de la cible à l'aide d'un système de déplacement mécanique de la lentille. L'absence d'obstacles tel un collecteur dans la trajectoire du faisceau laser permet d'utiliser entièrement la section du tube. Le diamètre intérieur de 4 pouces permet d'utiliser de grandes cibles et de distribuer l'ablation sur une grande surface. Comme l'usure de la cible affecte la qualité des synthèses, ce système a l'avantage de permettre des synthèses plus longues en répartissant les pulses d'ablation laser sur une plus surface de manière à ne pas compromettre la haute qualité du produit final.

Dans notre système de synthèse, de nombreux paramètres peuvent être variés ou étudiés. La liste de ceux-ci est donnée dans le Tableau 3.1.

Paramètre	Plage	Valeur typique	Commentaires
Atmosphère	N/A	Ar	
Débit	0-400sccm	200sccm	
Pression	0.1-700Torr	500Torr	
Température	20-1200°C	1150°C	
Contenu de la cible	0-10% at. Co/Ni	1.2% at. Co/Ni	Le type de catalyseur, la teneur de catalyseur et la fabrication de la cible peuvent être modifiés
Énergie laser	100-600 mJ/pulse	400 mJ/pulse	
Puissance	Max 1.5 GW/cm ² /pulse	1 GW/cm ² /pulse	Il est possible varier la puissance incidente en changeant la position focale du laser. Un faisceau focalisé est préférable
Fréquence	1-50Hz	40Hz	

 Tableau 3.1
 Valeurs typiques du système de synthèse de NTCSPs

Les valeurs présentées dans le tableau correspondent à tous les paramètres qui peuvent être variés au sein du système de synthèse de NTCSPs. Pour chaque paramètre, la plage paramètre, de même qu'une valeur typique sont montrés. Sur les bases de travaux préliminaires effectués dans notre groupe [96,105], il est attendu que la fabrication de la cible, la température de synthèse et le contenu de l'atmosphère aient les conséquences les plus importantes sur la production de NTCSPs. D'autres paramètres, comme le débit ou la pression de gaz, ont un effet moins grand sur la qualité et le taux de production des NTCSPs. Finalement, les paramètres du laser sont relativement fixes (longueur d'onde, durée d'impulsion, fréquence de tir.) et dépendent du système laser employé. La puissance de tir et la fréquence de tir du laser devraient pouvoir contrôler le taux de production des NTCSPs. En effet, la quantité de matière ablatée de la cible dépend de la puissance incidente du laser. De plus, la fréquence du laser influence le taux de production horaire des NTCSPs puisque chaque pulse laser produit des NTCSPs.

3.3 Synthèse des nanotubes de carbone monoparoi par ablation laser KrF

Cette section est découpée en trois parties principales. La première est un survol des études paramétriques qui ont permis l'optimisation de la production de NTCSPs. Dans la deuxième

partie, nous proposons un modèle de croissance que nous avons pu déduire des observations effectuées durant l'optimisation de la production de NTCSPs. La troisième partie propose une présente les caractéristiques principales des NTCSPs que nous utilisons pour fabriquer les dispositifs PV dans le cadre de ce travail de thèse.

3.3.1 Étude paramétrique de la synthèse de nanotubes de carbone monoparoi par ablation laser KrF

Dans le cadre de cette étude, nous avons choisi de nous concentrer sur les trois paramètres de synthèse suivants : la cible, l'atmosphère et le laser. La cible inclus les procédés fabrication de la cible, son contenu en catalyseur et son usure. Dans l'atmosphère, nous incluons la température de synthèse et le type d'atmosphère. Pour le laser, nous regardons plutôt l'effet de l'intensité et de la fréquence. Cette section se concentre principalement sur les deux premiers points, reprenant les points principaux soulevés dans le tableau 2.1. Les effets propriétés du faisceau laser sur les synthèses seront aussi abordés.

3.3.1.1 Effets de la qualité et de la fabrication de la cible

La composition de la cible a un effet direct sur la qualité de la synthèse de NTCSPs. Le type et la quantité de catalyseur, la méthode de fabrication de la cible et son état sont tous des paramètres essentiels à la synthèse de NTCSPs de haute qualité.

La cible est fabriquée en mélangeant une poudre de graphite avec un catalyseur métallique (Co/Ni) selon des proportions prédéterminées. La cible est ensuite formée dans un moule sous une presse hydraulique allant de 2 à 6 tonnes/cm². Lorsqu'un ciment de carbone est ajouté pour durcir la cible, la masse de celui-ci est comptabilisée dans la masse de graphite pour les fins de calcul de concentration de catalyseur. Les pressions employées sont les mêmes pour les cibles contenant du ciment de carbone que celles sans ciment, c'est-à-dire 6 tonnes/cm²

La densité de la cible semble aussi être un paramètre critique pour l'obtention de NTCSPs de haute qualité. En effet, certains travaux tendent à démontrer qu'une cible poreuse produise des NTCSPs de plus grande qualité qu'une cible dense. Ces résultats ont été obtenus en ajoutant des nitrates de Co et de Ni à la cible de graphite [208,209]. À l'opposé, des travaux ont intégré dès 1995 des ciments de carbone pour durcir la cible [91]. Nos résultats montrent en effet que la

dureté de la cible est un paramètre critique. Une cible plus dense et plus dure limite la dégradation de la surface et permet de produire des NTCSPs de plus haute qualité, tel que montré à la figure 3.2. En effet, dans les cibles sans ciment de carbone, la poudre de graphite est simplement arrachée de la cible et une petite fraction est ablatée. Les synthèses utilisées pour produire les NTCSPs montrés dans la figure 3.2 utilisent toutes le laser KrF (λ = 248 nm, 20 ns, 40 Hz) avec une atmosphère d'Ar (1150 °C, 500 Torr, 200 sccm.)



Figure 3.2 Spectres Raman de synthèses de NTCSPs produits avec des cibles fabriquées sous différentes conditions. (noir) Cible pressée à basse pression (rouge) Cible pressée à haute pression (bleu) cible contenant 20% de ciment de carbone (cyan) Cible contenant 50% de ciment de carbone

Les cibles pressées à basse pression sans ciment de carbone (2 tonnes/cm²) (courbe noire) montrent la qualité la plus faible de NTCSPs, alors que les cibles pressées à plus haute pression (6 tonnes/cm²) (courbe rouge) sans ciment montrent une amélioration remarquable de la qualité, tel que montré par une bande D significativement faible et une bande RBM plus intense. En plus de presser les cibles à haute pression, il est possible de leur ajouter du ciment de carbone (Dylon). L'intégration de ciment de carbone à la cible la durcit considérablement et, comme en témoigne les courbes bleu et vert de la figure 3.2, la qualité des NTCSPs produits est grandement améliorée lorsque le contenu en ciment de carbone approche 50%.

Ensuite, il est important de signaler qu'une dégradation constante de la cible sous l'effet du faisceau laser se produit au cours de la synthèse. Ceci se traduit directement par des synthèses dont la qualité peut décroître. Il importe donc de contrôler le nombre d'heures d'utilisation de chaque cible. Cette dégradation est montrée par les spectres Raman de la figure 3.3. Le temps indiqué en heures est la durée pour laquelle la cible a été utilisée avant le début de la synthèse. Le rapport G/D qui diminue montre clairement une dégradation de la qualité du produit. L'intensité du pic RBM quant à elle diminue aussi. Ceci pourrait signifier une baisse en quantité et/ou en qualité dans le produit de la synthèse. On peut ainsi en conclure qu'après une dizaine d'heures d'ablation de la même cible, il serait préférable de changer celle-ci.



Figure 3.3 Comparaison de spectres Raman à différents temps d'usure de la cible. Le rapport G/D indique une décroissance constante de la qualité des NTCSPs.

En bref, la diminution de la qualité des NTCSPs est attribuée essentiellement à la dégradation de la surface de la cible, qui est grugée progressivement par le faisceau laser.

3.3.1.2 Effets de la composition de la cible

Un paramètre important de la cible est sa teneur en catalyseur. En se basant sur des travaux précédents de notre groupe [96,105] et sur des tests initiaux, des valeurs communément

rapportées dans la littérature de concentration de Co/Ni ont été choisies pour effectuer cette étude. Une valeur optimale de 1.2% at. de catalyseur au sein de la cible a été établie assez tôt dans l'étude des synthèses par ablation laser par, notamment, les travaux de Guo et al.[91]. Cependant, des études systématiques des effets précis de la concentration de catalyseur sur la qualité des NTCSPs produits et les espèces présentes dans le produit d'ablation n'ont pas été faites. Par exemple, il est connu qu'une cible de graphite pur (i.e. sans catalyseur) peut être utilisée pour produire des nanostructures comme des C₆₀ [210] ou des nanocônes, mais pas des NTCSP, tel que montré dans l'image MET de la figure 1.4 (a) [118]. Cette micrographie montre du carbone amorphe dans le coin supérieur gauche et des nanostructures graphitiques dans la région centrale. Nous pouvons déduire de cette image qu'au moins une partie du carbone est graphitisé au cours de la synthèse, un point qui s'avèrera être très important dans l'élaboration d'un modèle de croissance. En effet, la présence de ces deux familles de configuration du carbone, a priori opposées, montre que l'interaction du carbone dans la plume d'ablation est relativement complexe et que celle-ci se complexifie davantage avec la présence de catalyseur. C'est dans cette optique que le contenu en catalyseur des cibles a été varié dans le cadre du travail de cette thèse et de l'article A.

Dans les synthèses de NTCSPs à partir de cibles comprenant une faible concentration de catalyseur, la présence de C₆₀ dans les synthèses par ablation laser a été constatée directement par MET. La figure 2 (a) de l'article A montre deux liasses de NTCSPs produits à une concentration de 0.6% couvertes de C₆₀. Le diamètre des NTCSPs qui y figurent est d'environ 1.1 nm. Les figures 2 (b) et 2 (c) de l'article A montrent un agrandissement de la région observée, permettant de constater que le diamètre de ces particules correspond à celui des C₆₀ (0.7 nm). Les figures 2 (d) et 2 (e) de l'article A montrent une liasse de NTCSPs de 8 nm de diamètre qui est elle aussi couverte de molécules de C₆₀. Les NTCSPs individuels dans cette liasse ont des diamètres qui se trouvent entre 1.1 et 1.2 nm. Occasionnellement, les molécules de C₆₀ peuvent se retrouver à l'intérieur des NTCSPs, tel que montré à la figure 3.4 (a). Ce NTCSP avec un diamètre de 1.2 nm contient des particules de C₆₀ ayant un diamètre d'environ 0.7 nm.



Figure 3.4 (a) Image MET de nanomatériaux à 0% de catalyseur (b) Image MET de NTCSPs contenant des particules de C₆₀.

Pour analyser la présence de C_{60} et l'effet de la concentration de catalyseur de façon plus quantitative, la spectroscopie Raman a été employée de façon systématique. La figure 3(a) de l'article A montre l'évolution des spectres Raman en fonction de la quantité de catalyseur présente dans la cible. Tel qu'expliqué dans la section 2.1.4, le rapport G/D permet de comparer les qualités des synthèses puisque l'intensité du pic D est proportionnelle à la quantité de défauts. Cette mesure montre quantitativement qu'il y a un optimum dans la qualité des NTCSPs produits autour de 1.2% at. catalyseur dans la cible.

Dans les spectres Raman, en plus des pics et des bandes normalement attribués à la présence de NTCSPs, d'autres bandes inusitées surgissent. La plus importante de ces bandes est présente à 1471 cm^{-1} dans le spectre raman d'une synthèse sans catalyseur présenté dans la figure 3 (b) de l'article A. Cette bande est attribuée à la présence de C₆₀ dans les échantillons de NTCSPs. Les pics D et G, identifiés sur le graphe de la figure 3 (b) de l'article A, sont attribués à la présence de carbone amorphe et carbone partiellement graphitisé dans le produit final. Les autres pics Raman proviennent directement du comportement Raman des molécules de C₆₀. Le pic Ag(2), à 1471 cm⁻¹, correspond au mode de cisaillement des atomes de la molécule. dans le même esprit que pour le rapport G/D, il est proposé d'utiliser un rapport Ag(2)/G comme outil pour évaluer la présence de C₆₀ puisque cette molécule ne présente pas de pics graphitique. Dans cette approche similaire à celle utilisée pour la quantifier la qualité des NTCSPs (c'est-à-dire le rapport G/D), nous avons donc quantifié l'évolution de ce rapport en fonction de la concentration de catalyseur

afin d'établir approximativement la variation de la quantité de C_{60} en fonction de la concentration (figure 3 (b) de l'article A). Il appert que la proportion de C_{60} décroît rapidement lorsque la concentration de catalyseur dans la cible augmente, et devient nulle pour une concentration supérieure ou égale à 1.2%. En plus d'avoir un effet sur la proportion de C_{60} et de NTCSP, la proportion de catalyseur semble jouer un rôle dans la position du pic RBM (et donc le diamètre des NTCSP). Cette faible dépendance a été confirmée par des mesures d'absorption optique tel que montré à la figure 3.5.



Figure 3.5 Distribution de diamètre des NTCSPs à différentes quantités de catalyseur tel que mesuré par absorption optique.

Les diamètres estimés par les mesures d'absorption optique passent donc d'environ 1.24 à 1.32 nm, selon l'équation (9) du chapitre 2 qui relie la valeur de bande interdite (et donc d'absorption optique) avec le diamètre.

Pour compléter ce portrait, des mesures ATG en fonction de la concentration de catalyseur ont été exécutées (figure 3 (c) de l'article A). Lors de l'ablation de la cible de graphite pur, le produit final comporte principalement des espèces graphitiques, des fullerènes tels le C₆₀ et relativement peu de carbone amorphe. Comme le C₆₀ s'oxyde à environ 460 °C, la différence de masse entre 300 et 500 °C montre que le produit est composé à environ 20% d'un mélange de carbone amorphe et de C₆₀ [211]. L'oxydation à plus haute température est attribuée à des particules graphitiques. La température d'initialisation de la combustion du carbone amorphe se situe à 350 °C. La première croissance initiale de la masse dans les mesures ATG, de 300 °C à 350 °C est causée par l'oxydation du carbone amorphe avant qu'il ne commence à « brûler. » Pour la

plupart des espèces graphitiques, la température de combustion se situe à plus de 800 °C [212]. Ceci est mis en évidente dans la mortaise de la figure 3 (c) de l'article A, où sont montrées les dérivées des mesures d'ATG. La courbe noire pour une synthèse à 0% de catalyseur montre un pic principal de combustion centré à 780 °C. Dans la synthèse à .3 %, ce même pic est encore présent, mais est décalé vers les plus basses. Il s'atténue et disparait pour les synthèses à plus haute concentration, indiquant que peu de particules graphitiques se retrouvent dans le produit final. De façon générale, les autres pics de combustion situés entre 400 °C et 600 °C des synthèses avec catalyseur sont majoritairement attribués à la présence de NTCSPs dans les échantillons. L'ATG vient donc confirmer les mesures faites par spectroscopie Raman et par MET sur l'évolution de la composition du produit d'ablation en fonction de la concentration de la cible : il y a plus de fullerènes et de particules graphitiques dans les synthèses à basse concentration de catalyseur que dans les synthèses à haute concentration de catalyseur. Par ailleurs, la cendre finale présente une masse résiduelle qui correspond à la masse du catalyseur métallique oxydé. Ces mesures montrent que le catalyseur contenu dans la cible se retrouve sensiblement dans les mêmes proportions dans le produit final, ce qui indique un taux de réaction élevé du catalyseur au sein de la plume d'ablation et de la vapeur de carbone.

Nous sommes donc en mesure de montrer qu'il est possible de contrôler approximativement las proportions de NTCSPs et de C_{60} dans un système d'ablation laser et de produire les deux simultanément. La présence de ces deux espèces dans la suie dépend directement de la proportion de catalyseur dans la cible. Ces observations ont été confirmées par microscopie électronique, spectroscopie Raman et ATG.

3.3.1.3 Effet de la température de synthèse

Après avoir déterminé la concentration optimale de catalyseur dans la cible à 1.2% at., nous avons étudié l'effet de la température de synthèse en détail. Tel que discuté dans les modèles de croissance de la section 2.2.3, la température de croissance est un paramètre qui devrait normalement avoir un effet important puisqu'elle affecte les taux de refroidissement des espèces ablatées par l'ablation laser. La figure 4 (a) de l'article A montre les spectres Raman, mesurés avec un laser 785 nm, des NTCSPs produits à trois températures différences (900, 1000 et 1150 °C) à la teneur optimale en catalyseur de la cible (1.2 % at.). Cette mesure montre d'abord un

décalage du diamètre des NTCSP, de 0.95 nm à 1.3 nm, lorsque la température de synthèse passe de 900 °C à 1150 °C, tel que déduit par les positions des pics RBM. Les températures de synthèse de 600 à 800 °C montrent la présence de peu de NTCSPs et aucun NTCSP n'a pu être détecté sous 600 °C. Les spectres Raman mesurés avec le laser 514.5 nm sont montrés dans la figure 3.6 (a). Notons que la synthèse à 1150 °C présente une bande RBM intense, tel que montré initialement par l'optimisation de la concentration de catalyseur. Le rapport G/D s'avère n'être optimisé que pour la synthèse à 1150 °C, tel que montré dans la figure 3.6 (b). L'absence de pic RBM dans les températures plus basses peut être attribuée à deux facteurs : absence de résonance avec les lasers utilisés selon les graphes de Kataura (voir section 1.1.4) et/ou faible proportion de NTCSPs dans l'échantillon. Cette faible proportion est aussi montrée par l'absence d'une séparation en G- et G+ de la bande G.



Figure 3.6 (a) Spectres Raman des NTCSPs synthétisés à différentes températures (b) Rapport G/D selon la température de synthèse des NTCSPs (c) Diamètre des NTCSPs produits par ablation laser en fonction de la température de synthèse avec 1.2% at. de catalyseur Co/Ni dans la cible.

L'absorption UV-Vis a aussi été employée pour mesurer la dispersion de diamètres des produits de synthèse. L'absorption UV-Vis (figure 4(b) de l'article A) permet aussi de constater le déplacement des pics d'absorption optique des échantillons de NTCSPs synthétisés à différentes températures, passant de pics S_{11} centrés près de 1500 nm à des pics S_{11} pour une synthèse à 1150 °C à des pics centrés près de 1150 nm pour une synthèse à 900 °C. Cette mesure permet donc aussi de constater la variation de diamètre des NTCSPs produits. Elle donne une idée de la qualité d'un échantillon (dans ce contexte, la proportion de NTCSPs dans la suie) par la hauteur des bandes d'absorptions S_{11} , S_{22} et M_{11} par rapport au fond d'absorption optique (voir section 2.1.3.) La faible hauteur relative des pics par rapport au fond dans les NTCSPs synthétisés à 900 °C par rapport à la synthèse à 1150 °C indique la moins bonne qualité de cette synthèse à basse température. La valeur des diamètres en fonction de la température de synthèse tels que mesurés par absorption optique est donnée à la figure 3.6 (c).

Les spectres d'absorption optique, bien qu'ils donnent une vue d'ensemble, ne sont pas très précis pour la détermination du diamètre des NTCSPs vues les déformations et l'environnement qui affectent la structure électronique des NTCSPs. Pour obtenir une distribution de diamètre plus exacte, la cartographie de PL s'avère être un outil très puissant. La figure 5 de l'article A compare directement les cartographies PL pour les trois échantillons de NTCSPs produits à 900 °C, 1000 °C et 1150 °C respectivement. La position d'émission du point d'intensité maximal varie d'une condition à l'autre : centré à 1150 nm pour la synthèse à 900 °C, il se déplace jusqu'à 1400-1500 nm pour une synthèse à 1150 °C. Ceci confirme la tendance observée précédemment selon laquelle le diamètre croît en fonction de la température de synthèse. La distribution des indices (n, m) pour chaque condition de synthèse est montrée dans les plans de graphène schématisés à la figure 3.7. Les diamètres y sont représentés par des arcs de cercle vert. Les pics principaux de chaque synthèse y sont représentés par un carré (a), une étoile (b) et un cercle (c), pour les trois températures de synthèse 900 °C, 1000 °C et 1150 °C respectivement. Les synthèses à différentes températures montrent des distributions de chiralité et de diamètres assez différentes. La majorité des NTCSPs dans les synthèses à 900 °C se situe entre 1 et 1.1 nm et entre 1.1 et 1.2 nm pour la les synthèses à 1150 °C. Cependant, les synthèses à 1000 °C montrent une très grande distribution de diamètres plus étendue et qui couvre les diamètres de moins de 1 nm à ceux de plus de 1.2 nm.



Figure 3.7 (a) Distribution de chiralité pour des NTCSPs synthétisés à 900 °C pour une concentration de catalyseur de 1.2% at. (b) Distribution de chiralité pour des NTCSPs synthétisés à 1000 °C pour une concentration de catalyseur de 1.2% at. (c) Distribution de chiralité pour des NTCSPs synthétisés à 1150 °C pour une concentration de catalyseur de 1.2% at. (d) Distribution de diamètre selon les méthodes de caractérisation en fonction de la température de synthèse.

La figure 3.7 (d) montre les valeurs de diamètre pour les différentes températures de synthèse. Pour les températures de synthèse plus faibles que 900 °C, seule l'absorption optique a permis de mesurer des diamètres. Cependant, comme les valeurs mesurées de diamètres des NTCSPs par entre les trois méthodes (Raman, PL, UV-Vis) pour les températures de synthèse élevées, il est attendu que les diamètres déduits des mesures d'absorption optique pour les synthèses à basse température soient valides. Dans le but de comprendre le lien entre la température de synthèse et le diamètre des NTCSPs, nous avons mesuré par MET les distributions de diamètre des nanoparticules de catalyseur après la synthèse pour chacune des températures de synthèse, tel que montré dans la figure 5 (c) de l'article A. Nous avons pu ainsi découvrir que la température de synthèse a un effet direct sur le diamètre moyen des nanoparticules de catalyseur : les synthèses plus chaudes montrent un diamètre moyen plus élevé que les synthèses froides. En effet, la température environnante étant plus élevée, le catalyseur sous forme liquide a plus de temps pour s'agglomérer avant de se solidifier sous forme de nanoparticules. Malgré la dépendance de la taille des nanoparticules vis-à-vis la température de synthèse, les largeurs de distribution de diamètre des nanoparticules sont du même ordre de grandeur. Ceci semble aller à l'encontre des observations de PL pour les NTCSPs soit lié au diamètre moyen des nanoparticules, sans que la dispersion de tailles ne le soit.

Nos observations principales ont jusqu'ici montré plusieurs faits saillants. Premièrement, la proportion de NTCSPs vs. C₆₀ dépend très fortement de la concentration de catalyseur dans la cible. De plus, sans catalyseur, il semble très peu probable de former des NTCSPs, et au-delà de 1.2% at. de catalyseur, il semble impossible de synthétiser du C₆₀. Deuxièmement, nous avons montré que le diamètre des NTCSPs dépend légèrement de la quantité de catalyseur. Troisièmement, la concentration de catalyseur et la température de synthèse jouent un rôle très important dans les propriétés finales des NTCSPs. Le diamètre des NTCSPs dépend directement de la température de synthèse. Les distributions de diamètre sont étroites pour la plupart des synthèses (900 et 1150 °C), mais pas pour la synthèse à 1000°C, qui montre une distribution beaucoup plus large. Enfin, nous avons montré que bien que le diamètre des nanoparticules de catalyseur du produit final dépend de la température de synthèse, leur distribution de taille relativement étroite peu sensible à la température de synthèse.

Sur la base de nos observations expérimentales et en s'appuyant sur la littérature, nous proposons un modèle de croissance empirique qui permettrait mieux comprendre et schématiser la croissance de NTCSPs dans les systèmes d'ablation laser. Le modèle est résumé dans la figure 3.8.



Figure 3.8 Modèle de croissance proposé des NTCSPs dans les synthèses par ablation laser (a) Ablation (b) Formation de feuillets de graphène (calottes) (c) Formation de fullerènes en l'absence de catalyseur (d) Empoisonnement de nanoparticules de catalyseur (e) Croissance de NTCSPs lors de concordance entre les feuillets de graphène et les nanoparticules de catalyseur (f) Formation de particules graphitiques/fullerène.

Dans ce modèle, nous proposons de relier la distribution de diamètre des NTCSPs avec la température de synthèse. Au cours de la synthèse, l'ablation du laser focalisé sur la cible crée un plasma dans lequel, idéalement, le carbone et le catalyseur métallique sont vaporisés et ionisés. Les temps de condensation sont d'environ 200 µs et 2 ms [95].

Des plans de graphènes se forment spontanément dans les conditions de haute pression et de haute température employées pour la synthèse des NTCSPs. Ce phénomène a été illustré directement par la synthèse de nanocornes de carbone par ablation laser [213,214] composés d'un seul feuillet de graphène, de même que par la synthèse de C_{60} par ablation dès les années 1990 [210]. Après l'ablation par le laser, le carbone se combine initialement en C_2 , puis en C_3 , pour ensuite former des anneaux, puis en plans [215,216]. La formation d'anneaux est favorisée par l'hybridisation sp2 graphène. Comme en témoigne la littérature [213-217], les premières étapes après l'ablation sont relativement connues. La transition entre ces morceaux de graphène

partiels, qui sont très instables, et le produit final (nanocornes, NTCSPs, C_{60}) est encore sujet de débat [217]. Mojica *et al.* offre une revue détaillée des mécanismes de synthèses de fullerène et des différents modèles expliquant la présence de graphène dans les μ s après l'ablation laser [218]. De plus, nous avons démontré à travers l'optimisation de la concentration de catalyseur qu'il est possible de fabriquer des fullerènes tels du C₆₀ dans notre système de synthèse.

C'est dans ce contexte que nous proposons ce modèle de croissance. Nous proposons que les feuillets de graphène partiellement fermés après la phase initiale de l'ablation viennent s'attacher aux nanoparticules pour former le sommet (la calotte) du NTCSPs.

Le taux de refroidissement, dicté par la température de l'atmosphère, détermine la taille finale que peuvent avoir les nanoparticules de catalyseur. Une température plus élevée laisse plus de temps aux gouttelettes de métal de s'agglomérer avant de se solidifier et vice-versa, ce qui donne lieu à une dépendance de la taille des particules par rapport à la température de synthèse, tel que montré à la figure 5 (d) de l'article A. De la même façon que pour le refroidissement du catalyseur, la taille finale des calottes de graphène dépend aussi de la température de synthèse

Les conséquences de cette dynamique sont schématisées à la figure 3.8. En suivant l'axe horizontal du graphique de la figure 3.8, les différentes tailles possibles pour les calottes de graphène à une température de synthèse sont représentées. Les particules en-dessous représentent les différentes possibilités qui peuvent être considérée pour chaque calotte. À la figure 3.8 (d), nous montrons le cas où une calotte se retrouve à réagir avec une nanoparticule de catalyseur trop petite. Dans ce cas de figure, la nanoparticule de catalyseur métallique se trouve à être « empoisonnée » et à ne pas pouvoir s'alimenter en carbone pour faire pousser un NTCSPs. Ceci donne lieu à la croissance de nanoparticules métalliques enfermées dans des coquilles graphitiques. Le deuxième cas de figure, présenté à la figure 3.8 (e) représente quand les calottes de graphène trouvent des particules de la taille appropriée avec lesquelles réagir. La croissance des NTCSPs est donc initialisée par la calotte puis soutenue par l'apport en vapeur de carbone. Finalement, le troisième (figure 3.8 (f)) cas de figure survient lorsqu'une calotte devient trop grande avant de réagir avec une nanoparticule de catalyseur. Dans ce cas, la calotte devient une particule de catalyseur.

Il semble donc qu'il doive y avoir une correspondance entre la taille des calottes de graphène et la taille des nanoparticules de catalyseur, ce qui a déjà été rapporté pour des synthèses avec catalyseur flottant [119]. Pour certaines températures, comme dans les synthèses à 900 °C, il semble y avoir un mauvais accord entre les tailles du graphène et du catalyseur, ce qui limite la largeur de la distribution de diamètre et assure d'avoir un petit nombre d'espèces. Par exemple, des feuillets de NTCSPs de grande taille peuvent se former mais ne trouvent de nanoparticules suffisamment grandes pour initialiser une croissance. Ceci peut mener, par exemple, à la formation de particule graphitique ou a l'empoisonnement de particules de catalyseur puisque le feuillet de graphène formerait une barrière autour de la nanoparticule.

Inversement, à 1150 °C, les nanoparticules de catalyseur petites ont une plus faible probabilité de trouver des feuillets de graphène suffisamment petits pour initier la croissance d'un NTCSPs. Pour une synthèse à 1000 °C, la distribution de diamètres très large indique que les nanoparticules de catalyseur sont appropriées pour faire croître les NTCSPs qui se forment de façon optimale à cette température de synthèse à partir des feuillets de graphène.

Nos échantillons montrent aussi que pour les hautes concentrations de catalyseur, même si la majorité de la synthèse est composée de NTCSPs, une fraction non négligeable de la suie est composée de nanoparticules de catalyseurs enrobées de coquilles graphitiques. Ceci suggère qu'un flux de vapeurs de carbone trop important ne peut être digéré par les nanoparticules de catalyseur trop petites (cas (d) de la branche inférieure de la figure 3.8) puisqu'elles se retrouvent en contact avec des feuillets qui les englobent presque complètement.

Nous posons donc qu'il s'agit d'un système dynamique qui dépend des probabilités de réaction entre les calottes et les nanoparticules. Dans les synthèses à 1000 °C, même s'il y a un grand nombre de combinaisons possibles entre les calottes et les nanoparticules, il importe que la *bonne calotte* « trouve » la *bonne particule*. À 1150 °C, où il y arrimage entre les distributions de taille des espèces, augmentant la probabilité qu'une réaction se produise et ce qui permet donc d'obtenir un produit final de NTCSPs de meilleure qualité.

Ce modèle vient donc faire le pont entre les approches proposées par Kataura *et al.*[114] et Rümelli *et al.*[119] Le premier ne pouvait expliquer les dispersions de diamètre dans les synthèses, mais a été le premier à confirmer la possibilité de croissance avec des particules à l'état solide et la nécessité d'effectuer l'ablation au-delà d'une température seuil. Le modèle du deuxième s'attaque spécifiquement aux dispersions des distributions de diamètres en reposant sur un modèle VLS de ségrégation. De plus, le modèle proposé par Rümelli *et al.* de la présence de « calottes » de NTCSPs que seraient des feuillets de graphène générés par l'ablation laser.

Le modèle de croissance est donc résumé graphiquement dans la figure 3.8. Les deux types de conditions principaux y sont représentés : la présence ou l'absence de catalyseur. En présence de catalyseur, les feuillets de graphène ont, s'ils ont accès aux nanoparticules de catalyseur de la taille appropriée, la possibilité de croître et de produire des NTCSPs. Cet accord est déterminé par la température de synthèse. En l'absence de catalyseur, les feuillets de graphène forment plutôt des fullerènes. Ce modèle permet de faire le lien entre la distribution de diamètres, la température, et la quantité de catalyseur.

3.3.1.4 Effet de la composition de l'atmosphère

Ce modèle peut aussi être appliqué à d'autres situations. Par exemple, la majorité des synthèses effectuées sont faites dans une atmosphère d'Ar. Dans le but de tenter de purifier les NTCSPs insitu, l'ajout de vapeur d'eau dans le réacteur a été testé. Cette méthode est déjà éprouvée dans les synthèses par CVD [219]. Ces synthèses ont été accomplies par l'ajout d'un bulleur sur la ligne d'argon afin d'injecter quelques ppm de vapeur d'eau dans le gaz porteur. La spectroscopie Raman montre l'effet particulier de l'ajout de vapeur d'eau sur nos synthèses, tel que mis en évidence par les spectres de la figure 3.9. Le spectre Raman noir (bas) montre les caractéristiques habituelles, notamment la position du pic RBM principal à 175 cm⁻¹ et la séparation entre G+ et G-. Les rapports G/D restent largement supérieurs à 9, une indication de la qualité des NTCSPs. Cette qualité est sensiblement la même que celle trouvée pour les synthèses sous atmosphère d'argon. Cependant, le point saillant est le décalage de la bande RBM. La position des pics RBM montre un décalage rapide des diamètres vers des grands diamètres au fur et à mesure que la teneur en vapeur d'eau de l'atmosphère est augmentée.. Cet élargissement des diamètres des NTCSPs est attribué aux molécules d'eau qui viendraient empêcher la fermeture rapide des feuillets de graphène dans les 2 ms suivant l'ablation de la cible de graphite



Figure 3.9 Comparaison de spectre Raman pour différentes conditions atmosphériques dans l'enceinte de croissance.

Bien que cette méthode permette de produire des NTCSPs aux propriétés uniques (i.e. avec un très grand diamètre) et relativement propres, elle n'a pas été implémentée car nous avons constaté un taux de production horaire environ dix fois inférieures aux méthodes sans ajout d'eau. Cette observation a aussi été rapportée dans la littérature [220].

3.3.1.5 Autres paramètres affectant la croissance de NTCSPs

D'autres paramètres, tel que montré au tableau 3.1, ont un impact sur la production et la qualité des NTCSPs. Les effets sont cependant de moins grande importance et ne seront donc mentionnés que brièvement. Le temps de résidence des NTCSPs dans la zone chaude détermine le temps pendant lequel les NTCSPs peuvent croître. Un débit de gaz faible donne une plus grande période de transit dans la zone chaude et devrait permettre la croissance de NTCSPs plus longs. Cependant, il a été constaté que des débits trop bas (< 100 sccm) produisent des NTCSPs de mauvaise qualité qui ne sortent pas de la zone chaude. À l'opposé, un débit trop élevé fait perdre une grande partie des NTCSPs dans le système pompage (> 400 sccm). Comme il est difficile de mesurer la longueur de NTCSPs produits en vrac, les valeurs finales de débit retenues

dans le cadre de ce travail sont les plus basses qui permettent de conserver un taux de production horaire le plus élevé possible. Nous avons donc décidé de travailler avec un débit de 200 sccm.

Aucun effet de la pression n'a été observé au-delà d'une pression seuil de 100 Torr. Sous 100 Torr, la qualité de la synthèse se dégrade rapidement puisque le taux de transfert de chaleur de l'atmosphère vers les espèces ablatées est grandement diminué. Une pression de 600 Torr a finalement été choisie comme valeur de travail pour des raisons techniques, puisqu'aucun effet de la pression sur la qualité de la synthèse n'a été observé. De plus, une pression interne près de la pression atmosphérique augmente la durée de vie du système de synthèse.

Le laser présente aussi quelques paramètres qui peuvent être modifiés. Globalement, l'énergie incidente et la densité de puissance doivent être maximisées pour maximiser le taux de production horaire des NTCSPs. Dans ce contexte, il importe donc de bien focaliser le faisceau sur la cible, d'utiliser une énergie par pulse élevée, et un taux de répétition élevé. Ces paramètres n'ont pas un effet direct sur la qualité mais montrent un effet direct sur le taux horaire de production.

En résumé, nous avons étudié et montré en détail l'effet de différents paramètres sur la synthèse des NTCSPs. La concentration de catalyseur a un impact important sur les espèces présentes dans le produit d'ablation tandis que la température de synthèse contrôle le diamètre des NTCSPs. Nous avons relié ces deux observations par un modèle novateur. De plus, nous avons étudié les effets de la composition de l'atmosphère, de la pression, et de l'état de la cible. De cette façon, une étude globale de la synthèse des NTCSPs a été effectuée et a permis d'établir une expertise importante à l'interne sur la synthèse de NTCSPs par ablation laser.

3.4 **Purification des nanotubes de carbone monoparoi**

Deux méthodes de purification ont été employées pour traiter les NTCSPs après la synthèse. Ces méthodes ont pour but de retirer le carbone amorphe qui a pu se former au cours de la synthèse et/ou retirer le catalyseur métallique des NTCSPs. La première méthode, utilisée initialement dans les articles B et C, consiste en un simple recuit sous air des NTCSPs. Tel que montré dans les études ATG de l'article A, le carbone amorphe s'oxyde à partir de 350 °C, laissant une fenêtre de 400 °C à 500 °C où les NTCSPs restent relativement intacts. Considérant la basse

concentration de catalyseur dans les NTCSPs produits par ablation laser en comparaison avec d'autres méthodes (8 % at. pour la décharge d'arc électrique), il est moins critique de retirer le catalyseur métallique. La figure 2 (a) de l'article C montre les spectres Raman des NTCSPs recuits avec un optimum du rapport G/D à 550 °C avec une augmentation de 3 à 25 indiquant une nette amélioration du produit final. La figure 2 (c) montre le retrait complet des pics ATG de combustion du carbone amorphe, ce qui indique que la a méthode atteint effectivement son but.

Une autre méthode de purification, adaptée des travaux de Montoro *et al. [221]*, repose sur une purification chimique en trois étapes qui sert à retirer les fullerènes et le catalyseur métallique. La première étape consiste en un reflux Soxhelet sous toluène (8 h) pour retirer une partie du carbone amorphe et des fullerènes solubles. La deuxième étape est une attaque chimique au peroxyde d'hydrogène (10%, 24h, 20 °C) pour briser les coquilles graphitiques autour des nanoparticules de catalyseur. La troisième étape consiste en un reflux sous acide nitrique (3M, 24h) dans le but de dissoudre le catalyseur métallique. Les NTCSPs sont récupérés par filtration sous vide entre chaque étape. La figure 3.10 montre les spectres Raman des NTCSPs après chacune des trois étapes de purification chimique. Une amélioration constante du rapport G/D est présente, de même qu'une augmentation de l'intensité de la bande RBM. La légère dégradation du rapport G/D après le traitement par acide est attribué aux défauts structuraux (fonctionnalisation par des groupements carboxyliques) que l'acide nitrique peut cause aux NTCSPs [222].



Figure 3.10 Spectres Raman de NTCSPs purifiés chimiquement.

Des mesures ATG (figure 3.11) ont montré que le pourcentage de catalyseur dans le produit final décroît de 1.2% à 0.5% après le traitement par acide, et que de la qualité des NTCSPs s'est améliorée. Les NTCSPs produits de cette façon ont été utilisés principalement dans l'article articles D.



Figure 3.11 Mesures ATG de NTCSPs purifiés (rouge) et tels que produits (noir)

3.5 Caractéristiques typiques des nanotubes de carbone monoparoi utilisés dans le cadre de ce travail.

Les NTCSPs utilisés dans suite de ce travail ont été obtenus suite aux des études et optimisations détaillés dans Les sections précédentes. Les propriétés et caractéristiques de NTCSPs produits selon les paramètres typiques du tableau 2.1 seront donc données ici. Spécifiquement, des images de microscopie électronique, des spectres Raman, des mesures ATG et des mesures d'absorption optique seront données comme ces NTCSPs constituent le matériau de base du travail présenté au chapitre 4, il a semblé pertinent de récapituler leurs spécifications et propriétés morphologiques, structurelles et spectroscopiques.

Les NTCSPs tels que produits se déposent en toile caoutchouteuse sur le collecteur refroidi à l'eau (voir figure 3.12.)



Figure 3.12 Photographie d'un film de NTCSPs tel que synthétisé.

L'imagerie MEB montre que le condensat est en fait un film composé de NTCSPs disposés en liasses de 10 à 30 nm de diamètre enchevêtrées de façon aléatoire, tel que montré à la Figure 3.13 figure 3.13 (a). De plus, nous montrons qu'il y a présence d'une certaine densité d'impuretés de carbone tel que montré dans l'image MEB de la figure 3.13. La MEB est un outil de première ligne permet de constater que les films comportent une grande fraction de NTCSPs malgré la présence de quelques impuretés. La figure 3.13 (b), quant à elle, montre un film de NTCSPs observé en MET. On y voit un film dense de liasses dont les diamètres varient de 5 à 20nm. On y voit aussi quelques impuretés de carbone et des particules de catalyseur enrobées de particules coquilles graphitiques, qui sont les points noirs de haute densité sur l'image.



Figure 3.13 (a) Image MEB d'un film de NTCSPs tel que produit. (b) Image MET d'un film de NTCSPs tel que produit. (c) et (d) images MET de liasses de NTCSPs tels que produits.

L'imagerie MET permet visualiser directement les NTCSPs et de constater que leur diamètre se trouve entre 1.1 et 1.3 nm, à la figure 3.13 (c) et (d). Le diamètre et la qualité des NTCSPs peuvent être confirmés par spectroscopie Raman, tel que montré à la figure 3.14.



Figure 3.14 (a) Spectre Raman de NTCSPs produits par ablation laser (b) Spectre d'absorption optique d'un film de NTCSPs tel que produit.

Le spectre Raman, obtenu avec une excitation à 514.5 nm montre une très forte composante RBM à 182 cm⁻¹, valeur qui correspond à un diamètre d'environ 1.3nm. La bande D est très faible et la bande G bien séparée en pics G- et G+, ce qui indique que les NTCSPs sont de haute qualité. L'absorption optique, quant à elle, montre aussi que les NTCSPs utilisés dans ce travail ont un diamètre de 1.1 à 1.3 nm et qu'ils sont de haute qualité puisque les bandes S_{11} , S_{22} et M_{11} ressortent très clairement.

3.6 Conclusion

Dans le cadre de ce projet, un système original de synthèse des NTCSPs par ablation laser a été mis en opération et optimisé. Sa forme en « y » et l'utilisation d'un laser KrF le distinguent des autres travaux de la littérature portant sur la synthèse des NTCPS par ablation laser KrF. Ainsi, il a été possible d'effectuer la synthèse de NTCSPs par ablation laser dans des conditions inusitées. Il a été possible d'entreprendre l'optimisation de la production de NTCSPs en effectuant une étude paramétrique qui s'est principalement attardée à la fabrication de la cible et à la température de l'atmosphère. L'étude systématique de la synthèse de NTCSPs par ablation laser a aussi permis l'élaboration d'un modèle empirique de croissance. Ce modèle permet de recouper les observations sur les distributions de diamètre avec les effets de la concentration de catalyseur disponible pour la réaction. Nous proposons que le carbone se condense principalement sous forme de feuillets de graphène dont la taille est déterminée par la température de l'enceinte. Parallèlement, les nanoparticules de catalyseur se condensent à certaines dimensions selon la température de synthèse. Il doit par la suite y avoir concordance entre ces deux dimensions pour que les feuillets de graphène se forment sur les nanoparticules du catalyseur métallique et initier ainsi la croissance de NTCSPs lors du transit des espèces ablatées dans la zone chaude du réacteur. Cette étude nous a aussi permis d'optimiser la qualité de nos NTCSPs avant d'intégrer dans des dispositifs photovoltaïques. La synthèse de NTCSPs de haute qualité est une condition nécessaire à l'exploitation de leur plein potentiel dans des applications photovoltaïques

CHAPITRE 4 INTÉGRATION DES NANOTUBES DE CARBONE MONOPAROI DANS DES DISPOSITIFS PHOTOVOLTAÏQUES

4.1 Introduction

Nous avons montré au chapitre précédent que nous avons développé l'expertise pour la synthèse par ablation laser et la purification de NTCSPs. Dans ce nous traitons de l'intégration des NTCSP dans des dispositifs PV hybrides à base de silicium. Une étude de la fabrication de films minces de NTCSPs par différentes méthodes sera d'abord présentée, avec les caractérisations appropriées pour chacune de ces méthodes. Par la suite, l'intégration des NTCSPs dans des dispositifs PV sera étudiée. Un survol des méthodes expérimentales employées pour les caractérisations des dispositifs, principalement l'EQE et l'ECP, dans le but de montrer les effets des différents paramètres de fabrication les performances PV des dispositifs. Ensuite, les différents paramètres des films et des dispositifs seront analysés conjointement pour dégager des nouveaux dispositifs hybrides NTCSPs/n-Si. Finalement, les forces et le potentiel des NTCSP dans les applications photovoltaïques dites de troisième génération seront discutées.

4.2 Fabrication de films de nanotubes de carbone monoparoi

Trois méthodes principales pour la fabrication de films de NTCSPs ont été retenues : la méthode « drop casting », la méthode « spin coating » et la méthode « spray coating ». Dans cette section, chacune de ces méthodes sera présentée en détail. Le développement et le raffinement de ces méthodes doit permettre de contrôler et d'optimiser la transparence et la conduction des films minces de NTCSPs et ultimement les propriétés de photogénération des dispositifs.

4.2.1 Fabrication de films de nanotubes de carbone monoparoi par drop casting (goutte à goutte)

La méthode « drop casting » est une méthode de fabrication simple de films de NTCSPs sur substrat. Dans cette méthode, des NTCSPs sont d'abord mis en suspension par ultrasons dans du

méthanol. La suspension est ensuite déposée goutte par goutte sur un substrat chauffé. Cette méthode est généralement employée pour la fabrication de films de polymère à base de fluide visqueux qui s'étalent uniformément sur une surface [223]. Nous avons tenté d'appliquer la même méthode à des NTCSPs suspendus dans le méthanol à une concentration de 1 mg/ml, déposés en gouttes de 100 μ l. La résistance feuille (R_s) a été mesurée systématiquement pour les films fabriqués par cette méthode. Les résistances ont été mesurées à l'aide de deux électrodes d'or parallèles espacées de 1 cm. Ces mesures mettent en évidence le caractère percolatif des films de NTCSPs dans le contrôle de la résistance des films, couvrant 4 ordres de grandeur dans un intervalle relativement petit de conditions de dépôts de film, tel que montré à la figure 4.1, qui représente l'évolution de R en fonction du nombre de gouttes.



Figure 4.1 Résistance de films de NTCSPs fabriqués par drop casting. La ligne verte est ajoutée pour guider l'œil.

Cette méthode a toutefois des limites. De par la nature même de la méthode, les films tels que déposés ne sont pas homogènes car les NTCSPs ont tendance à s'autoagglomérer sur a circonférence de la goutte. Il est donc difficile de couvrir de grandes superficies de façon contrôlée. De plus, l'ajout d'une goutte comporte toujours le risque de déplacer des NTCSPs déjà déposés. Ceci est reflété par la variabilité de la résistance dans la courbe de la figure 4.1 où, par exemple, la valeur de résistance remonte à 5 et à 20 gouttes. Il s'agit donc d'une méthode de fabrication de films minces qui a des limitations importantes. Cependant, la simplicité de son

utilisation a permis d'obtenir des résultats préliminaires riches en information, comme il sera montré dans les études portant sur l'EQE.

4.2.2 Fabrication de films de nanotubes de carbone monoparoi par « spin coating »

La méthode spin-coating, largement utilisée pour les dépôts de films de résines dans l'industrie de la microélectronique [224], peut être adaptée aux films de NTCSPs. Une certaine quantité de NTCSP est mise en suspension dans un solvant, le diméthyle formamide (DMF) pour une concentration finale de 1 mg/ml. Ce mélange est ensuite dispensé par gouttes de 10 µl sur un substrat en rotation à haute vitesse (20 000 RPM). Cette méthode permet de déposer un film très mince et uniforme sur la surface, palliant ainsi à certaines faiblesses de la méthode « drop casting. » Pour ces films, les propriétés électriques ont été mesurées de façon systématique, tel que montré à la figure 5 (a) de l'article C. Les films de NTCSPs couvrent quatre ordres grandeur de résistance, sur environ les mêmes plages que les fabrications par « drop casting » et montrent encore une fois un comportement de type percolatif. L'évolution des résistances en fonction de la quantité de solution déposée est cependant beaucoup moins chaotique que dans la fabrication par drop casting, indiquant ainsi une plus grande homogénéité du film.

Les propriétés optiques, caractère essentiel dans les applications d'optoélectroniques, ont aussi été mesurées systématiquement pour ce type de film, tel que montré dans la figure 5 (a) de l'article C. Les films de NTCSPs présentent la forme attendue avec une croissance rapide de l'absorption optique de l'infrarouge vers l'ultraviolet. Ces films montrent donc une absorption optique préférentielle dans la lumière visible et UV. Il est important de souligner ici que l'évolution de l'absorption optique en fonction de l'épaisseur du film de NTCSPs est essentiellement linéaire, couvrant des valeurs entre 0.6 et 0.95 sur la même plage. Cette grande différence de comportement entre l'absorption optique et la conduction électrique a des répercussions importantes sur les propriétés optoélectroniques des films de NTCSPs. En effet, une grande gamme de combinaisons de ces deux paramètres peut être explorée.

Une image de MEB montre le caractère poreux des films de NTCSPs dans la figure 1(a) de l'article C, de même que le caractère percolatif du film. On y voit de larges liasses de NTCSPs connectées entre elles et laissant de grands espaces à découvert. Dans ce cas, la porosité (fraction

de la surface à découvert) est estimée à plus de 50%, indiquant un film très poreux dont les propriétés électriques reposent principalement sur des phénomènes de percolation.

La méthode spin coating, bien que prometteuse par sa capacité à faire des films uniformes et de bonne qualité, présente des problèmes. En particulier, elle est très limitée dans la couverture de substrats qui ne sont pas lisses et dans la couverture de grande surfaces ou de surfaces aux formes irrégulière. De plus, il est difficile de quantifier la quantité de NTCSPs ou leur densité puisqu'une quantité inconnue de solution est éjectée lors de la rotation du substrat. Ainsi, une bonne partie des NTCSPs se retrouve gaspillée par éjection, rendant la méthode très consommatrice de NTCSPs. Bien qu'il soit possible d'évaluer la porosité à partir d'image SEM, mais cette mesure est plus qualitative que quantitative et ne peut être utilisée pour reproduire des résultats facilement.

4.2.3 Fabrication de films de nanotubes de carbone monoparoi par « spray coating »

La méthode par « spray coating » permet quant à elle de régler les problèmes inhérents à la méthode par spin coating et de produire des films de NTCSPs conducteurs et transparents. Cette méthode consiste à déposer sur une surface, à l'aide d'une buse à pression, une suspension de NTCSPs dans du DMF à une concentration de 0.1 mg/ml. Le substrat est maintenu à une température de 150 °C pour assurer l'évaporation rapide du solvant. La masse de NTCSPs déposée est contrôlée grâce au volume de solution déposé par unité de surface et est donnée typiquement en µg/cm². Cette méthode permet de couvrir des surfaces de tailles et de géométries variables de façon uniforme. Les images MEB de la figure 2 (c) de l'article D montrent des films de NTCSP fabriqués avec différentes conditions de dépôt. On y voit clairement que la densité du film de NTCSPs s'accroît lorsque la quantité de solution déposée par « spray coating » augmente, passant d'un film très poreux pour les faibles densités (5 μ g/cm²) à un film qui couvre presque entièrement la surface au-delà de 30 µg/cm². Cette caractéristique permet de bien visualiser le caractère percolatif des films de NTCSPs qui se traduit par la transition très rapide de la R sur près de quatre ordre de grandeur sur une plage très restreinte de densités de films de NTCSPs (figure 2 (b) de l'article D). Les films plus minces montrent donc des résistances allant de l'ordre de quelque $10^7 \Omega$ à $10^3 \Omega$ pour finalement se stabiliser dans les environs de 1 k Ω . Cette stabilisation survient lorsque la résistance dominante des films NTCSPs correspond aux les résistances intertubes et interliasses plutôt qu'aux résistances des liasses individuelles [225]. Cette transition de régime survient environ vers 20 μ g/cm², lorsque le film présente une faible porosité surfacique et où déposer plus de NTCSPs ne fait qu'ajouter de la matière sans augmenter de façon importante le nombre d'interconnexion. Les images MEB des films de NTCSPs correspondants sont montrées à la figure 2 (c) de l'article D. Le caractère poreux et percolatif est mis en évidence particulièrement dans la condition où la densité surfacique est de 5 μ g/cm². Le film, dans ces conditions, montre une porosité évaluée à plus de 80% et donc un nombre relativement faible d'interconnexion entre les liasses, ce qui explique la très haute résistance du film. À 15 μ g/cm², le film semble bien percoler et une porosité plus faible, d'environ 40% est observée. Finalement, pour les densités plus élevée >20 μ mg/cm², le film est saturé et la porosité surfacique devient imperceptible. C'est aussi dans ce régime que la résistance diectrique sature, étant maintenant dominée par la résistance des interconnexions [225].



Figure 4.2 Comparaison de la valeur de résistance des films de NTCSPs selon la méthode fabrication retenue. (cercles rouges) méthode drop casting (triangles verts) spin coating (triangles bleus) spray coating.

Parallèlement à ceci, tel que montré dans les fabrications de films par « spin coating, » l'absorption optique (figure 2 (b) de l'article D) augmente de façon presque linéaire, couvrant sur la même plage des valeurs entre 0.5 et 0.95 de transmission à 550 nm. Il s'agit donc de films transparents appropriés des applications d'optoélectroniques. Un film constitué d'un matériau classique dont l'accumulation de matière se traduit par une augmentation de l'épaisseur du film verrait son absorption optique se comporter de façon logarithmique. Or, les films de NTCSPs présentent des propriétés uniques du fait de leur composition d'entités individuelles connectées aléatoirement. Comme les films de NTCSPs montrent une grande porosité et que leur épaisseur est largement inférieure à la longueur d'onde de la lumière incidente, le comportement observé dans la plage de densités étudiées ici varie de façon linéaire [225].

Les trois méthodes de fabrication retenues présentent des résistances qui évoluent de façon similaires qui sont comparées à la figure 4.2. Toutes trois montrent un comportement percolatif. La décroissance très rapide pour les méthodes « drop casting » et « spin-coating » indiquent que peu de NTCSPs sont déposés à la fois et qu'un contrôle plus fin des propriétés des propriétés du film est possible. En effet, les courbes très lisses pour les deux dernières méthodes montrent que celles-ci permettent de produire des films de manière contrôlée dont les barres d'erreur pour la résistance sont inférieures à la taille des symboles. Le drop casting, quant à lui, ne montre pas des résistances très élevées dès le début et décroît proportionnellement moins que les deux autres méthodes. Il importe aussi de noter que la percolation et l'obtention de basses résistances sont obtenues avec une plus faible quantité de NTCSPs dans la méthode par spray coating puisque celui-ci utilise une concentration initiale de 0.1 mg/ml contrairement à 1 mg/ml pour les autres méthodes.



Figure 4.3 (a) Vue transverse d'un film de NTCSP de 75 μ g/cm² (b) Vue transverse d'un film de NTCSP de NTCSP de 30 μ g/cm².

Il est impossible d'évaluer les épaisseurs des films déposer par drop casting étant donné la variabilité des films lors de leur fabricaiton. Cependant, des mesures MEB de films déposés par spray coating sur du Si ont montré des épaisseurs de film de quelque 150 nm pour des films de
75 μ g/cm² (figure 4.3 (a)) et de ~50 nm pour des films de 30 μ g/cm² (figure 4.3 (b). Sous 30 μ g/cm², les films étant poreux, il serait inadéquat de proposer une valeur d'épaisseur puisqu'une grande fraction de la surface de silicium n'est pas en contact avec les NTCSPs. Notons que cette la méthode par « spray coating » préserve la qualité des NTCSPs, tel que montré par la présence d'une bande S₁₁ intense, dans le spectre d'absorption optique de la mortaise de la figure 2 (b) de l'article D. La fabrication de films de NTCSPs par « spray coating » car la masse de NTCSP par unité de surface est connue.

En conclusion, les méthodes de « spin coating » et de « spray coating » permettent d'implanter des films de NTCSPs transparents et conducteurs dans des dispositifs photovoltaïques. De plus, la méthode par « spray coating » est une méthode polyvalente qui permet de quantifier relativement bien la quantité de NTCSPs déposés par unité de surface, ce qui rend les analyses subséquentes plus rigoureuses et assure une reproductibilité du procédé.

4.2.4 Dopage de films de nanotubes de carbone monoparoi

La détermination la plus précise possible des propriétés optiques et électriques des films de NTCSPs est une étape cruciale pour la réalisation et l'optimisation des dispositifs PV. Ces propriétés sont grandement influencées par la méthode de fabrication du film. Cependant, il est possible de modifier de façon importante les propriétés de films de NTCSPs en les dopant par voie chimique. Ces méthodes permettent généralement d'abaisser la résistivité d'un film de facon temporaire ou permanente. Le dopage des films de NTCSPs permet donc d'exercer plus de contrôle sur les propriétés des jonctions NTCSPs/n-Si proposées dans le cadre de ce travail. La méthode de dopage principale que nous avons utilisée est fort simple et consiste en l'ajout d'une goutte d'acide dilué (0.1 M) aux films de NTCSPs. La goutte d'acide mouille le film et s'étend sur la surface du film de NTCSPs, abaissant ainsi sa résistance électrique de façon significative. Nous avons clairement montré cet effet pour deux acides : l'acide nitrique et l'acide sulfurique. Ce sont deux acides forts, riches en oxygène, qui peuvent contribuer à « retirer » des électrons des films de NTCSP, renforcant ainsi leur dopage de type p. La figure 4.4 (a) montre l'évolution dans le temps de la résistance de films de NTCSPs suite à leur dopage par nitrique et la figure 4.4 (b) celle due au dopage par l'acide sulfurique. L'ajout de la goutte d'acide au film de NTCSPs provoque dans les deux cas des chutes initiales de résistance d'un ordre de grandeur. Après cette chute initiale, la résistance des films de NTCSPs remonte progressivement pour se stabiliser à environ la moitié de la valeur initiale. Le même comportement est observé pour les films de NTCSPs à faible densité (courbes rouges) et à haute densité (courbes noires).



Figure 4.4 (a) Dopage de films de NTCSPs par acide nitrique dilué en fonction du temps. (b) Dopage de films de NTCSPs par acide sulfurique dilué en fonction du temps.

La chute initiale de la résistance peut être partiellement attribuée à la présence d'un liquide. En effet, celui-ci possède sa propre résistance qui est plus faible que celle des films de NTCSPs et la résistance du film pourrait être abaissée de cette façon. Cependant, l'évaporation rapide de l'acide indique qu'un dopage plus permanent a été effectué. De plus, aucune chute de résistance significative n'a pu être observée lorsqu'une solution saline est ajoutée au film, indiquant ainsi la présence d'un dopage effectif des NTCSPs lors de l'ajout d'acide [171]. Nous avons aussi testé l'utilisation de sels tels le Na₂SO₄ et le Na₂SO₃ sans parvenir à induire un dopage significatif des NTCSPs. Le dopage survient principalement grâce à l'adsorption d'oxygène [226] et en partie grâce à une fonctionnalisation de la surface des NTCSPs par des groupes carboxyliques [226]. Ces réactions augmentent le nombre de porteurs de charges disponibles, augmentant ainsi de façon importante la conduction des NTCSPs. Après 24 heures, la résistance du film de NTCSP se stabilise à environ la moitié de la résistance initiale. Les NTCSPs dopés à l'acide nitrique sont blanchis, c'est-à-dire que la bande d'absorption attribuée aux transitions interbandes est atténuée. Le dopage par acide nitrique, avec une chute systématique d'un ordre de grandeur de la résistance, semble globalement être plus efficace que le dopage par acide sulfurique. Ceci est attribué à la plus grande affinité de l'azote pour se nicher dans les NTCSPs. [226]

Des mesures MEB ont cependant montré quelques effets du traitement par acide.



Figure 4.5 (a) Image MEB d'un film de NTCSP avant le traitement à l'acide nitrique. (b) Image MEB d'un film de NTCSP après le traitement à l'acide nitrique.

Les traitements à l'acide nitrique viennent retirer en partie le carbone amorphe présent sur les NTCSPs (figure 4.5 (a)). Les NTCSPs semblent en effet plus propre et plus dénudés dans la figure 4.5 (b). Le film même n'est que peu affecté. D'après les images MEB, les liasses de NTCSPs sont toujours présentes et la couverture de la surface demeure uniforme.

Nous avons réalisé des films de NTCSPs de conducteurs et transparents, qui présentent des propriétés optoélectroniques que nous pouvons contrôler. La transparence peut être modifiée sur une plage allant de 0.95 à 0.6 dans le visible (550 nm) alors que la résistance peut être améliorée de 4 ordres de grandeur de 10^7 à $10^3 \Omega$.

4.3 Intégration de nanotubes de carbone monoparoi dans des dispositifs photovoltaïques hybrides

Les films de NTCSPs, présentés à la section 4.2, ont été intégrés dans des dispositifs PV à base de silicium dans le but d'en évaluer et optimiser les propriétés de photogénération. Nous étudions également le rôle exact des NTCSPs dans ces dispositifs hybrides. Dans cette section, nous présenterons dans un premier temps le montage expérimental utilisé pour effectuer les mesures d'EQE et d'ECP. Ensuite, nous aborderons en détail les différents aspects reliés à ces nouveaux dispositifs hybrides NTCSPs/n-Si.

4.3.1 Montage expérimental

Le montage utilisé pour les caractérisations photovoltaïques a été conçu et développé dans le cadre de ce projet. Un schéma du système est représenté à la figure 4.6. Le système utilise une lampe au xénon de 150 W. À la sortie de la lampe, une série de filtres passe-bas filtrent la lumière qui par est la suite isolée par un monochromateur. Le monochromateur comporte deux réseaux qui peuvent être utilisés optimalement pour la lumière visible et ultraviolette (centré à 350 nm) ou la lumière infrarouge (centré à 750 nm). Le système permet donc de faire des mesures de photoréponse fiables de 225 nm à 1800 nm. La lumière émise par le monochromateur passe par des lentilles de collimation F/3.4 et est hachée à une fréquence choisie entre 0 et 100 Hz. Finalement, lorsque dispositif étudié est illuminé, le courant produit est transformé en voltage par un préamplificateur avant d'être envoyé dans un amplificateur « lock-in ».



Figure 4.6 Schéma du système de mesure d'EQE développé dans le cadre de cette thèse.

Le faisceau est par la suite focalisé à la taille désirée sur le dispositif, avec une taille minimale de 1X3 mm². Le tout est piloté par un logiciel qui contrôle la lampe, le monochromateur et le lockin amplifier. De plus, il est nécessaire de remplacer le dispositif par un détecteur calibré pour mesurer la puissance incidente résolue en longueur d'onde. Un détecteur à base de silicium avec un film antiréflexion dans l'UV est utilisé pour les mesures de l'intensité entre 200 nm et 1100 nm et un détecteur au Ge est utilisé pour les mesures au-delà de 1100 nm. L'utilisation d'un lock-in amplifier offre la possibilité de mesurer de très faibles EQE (de l'ordre de 0.001%) tout en ayant une lampe peu dispendieuse et de relativement faible puissance. Notons qu'un « lockin » peut légèrement sous-estimer la valeur du courant produit par le dispositif car une partie de celui-ci peut se trouver dans des harmoniques supérieures. Cet effet est toutefois compensé par calcul dans le logiciel d'acquisition. Les mesures effectuées par ce montage se sont avérées être très reproductibles puisque les principales sources d'erreurs sont éliminées de façon systématique. Par exemple, le spectre de la lampe est remesuré de façon régulière afin de corriger toute variation de la puissance de sortie de la lampe. Les appareils de mesure ont des erreurs de l'ordre de 1 % pour les photodiodes et de 0.2 % pour le « lock-in ». Les erreurs expérimentales provenant de ceux-ci sont donc considérées comme étant inférieures celles qui pourraient être attribuées à la variabilité des dispositifs produits étant donné le caractère expérimental des méthodes de fabrication de films employées dans ce projet.

Les données recueillies (Courant : J_{sc} , Puissance de la lumière incidente : P_{λ}) sont ensuite utilisées dans l'équation 2.16 pour calculer l'EQE. Notons finalement que ce montage peut être facilement adapté à des mesures de photoconduction car une tension peut être appliquée directement sur le dispositif à partir du pré-amplificateur ou d'une source externe.

Les mesures d'ECP quant à elles sont effectuées sous un simulateur solaire AM 1.5 [227]. Les mesures J-V sont prises par un appareil Agilent 6901 A. Le simulateur est composé d'une lampe Xénon 1000 W et d'un filtre AM 1.5 de chez Oriel.

4.3.2 Fabrication et configurations des dispositifs de nanotubes de carbone monoparois/n-Si

Les dispositifs sont fabriqués en déposant un film de NTCSPs sur un substrat de silicium type n (1-3 Ω .cm). Une couche d'oxyde de silicium est préalablement déposée avec un masque mécanique pour former une fenêtre de 2X2 mm. Les contacts avant sont fabriqués avec de la laque d'argent. La laque d'argent est un matériau conducteur, facilement utilisable et qui s'avère être stable électriquement lorsqu'employé dans des conditions ambiantes standard. L'argent est choisi pour sa haute fonction de travail, qui lui permet de former un contact ohmique avec les NTCSPs. De plus, dans certaines expérimentations préliminaires (articles B et C), le contact d'argent n'est pas isolé par une couche d'oxyde de silicium. Nous démontrons cependant que ce dernier type de contact fonctionne et n'altère en rien à la production de photocourant. Le contact arrière est un métal déposé par pulvérisation magnétron qui forme un contact ohmique avec le silicium type n. Nous avons utilisé des électrodes constituées de 100 nm d'aluminium aussi bien que des électrodes Au/Ti (50 et 10 nm). Les contacts d'aluminium sont stables et sont même

utilisés de façon régulière comme contacts arrière dans l'industrie des cellules solaires. Différentes configurations ont été employées pour étudier les différents phénomènes physiques. Ces configurations sont présentées à la figure 4.7.



Figure 4.7 (a) Configuration planaire des dispositifs NTCSPs/n-Si (b) Configuration verticale des dispositifs NTCSPs/n-Si

Comme il sera montré à la section 4.4, la configuration planaire permet d'analyser les propriétés de transport et de photogénération des films en fonction de la position du faisceau lumineux. La configuration verticale, quant à elle, est appropriée pour les mesures d'ECP, d'EQE et est utilisée pour les études de photogénération et pour l'optimisation des propriétés PV des dispositifs NTCSPs/n-Si

4.4 Efficacité quantique externe

L'efficacité quantique est une propriété qui permet de mesurer la production de photocourant résolue spectralement d'un dispositif PV. Plus précisément, cette propriété mesure le taux de conversion de photons en électrons à chaque longueur d'onde individuelle. Elle permet notamment de départager en partie le mode principal de photogénération d'une hétérojonction, c'est-à-dire si celle-ci est de type Schottky ou de type p-n. En effet, la présence pics dus aux transitions interbandes est généralement typique d'une jonction p-n. Comme les dispositifs photovoltaïques ne produisent du photocourant qu'à des énergies supérieures à la valeur de leur bande interdite, il est possible d'utiliser ces mesures pour mieux cerner le rôle de chaque

matériau impliqué. L'EQE étant une mesure de la production de photocourant, elle peut être utilisée comme outil d'optimisation des dispositifs photovoltaïques. Cette section présentera donc les principaux résultats obtenus à l'aide de l'EQE ainsi que leur interprétation. Nous ferons d'abord, une présentation de la production de photocourant en fonction de la méthode fabrication des films de NTCSP sera détaillée. Par la suite, nous étudierons plus en profondeur certains paramètres affectant l'EQE et des informations fondamentales pouvant en être tirés, tout en permettant de départager en partie les rôles respectifs des NTCSPs et du n-Si dans ces dispositifs PV hybrides NTCSPs/n-Si.

4.4.1 Efficacités quantiques externes en fonction de leur méthode de fabrication

L'EQE permet d'apprécier la performance d'un dispositif photovoltaïque. Une EQE élevée devrait se traduire par une ECP élevée. Il est donc possible, de comparer directement la qualité des dispositifs à base de NTCSPs produits par trois différentes méthodes : le « drop casting », le « spin coating » et le « spray coating. »



Figure 4.8 Comparaison de l'EQE de trois dispositifs NTCSPs/n-Si produits selon la méthode drop casting (carrés noirs), la méthode spin coating (cercles rouges) et la méthode spray coating (triangles bleus)

La figure 4.8 montre que le spectre que la courbe d'EQE pour le dispositif fait par « drop casting » (carrés noirs) par une valeur maximale d'EQE maximale de ~8%, située entre 750 et

850 nm. La faible EQE des dispositifs faits par « drop casting » peut être directement attribuée à la mauvaise dispersion des films et leur mauvaise combinaison de transparence et de résistance. Le spectre de photoconduction (calculé à partir de l'EQE) du dispositif fait par drop casting s'approche du spectre de photoconduction du silicium, tel que montré dans la figure 4.9. La ressemblance entre la courbe de photoréponse des NTCSPs par drop casting (carrés bleus) et de la photoréponse du silicium (carrés noirs) dans la figure 4.9 semble suggérer que le silicium est le principal moteur de production de photocourants dans le cas de ces dispositifs.

Les spectres d'EQE des dispositifs fabriqués par spin coating et spray coating présentent chacun des maximums de 22.5 et 55 % respectivement. La forme spectrale des EQE des films de NTCSPs faits par « spin coating » et par « spray coating » est différente de celle du « drop casting. » Elles présentent une croissance à partir de l'UV et une décroissance rapide à l'approche de la valeur de bande interdite du silicium (1.1 eV), ces spectres montrent un plateau à travers le visible, de 450 à 800 nm, qui est la région idéale pour la production d'électricité à partir du soleil, qui a son maximum d'intensité à 550nm.



Figure 4.9 Comparaison de la photoréponse d'une diode de silicium (carrés noirs) et d'une cellule hybride PV NTCSPs/n-Si faite par « drop casting » (carrés bleus) [228]

La figure 2 (a) de l'article B compare directement le spectre d'EQE d'un dispositif à base de silicium vierge avec des contacts d'argent (i.e. contacts d'agent apposés directement sur le

silicium sans NTCSPs) et celui d'un dispositif NTCSPs/n-Si en configuration planaire (carrés noirs et cercles rouges respectivement.) L'EQE du dispositif avec les NTCSPs est plus d'un ordre de grandeur plus élevée que celle du silicium vierge utilisé comme référence. Le silicium vierge présente une faible production de photocourant dans l'UV, qui croît progressivement vers l'infrarouge avant de redescendre abruptement de 1000 nm à 1200 nm, la valeur de la bande interdite du silicium. Le dispositif à base de NTCSPs présente un spectre EQE comportant des différences importantes. La proportion de photocourant produit dans l'UV, puis dans le visible est nettement plus élevée que dans les dispositifs à base de silicium vierge. Ceci a été une des premières indications que les NTCSPs participent directement à la production de photocourant. En effet, les NTCSPs absorbent principalement dans l'UV et le visible (voir figure 2.4). S'ils absorbaient la lumière de façon passive sans participer à la production de photocourant, il n'y aurait pas de croissance relative de la production dans l'UV puisque ces photons parviendraient en plus faible quantité jusqu'au silicium. Ces résultats, obtenus en 2008, étaient à l'avant-garde du développement de ce genre de dispositifs hybrides. Ils étaient parmi les premiers résultats publiés qui ont montré hors de tout doute la possibilité d'utiliser les NTCSPs pour produire du photocourant sur une grande plage, allant de l'UV à l'infrarouge en utilisant des méthodes de fabrication et de caractérisation relativement simples. D'autres groupes se sont penchés sur la question dès la même époque, s'intéressant plutôt à la question de la PCE. Néanmoins, cette première vague de travaux montraient tout le potentiel des NTCSPs (voir tableau 2.1).

Nos études subséquentes ont permis d'analyser plus en profondeur ces phénomènes, et d'établir fermement le potentiel des NTCSPs dans les applications PV. En utilisant le « spin coating » comme méthode de fabrication des films, il a été possible de pousser la production de photocourant vers de nouveaux sommets. Les spectres d'EQE de la figure 4 (a) de l'article C ont été mesurés pour des dispositifs en configuration planaire fabriqués par la méthode spin coating. Notons d'abord la présence d'un optimum très marqué de l'EQE à 20 gouttes. Le nombre de gouttes correspond au nombre de couches de NTCSP déposées sur le substrat de n-Si en rotation. En comparant les formes des courbes d'EQE de 0 à 20 gouttes, la valeur du photocourant dans l'UV et le visible augmente de façon importante. Il est facile, par exemple, de comparer la courbe pour 5 gouttes et la courbe pour 20 gouttes et de constater que cette dernière montre clairement un plateau dans l'EQE de 300 nm à 900 nm. La figure 4 (b) de l'article C, quant à elle, montre des dispositifs fabriqués dans les mêmes conditions, mais en configuration verticale.

L'EQE maximale atteinte dans cette configuration est de 23 %, ce qui est un gain non négligeable par rapport aux 18 % de la configuration planaire. Il importe de souligner que l'optimum se situe à la même quantité de NTCSPs pour les deux configurations, soit à 20 gouttes.

La comparaison entre les configurations planaires et verticales nous a permis d'éclaircir les mécanismes de photogénération dans ces dispositifs hybrides. Dans la configuration planaire, il semblerait que les NTCSPs jouent un rôle plus important que dans la configuration verticale. En effet, dans cette dernière, les charges produites dans le silicium peuvent être évacuées directement par le contact arrière après avoir seulement traversé l'épaisseur du silicium. À l'opposé, dans la configuration planaire, les charges produites par le silicium doivent traverser toute la longueur de celui-ci et retraverser le contact entre les NTCSP et le silicium dans le sens inverse pour parvenir à l'électrode opposée. La contribution plus faible de la part du silicium dans la configuration planaire permet donc aux NTCSPs de produire une plus fraction du photocourant final et donc de contribuer plus directement à la production de photocourant dans la région où ils absorbent le plus, soit de 200 à 600 nm.

Ces résultats qui semblent appuyer en partie l'idée que les NTCSPs contribuent activement à la photogénération. Cependant, aucun photocourant n'a été mesuré au-delà de 1200 nm alors que le pic de la transition interbande de nos NTCSPs se situent aux environs de 1550 nm. Cette question a été abordée par quelques groupes de recherche et des résultats contradictoires ont été publiés. Ong *et al.* [167] montrent clairement dans leurs spectres d'EQE la présence de pics de photocourant qui correspondraient aux interbandes de leurs NTCSPs. Ceux-ci ont un très petit diamètre qui fait tomber leur transition aux environ de 900 nm, soit dans la région où le silicium produit déjà du photocourant. Les travaux de Švrcek *et al.* quant à ont rapporté que les NTCSPs [229] mélangés avec du nano silicium participent directement à la production de photocourant. À l'opposé, les spectres d'EQE rapportés par Kozawa *et al.* [181] et par *Wei et al.* [161] ne présentent aucun pic attribuable aux transitions interbandes. Il n'y a donc pas de consensus sur la nécessité de l'absence ou de la présence de pics de photocourant correspondant aux transitions interbandes des NTCSPs. Par ailleurs, dans le cas de nos NTCSPs (dont les transitions se situeraient au-delà de 1200 nm), cette contribution éventuelle se situerait en dehors de la zone spectrale où le soleil émet le plus de photons (400 à 700 nm).

L'EQE permet néanmoins de constater que les dispositifs NTCSPs/n-Si sont prometteurs de par leur large plage de production de photocourant. Ceci est mis en évidence lorsque les spectres d'EQE sont comparés à un spectre d'EQE d'une cellule solaire (figure 6 de l'article C.) La proportion relative du photocourant dans l'UV est beaucoup plus grande pour les dispositifs NTCSPs/n-Si que pour les cellules solaires à base de silicium, ouvrant la porte à une plus grande ECP puisque cette partie du spectre solaire pourra être utilisée de façon plus efficace.

Le rôle important du silicium a pu être constaté dans d'autres configurations. Par exemple, des dispositifs fabriqués avec du silicium très dopé n'ont produit aucun photocourant. De plus, des dispositifs produits avec des gaufres minces de silicium (75 µm) montrent des spectres d'EQE remarquablement différent de celui mesuré pour les dispositifs fabriqués avec une gaufre standard.



Figure 4.10 Comparaison de l'EQE pour un dispositif à base de silicium régulier (épaisseur 350 µm, carrés noirs) et de silicium mince (épaisseur 75 µm, cercles rouge).

En effet, la figure 4.10 monte que même si les deux courbes présentent des formes globalement similaires, la décroissance plus rapide dans l'infrarouge du dispositif fait avec une gaufre mince montre que le silicium joue également un rôle dans le processus de photogénération de ces dispositifs hybrides. En effet, un des facteurs limitant de la « minceur » des cellules solaires est que les photons à basse énergie (1000—1200 nm) ont un taux d'absorption relativement faible dans le silicium et nécessitent une épaisseur suffisante pour maximiser la production de photocourant [230]. Or, le silicium mince étant partiellement transparent dans l'infrarouge, l'EQE est abaissée dans cette région et ceci se reflète directement dans les dispositifs NTCSPs/n-Si. Des résultats similaires ont été obtenus pour des dispositifs à base de silicium amorphe [231].

Les résultats obtenus à partir de nos mesures d'EQE montrent que les NTCSPs contribuent au moins partiellement à la production de photocourant. En effet, les dispositifs NTCSPs/n-Si produisent un plus grand photocourant dans l'UV que des dispositifs de référence à base de silicium ou même que des cellules solaires à base de silicium. Les NTCSPs se comportent dans ce contexte comme un milieu générateur car s'ils absorbaient la lumière incidente sans contribuer à la production de photocourant, celle-ci diminuerait dans l'UV. En conséquence, le mécanisme dominant est possiblement celui de la jonction p-n formée par les NTCSPs et le n-Si. Étant donné qu'aussi bien les NTCSPs que le n-Si participent au processus de photogénération, et que les diamètres de nos NTCSPs (1.1 à 1.3 nm) correspondent à des transitions (1500 nm) audelà de la bande interdite du Si (1100 nm), nous ne sommes pas dans des conditions où l'on peut observer une signature spectrale due à la bande interdite des NTCSPs. Ainsi, la possibilité de production de photocourant par des jonctions de type Schottky ne pourra pas être éliminée à ce stade.

4.5 Efficacité de conversion de puissance

Dans le but de caractériser l'ECP de nos dispositifs à base de NTCSPs, des courbes J-V (sous obscurité et sous simulateur solaire AM 1.5) ont été systématiquement réalisées. Ces mesures peuvent livrer des informations sur l'ECP, sur les résistances internes et sur les mécanismes de recombinaison. L'ECP est la mesure qui permet d'évaluer quel pourcentage de l'énergie lumineuse incidente est transformé en énergie électrique. Son optimisation permet qualifier le potentiel des dispositifs à base de NTCSPs dans les applications photovoltaïques. Les courbes J-V sous lumière blanche permettent d'obtenir un nombre d'informations importantes sur les dispositifs NTCSPs/n-Si en donnant le J_{SC} , le V_{OC} et la qualité de la rectification. Dans cette section les propriétés d'ECP selon l'architecture (verticale ou horizontale) des dispositifs étudiés et les informations qui peut être tirées de chacune. Par la suite, en fonction des propriétés des films de NTCSP et les propriétés photovoltaïques des dispositifs seront abordés.

4.5.1 L'efficacité de conversion de puissance des dispositifs à base de nanotubes de carbone et n-Si selon leur configuration

L'ECP a été mesurée systématiquement dans des dispositifs planaires dans le but d'étudier la photogénération et les propriétés de la jonction NTCSPs/n-Si. En configuration planaire, il est possible d'illuminer de petites zones du dispositif et de comparer leur réponse PV respective. Par exemple, un dispositif avec une grande résistance montrerait un photocourant nettement plus faible lorsque le faisceau est éloigné des électrodes. La figure 3 (a) de l'article C montre qu'il est possible d'éclairer les dispositifs à différents endroits avec un faisceau confiné, les électrodes étant espacées d'environ 1 cm et le faisceau faisant 1 mm de large. Il est donc possible d'illuminer soit près de l'électrode connecté à la masse (ground) (C), près de l'électrode connectée à l'appareil de mesure (A) ou entre les deux (B). L'évolution de la production de photocourant en fonction de la position du faisceau révèle des informations sur le rôle des NTCSP dans la photogénération. Le sens du photocourant est inversé selon que le faisceau est placé près de A ou de C. De plus, même si J_{SC} reste du même ordre de grandeur, le courant près de l'électrode C est systématiquement plus élevé. Les charges produites dans le film de NTCSPs (des trous) sont évacuées directement par l'électrode d'argent sans avoir à traverser le film de NTCSP sur toute sa longueur. La photogénération plus élevée lorsque le faisceau est posé près de l'électrode qui est à la masse est attribuée au fait que les NTCSPs sont un semiconducteur de type p et que ceux-ci participent directement à la génération de photocourant. De plus, lorsque le faisceau est déplacé du point A au point C, il se trouve un point près du centre qui donne un photocourant nul où les contributions au courant des deux électrodes tendent à s'annuler (voir mortaise de la figure 7 (a) de l'article C). Dans ce sens, si le dispositif en entier est illuminé par une source lumineuse homogène, le photocourant est presque nul puisque les photocourants évacués par les deux électrodes s'annulent.

Le courant sous obscurité d'un dispositif planaire est montré en noir à la figure 7 (a) de l'article C : il est linéaire sur une plage de -1 à 1 V et montre une résistance de l'ordre de 30 k Ω . La résistance est calculée en prenant l'inverse de la pente dans les courbes. Il est à noter que les valeurs de résistance données dans cette section ne le sont qu'à titre comparatif. Par exemple, dans la configuration planaire, la superficie du dispositif est beaucoup plus grande que celle du faisceau incident et la superficie du faisceau a été utilisée pour obtenir une densité de courant. Il

est donc difficile, dans ce cas, de déduire les changements de résistance provoqués par l'illumination de façon précise.

Lorsqu'un faisceau lumineux est appliqué près de l'une des deux électrodes, une partie de la courbe J-V change brusquement de résistance tout en produisant du photocourant. Par exemple, lorsque le faisceau est près de l'électrode A, la partie du photocourant inférieure à 0.4 V change drastiquement de résistance, la faisant passer de $30 \text{ k}\Omega$ à 500Ω , montrant que la séparation des charges photogénérées se fait mal dans cette configuration et que celles-ci sont extraites plus facilement lorsqu'une tension électrique est appliquée. De plus, la haute résistance symétrique par rapport au signe de la tension appliquée, inhabituelle dans une jonction p-n ou Schottky, indique que le dispositif se comporte comme deux photodiodes se faisant face, tel que montré dans la figure 7 (b) de l'article C. La résistance du dispositif en configuration planaire est donc la somme de plusieurs composantes. La résistance du film de NTCSPs et du silicium s'ajoutent à la résistance jonction NTCSPs/n-Si en régime de saturation. Dans ce contexte, le régime de saturation correspond à une tension « arrière » tel qu'expliqué dans la section 2.3.1.

Le V_{OC} des dispositifs planaires initiaux fabriqués par drop casting est d'environ 0.15 V, en configuration planaire. Ceci est attribué en partie à la très haute valeur de R_{se} des films de NTCSP fabriqués par drop casting et en partie à la haute résistance induite par les photodiodes se faisant face. Des V_{OC} faibles, jusqu'à 0.38 V ont été observés pour des dispositifs à base de films fabriqués par spin coating. Cependant, ces valeurs restent plus petites que les valeurs attendues alors que des V_{OC} jusqu'à 0.6 V sont attendus (voir section 2.3.2, figure 2.20). La valeur de V_{OC} se trouve à être fortement limitée par la grande valeur de R_{se} qui émerge de la configuration de ces dispositifs. Malgré ces limites, les dispositifs planaires ont permis de faire la démonstration de principe de la photogénération des jonctions NTCSPs/n-Si et d'analyser les mécanismes de production de photocharges dans la direction parallèle à la surface des dispositifs.

En comparaison, les dispositifs de configuration verticale (géométrie classique des cellules solaires de Si) se comportent comme une seule photodiode sous illumination et montrent des comportements typiques de ce genre de dispositif (voir figure 7 (d) de l'article C). Les courbes J-V des dispositifs en configuration verticale montrent d'abord un caractère rectificatif sous obscurité, tel que montré dans la figure 7 (b) de l'article C par opposition aux dispositifs en configuration planaire qui montrent un comportement presque ohmique. Ce caractère rectificatif

contribue à contrer les effets de la photoconduction. Celle-ci reste présente, tel que mis en évidence par le changement de résistance du dispositif, tout en étant largement plus faible que dans la configuration planaire.

Le V_{OC} maximal obtenu dans ces type de dispositifs environ 0.46 V est plus élevé que dans les dispositifs planaires. La configuration verticale, étant donnée sa meilleure rectification inhérente (puisque la jonction NTCSPs/n-Si agit effectivement comme une diode) permet d'abaisser R_{sh}. Réciproquement, la trajectoire « verticale » (*i.e.* à travers l'épaisseur des NTCSPs et du Si plutôt que latéralement sur la surface) du photocourant limite R_{se} en comparaison de la configuration planaire. Le V_{OC} ainsi obtenu est plus élevé que dans la configuration planaire, puisque les charges photogénérées n'ont que l'épaisseur du film à traverser plutôt que toute sa dimension latérale (500 μ m vs. 1 cm). Le Voc semble toutefois être limité par la rectification plutôt modérée des dispositifs, qui peut se traduire par un R_{sh} faible. La résistance en régime arrière (pour les tensions inférieures à 0 V) est de 20 k Ω , indiquant la rectification assez faible de ce genre de dispositifs. En comparaison, une diode p-n à base de silicium peut montrer des résistances en régime arrière de l'ordre de 100 M Ω .

La méthode par « spray coating » nous a permis de fabriquer des films de façon plus contrôlée et reproductible que les deux premières méthodes avec lesquelles nous avons débuté ce travail de thèse. La qualité de ces films est reflétée, tel que montré dans la figure 2 de l'article D, par leur propriétés optiques et électriques. Les dispositifs fabriqués de cette façon l'ont été en déposant un certain volume de NTCSPs suspendus dans du DMF à 0.1 mg/ml sur une surface totale de 1 pouce². La masse de NTCSPs par unité de surface est donc connue et peut être utilisée comme référence pour comparer différents dispositifs. Ces études systématiques sont nécessaires pour optimiser l'ECP et pour visualiser les phénomènes physiques en jeu dans ces dispositifs. Une comparaison des courbes J-V de ces dispositifs, pour différentes valeurs de densité de films de NTCSPs, est montrée à la figure 4.11 (a).



Figure 4.11(a) Comparaison des mesures J-V pour des dispositifs NTCSPs/n-Si en configuration
verticale. (b) carrés noirs : valeurs d'ECP en fonction de la densité de NTCSPs déposée.
Cercles bleus : valeurs de FF en fonction de la densité de NTCSPs déposée

Cette figure permet de comparer directement la valeur de l'ECP et des paramètres tels J_{SC} et V_{OC} selon la quantité de NTCSP déposée sur le n-Si. Notons que dans ce cas, le Voc se situe entre 0.25 et 0.4 V, toujours dans les mêmes plages que les dispositifs produits par le drop casting et le spin coating. Cependant, dans les courbes données dans la figure 4.11, le FF varie de façon importante, passant de 23 % pour les dispositifs avec un faible ECP à 40 % pour l'optimum (figure 4.11 (b)). La courbe à 31 µg/cm² présente les meilleurs FF. Ceci se reflète directement dans l'ECP. L'ECP dans ces dispositifs varie de 0.6 % à 2.0 % avant de chuter rapidement entre 30 et 50 µg/cm². Les ECP pour ces dispositifs sont largement supérieures à celles que nous avons rapportées pour les dispositifs préparés par spin-coating. En effet, les dispositifs préparés par

spin-coating ont des ECP inférieures à 0.1 %. Il y a donc une nette amélioration de la qualité des dispositifs par le changement de méthode de fabrication de films de NTCSPs.

Les films de NTCSPs pour les dispositifs non optimaux présentent généralement un R_{se} élevé pour les basses densités ou un R_{sh} bas pour les hautes densités. Ceci est mis en évidence par la partie de la courbe J-V de 0.1 à 0.3 V du dispositif à 4.65 µg/cm² (carrés noirs) qui est presque linéaire, symptôme d'un R_{se} trop élevé. Inversement, la partie 0 à 0.1V dans la courbe pour les dispositifs à 46.5 µg/cm² montre un comportement linéaire ce qui indique que la rectification du dispositif a décru. La valeur élevée de R_{se} s'explique facilement : le film de NTCSPs étant plusieurs ordres de grandeurs moins conducteur dans les dispositifs à faible densité, une forte résistance s'ajoute au dispositif. La faible valeur de R_{sh} peut s'expliquer par le fait qu'une partie des NTCSPs est métallique et que la rectification de la jonction diminue lorsque qu'une plus grande densité surfacique de NTCSPs permet à plus de NTCSPs métalliques d'entrer en contact avec la surface et d'ainsi court-circuiter la photogénération des NTCSPs semi conducteurs. Des résultats similaires ont été rapportés par Jia *et al* [171] et par Li *et al.* [165] où il y a un optimum en fonction de la quantité de NTCSPs utilisée. Leurs résultats et interprétations restent toutefois grandement qualitatifs.

4.5.2 Efficacité de conversion de puissance et efficacité quantique externe en fonction des propriétés des films de nanotubes de carbone monoparoi

Les films de NTCSPs fabriqués par différentes méthodes montrent clairement une évolution des propriétés de photogénération en fonction de la quantité de NTCSPs qui forment le film, et ce, peu importe la méthode de fabrication employée, tel que montré dans la figure récapitulative 4.12 ci-dessous.



Figure 4.12Comparaison des valeurs d'EQE à 550 nm en fonction de la quantité de NTCSPs constituant
le film pour des dispositifs hybrides NTCSPs/n-Si (a) « drop casting » (b) « spin coating » (b)
 « spray coating »

Un optimum clair et bien défini est trouvé systématiquement pour l'EQE dans tous les types de dispositifs. Ce même phénomène de l'existence d'une quantité optimale de NTCSPs pour l'EQE a été observée pour l'ECP, mais de façon moins prononcée. Pour tenter de corréler les propriétés des films de NTCSPs avec celles des dispositifs NTCSPs/n-Si, nous avons introduit la notion d'utiliser une figure de mérite (article C). Cette figure de mérite, initialement utilisée dans films base d'oxyde conducteurs et transparents (TCO), tient compte des propriétés électriques et optiques des films de NTCSPs. [232]. Cette figure de mérite est donnée par l'équation suivante

$$FoM = \frac{T_{550nm}^{10}}{R_s}$$
(18)

où T_{550nm} est la transmission optique du film à 550 nm et R est la résistance du film. Cette figure de mérite montre une forte corrélation avec l'EQE. Elle a d'abord été appliquée pour des dispositifs NTC double paroi/n-Si, mais seulement une faible corrélation avec l'ECP a été démontrée et sans exploration de l'EQE [233]. La longueur d'onde de 550 nm, initialement choisie pour le pic de sensibilité de l'œil, est aussi applicable pour des applications photovoltaïques puisque la courbe d'émission du soleil (spectre AM 1.5) se situe à environ 550 nm (voir figure 2.17). Nous avons trouvé que l'optimum de la figure de mérite par rapport à l'épaisseur des films de NTCSPs correspondait au maximum de l'EQE dans des dispositifs NTCSPs/n-Si qui sont fabriqués par spin-coating (figure 5 (b) de l'article C) et par « spray coating » (figure 3 (a) de l'article D.) Dans le premier cas, nous avons montré que l'optimum de la figure de mérite. Dans le deuxième cas, l'EQE est comparée directement à la figure de mérite en fonction de la densité

surfacique de NTCSPs déposée. La forte ressemblance des variations de la FoM et de l'EQE en fonction de l'épaisseur des films de NTCSPs suggère fortement que la figure de mérite peut être utilisée directement pour l'optimisation de la performance PV de ces dispositifs. Ainsi, la figure 4.11 montre qu'il y a d'abord une croissance rapide de la FoM causée par la décroissance exponentielle de la résistance du film de NTCSPs avec un maximum entre 10 et 15 μ g/cm² suivi d'une descente plus lente contrôlée par la décroissance linéaire de la transmission optique du film de NTCSPs.

En traçant l'EQE contre la figure de mérite en échelle logarithmique (points rouges de la figure 3 (b) de l'article D), il est possible de montrer une bonne corrélation entre les deux paramètres. L'EQE augmente d'environ 15 % par décade et commence à croître de façon importante à partir de $10^{-8} \Omega^{-1}$. Cette forte corrélation montre donc l'utilité d'une figure de mérite, qui permet de prédire l'EQE d'un dispositif à partir des propriétés du film de NTCSPs. Pour confirmer la validité de la figure de mérite, des points supplémentaires ont été tirés de la littérature (carré et losange rouge). Des dispositifs à base de NTCSPs commerciaux ont aussi montré la même tendance. Cette optimisation nous a donc permis d'obtenir des dispositifs dont l'EQE peut être prédite à partir d'une figure de mérite et dont la valeur excède 55% à travers le spectre visible.

Parallèlement à ceci, l'ECP, tel que montrée dans la figure 3 (b) de l'article C, suit aussi une tendance croissante globale en fonction de la figure de mérite. À partir des données tirées de nos dispositifs et de la littérature, il est possible de voir que la FoM permet de tracer une limite supérieure de la valeur de l'ECP, indiquant donc qu'il existe aussi un lien entre l'ECP et la figure de mérite. Il semble aussi y avoir la présence d'un seuil : lorsque la FoM se situe sous $10^{-9} \Omega$. À partir de ce point, l'ECP croît rapidement, d'environ 2% par décade. L'ECP est donc corrélée positivement mais faiblement avec la FoM. Ces tendances étant moins respectées dans l'ECP, d'autres propriétés des dispositifs et des films doivent être prises en compte. Par exemple, R_{se} et R_{sh} affectent l'EQE, mais ont un proportionnellement très important sur l'ECP. Un changement d'un ordre de grandeur d'une de ces deux résistances peut changer d'autant l'ECP en abaissant le FF et le V_{OC} tout en ayant un effet minime sur J_{SC}.

La FoM repose principalement sur des considérations pratiques des dispositifs à base d'oxyde conducteur. Elle permet d'établir l'épaisseur optimale pour obtenir une transmission optique de plus 90 % tout en maximisant la conduction électrique. Le haut exposant appliqué à la

transmission (10) permet de favoriser l'utilisation de films minces. D'autres figures de mérite ont été proposées pour évaluer les films de NTCSPs [234,235], mais elles ne sont pas tout à fait applicables à nos besoins. En effet, ces figures de mérite font lien entre la résistance et la transparence d'un film de NTCSPs de façon à mesurer la tendance globale de l'évolution de la transparence en fonction de la résistivité. Cette façon de faire permet de quantifier une méthode fabrication de films ou un type de NTCSP de façon globale sans permettre mais ne permet pas d'évaluer les propriétés d'un film individuel.

A partir de la corrélation que nous avons établie entre la FoM et l'EQE ou la PCE (figure 3 de l'article D), nous avons démontré qu'il est possible de prédire les propriétés d'un dispositif photovoltaïque à partir des propriétés des films de NTCSPs. Il est aussi possible à partir de cette corrélation que les films gagneraient à abaisser leur FoM de 2 à 3 ordres de pour maximiser l'EQE et l'ECP. Pour ce faire, deux approches évidentes peuvent être employées pour y parvenir : augmenter la transparence ou diminuer la résistance des films. Il faut idéalement faire les deux de façon simultanée. Pour ce faire, une meilleure dispersion des NTCSPs et une plus grande pureté aident grandement à augmenter la transparence optique des films de NTCSPs. Des NTCSPs suspendus individuellement (i.e. pas dans des liasses) permettraient de faire un réseau qui percolerait à une densité massique beaucoup plus faible qu'un film de NTCSPs constitués de liasses [167,236]. Dans ce sens, les NTCSPs à l'intérieur des liasses absorbent la lumière incidente (abaissant ainsi la transparence) sans augmenter de façon importante la conduction électrique globale du film. De plus, les NTCSPs formant les liasses ne sont pas en contact direct avec le n-Si et peuvent difficilement contribuer à la production de photocourant. La longueur des liasses et des NTCSP a aussi un impact important sur conductivité des films de NTCSPs. Des études dans ce sens ont montré que la conductivité de films de NTCSPs augmente de façon exponentielle selon la longueur moyenne des liasses [237]. En effet, plus les liasses sont longues, plus elles peuvent établir un grand nombre d'interconnexions, ce qui favorise grandement la percolation au sein du film de NTCSPs.

Il serait également important d'effectuer les mêmes études à partir de films de NTCSPs ne comprenant que des NTCSP métalliques ou semiconducteurs [173]. Ce type de mesure jetterait un éclairage sur les contributions des deux types de NTCSPs au sein des dispositifs hybrides PV. Cependant, la fabrication de tels films de NTCSPs se bute un certain nombre de difficultés. Deux approches principales existent pour obtenir des films de NTCSPs. La première consiste à séparer chimiquement et par centrifugation les NTCSPs métalliques et semiconducteurs. Cette Pour parvenir à cette fin, il est nécessaire de fonctionnaliser les NTCSPs avec des molécules organiques et des surfactants. [238,239], Ces molécules sont par la suite difficiles à retirer et nuisent à la conductivité électrique des films de NTCSPs [240].

Parallèlement, le dopage des films permet de diminuer de façon considérable la résistance tout en augmentant la densité de porteurs de charge disponibles, ce qui augmente directement la figure de mérite, l'EQE et l'ECP, tel que mentionné à la section 4.2.4.

4.5.3 Saturation de la production de photocourant

Le lien direct entre l'EQE et l'ECP est délicat à établir étant donné le rôle des résistances parasites mentionnées ci-haut. Par ailleurs, nous avons observé des effets de saturation apparaissent dans les dispositifs NTCSPs/n-Si. En d'autres termes, les dispositifs ne parviennent pas à évacuer toutes les photocharges lorsque la lumière incidente est intense. Ceci est directement mis en évidence dans des mesures d'EQE effectuées avec des lasers (405 nm et 633 nm) dont l'intensité peut être contrôlée (voir figure 4.13 (a)). On peut y voir que l'EQE dépend très fortement de l'intensité de la lumière incidente, passant de près de 60% pour des intensités de 0.1 mW/cm², équivalente à celles utilisées dans le montage d'EQE, à moins de 2% pour des intensités de l'ordre de 100 mW/cm², soit l'intensité d'une source AM 1.5 utilisée dans les simulateurs solaires. Ce phénomène de saturation est partiellement responsable du désaccord entre l'EQE et l'ECP. Il n'est pas intuitif de considérer qu'un dispositif présentant des EQE de plus de 50 % aient de faibles J_{sc}. Or, il appert que l'ÉQE chute elle aussi drastiquement lorsque l'intensité de la source lumineuse est équivalente à celle d'une source solaire.



Figure 4.13 (a) Évolution de l'EQE de dispositifs NTCSPs/n-Si en fonction de l'intensité du laser incident
(b) Évolution de l'ECP de dispositifs NTCSPs/n-Si en fonction de l'intensité d'un spectre solaire incident.

La figure 4.13 (b) montre une tendance similaire à celle obtenue pour l'EQE : L'ECP décroît de façon importante avec l'intensité de la lumière incidente, se situant à 10% pour de faibles intensités et tombant sous les 1% pour des hautes intensités. Ce type de comportement peut être attribué à deux phénomènes principaux : une faible densité de porteurs de charge des NTCSP et/ou une R_{se} trop élevée. Une faible densité de porteurs de charge dans les NTCSPs limite la possibilité de production du photocourant dans les hautes intensités puisqu'une proportion de plus en plus grande des photons ne pourraient plus produire de paires électron-trou évacuées par la jonction NTCSPs/n-Si. Une Rse élevée se manifeste aussi dans les dispositifs photovoltaïques par une baisse de l'ECP lorsque la source lumineuse augmente en intensité [241]. Les figures 4.14 (a) et 4.14 (b) montrent l'évolution de courbes J-V en fonction de l'intensité lumineuse pour $R_{se} = 10 \Omega$ et $R_{se} = 0.1 \Omega$ respectivement. Nous y montrons clairement que l'effet d'une R_{se} élevée pour des sources lumineuses intenses est plus prononcé dans des dispositifs où le Rse est bas. En effet, FF se dégrade plus rapidement pour les dispositifs non-idéaux présentés en (a). Ces simulations ont été effectuées avec le logiciel QUCS [122] sur le circuit standard d'une cellule solaire. Dans les deux simulations, l'intensité maximale a été simulée par une source de courant de 40 mA/cm², ce qui correspond à une EQE de 100% pour une lumière monochromatique de 550 nm à 100 mW/cm2, Les autres intensités sont espacées également entre 0 et 40 mA/cm². Il s'agit ici bien sûr d'une approximation qui sert dans ce cas de borne supérieure à la quantité lumière qu'une cellule solaire peut convertir en photocourant. Néanmoins, l'effet d'un Rse élevé

se fait remarquer pour des valeurs aussi basses que R_{se} =10 Ω , comme le montre la figure 4.14 (a). Il s'agit d'un modèle simple, qui ne tient pas compte d'effet poussés, tels des recombinaisons Auger ou des effets de non-idéalité de la diode. Cependant, à partir d'une telle simulation, il est possible de constater que la résistance des films et des contacts est un paramètre critique et qui a un effet direct sur l'ECP en fonction de l'intensité de la source lumineuse. Il permet notamment de constater que des films de NTCSPs devront offrir des résistances maximales de quelques 10 Ω pour être utilisables des dispositifs hybrides NTCSPs/n-Si.



Figure 4.14 (a) évolution des courbes J-V en fonction de l'intensité de la source lumineuse pour un dispositif ayant un Rse élevé. (b) évolution des courbes J-V en fonction de l'intensité de la source lumineuse pour un dispositif ayant un R_{se} bas.

4.5.4 Dopage des films de nanotubes de carbone monoparoi à l'acide nitrique

Dans le but de mieux illustrer ces phénomènes, il est possible de doper les NTCSP avec une solution d'acide nitrique dilué. Tel qu'expliqué dans la section 4.2.5, il est possible de fortement doper les NTCSPs par cette méthode et donc d'augmenter de façon importante la densité de porteurs de charge disponible. Les mêmes mesures de réponse en fonction de l'intensité peuvent être effectuées sur des dispositifs dopés. L'évolution de la photoréponse est montrée dans la figure 4.15.



Figure 4.15 (a) EQE en fonction de l'intensité de la source lumineuse pour un dispositif NTCSPs/n-Si dopé à l'acide. (b) ECP en fonction de l'intensité d'un dispositif NTCSPs/n-Si dopé à l'acide nitrique

Les films dopés montrent des EQE maximales de près de 70 % pour les faibles intensités pour les deux lasers étudiés, qui décroissent moins rapidement lorsque l'intensité est augmentée pour se stabiliser entre 2 et 5 % vers les intensités d'environ 100 mW/cm². L'ECP suit une tendance similaire, présentant des ECP élevées pour les basses intensités avec une décroissance vers les hautes puissances. Cette décroissance est toutefois moins prononcée que pour les dispositifs non-dopés, indiquant une plus grande disponibilité des porteurs de charge. Les effets du dopage à l'acide peuvent aussi être vus directement dans les dispositifs à base de NTCSPs lorsque mesurés sous simulateur solaire. (Mortaise de la figure 3 (a) de l'article C.)

Le dopage à l'acide nitrique vient augmenter de façon considérable l'ECP, la faisant passer, dans ce cas-ci, de 2% à 4%. Cette augmentation remarquable peut être attribuée à plusieurs phénomènes. Une augmentation du nombre de charges disponibles à la photogénération par une adsorption des agents oxydants et une fonctionnalisation mineure des NTCSPs sont essentiellement responsables de l'augmentation de la production de photocourant [171]. Jia *et al* propose aussi dans le même travail que le remplissage des porosités par un milieu conducteur contribue à l'augmentation de la production de photocourant. Cette dernière explication peut être simplement rejetée car des dopages avec d'autres liquides conducteurs (du NaCl [171], Na₂SO₄ dans nos propres travaux) n'ont montré aucune amélioration de la photogénération ou de l'ECP. De plus, le dopage par acide nitrique est un relativement bien établi dans la littérature. [242,243]

D'autres mécanismes ont aussi été proposés pour expliquer cet effet : par exemple, la croissance d'une couche d'oxyde d'épaisseur favorable à l'optimisation d'une cellule MIS [174]. Cependant, des expérimentations de cyclage de la couche interfacial d'oxyde de silicium ont montré que la présence d'oxyde a une importance pour la photogénération. L'acide nitrique oxyde facilement le silicium, ce qui en fait un produit approprié pour ce genre d'étude [174]. Néanmoins, le traitement par HF pour retirer la couche d'oxyde natif de silicium dans le but de favoriser un contact intime entre les NTCSP et le n-Si semble être utilisé de façon systématique dans les études portant sur les dispositifs NTCSPs/n-Si. L'approche utilisée par la plupart des groupes (retirer la couche d'oxyde natif du Si avec du HF) invalide l'idée que la couche d'oxyde interfacial vienne contribuer à un éventuel mécanisme MIS. De plus, des résultats récents de Bai *et al.* ont employé un dopage *in-situ* avec de l'oxygène gazeux pour montrer que le mécanisme dominant dans l'amélioration est l'adsorption de molécules d'oxygène [244].

Le dopage par acide des films de NTCSPs augmente la valeur de la figure de mérite d'un ordre de grandeur, puisque la résistance chute d'autant sans affecter la transparence à 550 nm. Comme montré à la figure 4.15 (a), une augmentation importante de l'EQE est observée pour les films dopés. Cette augmentation, qui pousse l'EQE à près de 70 % correspond à l'augmentation de l'EQE prédite par la corrélation établie dans la figure 3(b) de l'article D, qui prévoit une augmentation de l'EQE de ~15% pour une baisse d'un ordre de grandeur de la valeur de la FoM. Le dopage par acide nitrique permet donc de valider une fois de plus la pertinence de l'utilisation de la figure de mérite.

4.6 **Rôle des NTCSPs dans la photogénération**

Le rôle exact des NTCSP dans les dispositifs NTCSPs/n-Si reste un sujet de débat. Dans notre cas, et étant donné le diamètre de nos NTCSPs (~1.3 nm), ce qui correspond à une transition S_{11} à 1500 nm (donc au-delà de la valeur de la bande interdite du Si à ~1100 nm, nous n'étions pas en mesure d'observer de pic de photogénération. Soulignons cependant que la présence de pics de photogénération proche de la transition interbande des NTCSPs est un point qui est controversé dans la littérature. En effet, les travaux de Bai *et al.* [176] et de Ong *et al.* [167] ont tout deux montré la présence de pics causés par les transitions S₁₁ et S₂₂ des NTCSP qu'ils ont employé. Cependant, les travaux de Shi *et al.* [177] et ceux de Kozawa *et al.* [181] n'ont relevé

aucune trace de ces pics. De plus, les formes des courbes d'EQE publiées varient. Dans les travaux Jia *et al* [161], l'EQE suit plutôt la forme d'une photodiode de silicium présentée à la figure 4.9. Par contre, dans les travaux de Kozawa *et al.* [181]. et de Bai *et al.* [176], la courbe d'EQE montre plutôt une forme similaire à la nôtre (Article C et D), avec la présence d'un plateau à travers le visible. Les NTCSPs montrent systématiquement une augmentation de la production de photocourant dans l'UV, région où ils absorbent fortement, ce qui indique qu'ils contribuent activement à la photogénération. Comme les films de NTCSPs ont une absorption optique inférieure à 20 % (voir figure 2 (a) de l'article D), ils ne peuvent être uniquement responsables d'EQE de plus de 50 %.

Certains travaux ont même proposé que les NTCSPs formeraient des jonctions de type Schottky qui seraient responsables de la photogénération. En particulier, les travaux de Wadhwa et al. [172,245] vont plus loin dans ce sens. Un coude dans les courbes J-V près de V_{OC} constitue un de leurs arguments principaux. Le coude est attribué à l'accumulation de charges non évacuées dans les NTCSPs qui forment des dipôles en surface. L'énergie des dipôles vient s'ajouter à la valeur de la barrière Schottky dans les tensions électriques près de V_{OC} dans un modèle Schottky classique. En dopant le film de NTCSP avec un liquide ionique, ils affirment créer une couche d'inversion qui annule l'effet de ces dipôles. Toutefois, des travaux théoriques montrent que ce mécanisme n'est pas inhérent à la présence d'une diode Schottky, mais bien à la présence d'une nanostructure qui limite la propagation des charges à l'interface NTCSPs/n-Si. Ces charges s'accumulent près de la surface étant donné qu'elles ne peuvent se déplacer librement sur la surface comme elles pourraient le faire dans un film métallique continu dans dispositif Schottky classique. De plus, ces phénomènes sont favorisés par une faible densité de porteurs de charges dans le nanomatériau, ce qui est directement remédié par du dopage [246]. Malgré ce que les travaux de Wadhwa et al avancent, la présence du coude n'est pas un élément de preuve suffisant pour affirmer qu'il y a présence d'un dispositif de type Schottky, puisque la forme des courbes J-V peut s'expliquer par des effets induits par la structure des NTCSPs.

Il a nous été possible de montrer qu'il est possible de doper les NTCSP avec des acides forts, augmentant ainsi la disponibilité des porteurs de charge, renversant partiellement les effets de saturation de la production du photocourant observés pour les hautes intensités lumineuses. Il semble toutefois qu'il s'agisse bien des effets d'un dopage et non d'une simple diminution de la résistance du film par la présence d'un liquide qui serait responsable de l'augmentation de l'ECP. Il est aussi possible qu'une couche d'oxyde d'épaisseur optimale se forme à l'interface avec les NTCSPs, contribuant ainsi à la production de photocourant dans un mécanisme de diode Schottky. Des résultats de Jia *et al.* [174] ont montré qu'il est possible d'optimiser la production de photocourant en faisant croître une couche d'oxyde silicium interfacial avec les NTCSPs, de façon à créer une barrière optimale dans la jonction NTCSPs/n-Si qui maximiserait l'inversion des bandes à l'interface. Cette technique est couramment étudiée et employée dans les cellules solaires de type MIS. Or, dans le cas d'une jonction p-n, toute résistance de contact diminuerait la conversion de puissance. Nous avons testé ce concept en déposant préalablement sur des substrats de silicium une quantité contrôlée d'oxyde de silicium. Cette couche mince a été déposée par pulvérisation magnétron sous atmosphère d'oxygène de façon obtenir un film mince d'oxyde qui isolerait le film de NTCSPs de la surface de n-Si.



Figure 4.16 Comparaison de courbes J-V pour différentes épaisseurs de SiO2 dans des dispositifs photovoltaïques hybrides NTCSPs/n-Si

La figure 4.16 compare donc les courbes J-V pour 3 valeurs d'épaisseur de la couche d'oxyde. Le dispositif sans oxyde se comporte normalement et présente une PCE de l'ordre de 2.5 %. Cette valeur chute de plus de 80% pour le dispositif avec 2 nm et tombe à 0 pour le dispositif avec un film d'oxyde plus épais. La couche d'oxyde interfacial nuit donc grandement à l'ECP. En conséquence, il est très peu probable que ces dispositifs se comportent comme des dispositifs de type Schottky (MIS.) De plus, si nous étions en présence d'un mécanisme purement Schottky, les NTCMPs seraient un excellent candidat pour la production de photocourant dans cette condition mais ils montrent systématiquement des efficacités plus basses que les NTCSPs [247].

Le point le plus important est par contre la présence de pics correspondant aux transitions interbandes dans l'EQE des dispositifs NTCSPs/n-Si rapportés par Bai *et al.*[176] et par Ong *et al.* [167] Dans ce sens, il serait nécessaire de poursuivre l'étude de ces dispositifs en utilisant des NTCSPs de très petits diamètres séparés par type (métallique ou semi conducteur) et de mener des études sur les spectres d'EQE et les courbes J-V. Il est donc fort probable que les deux mécanismes contribuent à la photogénération. Ce type d'expérimentation permettrait de lever une fois pour tout le doute qui plane sur les mécanismes. Finalement, des travaux récents de Jung *et al.* ont montré par des mesures en fonction de la température que les dispositifs NTCSPs/n-Si se comportent plutôt comme une jonction p-n que comme une jonction Schottky [186].

En résumé, la plupart des indices semblent pointer vers un mécanisme de type jonction p-n. En effet, des pics correspondant aux transitions interbande des NTCSPs ont été rapportés. De plus, nous avons montré que le dopage des NTCSPs contribue fortement à améliorer l'ECP. Nous avons aussi montré que l'ajout d'une couche d'oxyde nuit directement à l'ECP, ce qui va directement à l'encontre du modèle MIS. Finalement, une production accrue de photocourant dans l'UV, où les NTCSPs absorbent la lumière fortement, montrent qu'ils participent activement à la photogénération.

4.7 Conclusion

Dans le cadre de ce chapitre, nous avons abordé les différentes étapes de fabrication construction d'un dispositif photovoltaïque NTCSPs/n-Si. L'élaboration de films de NTCSPs a été présentée en détail. Nous avons ainsi retenu la méthode de « spray coating » come méthode la plus appropriée pour la déposition de films minces de NTCSPs de façon reproductible et de les intégrer directement dans des dispositifs. L'EQE, comme outil et comme paramètre à optimiser, a été exploitée en profondeur dans le but d'établir les phénomènes prépondérants responsables de la photogénération. Nous avons montré que les dispositifs NTCSPs/n-Si produisent du photocourant sur les mêmes plages que le n-Si avec une amélioration relative importante dans l'UV. Nous avons aussi montré qu'il est possible d'optimiser l'EQE à partir de la quantité de NTCSPs contenus dans les films en variant les propriétés des films selon les méthodes de fabrication de film.

CHAPITRE 5 CONCLUSION

Les défis posés par la production et la consommation d'énergie à l'échelle mondiale font partie des grands problèmes du 21e siècle. L'énergie solaire est considérée comme une des technologies essentielles pour contribuer à réduire de l'utilisation des carburants fossiles, dont le coût et les impacts environnementaux ne cessent de croître. Bien que les coûts de fabrication et d'utilisation des panneaux solaires classiques à base de silicium décroissent constamment, leur conversion de puissance possède une limite théorique de 30 %. Cela signifie qu'au moins 70 % de l'énergie solaire incidente n'est pas exploitée par la plupart des technologies actuelles. Pour surmonter cette difficulté, des cellules solaires dites de troisième génération emploient des nouveaux matériaux, dont les NTCSPs. Ces matériaux, de par leurs dimensions et leurs propriétés uniques peuvent surpasser les limites des semiconducteurs classiques. Les NTCSPs, qui combinent une valeur de bande interdite variable, une très haute mobilité électronique et un dopage spontané de type p, constituent un matériau dont le plein potentiel reste encore à découvrir et à exploiter.

Nous avons dans un premier temps étudié la synthèse des NTCSPs par ablation laser KrF et porté une attention particulière à l'optimisation du diamètre et de la qualité des NTCSPs. Différentes spectroscopies optiques combinées aux observations de microscopie électronique nous ont permis d'approfondir nos connaissances sur l'effet de certains paramètres de synthèse des NTCSPs. Nous avons ainsi consolidé nos acquis et savoir-faire sur la synthèse de NTCSPs par ablation laser KrF. D'ailleurs, notre groupe a été le premier à employer ce type de laser pour la synthèse des NTCSPs. Ainsi, en plus d'avoir optimisé la synthèse des NTCSPs avec un réacteur novateur en forme de « y », qui permet de découpler le faisceau laser de l'axe principal du four, nous avons proposé un modèle de croissance semi-empirique qui permet de raffiner le modèle de croissance des NTCSPs par ablation laser STCSPs par ablation laser semi-empirique qui permet de raffiner le modèle de croissance des NTCSPs par ablation laser généralement accepté.

Pour intégrer les NTCSPs dans des dispositifs photovoltaïques, nous avons développé plusieurs méthodes de fabrication, notamment les méthodes par « spin coating » et par « spray coating ». Nous avons démontré la grande gamme de combinaisons des paramètres optiques et électriques que peuvent avoir les films de NTCSPs. De façon générale, nous avons montré que plus les films de NTCSPs sont épais, plus leur absorption optique augmente et plus leur résistance électrique

décroît. Le premier se comporte de façon linéaire et le deuxième de façon exponentielle. Ce dernier comportement est du aux modes de conduction percolatif où c'est le nombre d'interconnexions des NTCSPs qui domine le transport plutôt que la conduction électrique des NTCSPs ou des liasses individuelles. Au final, la méthode de fabrication par « spray coating » a été retenue pour la fabrication de films de NTCSPs car elle permet de travailler efficacement avec une grande variété de tailles et de surface de dispositif tout en assurant une bonne homogénéité des films.

Ces films ont donc été ajouté à du n-Si pour obtenir des dispositifs PV hybrides. Nous sommes les premiers à avoir étudié l'EQE des dispositifs NTCSPs/n-Si, rapportant des valeurs de plus 55% à travers le visible. De plus, nous avons réalisé une étude comparative de la production de photocourant en fonction de la géométrie de collection du courant (verticale ou horizontale) utilisée au sein des dispositifs, permettant de faire ressortir le rôle des NTCSPs dans le processus de photogénération. Par ailleurs, nous avons montré que le Si contribue également à la génération du photocourant, tel qu'illustré par les spectres EQE qui s'arrêtent au bandgap du silicium. Nos résultats ont permis de montrer pour la première fois la contribution particulière des NTCSPs pour la production du photocourant dans l'UV à comparé des dispositifs à base de silicium. En adoptant une figure de mérite permettant de qualifier simultanément les propriétés optiques et électriques des films de NTCSPs, nous avons pu la corréler, pour la première fois, à l'EQE des dispositifs PV. Cette corrélation nous a permis d'optimiser non seulement l'EQE, mais conséquemment la PCE de nos dispositifs à 2 %. Ce taux de conversion de puissance a même été amélioré à 4.1 % en augmentant l dopage des films de NTCSPs par exposition à l'acide nitrique. Nous avons par ailleurs observé un phénomène de saturation pour la production de photocourant dans les hautes intensités lumineuses. L'étude et une meilleure compréhension de ce phénomène est une étape importante pour améliorer davantage l'EQE et la PCE de ces dispositifs. Nous n'avions pas pu traiter en détail ces aspects de saturation dans le cadre de ce travail.

Ce faisant, nous croyons avoir atteint les trois objectifs principaux de ce travail de recherche. Le premier objectif, soit l'optimisation de la synthèse des NTCSPs par ablation laser dans le nouveau réacteur en « y », a été accompli avec succès. Nous avons mis en œuvre et optimisé un procédé de synthèse des NTCSPs de haute qualité et de façon reproductible. Le deuxième objectif, soit l'intégration des NTCSPs dans des dispositifs photovoltaïques à base de silicium, a

été atteint avec succès. En effet, des NTCSPs de haute qualité ont été intégrés dans des dispositifs photovoltaïques et une panoplie de mesures et d'études ont été effectuées sur ceux-ci. Nous avons ainsi démontré la capacité de photogénération des NTCSPs en les intégrant dans des dispositifs photovoltaïques hybrides de type NTCSPs/n-Si. Le troisième et dernier objectif, soit l'étude des mécanismes régissant la production de photocourant dans les dispositifs NTCSPs/n-Si et l'établissement des corrélations possibles entre les propriétés des NTCSPs et leur performance PV, a été également atteint. En effet, nous avons pu montrer que le photocourant est for probablement produit par les multitudes d'hétérojonctions p-n qui se forment entre les NTCSPs et le n-Si. Enfin, la corrélation que nous avons pu établir entre la FoM et l'EQE est également une contribution originale qui pourrait tracer la voie pour une maximisation de l'EQE et de la PCE (dans une moindre mesure) de ces nouveaux dispositifs PV.

Malgré les étapes franchies dans le cadre de ce travail de thèse, de nombreuses voies restent à explorer tant pour la synthèse des NTCSPs que pour le développement de cellules solaires. Par exemple, le mécanisme de croissance proposé ici repose sur des considérations empiriques et permet de faire le lien entre la température de synthèse, les espèces présentes dans le produit final, la concentration de catalyseur et le diamètre des NTCSP.

Ce modèle ouvre la porte à une nouvelle avenue dans l'optimisation de la synthèse par ablation laser. L'effet de l'espèce de métal employé comme catalyseur dans la synthèse par ablation laser est étudié depuis 1993, mais est toujours mal compris. Dans le cadre du modèle proposé dans cette thèse, connaître les tailles préférentielles de chaque métal catalyseur à une température de synthèse donnée devrait permettre de faire la lumière sur ce problème. Parallèlement, Le mode de croissance des NTCSPs dans la décharge d'arc électrique est encore mal compris. Il est cependant attendu que le mode de croissance des NTCSPs dans la décharge d'arc électrique soit similaire à celui par ablation laser mais que le faible temps de transit et le taux de dissociation plus faible des atomes nuisent à la qualité du produit final.

Un autre aspect qui mérite d'être approfondi, c'est l'identification exacte, voire la modélisation des mécanismes par lesquels les NTCSPs participent à la photogénération dans ces dispositifs. En effet, même s'il y semble y avoir un certain accord sur le rôle des jonctions p-n formées entre les NTCSPs et le n-Si dans la production de photocourant, d'autres études sont nécessaires pour apporter une réponse définitive à ces aspects. Dans ce sens, des dispositifs produits à partir de

différents substrats, tels que le Ge ou le SiC, ou à partir de NTCSP de différents diamètres devraient aider à résoudre ce problème, ce qui permettrait de comparer le rôle du substrat dans la photogénération et de tirer au clair la nature des jonctions produisant le photocourant. De plus, il serait intéressant de doper les NTCSPs par différentes méthodes, que ce soit par fonctionnalisation chimique ou par intercalation d'atomes ou encore en les combinant avec d'autres nanomatériaux et d'en étudier les effets sur la photogénération à la lumière des résultats encourageants avec le dopage à l'acide nitrique. L'ajout de nanomatériaux tels des nanoparticules de PbS ou TiO₂, [248] une approche qui est présentement en cours de développement dans notre groupe, permettrait de tirer avantage de la dualité des NTCSPs comme milieu générateur en contact avec le Si et comme canal évacuateur des charges qui seraient produites par les nanoparticules.

Section 2 : Articles
Cet article a dû être retiré en raison de restrictions liées au droit d'auteur. Vous pouvez le consulter à l'adresse suivante : Doi : 10.1007/s11051-011-0409-9

CHAPITRE 6 PULSED KrF-LASER SYNTHESIS OF SINGLE-WALL-CARBON-NANOTUBES: EFFECTS OF CATALYST CONTENT AND FURNACE TEMPERATURE ON THEIR NANOSTRUCTURE AND PHOTOLUMINESCENCE PROPERTIES (ARTICLE A)

Synthèse de nanotubes de carbone monoparoi par ablation laser KrF: effets du contenu de catalyseur et de la température de la fournaise sur leur nanostructure et leurs propriétés de photoluminescence.

V. Le Borgne,¹ B. Aïssa,¹ M. Mohamedi,¹ Y. A. Kim,² M. Endo,² M. A. El Khakani¹

1-Institut National de la Recherche Scientifique, INRS-Énergie, Matériaux et Télécommunications, 1650 Lionel-Boulet, Varennes, QC J3X 1S2, Canada

2-Faculty of Engineering, Shinshu University, Wakasato, Nagano-shi 380-8553, Japan

Journal of Nanoparticle Research 13:5759-5767 (2011)

Dans cet article, nous avons utilisé un laser KrF (248 nm, 20 ns) pour la pour la synthèse de nanotubes de carbone monoparoi (NTCSP) à partir d'une cible de graphite chargée de catalyseur Co/Ni, sous différentes conditions de croissance. En variant la concentration de catalyseur dans la cible, de 0 à 2.4 %, les NTCSPs synthétisés par laser, sous une température de fournaise de 1100 °C, peuvent être décorés de fullerène C_{60} , dont la densité décroît lors que le contenu de la cible en catalyseur est diminué. L'effet de la concentration de catalyseur sur les nanostructures de carbone produites (C_{60} vs. NTCSPs) a été systématiquement investigué par différentes méthodes de caractérisation dont la spectroscopie Raman, la thermogravimétrie et les microscopies électroniques. Une concentration de 1.2 % at. a été identifiée comme étant l'optimum pour la production de SWCNTs sans trace de C_{60} . En conséquence, sous les conditions de croissance optimales, les NTCSPs ont montré une distribution de diamètre très étroite (près de 1.2 nm) avec des longueurs de plus de 10 µm. En augmentant la température de synthèse de 900 °C à 1150 °C, le diamètre des NTCSPs peut être varié de 0.9 à 1.3 nm. Cette variation de diamètre a été mise en évidence par des mesures de spectroscopie Raman et d'absorption optique. Les effets sur la photoluminescence sont aussi discutés.

CHAPITRE 7 ENHANCED PHOTOCURRENT GENERATION FROM UV-LASER-SYNTHESIZED-SINGLE-WALLCARBON-NANOTUBES/n-SILICON HYBRID PLANAR DEVICES (ARTICLE B)

Génération de photocourant améliorée à partir de dispositifs planaires hybrides constitués de nanotubes de carbone monoparois synthétisés par laser UV et de silicium type n.

V. Le Borgne¹, P. Castrucci², S. Del Gobbo², M. Scarselli², M. De Crescenzi², M. Mohamedi¹ et M. A. El Khakani¹

1-Institut National de la Recherche Scientifique, INRS-Énergie, Matériaux et Télécommunications, 1650 Lionel-Boulet, Varennes, QC J3X 1S2, Canada

2-Dipartimento di Fisica, Unità CNISM, Università di Roma "Tor Vergata", 00133 Roma, Italy

Applied Physics Letters 97 193105 (2010)

Nous rapportons la production significative de photocourant (PC) de dispositifs planaires construits par le dépôt par drop casting de NTCSPs fabriqués par ablation laser KrF sur des substrats de n-Si. Ces dispositifs hybrides montrent la génération de PC avec des EQE jusqu'à 10 %. Leur EQE a été optimisée en contrôlant la quantité de NTCSPs déposés et est significativement améliorée sur tout le spectre visible. L'extension l'EQE de ces dispositifs dans l'UV correspond au spectre d'absorption des NTCSPs.

Enhanced photocurrent generation from UV-laser-synthesized-single-wallcarbon-nanotubes/n-silicon hybrid planar devices

V. Le Borgne,¹ P. Castrucci,² S. Del Gobbo,² M. Scarselli,² M. De Crescenzi,² M. Mohamedi,¹ and M. A. El Khakani^{1,a)}

¹Institut National de la Recherche Scientifique, INRS-Énergie, Matériaux et Télécommunications, 1650, Blvd. Lionel-Boulet, C.P. 1020, Varennes, Quebec J3X-1S2, Canada ²Dipartimento di Fisica, Unità CNISM, Università di Roma "Tor Vergata", 00133 Roma, Italy

(Received 22 June 2010; accepted 19 October 2010; published online 10 November 2010)

We report on the significant generation of photocurrent (PC) from planar devices built from the drop casting of UV-laser-synthesized single-wall-carbon-nanotubes (SWCNTs) onto n-Si substrate. These SWCNTs/n-Si hybrid devices are shown to generate PC with external quantum efficiencies (EQE) reaching up to ~10%. Their EQE has been optimized by controlling the amount of deposited SWCNTs, and is shown to be significantly enhanced over all the spectral range with a pronounced boost (up to ~25× times) around 460 nm. The extension of the photoresponse of these devices toward UV correlates well with the absorbance of SWCNTs. © 2010 American Institute of Physics. [doi:10.1063/1.3513266]

Since their discovery, carbon nanotubes (CNTs) continue to attract sustained interest from both fundamental and applications viewpoints with a rather recent particular attention for their investigation for renewable energy applications.^{1,2} Indeed, single-wall carbon nanotubes (SWCNTs) constitute a highly suitable nanomaterial for efficient solar energy conversion. This is particularly related to their unique electronic properties, as they can exhibit both semiconducting (SC) and metallic (M) behaviors depending on their chirality. Thus, CNTs can form SC-M local junctions either on the same one-dimensional nanotube depending on its degree of twisting,³ or between adjacent tubes forming the bundle.⁴ In addition, the presence of Van Hove singularities in the electronic density of states of CNTs extends their light absorption capacity to energies higher than that of the band gap through the interband transitions. In air, SWCNTs behave as a p-type SC, which has been directly integrated into field effect transistors with very high ON/OFF switching ratios.³ Finally, the high mobility of CNTs have been exploited by incorporating them into polymeric solar cells,⁶ or combined with quantum dots to achieve photoactive nanohybrids. Central to the photovoltaic (PV) applications of CNTs is the investigation of their photocurrent generation phenomena.

Multiwall carbon nanotubes have been already shown to generate PC when directly grown on TiN/Si substrates,⁸ deposited onto Si-surfaces^{9,10} or integrated into electrochemical solar cells.¹¹ Double-wall carbon nanotubes (DWCNTs) have been also reported to generate PC of which spectrum have been directly related to their interband transitions.^{10,12} Similar effects have been also observed for either individual SWCNT devices,¹ or on SWCNTs films.¹³ The CNTs-based PV devices reported so far have been mostly built in the traditional vertical Si-solar cells scheme. In this paper, we report on relatively simple PV devices with a planar architecture where the UV-laser synthesized SWCNTs were drop cast onto n-Si. By optimizing the deposited amount of SWCNTs, we were able to show that our SWCNTs/n-Si hybrid devices exhibit net external quantum efficiencies (EQE)

close to $\sim 10\%$. This represents more than 20-fold average increase over the bare-Si reference devices (without SWCNTs), over the whole 350–850 nm spectral range. Interestingly, the photoconversion of these SWCNTs/n-Si devices is found to be more pronounced around 460 nm, with an enhancement factor (EF) as high as ~ 25 times. This significant PC generation at wavelengths shorter than those where Si is photoactive is directly related to the absorbance properties of SWCNTs.

The SWCNTs were synthesized by means of the UVlaser ablation method, which uses a KrF-laser (248nm, 20ns, 250mJ/pulse, 40Hz) to ablate a pressed pellet of graphite (containing 1.2 at. % of Co/Ni) placed in the center of a furnace reactor (T = 1100 $^{\circ}$ C). The ablated products are carried by the flowing argon (400 sccm, 500 Torr) toward a water-cooled collector, onto which SWCNTs condense in a rubbery weblike deposit. The harvested SWCNTs were purified by postannealing at 500 °C in air, and then ultrasonically dispersed in methanol (1 mg/ml) for 1 h, and drop cast (in drops of 0.1 ml each) on n-Si surface (held at 55 °C for quick solvent evaporation). The amount of deposited SWCNTs was directly controlled through the number of drops (N_{dps}) cast on the substrate. Silver electrodes were then deposited on the top of the SWCNTs film at a distance of 2 cm from each other. The PC was measured using chopped monochromatic light from a 150 W Xe-lamp (Oriel) with a lock-in amplifier (Ametek 7265). For every excitation wavelength (λ), the generated PC [I(λ)] with a lamp power [P(λ)] permits to calculate the EQE as follows: $EQE(\lambda)$ = $100 * hcI(\lambda)/q\lambda P(\lambda)$, where c is the speed of light, h is the Planck constant, and q is the electronic charge. The light was focused by an f/3.4 lens onto the sample and chopped at a frequency of 6 Hz. A reflective coating on the chopper blades allowed direct measurement of the light power with a calibrated Si photodiode (Thorlabs). The current-voltage (I-V) measurements were performed using white light from the Xe lamp continuous illumination combined with a Keithley 2602 source-meter unit. The light spot on the SWCNTs/n-Si hybrid devices was focused down to a $2 \times 3 \text{ mm}^2$ rectangular spot and measurements were performed at different locations between the electrodes.

^{a)}Author to whom correspondence should be addressed. Electronic mail: elkhakani@emt.inrs.ca.



FIG. 1. (a) Typical SEM image of our UV-laser grown SWCNTs; (b) TEM image of SWCNTs bundles. The inset shows a high-resolution TEM image of a SWCNTs bundle and the histogram shows the bundle diameter distribution of our SWCNTs; (c) typical Raman spectrum (excited at 514 nm) of our SWCNTs, where the RBM, D and G bands are identified.

Figure 1(a) shows a typical scanning electron micrograph of our UV-laser synthesized SWCNTs after their drop casting on Si substrate. A dense film of entangled SWCNTs is clearly seen to form. The SWCNTs tend to self-assemble into bundles, with diameters in the 2-12 nm range, as illustrated by the transmission electron microscopy (TEM) image in Fig. 1(b). A high-resolution TEM image [inset of Fig. 1(b)] shows that the diameter of individual nanotubes is of \sim 1.26 nm. This is consistent with the very intense radial breathing mode (RBM) peak centered around 182 cm⁻¹ (associated with 1.3 nm diameter nanotubes), displayed in the Raman spectrum of Fig. 1(c). The highly intense RBM peak (with a very narrow diameter distribution) is seen to be accompanied with a very weak disorder (D) band (G/D intensity ratio in excess of 20). This confirms the high quality of the UV-laser synthesized SWCNTs.

When the light spot is put on the SWCNTs films, a net PC is generated. Figure 2(a) shows how the presence of SWCNTs on the n-Si substrate significantly enhances the PC generation (no significant PC was measured from bare SWCNTs drop cast on either SiO₂/Si or quartz substrates). Indeed, over all the 400-850 nm spectral range, the EQE of the SWCNTs/n-Si hybrid devices is enhanced by a factor ranging from 18 to \sim 25, compared to the bare-Si reference device. The EQE spectra are seen to peak around 820 nm, as also observed in Ref. 10. This is due to the Si substrate absorbance and its charge carrier transport properties. To investigate the effect of SWCNTs film thickness on the PC enhancement, SWCNTs/n-Si hybrid devices with increasing N_{dps} (from 1 to 50) have been built and their EQE spectra acquired (with light at spot C). Figure 2(b) shows that, over 137 dard vertical scheme) together with the concomitant photo-



FIG. 2. (Color online) (a) Typical EQE spectra of our SWCNTs/n-Si hybrid devices (for four drops of SWCNTs and bare-Si) (b) Effect of the number of drops of SWCNTs on the EQE. The inset shows the EQE variations with the number of drops at $\lambda = 450$ and 800 nm.

all the investigated spectral range, the EQE continues to increase as N_{dps} is raised from 1 to 4. For $N_{dps} \ge 5$, the EQE starts to diminish and remains at its lowest value for N_{dps} \geq 10. This is well illustrated in the inset of Fig. 2(b) where the EQE exhibits a sharp maximum at four drops. Figure 2(b) also shows that for the 10-drops device, the EQE curve is seen to present a mostly flat spectrum with an EQE value of $\sim 0.5\%$ (unlike the 4-drops EQE curve which continuously increases over the 450-850 nm range to reach up an efficiency of $\sim 10\%$). This highlights the importance of the SWCNTs-Si junctions for the enhanced generation of the PC. Indeed, as the SWCNTs film thickens, most of the impinging light is absorbed in the SWCNTs, and a large number of the charges generated in the SWCNTs mats would recombine before reaching the depletion layer at the SWCNTs/Si interfaces and ultimately the metal electrodes for PC collection. Thus, the optimal amount of SWCNTs (N_{dps} =4) corresponds to the highest surface coverage of the n-Si surface by the SWCNTs (for a higher light absorption) while permitting the prompt harvesting of the photocreated charges with the lowest rate of recombination and/or trapping.

Figure 3 displays the I-V characteristics of our SWCNTs/n-Si devices acquired at three illuminated locations (A, B, and C spots in the schematics of Fig. 3). Upon white light illumination, our devices exhibit a more or less pronounced rectifying behavior depending on the illuminated zone on the device. The less rectifying behavior is thought to be due to the planar configuration of the devices (which involves more irregular charge transport pathways than in stan-



FIG. 3. (Color online) Typical I-V curves of the SWCNTs/n-Si devices illuminated at A, B, and C spots (see device schematics above). The bottom-right inset is a zoomed I-V curves (dark and under light) of both bare-Si and SWCNTs/n-Si device. The top-left inset shows I_{SC} and V_{OC} variations as a function of the number of SWCNTs drops.

conductivity of the underlying Si. Actually, not only does the sign of the PC reverse when the light is moved from A to C spots (at 0 V) but higher currents are also collected when the spot light is positioned close to the ground electrode (spot C). This indicates that holes are the majority carriers in these hybrid devices (where the p-type SWCNTs play the predominant role) and are collected with a minimum of recombination when generated close to the ground electrode. The PV behavior exhibited by our hybrid devices (bottom-right inset of Fig. 3) was characterized by their associated I_{sc} and V_{oc} values as a function of N_{dps} (top-left inset of Fig. 3). Consistent with the EQE tendency [inset of Fig. 2(b)], the highest values of both I_{sc} and V_{oc} (~5.6 μ A and 0.16 V, respectively) are obtained for the devices built from three to four drops of SWCNTs.

These results point up the crucial role of the depletion layer (pn junction) at the SWCNTs/n-Si interface for the optimal PC generation. To single out the contribution of the CNTs to the observed PC generation, the EF associated with the adjunction of SWCNTs to n-Si was calculated¹⁴ and presented in Fig. 4. Thus, the presence of SWCNTs is clearly seen to enhance the PC generation over all the spectral range. As λ decreases, the EF slightly increases from ~18 (at 800 nm) to reach a maximum as high as ~25 (around 460 nm) and then drops for $\lambda < 460$ nm. This abrupt drop for shorter wavelengths is believed to be due to silicon, which is well known for its poor absorbance for $\lambda < 500$ nm (Fig. 4). In contrast, the optical absorbance of SWCNTs steeply increases as λ is shifted toward UV (Fig. 4). Thus, the EF spectrum of our SWCNTs/n-Si hybrid devices can be quali-

FIG. 4. (Color online) Spectral behavior of the calculated EF of the SWCNTs/n-Si devices. Absorbance spectra of silicon (adapted from Ref. 15) and SWCNTs (experimentally measured for the 4-drops film) are also included.

tatively interpreted as a trade-off between opposite absorbance trends of both Si and SWCNTs leading to a maximum of absorbance around 460 nm (Fig. 4). This also indicates that the EQE behavior is directly correlated with the overall spectral absorbance of these hybrid devices.

In conclusion, we demonstrate significant PC generation, over all the 350–850 nm range, by relatively simple SWCNTs/n-Si planar devices. The presence of SWCNTs is shown to enhance the EQE by a factor of \sim 25-fold around 460 nm. We also highlighted the importance of optimizing the SWCNTs amount for the highest CNTs' absorbance while achieving the largest interface possible with n-Si. The PV hybrid devices developed here open the prospect of photoconverting wavelengths shorter than the photoactive spectrum of traditional Si-solar cells.

- ¹N. M. Gabor, Z. Zhong, K. Bosnick, J. Park, and P. L. McEuen, Science **325**, 1367 (2009).
- ²M. Kaempgen, C. K. Chan, J. Ma, Y. Cui, and G. Gruner, Nano Lett. 9, 1872 (2009).
- ³P. Castrucci, M. Scarselli, M. De Crescenzi, M. A. El Khakani, F. Rosei,
- N. Braidy, and J.-H. Yi, Appl. Phys. Lett. 85, 3857 (2004).
- ⁴D. A. Stewart and F. Léonard, Phys. Rev. Lett. 93, 107401 (2004).
- ⁵B. Aïssa and M. A. El Khakani, Nanotechnology 20, 175203 (2009).
- ⁶T. Schuettfort, H. J. Snaith, A. Nish, and R. J. Nicholas, Nanotechnology **21**, 025201 (2010).
- ⁷F. Li, S. H. Cho, D. I. Son, T. W. Kim, S. Lee, Y. Cho, and S. Jin, Appl. Phys. Lett. **94**, 111906 (2009).
- ⁸M. A. El Khakani, V. Le Borgne, B. Aïssa, F. Rosei, C. Scilletta, E. Speiser, M. Scarselli, P. Castrucci, and M. De Crescenzi, Appl. Phys. Lett. **95**, 083114 (2009).
- ⁹A. Arena, N. Donato, G. Saitta, S. Galvagno, C. Milone, and A. Pistone, Microelectron. J. **39**, 1659 (2008).
- ¹⁰Y. Jia, J. Wei, K. Wang, A. Cao, Q. Shu, X. Gui, Y. Zhu, D. Zhuang, G. Zhang, B. Ma, L. Wang, W. Z. Wang, J. Luo, and D. Wu, Adv. Mater. **20**, 4594 (2008).
- ¹¹P. Castrucci, F. Tombolini, M. Scarselli, E. Speiser, S. Del Gobbo, W. Richter, M. De Crescenzi, M. Diociaiuti, E. Gatto, and M. Venanzi, Appl. Phys. Lett. **89**, 253107 (2006).
- ¹²J. Wei, Y. Jia, Q. Shu, Z. Gu, K. Wang, D. Zhuang, G. Zhang, Z. Wang, J. Luo, A. Cao, and D. Wu, Nano Lett. **7**, 2317 (2007).
- ¹³A. Mohite, S. Chakraborty, P. Gopinath, G. U. Sumanasekera, and B. W. Alphenaar, Appl. Phys. Lett. 86, 061114 (2005).
- ¹⁴The EF was calculated, for every λ , as the ratio between the EQE (λ) values measured for both SWCNTs/n-Si and bare-Si devices.
- ¹⁵J. Nelson, *The Physics of Solar Cells* (Imperial College Press, London, 2003).

Cet article a dû être retiré en raison de restrictions liées au droit d'auteur. Vous pouvez le consulter à l'adresse suivante : Doi : 10.1088/0957-4484/23/21/215206

CHAPITRE 8 ENHANCED UV PHOTORESPONSE OF KRF-LASER-SYNTHESIZED SINGLE-WALL-CARBON-NANOTUBES/n-SILICON HYBRID PHOTOVOLTAIC DEVICES (ARTICLE C)

Photoréponse améliorée dans l'UV de dispositifs photovoltaïques hybrides à base de nanotubes de carbone monoparoi/n-silicium.

V. Le Borgne¹, M.A. El Khakani¹, C. Scilletta², E. Speiser², M. Scarselli², P. Castrucci² et M. De Crescenzi²,

1-Institut National de la Recherche Scientifique, INRS-Énergie, Matériaux et Télécommunications, 1650 Lionel-Boulet, Varennes, QC J3X 1S2, Canada

2-Dipartimento di Fisica, Unità CNISM, Università di Roma "Tor Vergata", 00133 Roma, Italy

Nanotechology 23, 215206 (2012).

Nous rapportons la synthèse par ablation laser KrF, la purification et la production de photocourant de NTCSPs. Les NTCSPs purifiés thermiquement sont intégrés dans dispositifs photovoltaïques hybrides par une méthode de spin coating sur du n-Si. Ces nouveaux dispositifs hybrides NTCSPs/n-Si génèrent un photocourant sur tout le spectre de 250 à 1050 nm avec des EQE aussi hautes que 23 %. Nos dispositifs NTCSPs/n-Si sont photoactifs dans la même portion du spectre solaire que des cellules solaires à base de silicium et montrent aussi une photogénération accrue dans l'UV (sous 400 nm). Cette large réponse spectrale est attribuée à la génération de photocourant des NTCSPs eux-mêmes et au nombre élevé de jonctions localisées p-n créées aux interfaces NTCSPs/n-Si. Pour évaluer la prévalence de chacune de ces deux contributions, les spectres d'EQE et les caractéristiques J-V de ces dispositifs hybrides ont été investiguées dans des configurations planaires et verticales, en fonction de l'épaisseur des films de NTCSPS. Une augmentation importante de l'EQE dans l'UV par rapport au silicium est observée dans les deux configurations mais elle est plus prononcée dans le mode planaire, confirmant le rôle des NTCSPs dans la photogénération. La génération de PC a son maximum pour une épaisseur optimale de films de NTCSPs, qui correspond au meilleur compromis entre la résistance électrique et la transparence. Finalement, en analysant les courbes J-V de ces dispositifs selon un circuit équivalent, nos avons été capable d'isoler la contribution des différences composantes. Les dispositifs à base de NTCSPs montrés ici ouvrent la voie pour leur utilisation en tant que détecteurs UV ultra sensibles.

CHAPITRE 9 FIGURE OF MERIT BASED MAXIMIZATION OF THE QUANTUM EFFICIENCY OF SINGLE WALL CARBON NANOTUBES/n-Si PHOTOVOLTAIC DEVICES (ARTICLE D)

Maximisation de l'efficacité quantique de dispositifs photovoltaïques à base de nanotubes de carbone monoparoi et n-Si

V. Le Borgne, L. A. Gautier, M. A. El Khakani

Institut National de la Recherche Scientifique, INRS-Énergie, Matériaux et Télécommunications, 1650 Lionel-Boulet, Varennes, QC J3X 1S2, Canada

Applied Physics Letters 103, 073103 (2013)

Nous rapportons une approche rationalisée pour optimiser les propriétés photovoltaïques de dispositifs formés de hétéro-nanojonctions entre des NTCSPs et du n-Si. En quantifiant les propriétés des films de NTCSPs par une figure de mérite (FoM), nous avons été capables de corréler cette dernière aux propriétés d'EQE et d'ECP. Cette figure de mérite nous a guidés pour obtenir des EQE aussi hautes que 55 %. De plus, il a été montré que des hautes valeurs de la FoM ($\geq 3 \, 10^{-6} \, \Omega^{-1}$) mènent à des EQE et des ECP plus élevée (avec des augmentations de 15 et 2 % par décade, respectivement.) Finalement, en optimisant l'EQE des dispositifs à base de NTCSPs et en les dopant à l'acide nitrique, il a été possible d'atteindre des ECP de l'ordre de 4 %.

Figure of merit based maximization of the quantum efficiency of (single-wall-carbon-nanotubes/n-type silicon) hybrid photovoltaic devices

V. Le Borgne, L. A. Gautier, and M. A. El Khakani^{a)}

Institut National de la Recherche Scientifique, Centre Énergie Matériaux et Télécommunications, 1650, Boulevard Lionel–Boulet, Varennes, Québec J3X-1S2, Canada

(Received 26 February 2013; accepted 27 July 2013; published online 12 August 2013)

We report on a rational approach to optimize the photovoltaic (PV) properties of devices based on the hetero-nanojunctions formed between single wall carbon nanotubes (SWCNTs) films and n-silicon. By qualifying the optoelectronic properties of the SWCNT film through a figure of merit (FoM), we were able to correlate the latter to both the external quantum (EQE) and power conversion (PCE) efficiencies of associated PV devices. The established correlation guided us to achieve EQE values as high as ~55%. Furthermore, it is found that higher FoM figures ($\geq 3 \times 10^{-6} \Omega^{-1}$) lead to higher EQE and PCE values (with an increase of 15% and 2% per decade, respectively). Finally, by optimizing the EQE of the SWCNTs based PV devices and further doping them, we have achieved PCE values as high as ~4%. © 2013 AIP Publishing LLC. [http://dx.doi.org/10.1063/1.4818625]

Single wall carbon nanotubes (SWCNTs) have recently attracted a great amount of interest in photovoltaic (PV) applications due to their unique optoelectronic properties. They offer the prospect of a tunable bandgap, over a major part of the solar spectrum, simply by varying their diameter.¹ Additionally, the presence of Van Hove singularities in their density of states gives SWCNTs the possibility of having many favoured gap transitions.² The very high hole mobility of SWCNTs, much higher than that of bulk semiconductors,^{3,4} their p-type character when exposed to air,³ and their high work function $(4.7 \text{ eV})^5$ make them an ideal semiconducting material for extraction and efficient transport of holes in PV devices.⁶ Moreover, localized heterojunctions within SWCNT bundles⁷ and/or along coiled SWCNTs⁸ could contribute to photocharges generation in PV devices. This unique combination of very interesting properties has fueled the ever-growing interest in the development of new PV devices based on the integration of SWCNTs with n-Si.⁹⁻¹⁵ The p-n nanojunctions formed between SWCNT films and Si cannot, however, be adequately described by the classical model where it is assumed that two perfect bulk semiconductors are in contact, creating a well-defined depletion field that extracts photocharges. In the SWCNTs/n-Si nanojunctions scheme, the photogeneration process is complicated by the large number of localized junctions between silicon and SWCNTs and junctions inside the bundles and/or along the carbon nanotubes themselves. In order to better understand the key factors that influence the PV properties of these SWCNTs/n-Si devices, optical transparency, conductivity,^{15,16} carrier density,¹⁷ and bundle size¹⁸ of the SWCNTs film have been occasionally invoked, but no clear-cut evidence has been reported so far for a direct and systematic link to device performance. It is therefore relevant to identify key properties of SWCNT films that directly impact their photocurrent generation capacity.

In this study, we report a systematic investigation of the photogeneration properties of SWCNTs/n-Si PV devices,

such as external quantum efficiency (EQE) and power conversion efficiency (PCE), as well as the optical and electrical properties of the SWCNTs films. We were thus able to demonstrate that the EQE, a fundamental parameter of solar cells, of these SWCNTs/n-Si PV is directly correlated to a figure of merit (FoM) of the SWCNTs film. This established relationship can be used to predict beforehand the EQE of the SWCNTs/n-Si devices based on the FoM of their constituting nanotubes film. This paves the way to a more effective optimization of these SWCNT based PV devices.

The SWCNTs were synthesized by the laser ablation method where a pulsed-KrF laser (248 nm, 40 Hz, 20 ns, and 400 mJ/pulse) is used to ablate a graphite target in a high temperature furnace under a controlled argon background pressure.^{1,19} The as-produced SWCNTs were purified using a multistep chemical process,²⁰ which brings the residual metal catalyst content below the detection sensitivity of x-ray photoelectron spectroscopy. The SWCNT films were obtained by spray-coating a sonicated di-methyl-formamide (DMF)-SWCNTs suspension (0.1 mg/ml) onto n-Si substrates (resistivity $\sim 5 \Omega$ cm) with the Si wafer held at 150 °C for the rapid evaporation of DMF. By controlling the volume of sprayed SWCNTs suspension, the amount of deposited SWCNTs per surface area (D) was determined in $\mu g/cm^2$ and used here as a parameter to monitor the effective thickness of SWCNT films. To complete the fabrication of our PV devices, silver paste was used to form the top electrodes of the SWCNTs film, while Al ohmic contacts are sputterdeposited on the backside of n-Si (the device schematics is shown in Fig. 1(a)). SWCNT films were also concomitantly spray-deposited onto quartz substrates for optical transmission and electrical measurements purposes. Details on the EQE and I-V measurement set up can be found elsewhere.¹⁵ The active device area is of $2 \times 4 \text{ mm}^2$ while the light spot size is typically of about 3 mm^2 for both the monochromatic light and the solar simulator. The spot was therefore entirely contained inside the top electrode window (see Fig. 1(a)), avoiding thereby any risk of photocharge collection from adjacent silicon.

^{a)}Author to whom correspondence should be addressed. Electronic mail: elkhakani@emt.inrs.ca

FIG. 1. (a) Schematics of the SWCNTs/n-Si photovoltaic devices; (b) typical EQE spectra of the SWCNTs/n-Si PV devices for selected effective thickness values (D) of the SWCNT films.

Figure 1(b) shows the EQE spectra for different SWCNT films for selected D values. First, the SWCNTs/ n-Si PV devices are shown to produce significant photocurrent over the 250-1150 nm spectral range, with a steep rise from 250 to 400 nm, an almost flat spectral response over the 400-1000 nm range, and a rapid decrease in the 1000–1150 nm range. Second, the EQE magnitude is clearly seen to be very sensitive to the effective thickness of the SWCNTs films (D) and can, therefore, be optimized. Indeed, EQE is found to reach its highest values at $D = 15 \,\mu g/cm^2$ (e.g., a maximum EQE value of \sim 55% is obtained around 600 nm). The generated I_{PC} cannot be attributed to the sole Ag-electrodes/Si Schottky junctions, as the EQE spectrum of bare n-Si with silver electrodes is shown to be much lower (by a factor of \sim 30; see the EQE curve of "bare silicon" in Fig. 1(b)). Indeed, the PV properties of the SWCNTs/n-Si hybrid devices are thought to arise from the local p-n heterojunctions created whenever an interface is formed between the entangled p-SWCNT mats and the n-Si substrate. The relatively higher near-UV component (as compared to standard Si solar cells) of the EQE spectra of Fig. 1(b) has been attributed to a contribution from the SWCNT film.^{12,13,15,16} Despite the evidenced contribution arising from SWCNTs, n-Si substrate also contributes to the photogeneration process of these SWCNT/n-Si hybrid devices, as their EQE spectra are quite similar to those of standard Si-solar cell.¹⁵ Nevertheless, it is worth recalling that the exact contribution of each component (p-SWCNT and n-Si) in these hybrid PV

devices is still to be determined, with several works leaning towards a strong contribution of SWCNT.^{18,21–23} This has been very recently illustrated by the work of Jung *et al.*,²³ where SWCNTs are shown to play an active role in the photocurrent generation at the p-n junctions formed between SWCNT film and n-Si substrate. For PV devices made from SWCNT films thicker than those corresponding to the optimal D value of 15 μ g/cm², the overall decrease in the EQE is highly likely due to photons being mainly absorbed in the shallow part of the SWCNTs film and thus lost for the photogeneration process. The results of Figure 1(b) clearly show that the SWCNTs play an important role in the SWCNTs/ n-Si PV devices. Therefore, there is a need to identify key properties of the SWCNT films that impact the PV performance of the devices.

In order to better understand the D dependence of the EQE on the SWCNTs/n-Si PV devices, we have systematically measured both the optical transparency and electrical resistance of their constituting SWCNT film. Figure 2(a) shows on the right-hand Y-axis the variation of the optical transmission (T_{550}) of the SWCNT films at 550 nm (the peak of the solar spectrum) as a function of D. T_{550} is expectedly found to decrease as D increases. On the other hand, the SWCNT films' resistance is found to decrease exponentially with D (left-hand Y-axis of Figure 2(a)). This denotes percolation-driven behavior where the conductivity of the film is driven predominantly by the number of interconnections between the SWCNTs rather than by the conductivity of individual SWCNTs or bundles.²⁴ This increasing percolative behavior as D is increased can be qualitatively inferred from the SEM images of Figure 2(b). Indeed, the surface coverage of the silicon substrate by the SWCNT bundles is clearly seen to increase from a very sparse (at $D = 5 \mu g/cm^2$) to an almost fully covered one (at $D = 30 \,\mu g/cm^2$). The thickness of the latter film was roughly estimated (from SEM cross section views) to be in the 30-70 nm range. However, such a thickness value has to be taken with care because of the porosity, surface inhomogeneities, and non flatness of the SWCNT films. One can also notice in the SEM images of Fig. 2(b) the presence of carbon nanostructures other than SWCNTs, which can increase light absorption without contributing necessarily to photogeneration or film conductivity, reducing thereby the overall PV performance of the devices.

Resistance of our SWCNT films covers over 4 orders of magnitude (i.e., from $< 10^3$ to $10^7 \Omega$), which makes them suitable for the investigation and optimization of the PV properties of SWCNTs/Si hybrid devices over a wide range of SWCNT film characteristics. Thus, in order to qualify the electro-optical properties of our SWCNT films, we have adopted the FoM, which was originally introduced by Haacke²⁵ and is commonly used in transparent conductive oxides related studies.^{26–28} The FoM is defined as follows: $FoM = T_{550}^{10}/R$, where T_{550} is the optical transmission of the SWCNT film at 550 nm and R is its sheet resistance. Figure 3(a) shows (right-hand Y-axis) the variation of the FoM of the SWCNT films as a function of their effective thickness (D). Interestingly, the D dependence of the FoM is found to resemble closely that of EQE (at 550 nm) variation (left-hand Y-axis of Fig. 3(a)). Indeed, both the EQE and FoM are found to increase rapidly as D is increased from 0 to $10 \,\mu g/cm^2$ and

FIG. 2. (a) Variations of both sheet resistance (R) and optical transmission at 550 nm (T_{550}) of SWCNT films spray-deposited on quartz substrates, as a function of their effective thickness (D); the inset shows a typical optical transmission (T) spectrum of a SWCNT film having an effective thickness $D = 30 \mu g/cm^2$. (b) Typical SEM micrographs of SWCNT films with different D values (5, 15, and $30 \mu g/cm^2$).

reach a maximum around $D \sim 15 \,\mu g/cm^2$, after which they both progressively decrease for high D values. The rapid increase of both curves arises from the very fast change in the SWCNT film conductivity (>3 orders of magnitude when D is varied from 0 to $10 \,\mu g/cm^2$), as shown in Fig. 2(a), allowing thereby a more efficient harvesting of the photogenerated charges. On the other hand, for high D values, the slow but progressive decrease of EQE is thought to be predominantly due to the increasing optical thickness of the SWCNT films (as shown for the overall EOE spectra of Fig. 1(b)). These two opposite trends suggest that the observed optimum (at $D \sim 15 \,\mu g/cm^2$) for both EQE and FoM corresponds to the best trade-off between a highly conductive SWCNT films while still offering an acceptable optical transparency. The observed similarity in the variations of both EQE and FoM with respect to D (right and left axis of Figure 3(a), respectively) suggests a strong correlation between these two variables. To further evidence the link between EQE of SWCNTs/

FIG. 3. (a) Variations of both the EQE of SWCNT/n-Si devices (left Y-axis) and the FoM of the SWCNT films (right Y-axis) as a function of D. The inset shows typical J-V curve of the SWCNTs/n-Si PV devices without and with HNO₃ doping. (b) Cross plot of both the EQE and PCE of the SWCNTs/n-Si PV devices as a function of the FoM of their associated SWCNT films. Data points derived from literature (Refs. 10, 11, 16, 21, and 29) are included along with those of the present work.

n-Si devices and the FoM of their associated SWCNT film, we have cross-plotted the EQE of the SWCNT films as a function of their corresponding FoM (see Figure 3(b)). A linear trend of the EQE function of the FoM on a logarithmic scale is clearly shown. Thus, the EQE is found to increase by 15% per decade of the FoM. By extrapolating this trend, an EQE of 100% will be reached for SWCNT films exhibiting a FoM value of $0.01 \,\Omega^{-1}$. In addition to data points of the present work, we have also included in Figure 3(b), the only two data points that can be derived from the very scarce literature reporting simultaneously quantitative values of the EQE and proper optical transmission and electrical resistance values of SWCNTs based PV devices.^{21,29} These literature values are quite consistent with the trend line proposed here, further supporting the validity and usefulness of our FoM-EQE relationship. Indeed, this is the first direct and systematic correlation between a FoM of SWCNT films and their EQE performance in PV devices, reported thus far. While not claiming to be the sole way for improving the PV properties of SWCNTs based devices, our established relationship has the merit of paving

the way to a rational optimization of such devices through the improvement of the FoM of SWCNT films. Understanding of the fundamental mechanisms governing the optimization of EQE is a prerequisite step for the subsequent technological achievement of high PCEs. In an effort to investigate a possible relationship between the above-defined FoM and PCE, we have also plotted in Figure 3(b) (right hand Y-axis) PCE data (from both this work and literature) as a function of their respective FoM values. While the data are much more scattered than for EQE, two distinct regimes can be distinguished. For very low FoM values ($\leq 2 \times 10^{-6} \Omega^{-1}$), the PCE is very weak and remains insensitive to FoM. However, for FoM values $\geq 3 \times 10^{-6} \Omega^{-1}$, the PCE is found to pick up and increases roughly by 2% per decade. Unlike the EQE that qualifies the physical mechanisms of photogeneration, such as photon absorption, reflectivity, bandgaps or favored transitions, PCE depends on other global electrical device parameters, such as shunt and series resistances. For instance, a variation of shunt resistance by a factor of 100 will change the value of PCE by 50% while barely affecting the EQE of the same device. The series resistance is also expected to influence significantly the PCE of a solar cell,¹⁶ especially at higher light intensities. The high variability of these physical parameters between devices made under different experimental conditions could explain the weaker correlation between PCE and the FoM. Furthermore, one would notice a certain discrepancy between Jsc measured in the J-V curve (under solar simulator; inset of Fig. 3(a)) and its counterpart that can be derived from the integration of EQE. This is believed to result from a photogeneration dependence on the incident light intensity. Indeed, we have found that photocurrent generation saturation occurs under high intensity exposure (such as under solar simulator), in comparison to the low intensity of monochromatic light used in EQE measurements. Such saturation is highly likely caused by the presence of traps and recombination centers within the randomly entangled SWCNT mats and at the rather irregular SWCNT/silicon p-n junctions. By combining both EQE and PCE variations with respect to FoM, one can infer that for FoM values $\geq 3 \times 10^{-6} \Omega^{-1}$ (corresponding to an EOE value of $\sim 40\%$), both EOE and PCE consistently increase as the FoM improves. High EQE being a prerequisite for the PV performance of solar cells, the ability to predict it directly, and beforehand, from the properties of the SWCNT films makes this EQE-FoM correlation a powerful first-line assessment tool.

The established EQE-FoM correlation dictates that the PV properties of SWCNTs/n-Si devices can be further improved by increasing both the electrical conductivity and optical transparency of the SWCNT films. These two seemingly opposite yet challenging trends could be achieved by having highly dispersed SWCNTs suspensions which would lead to the formation of films made out of a network of individual nanotubes rather than bundles.³⁰ Additional centrifugation based purification techniques would help in removing other carbon nanostructures from the SWCNTs solutions.¹⁸ Recent work seems to indicate that the electrical resistance of SWCNT films can be lowered by, at most, two to three orders of magnitude with respect to the results shown here for similar transparency using more laborious chemical post-treatments.^{31,32} In the same vein, the PCE of the

SWCNTs/n-Si devices can be improved through extrinsic and/or additional processing such as doping SWCNTs with various chemicals^{9,33} and/or nanoparticles.³⁴ This is well illustrated in the inset of Fig. 3(a), where doping our SWCNT films by a 10 μ l drop of dilute nitric acid is shown to improve the PCE of our FoM-optimized SWCNTs/n-Si devices from 2% to 4%.

In conclusion, we propose a FoM-based rational approach to optimize the PV of emerging SWCNTs/n-Si hybrid devices. The established correlation over a FoM range as wide as 5 orders of magnitude has been shown to be instrumental in increasing the EQE of our devices up to \sim 55%. Interestingly, these SWCNT/n-Si devices are shown to produce photocurrent over a spectral range wider than that of classical Si solar cells (with a significant near-UV component).¹⁵ This relationship clearly establishes a direct link between FoM of the SWCNTs film and EQE of its associated PV device. It points out a relatively simple pathway towards further optimization of the PV performance of SWCNTs/Si devices. It also indicates that the FoM values will have to be improved by two orders of magnitude in order to reach EQE values exceeding 90%, which could be achieved by producing SWCNT films from highly dispersed individual nanotubes. Work is underway to meet this challenging goal.

The authors would like to acknowledge the financial support from the Natural Science and Engineering Research Council (NSERC) of Canada, the FRQNT (Le Fonds de Recherche du Québec-Nature et Technologies) through its strategic Network "Plasma-Québec," and Nano-Québec (the Québec Organization for the promotion of nanoscience and nanotechnologies).

- ¹V. Le Borgne, B. Aïssa, M. Mohamedi, Y. A. Kim, M. Endo, and M. A. El Khakani, J. Nanopart. Res. **13**, 5759 (2011).
- ²N. M. Gabor, Z. Zhong, K. Bosnick, J. Park, and P. L. McEuen, Science **325**, 1367–1371 (2009).
- ³T. Dürkop, S. A. Getty, E. Cobas, and M. S. Fuhrer, Nano Lett. 4(1), 35 (2004).
- ⁴B. Aïssa and M. A. El Khakani, Nanotechnology 20, 175203 (2009).
- ⁵B. Shan and K. Cho, Phys. Rev. Lett. **94**, 236602 (2005).
- ⁶E. Kymakis, M. M. Stylianakis, G. D. Spyropoulos, E. Stratakis, E.
- Koudoumas, and C. Fotakis, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 96, 298 (2012).
- ⁷D. A. Stewart and F. Léonard, Phys. Rev. Lett. 93, 107401 (2004).
- ⁸P. Castrucci, M. Scarselli, M. De Crescenzi, M. A. El Khakani, F. Rosei,
- N. Braidy, and J.-H. Yi, Appl. Phys. Lett. 85, 3857 (2004).
- ⁹Y. Jia, A. Cao, X. Bai, Z. Li, L. Zhang, N. Guo, J. Wei, K. Wang, H. Zhu, D. Wu, and P. M. Ajayan, Nano Lett. **11**, 1901 (2011).
- ¹⁰Z. Li, Y. Jia, J. Wei, K. Wang, Q. Shu, X. Gui, H. Zhu, A. Cao, and D. Wu, J. Mater. Chem. **20**, 7236 (2010).
- ¹¹Z. Li, V. P. Kunets, V. Saini, Y. Xu, E. Dervishi, G. J. Salamo, A. R. Biris, and A. S. Biris, Appl. Phys. Lett. **93**, 243117 (2008).
- ¹²V. Le Borgne, P. Castrucci, S. Del Gobbo, M. Scarselli, M. De Crescenzi, M. Mohamedi, and M. A. El Khakani, Appl. Phys. Lett. **97**, 193105 (2010).
- ¹³S. E. Bourdo, V. Saini, J. Piron, I. Al-Brahim, C. Boyer, J. Rioux, V. Bairi, A. S. Biris, and T. Viswanathan, ACS Appl. Mater. Interfaces 4, 363 (2012).
- ¹⁴S. Del Gobbo, P. Castrucci, M. Scarselli, L. Camilli, M. De Crescenzi, L. Mariucci, A. Valletta, A. Minotti, and G. Fortunato, Appl. Phys. Lett. **98**, 183113 (2011).
- ¹⁵V. Le Borgne, L. A. Gautier, P. Castrucci, S. Del Gobbo, M. De Crescenzi, and M. A. El Khakani, Nanotechnology 23, 215206 (2012).
- ¹⁶Z. Li, V. P. Kunets, V. Saini, Y. Xu, E. Dervishi, G. J. Salamo, A. R. Biris, and A. S. Biris, ACS Nano 3, 1407 (2009).
- ¹⁷P. Wadhwa, B. Liu, M. A. McCarthy, Z. Wu, and A. G. Rinzler, Nano Lett. **10**, 5001 (2010).
- ¹⁸P.-L. Ong, W. B. Euler, and I. A. Levitsky, Nanotechnology **21**, 105203 (2010).

- ¹⁹N. Braidy, M. A. El Khakani, and G. A. Botton, Chem. Phys. Lett. **354**, 88 (2002).
- ²⁰R. D. Farahani, H. Dalir, V. Le Borgne, L. A. Gautier, M. A. El Khakani, M. Lévesque, and D. Therriault, Compos. Sci. Technol. **72**, 1387 (2012).
- ²¹X. Bai, H. Wang, J. Wei, Y. Jia, H. Zhu, K. Wang, and D. Wu, Chem. Phys. Lett. **533**, 70 (2012).
- ²²D. D. Tune, B. S. Flavel, R. Krupke, and J. G. Shapter, Adv. Energy Mater. 2, 1043–1055 (2012).
- ²³Y. Jung, X. Li, N. K. Rajan, A. D. Taylor, and M. A. Reed, Nano Lett. 13, 95–99 (2013).
- ²⁴L. Hu, D. S. Hecht, and G. Grüner, Nano Lett. 4, 2513 (2004).
- ²⁵G. Haacke, J. Appl. Phys. 47, 4086 (1976).
- ²⁶X.-Y. Liu, Y.-A. Li, S. Liu, H.-L. Wu, and H.-N. Cui, Thin Solid Films 520, 5372 (2012).

- ²⁷J.-A. Jeong, J. Kim, and H.-K. Kim, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 95, 1974 (2011).
- ²⁸A. Indiuru and T. L. Alford, J. Appl. Phys. **105**, 123528 (2009).
- ²⁹H. Zhou, H. E. Unalan, P. Hiralal, A. Colli, S. C. Tan, L. Wang, F. Kong, and G. Amaratunga, in 33rd IEEE Photovoltaic Specialists Conference PVSC'08 (2008), Vol. 1.
- ³⁰L. Ren and S. Wang, Carbon 48, 4397 (2010).
- ³¹H. Geng, K. K. Kim, K. P. So, Y. S. Lee, Y. Chang, and Y. H. Lee, J. Am. Chem. Soc. **129**, 7758 (2007).
- ³²D. S. Hecht, A. M. Heintz, R. Lee, L. Hu, B. Moore, C. Cucksey, and S. Risser, Nanotechnology **22**, 075201 (2011).
- ³³H. Wang, J. Wei, Y. Jia, Z. Li, H. Zhu, K. Wang, and D. Wu, Mater. Chem. Phys. **131**, 680 (2012).
- ³⁴Y. Li, S. Kodama, T. Kaneko, and R. Hatakeyama, Appl. Phys. Lett. 101, 083901 (2012).

Références

- [1] U.S. Energy information administration (2011) INTERNATIONAL ENERGY OUTLOOK 2011 <u>http://www.eia.gov/forecasts/ieo/world.cfm</u> (visité le 12 décembre 2012)
- British Petroleum (2012) A year of disruption and growth proved open energy markets are key to stability
 <u>http://www.bp.com/genericarticle.do?categoryId=9003467&contentId=7075430</u> (visité le 12 décembre 2012)
- [3] U.S. Energy information administration (2011) INTERNATIONAL ENERGY OUTLOOK 2011 <u>http://www.eia.gov/forecasts/ieo/more_highlights.cfm</u> (visité le 12 décembre 2012)
- [4] British petroleum (2011) BP Statistical Review of World Energy June 2011 http://www.bp.com/liveassets/bp internet/globalbp/globalbp_uk_english/reports_and_publ ications/statistical_energy_review_2011/STAGING/local_assets/spreadsheets/statistical_re view of world_energy_full_report_2011.xls (visité le 12 décembre 2012)
- [5] Eurobserver (2011) Baromètre Photovoltaïque <u>http://www.eurobserv-</u> er.org/pdf/baro202.pdf (visité le 12 décembre 2012)
- [6] U.S. Energy information administration (2012) Annual Energy Review <u>http://www.eia.gov/totalenergy/data/annual/index.cfm#consumption</u> (visité le 12 décembre 2012)
- [7] European Renewable Energy Council (2004) Renewable Energy Scenario to 2040 http://erec.org/media/publications/2040-scenario.html (visité le 12 décembre 2012)
- [8] CBCNews (2010) Enbridge completes Sarnia solar farm <u>http://www.cbc.ca/news/technology/story/2010/10/04/sarnia-enbridge-solar-farm.html</u> (visité le 12 décembre 2012)
- [9] Clean Technica (2012) China's Largest Solar Power Farm Approved To Be Built By GCL-Poly Energy, World's Largest PV Polysilicon Producer <u>http://cleantechnica.com/2012/08/28/china-largest-solar-power-plant/</u> (visité le 15 décembre 2012)
- [10] The Conversation (2012) Newsflash: solar power costs are falling below fossil fuels <u>http://theconversation.edu.au/newsflash-solar-power-costs-are-falling-below-fossil-fuels-7215</u> (visité le 3 janvier 2012)
- [11] Luque A, Hegedus S, Handbook of Photovoltaic Science and Engineering, John Wiley & Sons, 2003, 1168pp.
- [12] Green, M.A., Emery, K., Hishikawa, Y., Warta, W., Dunlop, E.D. Solar cell efficiency tables (version 39) (2012) Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 20 (1), pp. 12-20.

- [13] Kerr, M.J., Cuevas, A., Campbell, P. Limiting efficiency of crystalline silicon solar cells due to Coulomb-enhanced Auger recombination (2003) Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 11 (2), pp. 97-104.
- [14] NREL, Best research photovoltaic cell efficiencies Rev. 06-2013 (2013)
- [15] Wang, Y., Herron, N. Quantum size effects on the exciton energy of CdS clusters (1990) Physical Review B, 42 (11), pp. 7253-7255.
- [16] Luque, A., Martí, A., Nozik, A.J. Solar cells based on quantum dots: Multiple exciton generation and intermediate bands (2007) MRS Bulletin, 32 (3), pp. 236-241.
- [17] Iijima, S., Ichihashi, T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter (1993) Nature, 363 (6430), pp. 603-605.
- [18] Dürkop, T., Getty, S.A., Cobas, E., Fuhrer, M.S. Extraordinary Mobility in Semiconducting Carbon Nanotubes (2004) Nano Letters, 4 (1), pp. 35-39.
- [19] Rowell, M.W., Topinka, M.A., McGehee, M.D., Prall, H.-J., Dennler, G., Sariciftci, N.S., Hu, L., Gruner, G. Organic solar cells with carbon nanotube network electrodes (2006) Applied Physics Letters, 88 (23), art. no. 233506, .
- [20] Sun, J.P., Zhang, Z.X., Hou, S.M., Zhang, G.M., Gu, Z.N., Zhao, X.Y., Liu, W.M., Xue, Z.Q.Work function of single-walled carbon nanotubes determined by field emission microscopy (2002) Applied Physics A: Materials Science and Processing, 75 (4), pp. 479-483
- [21] Aïssa, B., El Khakani, M.A. The channel length effect on the electrical performance of suspended-single-wall-carbon-nanotube-based field effect transistors (2009) Nanotechnology, 20 (17), art. no. 175203, .
- [22] Saito, R., Fujita, M., Dresselhaus, G., Dresselhaus, M.S. Electronic structure of graphene tubules based on C60 (1992) Physical Review B, 46 (3), pp. 1804-1811.
- [23] Reich S., Thomsen C., Maultzsch J. Carbon nanotubes (2005), Wiley-VCH, Germany
- [24] Muramaya S, Kataura-Plot for Resonant Raman <u>http://www.photon.t.u-tokyo.ac.jp/~maruyama/kataura/kataura.html</u>. Consulté le 20 février 2013.
- [25] Mintmire, J.W., White, C.T. Universal density of states for carbon nanotubes (1998) Physical Review Letters, 81 (12), pp. 2506-2509.
- [26] Saito, R., Dresselhaus, G., Dresselhaus, M.S. Trigonal warping effect of carbon nanotubes (2000) Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics, 61 (4), pp. 2981-2990.
- [27] Itkis, M.E., Perea, D.E., Niyogi, S., Rickard, S.M., Hamon, M.A., Hu, H., Zhao, B., Haddon, R.C. Purity evaluation of as-prepared single-walled carbon nanotube soot by use of solution-phase near-IR spectroscopy (2003) Nano Letters, 3 (3), pp. 309-314.

- [28] Reich, S., Thomsen, C. Raman spectroscopy of graphite (2004) Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 362 (1824), pp. 2271-2288
- [29] Dresselhaus, M.S., Dresselhaus, G., Saito, R., Jorio, A. Raman spectroscopy of carbon nanotubes (2005) Physics Reports, 409 (2), pp. 47-99.
- [30] Bandow, S., Asaka, S., Saito, Y., Rao, A.M., Grigorian, L., Richter, E., Eklund, P.C. Effect of the growth temperature on the diameter distribution and chirality of single-wall carbon nanotubes (1998) Physical Review Letters, 80 (17), pp. 3779-3782
- [31] Kataura, H., Kumazawa, Y., Maniwa, Y., Umezu, I., Suzuki, S., Ohtsuka, Y., Achiba, Y. Optical properties of single-wall carbon nanotubes (1999) Synthetic Metals, 103 (1-3), pp. 2555-2558.
- [32] Filho, A.G.S., Jorio, A., Samsonidze, G.G., Dresselhaus, G., Saito, R., Dresselhaus, M.S. Raman spectroscopy for probing chemically/physically induced phenomena in carbon nanotubes (2003) Nanotechnology, 14 (10), pp. 1130-1139
- [33] Dillon, A.C., Parilla, P.A., Alleman, J.L., Gennett, T., Jones, K.M., Heben, M.J. Systematic inclusion of defects in pure carbon single-wall nanotubes and their effect on the Raman D-band (2005) Chemical Physics Letters, 401 (4-6), pp. 522-528.
- [34] Bachilo, S.M., Strano, M.S., Kittrell, C., Hauge, R.H., Smalley, R.E., Weisman, R.B. Structure-assigned optical spectra of single-walled carbon nanotubes (2002) Science, 298 (5602), pp. 2361-2366
- [35] Tan, Y., Resasco, D.E. Dispersion of single-walled carbon nanotubes of narrow diameter distribution (2005) Journal of Physical Chemistry B, 109 (30), pp. 14454-14460.
- [36] Moore, V.C., Strano, M.S., Haroz, E.H., Hauge, R.H., Smalley, R.E., Schmidt, J., Talmon, Y. Individually Suspended Single-Walled Carbon Nanotubes in Various Surfactants (2003) Nano Letters, 3 (10), pp. 1379-1382.
- [37] McDonald, T.J., Engtrakul, C., Jones, M., Rumbles, G., Heben, M.J. Kinetics of PL quenching during single-walled carbon nanotube rebundling and diameter-dependent surfactant interactions (2006) Journal of Physical Chemistry B, 110 (50), pp. 25339-25346
- [38] Fischer, J.E., Dai, H., Thess, A., Lee, R., Hanjani, N.M., Dehaas, D.L., Smalley, R.E. Metallic resistivity in crystalline ropes of single-wall carbon nanotubes (1997) Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics, 55 (8), pp. R4921-R4924.
- [39] Saito, R., Fujita, M., Dresselhaus, G., Dresselhaus, M.S. Electronic structure of chiral graphene tubules (1992) Applied Physics Letters, 60 (18), pp. 2204-2206.

- [40] Dürkop, T., Kim, B.M., Fuhrer, M.S. Properties and applications of high-mobility semiconducting nanotubes (2004) Journal of Physics Condensed Matter, 16 (18), pp. R553-R580.
- [41] Simon M. Sze, Kwok K. Ng Physics of Semiconductor Devices (1981)
- [42] Streetman B., Bannerjee S., Solid State Electronic Devices (2006)
- [43] Aïssa, B., El Khakani, M.A. The channel length effect on the electrical performance of suspended-single-wall-carbon-nanotube-based field effect transistors (2009) Nanotechnology, 20 (17), art. no. 175203,
- [44] Bachtold, A., Hadley, P., Nakanishi, T., Dekker, C. Logic circuits with carbon nanotube transistors (2001) Science, 294
- [45] Kauffman, D.R., Star, A. Carbon nanotube gas and vapor sensors (2008) Angewandte Chemie International Edition, 47 (35), pp. 6550-6570.
- [46] Zhou, Y., Gaur, A., Hur, S.-H., Kocabas, C., Meitl, M.A., Shim, M., Rogers, J.A. p-Channel, n-channel thin film transistors and p-n diodes based on single wall carbon nanotube networks (2004) Nano Letters, 4 (10), pp. 2031-2035.
- [47] Zettl, A. Extreme oxygen sensitivity of electronic properties of carbon nanotubes (2000) Science, 287 (5459), pp. 1801-1804
- [48] Derycke, V., Martel, R., Appenzeller, J., Avouris, Ph. Carbon Nanotube Inter- and Intramolecular Logic Gates (2001) Nano Letters, 1 (9), pp. 453-456.
- [49] Izard, N., Kazaoui, S., Hata, K., Okazaki, T., Saito, T., Iijima, S., Minami, N. Semiconductor-enriched single wall carbon nanotube networks applied to field effect transistors (2008) Applied Physics Letters, 92 (24), art. no. 243112,
- [50] Lee, K., Wu, Z., Chen, Z., Ren, F., Pearton, S.J., Rinzler, A.G. Single wall carbon nanotubes for p-type ohmic contacts to GaN light-emitting diodes (2004) Nano Letters, 4 (5), pp. 911-914.
- [51] Barnes, T.M., Bergeson, J.D., Tenent, R.C., Larsen, B.A., Teeter, G., Jones, K.M., Blackburn, J.L., Van De Lagemaat, J. Carbon nanotube network electrodes enabling efficient organic solar cells without a hole transport layer (2010) Applied Physics Letters, 96 (24), art. no. 243309,
- [52] Van De Lagemaat, J., Barnes, T.M., Rumbles, G., Shaheen, S.E., Coutts, T.J., Weeks, C., Levitsky, I., Peltola, J., Glatkowski, P. Organic solar cells with carbon nanotubes replacing In2 O3: Sn as the transparent electrode (2006) Applied Physics Letters, 88 (23), art. no. 233503,

- [53] Suehiro, J., Imakiire, H., Hidaka, S.-I., Ding, W., Zhou, G., Imasaka, K., Hara, M. Schottky-type response of carbon nanotube NO 2 gas sensor fabricated onto aluminum electrodes by dielectrophoresis (2006) Sensors and Actuators, B: Chemical, 114 (2), pp. 943-949.
- [54] Aguirre, C.M., Auvray, S., Pigeon, S., Izquierdo, R., Desjardins, P., Martel, R. Carbon nanotube sheets as electrodes in organic light-emitting diodes (2006) Applied Physics Letters, 88 (18), art. no. 183104, .
- [55] Cassell, A.M., Raymakers, J.A., Kong, J., Dai, H. Large Scale CVD Synthesis of Single-Walled Carbon Nanotubes (1999) Journal of Physical Chemistry B, 103 (31), pp. 6484-6492
- [56] Kong, J., Cassell, A.M., Dai, H. Chemical vapor deposition of methane for single-walled carbon nanotubes (1998) Chemical Physics Letters, 292 (4-6), pp. 567-574
- [57] Nikolaev, P., Bronikowski, M.J., Bradley, R.K., Rohmund, F., Colbert, D.T., Smith, K.A., Smalley, R.E. Gas-phase catalytic growth of single-walled carbon nanotubes from carbon monoxide (1999) Chemical Physics Letters, 313 (1-2), pp. 91-97.
- [58] Bachilo, S.M., Balzano, L., Herrera, J.E., Pompeo, F., Resasco, D.E., Weisman, R.B. Narrow (n,m)-distribution of single-walled carbon nanotubes grown using a solid supported catalyst (2003) Journal of the American Chemical Society, 125 (37), pp. 11186-11187
- [59] Ebbesen, T.W., Ajayan, P.M. Large-scale synthesis of carbon nanotubes (1992) Nature, 358 (6383), pp. 220-222
- [60] Thess, A., Lee, R., Nikolaev, P., Dai, H., Petit, P., Robert, J., Xu, C., Lee, Y.H., Kim, S.G., Rinzler, A.G., Colbert, D.T., Scuseria, G.E., Tománek, D., Fischer, J.E., Smalley, R.E.Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes (1996) Science, 273 (5274), pp. 483-487
- [61] Kucukayan, G., Ovali, R., Ilday, S., Baykal, B., Yurdakul, H., Turan, S., Gulseren, O., Bengu, E. An experimental and theoretical examination of the effect of sulfur on the pyrolytically grown carbon nanotubes from sucrose-based solid state precursors (2011) Carbon, 49 (2), pp. 508-517.
- [62] Du, G., Song, C., Zhao, J., Feng, S., Zhu, Z. Solid-phase transformation of glass-like carbon nanoparticles into nanotubes and the related mechanism (2008) Carbon, 46 (1), pp. 92-98
- [63] Byeon, H., Kim, S.Y., Koh, K.H., Lee, S. Growth of ultra long multiwall carbon nanotube arrays by aerosol-assisted chemical vapor deposition (2010) Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 10 (9), pp. 6116-6119.

- [64] Jeong, N., Seo, Y., Lee, J. Vertically aligned carbon nanotubes synthesized by the thermal pyrolysis with an ultrasonic evaporator (2007) Diamond and Related Materials, 16 (3), pp. 600-608.
- [65] Li, Y.-L., Kinloch, I.A., Windle, A.H. Direct Spinning of Carbon Nanotube Fibers from Chemical Vapor Deposition Synthesis (2004) Science, 304 (5668), pp. 276-278.
- [66] Takikawa, H., Ikeda, M., Hirahara, K., Hibi, Y., Tao, Y., Ruiz Jr., P.A., Sakakibara, T., Itoh, S., Iijima, S. Fabrication of single-walled carbon nanotubes and nanohorns by means of a torch arc in open air (2002) Physica B: Condensed Matter, 323 (1-4), pp. 277-279
- [67] Lee, O., Jung, J., Doo, S., Kim, S.-S., Noh, T.-H., Kim, K.-Il., Lim, Y.-S. Effects of temperature and catalysts on the synthesis of carbon nanotubes by chemical vapor deposition (2010) Metals and Materials International, 16 (4), pp. 663-667.
- [68] Palizdar, M., Ahgababazadeh, R., Mirhabibi, A., Brydson, R., Pilehvari, S. Investigation of Fe/MgO catalyst support precursors for the chemical vapour deposition growth of carbon nanotubes (2011) Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 11 (6), pp. 5345-5351.
- [69] Tomie, T., Inoue, S., Kohno, M., Matsumura, Y. Prospective growth region for chemical vapor deposition synthesis of carbon nanotube on C-H-O ternary diagram (2010) Diamond and Related Materials, 19 (11), pp. 1401-1404..
- [70] Narkiewicz, U., Podsiadły, M., Jędrzejewski, R., Pełech, I. Catalytic decomposition of hydrocarbons on cobalt, nickel and iron catalysts to obtain carbon nanomaterials (2010) Applied Catalysis A: General, 384 (1-2), pp. 27-35
- [71] Du, C., Pan, N.CVD growth of carbon nanotubes directly on nickel substrate (2005) Materials Letters, 59 (13), pp. 1678-1682.
- [72] Murakami, Y., Chiashi, S., Miyauchi, Y., Hu, M., Ogura, M., Okubo, T., Maruyama, S. Growth of vertically aligned single-walled carbon nanotube films on quartz substrates and their optical anisotropy (2004) Chemical Physics Letters, 385 (3-4), pp. 298-303
- [73] Lahiri, I., Oh, S.-W., Hwang, J.Y., Cho, S., Sun, Y.-K., Banerjee, R., Choi, W. High capacity and excellent stability of lithium ion battery anode using interface-controlled binder-free multiwall carbon nanotubes grown on copper (2010) ACS Nano, 4 (6), pp. 3440-3446.
- [74] Park, D., Kim, Y.H., Lee, J.K. Synthesis of carbon nanotubes on metallic substrates by a sequential combination of PECVD and thermal CVD(2003) Carbon, 41 (5), pp. 1025-1029
- [75] Dumpala, S., Jasinski, J.B., Sumanasekera, G.U., Sunkara, M.K. Large area synthesis of conical carbon nanotube arrays on graphite and tungsten foil substrates (2011) Carbon, 49 (8), pp. 2725-2734.

- [76] Li, Y., Mann, D., Rolandi, M., Kim, W., Ural, A., Hung, S., Javey, A., Cao, J., Wang, D., Yenilmez, E., Wang, Q., Gibbons, J.F., Nishi, Y., Dai, H. Preferential Growth of Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes by a Plasma Enhanced CVD Method (2004) Nano Letters, 4 (2), pp. 317-321.
- [77] Chiang, I.W., Brinson, B.E., Huang, A.Y., Willis, P.A., Bronikowski, M.J., Margrave, J.L., Smalley, R.E., Hauge, R.H. Purification and characterization of single-wall carbon nanotubes (SWNTs) obtained from the gas-phase decomposition of CO (HiPco process) (2001) Journal of Physical Chemistry B, 105 (35), pp. 8297-8301.
- [78] Xu, Y.-Q., Peng, H., Hauge, R.H., Smalley, R.E. Controlled multistep purification of single-walled carbon nanotubes (2005) Nano Letters, 5 (1), pp. 163-168.
- [79] Chattopadhyay, D., Galeska, I., Papadimitrakopoulos, F. A route for bulk separation of semiconducting from metallic single-wall carbon nanotubes (2003) Journal of the American Chemical Society, 125 (11), pp. 3370-3375
- [80] Kitiyanan, B., Alvarez, W.E., Harwell, J.H., Resasco, D.E. Controlled production of single-wall carbon nanotubes by catalytic decomposition of CO on bimetallic Co-Mo catalysts (2000) Chemical Physics Letters, 317 (3-5), pp. 497-503.
- [81] Ebbesen, T.W., Ajayan, P.M. Large-scale synthesis of carbon nanotubes (1992) Nature, 358 (6383), pp. 220-222.
- [82] Ando, Yoshinori, Iijima, Sumio Preparation of carbon nanotubes by arc-discharge evaporation (1993) Japanese Journal of Applied Physics, Part 2: Letters, 32 (1 A-B), pp. L107-L109
- [83] Farhat, S., De La Chapelle, M.L., Loiseau, A., Scott, C.D., Lefrant, S., Journet, C., Bernier,
 P. Diameter control of single-walled carbon nanotubes using argon-helium mixture gases (2001) Journal of Chemical Physics, 115 (14), pp. 6752-6759
- [84] Seraphin, S., Zhou, D. Single-walled carbon nanotubes produced at high yield by mixed catalysts (1994) Applied Physics Letters, 64 (16), pp. 2087-2089.
- [85] Kiang, C.-H., Goddard III, W.A., Beyers, R., Salem, J.R., Bethune, D.S. Catalytic synthesis of single-layer carbon nanotubes with a wide range of diameters (1994) Journal of Physical Chemistry, 98 (26), pp. 6612-6618.
- [86] Itkis, M.E., Perea, D.E., Niyogi, S., Rickard, S.M., Hamon, M.A., Hu, H., Zhao, B., Haddon, R.C. Purity evaluation of as-prepared single-walled carbon nanotube soot by use of solution-phase near-IR spectroscopy (2003) Nano Letters, 3 (3), pp. 309-314

- [87] Chen, B., Zhao, X., Inoue, S., Ando, Y. Fabrication and dispersion evaluation of singlewall carbon nanotubes produced by FH-Arc discharge method (2010) Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 10 (6), pp. 3973-3977
- [88] Wang, H., Li, Z., Inoue, S., Ando, Y. Influence of Mo on the growth of single-walled carbon nanotubes in Arc discharge (2010) Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 10 (6), pp. 3988-3993.
- [89] Li, Z., Liu, P., Zhao, B., Wang, H., Zhang, Y. Improving the synthesis of single-walled carbon nanotubes by pulsed arc discharge in air by preheating the catalysts (2008) Carbon, 46 (13), pp. 1819-1822.
- [90] Eason, R. Pulsed Laser Deposition of Thin Films: Applications-Led Growth of Functional Materials (2006)
- [91] Guo, T., Nikolaev, P., Thess, A., Colbert, D.T., Smalley, R.E. Catalytic growth of singlewalled manotubes by laser vaporization (1995) Chemical Physics Letters, 243 (1-2), pp. 49-54.
- [92] Scott, C.D., Arepalli, S., Nikolaev, P., Smalley, R.E. Growth mechanisms for single-wall carbon nanotubes in a laser-ablation process (2001) Applied Physics A: Materials Science and Processing, 72 (5), pp. 573-580.
- [93] Dillon, A.C., Parilla, P.A., Jones, K.M., Riker, G., Heben, M.J. Comparison of single-wall carbon nanotube production using continuous wave and pulsed laser vaporization (1998) Materials Research Society Symposium - Proceedings, 526, pp. 403-408.
- [94] Yudasaka, M., Ichihashi, T., Iijima, S. Roles of laser light and heat in formation of singlewall carbon nanotubes by pulsed laser ablation of CxNiyCoy targets at high temperature (1998) Journal of Physical Chemistry B, 102 (50), pp. 10201-10207
- [95] Puretzky, A.A., Geohegan, D.B., Fan, X., Pennycook, S.J. Dynamics of single-wall carbon nanotube synthesis by laser vaporization (2000) Applied Physics A: Materials Science and Processing, 70 (2), pp. 153-160.
- [96] Braidy, N., El Khakani, M.A., Botton, G.A. Effect of laser intensity on yield and physical characteristics of single wall carbon nanotubes produced by the Nd:YAG laser vaporization method (2002) Carbon, 40 (15), pp. 2835-2842.
- [97] Kingston, C.T., Jakubek, Z.J., Dénommée, S., Simard, B. Efficient laser synthesis of single-walled carbon nanotubes through laser heating of the condensing vaporization plume (2004) Carbon, 42 (8-9), pp. 1657-1664

- [98] Lin, X., Rümmeli, M.H., Gemming, T., Pichler, T., Valentin, D., Ruani, G., Taliani, C. Single-wall carbon nanotubes prepared with different kinds of Ni-Co catalysts: Raman and optical spectrum analysis (2007) Carbon, 45 (1), pp. 196-202
- [99] Marchiori, R., Braga, W.F., Mantelli, M.B.H., Lago, A. Analytical solution to predict laser ablation rate in a graphitic target (2010) Journal of Materials Science, 45 (6), pp. 1495-1502.
- [100] Zhang, H., Ding, Y., Wu, C., Chen, Y., Zhu, Y., He, Y., Zhong, S. The effect of laser power on the formation of carbon nanotubes prepared in CO 2 continuous wave laser ablation at room temperature (2003) Physica B: Condensed Matter, 325, pp. 224-229.
- [101] Yudasaka, M., Kokai, F., Takahashi, K., Yamada, R., Sensui, N., Ichihashi, T., Iijima, S. Formation of single-wall carbon nanotubes: Comparison of CO2 laser ablation and Nd:YAG laser ablation (1999) Journal of Physical Chemistry B, 103 (18), pp. 3576-3581.
- [102] Kokai, F., Takahashi, K., Yudasaka, M., Yamada, R., Ichihashi, T., Iijima, S. Growth dynamics of single-wall carbon nanotubes synthesized by CO2 laser vaporization (1999) Journal of Physical Chemistry B, 103 (21), pp. 4346-4351.
- [103] Gamaly, E.G., Rode, A.V., Maser, W.K., Muñoz, E., Benito, A.M., Martínez, M.T., De La Fuente, G.F. Single-walled carbon nanotubes formation with a continuous CO2-laser: experiments and theory (2000) Applied Physics A: Materials Science and Processing, 70 (2), pp. 161-168.
- [104] Braidy, N., El Khakani, M.A., Botton, G.A. Single-wall carbon nanotubes synthesis by means of UV laser vaporization (2002) Chemical Physics Letters, 354 (1-2), pp. 88-92.
- [105] Braidy, N., El Khakani, M.A., Botton, G.A. Carbon nanotubular structures synthesis by means of ultraviolet laser ablation (2002) Journal of Materials Research, 17 (9), pp. 2189-2192.
- [106] Radhakrishnan, G., Adams, P.M., Bernstein, L.S. Room-temperature deposition of carbon nanomaterials by excimer laser ablation (2006) Thin Solid Films, 515 (3), pp. 1142-1146.
- [107] Radhakrishnan, G., Adams, P.M., Bernstein, L.S. Plasma characterization and room temperature growth of carbon nanotubes and nano-onions by excimer laser ablation(2007) Applied Surface Science, 253 (19), pp. 7651-7655.
- [108] Kusaba, M., Tsunawaki, Y. Production of single-wall carbon nanotubes by a XeCl excimer laser ablation (2006) Thin Solid Films, 506-507, pp. 255-258.
- [109] Landi, B.J., Raffaelle, R.P. Effects of carrier gas dynamics on single wall carbon nanotube chiral distributions during laser vaporization synthesis (2007) Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 7 (3), pp. 883-890.

- [110] Sabbaghzadeh, J., Jafarkhani, P., Dadras, S., Torkamany, M.J. Synthesis of multi-wall carbon nanotubes by copper vapor laser (2009) Applied Physics A: Materials Science and Processing, 94 (2), pp. 293-297.
- [111] Gavillet, J., Loiseau, A., Journet, C., Willaime, F., Ducastelle, F., Charlier, J.-C. Rootgrowth mechanism for single-wall carbon nanotubes (2001) Physical Review Letters, 87 (27 I), art. no. 275504, pp. 2755041-2755044.
- [112] Harris, P.J.F. Solid state growth mechanisms for carbon nanotubes (2007) Carbon, 45 (2), pp. 229-239.
- [113] Gorbunov, A., Jost, O., Pompe, W., Graff, A. Solid-liquid-solid growth mechanism of single-wall carbon nanotubes (2002) Carbon, 40 (1), pp. 113-118.
- [114] Kataura, H., Kumazawa, Y., Maniwa, Y., Ohtsuka, Y., Sen, R., Suzuki, S., Achiba, Y. Diameter control of single-walled carbon nanotubes (2000) Carbon, 38 (11), pp. 1691-1697.
- [115] Saito, T., Ohshima, S., Okazaki, T., Ohmori, S., Yumura, M., Iijima, S. Selective diameter control of single-walled carbon nanotubes in the gas-phase synthesis (2008) Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 8 (11), pp. 6153-6157
- [116] Sen R, Suzuki S, Kataura H, Achiba Y. Growth of single-walled carbon nanotubes from the condensed phase. Chem Phys Lett 2001;349(5-6):383–8
- [117] Arepalli, S., Scott, C.D., Nikolaev, P., Smalley, R.E. Electronically excited C2 from laser photodissociated C60 (2000) Chemical Physics Letters, 320 (1-2), pp. 26-34.
- [118] Geohegan, D.B., Puretzky, A.A., Styers-Barnett, D., Hu, H., Zhao, B., Cui, H., Rouleau, C.M., Eres, G., Jackson, J.J., Wood, R.F., Pannala, S., Wells, J.C. In situ time-resolved measurements of carbon nanotube and nanohorn growth (2007) Physica Status Solidi (B) Basic Research, 244 (11), pp. 3944-3949.
- [119] Rümmel, M.H., Schäffel, F., Löffler, M., Kramberger, C., Adebimpe, D., Gemming, T., Ayala, P., Rellinghaus, B., Schultz, L., Büchner, B., Pichier, T. Unifying catalyst size dependencies in floating catalyst and supported catalyst carbon nanotube synthesis (2008) Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science, 205 (6), pp. 1386-1390.
- [120] Tetali, S., Zaka, M., Schönfelder, R., Bachmatiuk, A., Börrnert, F., Ibrahim, I., Lin, J.H., Cuniberti, G., Warner, J.H., Büchner, B., Rümmeli, M.H. Unravelling the mechanisms behind mixed catalysts for the high yield production of single-walled carbon nanotubes (2009) ACS Nano, 3 (12), pp. 3839-3844.
- [121] Chiang, W.-H., Sankaran, R.M.The influence of bimetallic catalyst composition on singlewalled carbon nanotube yield (2012) Carbon, 50 (3), pp. 1044-1050.

[122] Ques team (2013) <u>http://ques.sourceforge.net/</u> Consulté le 1 août 2013

- [123] Green MA. Solar Cells Operating Principles, Technology and System Application. Kensington, Australia: University of NSW; 1992.
- [124] Green, A., Emery, K., Hishikawa Y., Warta W., Solar cell efficiency tables (version 37) (2011) Progress in Photovoltaic: Research and Applications; 19:84–92
- [125] Avouris, P., Chen, Z., Perebeinos, V. Carbon-based electronics (2007) Nature Nanotechnology, 2 (10), pp. 605-615.
- [126] Balasubramanian, K., Burghard, M. Biosensors based on carbon nanotubes (2006) Analytical and Bioanalytical Chemistry, 385 (3), pp. 452-468
- [127] Kauffman, D.R., Star, A. Carbon nanotube gas and vapor sensors (2008) Angewandte Chemie International Edition, 47 (35), pp. 6550-6570.
- [128] Tune, D.D., Flavel, B.S., Krupke, R., Shapter, J.G. Carbon nanotube-silicon solar cells (2012) Advanced Energy Materials, 2 (9), pp. 1043-1055
- [129] Bianco, A., Kostarelos, K., Prato, M. Applications of carbon nanotubes in drug delivery (2005) Current Opinion in Chemical Biology, 9 (6), pp. 674-679
- [130] Ago, H., Petritsch, K., Shaffer, M.S.P., Windle, A.H., Friend, R.H. Composites of carbon nanotubes and conjugated polymers for photovoltaic devices (1999) Advanced Materials, 11 (15), pp. 1281-1285.
- [131] Jung, K.-H., Hong, J.S., Vittal, R., Kim, K.-J. Enhanced photocurrent of dye-sensitized solar cells by modification of TiO2 with carbon nanotubes (2002) Chemistry Letters, (8), pp. 864-865
- [132] Li, Z., Kunets, V.P., Saini, V., Xu, Y., Dervishi, E., Salamo, G.J., Biris, A.R., Biris, A.S. SOC12 enhanced photovoltaic conversion of single wall carbon nanotube/ n -silicon heterojunctions (2008) Applied Physics Letters, 93 (24), art. no. 243117
- [133] Liang, Y., Xu, Z., Xia, J., Tsai, S.-T., Wu, Y., Li, G., Ray, C., Yu, L. For the bright futurebulk heterojunction polymer solar cells with power conversion efficiency of 7.4% (2010) Advanced Materials, 22 (20), pp. E135-E138.
- [134] Chen, D., Nakahara, A., Wei, D., Nordlund, D., Russell, T.P. P3HT/PCBM bulk heterojunction organic photovoltaics: Correlating efficiency and morphology (2011) Nano Letters, 11 (2), pp. 561-567.

- [135] Scharber, M.C., Mühlbacher, D., Koppe, M., Denk, P., Waldauf, C., Heeger, A.J., Brabec, C.J. Design rules for donors in bulk-heterojunction solar cells - Towards 10 % energyconversion efficiency (2006) Advanced Materials, 18 (6), pp. 789-794
- [136] Dang, M.T., Hirsch, L., Wantz, G. P3HT:PCBM, best seller in polymer photovoltaic research (2011) Advanced Materials, 23 (31), pp. 3597-3602.
- [137] Kymakis, E., Koudoumas, E., Franghiadakis, I., Amaratunga, G.A.J. Post-fabrication annealing effects in polymer-nanotube photovoltaic cells (2006) Journal of Physics D: Applied Physics, 39 (6), art. no. 010, pp. 1058-1062.
- [138] Lanzi, M., Paganin, L., Caretti, D. New photoactive oligo- and poly-alkylthiophenes (2008) Polymer, 49 (23), pp. 4942-4948
- [139] Stylianakis, M.M., Kymakis, E. Efficiency enhancement of organic photovoltaics by addition of carbon nanotubes into both active and hole transport layer (2012) Applied Physics Letters, 100 (9), art. no. 093301,
- [140] Ham, M.-H., Paulus, G.L.C., Lee, C.Y., Song, C., Kalantar-Zadeh, K., Choi, W., Han, J.-H., Strano, M.S. Evidence for high-efficiency exciton dissociation at polymer/singlewalled carbon nanotube interfaces in planar nano-heterojunction photovoltaics (2010) ACS Nano, 4 (10), pp. 6251-6259.
- [141] Kanai, Y., Grossman, J.C. Role of semiconducting and metallic tubes in P3HT/carbonnanotube photovoltaic heterojunctions: Density functional theory calculations (2008) Nano Letters, 8 (3), pp. 908-912.
- [142] Schuettfort, T., Snaith, H.J., Nish, A., Nicholas, R.J. Synthesis and spectroscopic characterization of solution processable highly ordered polythiophene-carbon nanotube nanohybrid structures (2010) Nanotechnology, 21 (2), art. no. 025201,
- [143] Li, C., Chen, Y., Ntim, S.A., Mitra, S. Fullerene-multiwalled carbon nanotube complexes for bulk heterojunction photovoltaic cells (2010) Applied Physics Letters, 96 (14), art. no. 143303,
- [144] Li, C., Chen, Y., Wang, Y., Iqbal, Z., Chhowalla, M., Mitra, S. A fullerene-single wall carbon nanotube complex for polymer bulk heterojunction photovoltaic cells (2007) Journal of Materials Chemistry, 17 (23), pp. 2406-2411.
- [145] Umeyama, T., Tezuka, N., Seki, S., Matano, Y., Nishi, M., Hirao, K., Lehtivuori, H., Tkachenko, N.V., Lemmetyinen, H., Nakao, Y., Sakaki, S., Imahori, H. Selective formation and efficient photocurrent generation of 70fullerene-single-walled carbon nanotube composites (2010) Advanced Materials, 22 (15), pp. 1767-1770.

- [146] Berson, S., De Bettignies, R., Bailly, S., Guillerez, S., Jousselme, B. Elaboration of P3HT/CNT/PCBM composites for organic photovoltaic cells (2007) Advanced Functional Materials, 17 (16), pp. 3363-3370.
- [147] Jun, G.H., Jin, S.H., Park, S.H., Jeon, S., Hong, S.H. Highly dispersed carbon nanotubes in organic media for polymer:fullerene photovoltaic devices (2012) Carbon, 50 (1), pp. 40-46
- [148] Barnes, T.M., Bergeson, J.D., Tenent, R.C., Larsen, B.A., Teeter, G., Jones, K.M., Blackburn, J.L., Van De Lagemaat, J. Carbon nanotube network electrodes enabling efficient organic solar cells without a hole transport layer (2010) Applied Physics Letters, 96 (24), art. no. 243309,
- [149] Liu, J., Li, J., Gao, C., Chen, G. Nanocomposite hole-extraction layers for organic solar cells (2011) International Journal of Photoenergy, 2011, art. no. 392832,
- [150] Rowell, M.W., Topinka, M.A., McGehee, M.D., Prall, H.-J., Dennler, G., Sariciftci, N.S., Hu, L., Gruner, G. Organic solar cells with carbon nanotube network electrodes (2006) Applied Physics Letters, 88 (23), art. no. 233506
- [151] O'Regan, B., Grätzel, M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO 2 films (1991) Nature, 353 (6346), pp. 737-740.
- [152] Burschka, J., Pellet, N., Moon, S.-J., Humphry-Baker, R., Gao, P., Nazeeruddin, M.K., Grätzel, M. Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells (2013) Nature, .
- [153] Zhang, Z., Ito, S., O'Regan, B., Kuang, D., Zakeeruddin, S.M., Liska, P., Charvet, R., Comte, P., Nazeeruddin, M.K., Péchy, P., Humphry-Baker, R., Koyanagi, T., Mizuno, T., Grätzel, M. The electronic role of the TiO2 light-scattering layer in dye-sensitized solar cells (2007) Zeitschrift fur Physikalische Chemie, 221 (3), pp. 319-328
- [154]Single-walled carbon nanotube-CdS nanocomposites as light-harvesting assemblies: Photoinduced charge-transfer interactions (2005) Advanced Materials, 17 (20), pp. 2458-2463.
- [155] Li, G.-R., Wang, F., Jiang, Q.-W., Gao, X.-P., Shen, P.-W. Carbon nanotubes with titanium nitride as a low-cost counterelectrode material for dye-sensitized solar cells (2010) Angewandte Chemie - International Edition, 49 (21), pp. 3653-3656.
- [156] T.N. Murakami, S. Ito, Q. Wang, Md.K. Nazeeruddin, T. Bessho, I. Cesar, P. Liska, R. Humphry-Baker, P. Comte, P. Péchy, M. Grätzel, J. Electrochem. Soc. 153 (2006) A2255.
- [157] Kyaw, A.K.K., Tantang, H., Wu, T., Ke, L., Peh, C., Huang, Z.H., Zeng, X.T., Demir, H.V., Zhang, Q., Sun, X.W. Dye-sensitized solar cell with a titanium-oxide-modified

carbon nanotube transparent electrode (2011) Applied Physics Letters, 99 (2), art. no. 021107, .

- [158] Liu, P., Sun, Q., Zhu, F., Liu, K., Jiang, K., Liu, L., Li, Q., Fan, S. Measuring the work function of carbon nanotubes with thermionic method (2008) Nano Letters, 8 (2), pp. 647-651.
- [159] Castrucci, P., Tombolini, F., Scarselli, M., Speiser, E., Del Gobbo, S., Richter, W., De Crescenzi, M., Diociaiuti, M., Gatto, E., Venanzi, M. Large photocurrent generation in multiwall carbon nanotubes (2006) Applied Physics Letters, 89 (25), art. no. 253107,
- [160] Arena, A., Donato, N., Saitta, G., Galvagno, S., Milone, C., Pistone, A. Photovoltaic properties of multi-walled carbon nanotubes deposited on n-doped silicon (2008) Microelectronics Journal, 39 (12), pp. 1659-1662.
- [161] Wei, J., Jia, Y., Shu, Q., Gu, Z., Wang, K., Zhuang, D., Zhang, G., Wang, Z., Luo, J., Cao, A., Wu, D. Double-walled carbon nanotube solar cells (2007) Nano Letters, 7 (8), pp. 2317-2321.
- [162] Jia, Y., Wei, J., Wang, K., Cao, A., Shu, Q., Gui, X., Zhu, Y., Zhuang, D., Zhang, G., Ma, B., Wang, L., Liu, W., Wang, Z., Luo, J., Wu, D. Nanotube-silicon heterojunction solar cells(2008) Advanced Materials, 20 (23), pp. 4594-4598
- [163] Castrucci, P., Scilletta, C., Del Gobbo, S., Scarselli, M., Camilli, L., Simeoni, M., Delley, B., Continenza, A., De Crescenzi, M. Light harvesting with multiwall carbon nanotube/silicon heterojunctions (2011) Nanotechnology, 22 (11), art. no. 115701
- [164] Z. Li, V. P. Kunets, V. Saini, Y. Xu, E. Dervishi, G. J. Salamo, A. R. Biris, A. S. Biris, SOC12 enhanced photovoltaic conversion of single wall carbon nanotube/n-silicon heterojunctions. (2008) Appl. Phys. Lett., 93, 243117.
- [165] Li, Z., Kunets, V.P., Saini, V., Xu, Y., Dervishi, E., Salamo, G.J., Biris, A.R., Biris, A.S. Light-harvesting using high density p-type single wall carbon nanotube/n-type silicon heterojunctions (2009) ACS Nano, 3 (6), pp. 1407-1414
- [166] Barnes, T.M., Blackburn, J.L., van de Lagemaat, J., Coutts, T.J., Heben, M.J. Reversibility, dopant desorption, and tunneling in the temperature-dependent conductivity of typeseparated, conductive carbon nanotube networks (2008) ACS Nano, 2 (9), pp. 1968-1976.
- [167] Ong, P.-L., Euler, W.B., Levitsky, I.A. Hybrid solar cells based on single-walled carbon nanotubes/Si heterojunctions (2010) Nanotechnology, 21 (10), art. no. 105203,.
- [168] Tzolov, M.B., Kuo, T.-F., Straus, D.A., Yin, A., Xu, J. Carbon nanotube-silicon heterojunction arrays and infrared photocurrent responses (2007) Journal of Physical Chemistry C, 111 (15), pp. 5800-5804

- [169] Spitzer, W., Fan, H.Y. Infrared absorption in n-type silicon (1957) Physical Review, 108 (2), pp. 268-271.
- [170] Chang, T.-Y., Chang, C.-L., Lee, H.-Y., Lee, P.-T. A metal-insulator-semiconductor solar cell with high open-circuit voltage using a stacking structure (2010) IEEE Electron Device Letters, 31 (12), art. no. 5599956, pp. 1419-1421
- [171] Jia, Y., Cao, A., Bai, X., Li, Z., Zhang, L., Guo, N., Wei, J., Wang, K., Zhu, H., Wu, D., Ajayan, P.M. Achieving high efficiency silicon-carbon nanotube heterojunction solar cells by acid doping (2011) Nano Letters, 11 (5), pp. 1901-1905.
- [172] Wadhwa, P., Liu, B., McCarthy, M.A., Wu, Z., Rinzler, A.G. Electronic junction control in a nanotube-semiconductor Schottky junction solar cell (2010) Nano Letters, 10 (12), pp. 5001-5005
- [173] Blackburn, J.L., Barnes, T.M., Beard, M.C., Kim, Y.-H., Tenent, R.C., McDonald, T.J., To, B., Coutts, T.J., Heben, M.J. Transparent conductive single-walled carbon nanotube networks with precisely tunable ratios of semiconducting and metallic nanotubes (2008) ACS Nano, 2 (6), pp. 1266-1274..
- [174] Jia, Y., Cao, A., Kang, F., Li, P., Gui, X., Zhang, L., Shi, E., Wei, J., Wang, K., Zhu, H., Wu, D. Strong and reversible modulation of carbon nanotube-silicon heterojunction solar cells by an interfacial oxide layer (2012) Physical Chemistry Chemical Physics, 14 (23), pp. 8391-8396.
- [175] Jia, Y., Li, P., Gui, X., Wei, J., Wang, K., Zhu, H., Wu, D., Zhang, L., Cao, A., Xu, Y.Encapsulated carbon nanotube-oxide-silicon solar cells with stable 10% efficiency (2011) Applied Physics Letters, 98 (13), art. no. 133115
- [176] Bai, X., Wang, H., Wei, J., Jia, Y., Zhu, H., Wang, K., Wu, D.Carbon nanotube-silicon hybrid solar cells with hydrogen peroxide doping (2012) Chemical Physics Letters, 533, pp. 70-73
- [177] Shi, E., Zhang, L., Li, Z., Li, P., Shang, Y., Jia, Y., Wei, J., Wang, K., Zhu, H., Wu, D., Zhang, S., Cao, A. TiO2-coated carbon nanotube-silicon solar cells with efficiency of 15% (2012) Scientific Reports, 2, art. no. 884,
- [178] Bourdo, S.E., Saini, V., Piron, J., Al-Brahim, I., Boyer, C., Rioux, J., Bairi, V., Biris, A.S., Viswanathan, T. Photovoltaic device performance of single-walled carbon nanotube and polyaniline films on n-Si: Device structure analysis (2012) ACS Applied Materials and Interfaces, 4 (1), pp. 363-368
- [179] Li, Y., Kodama, S., Kaneko, T., Hatakeyama, R. Performance enhancement of solar cells based on single-walled carbon nanotubes by Au nanoparticles (2012) Applied Physics Letters, 101 (8), art. no. 083901

- [180] Saini, V., Li, Z., Bourdo, S., Kunets, V.P., Trigwell, S., Couraud, A., Rioux, J., Boyer, C., Nteziyaremye, V., Dervishi, E., Biris, A.R., Salamo, G.J., Viswanathan, T., Biris, A.S. Photovoltaic devices based on high density boron-doped single-walled carbon nanotube/n-Si heterojunctions (2011) Journal of Applied Physics, 109 (1), art. no. 014321
- [181] Kozawa, D., Hiraoka, K., Miyauchi, Y., Mouri, S., Matsuda, K. Analysis of the photovoltaic properties of single-walled carbon nanotube/silicon heterojunction solar cells (2012) Applied Physics Express, 5 (4), art. no. 42304.
- [182] Freitag, M., Martin, Y., Misewich, J. A., Martel, R. & Avouris, P. H. Photoconductivity of single carbon nanotubes. Nano Lett. 3, 1067–1071 (2003).
- [183] Balasubramanian, K. et al. Photoelectronic transport imaging of individual semiconducting carbon nanotubes. Appl. Phys. Lett. 84, 2400–2402 (2004).
- [184] Misewich, J.A., Martel, R., Avouris, Ph., Tsang, J.C., Heinze, S., Tersoff, J. Electrically induced optical emission from a carbon nanotube FET (2003) Science, 300 (5620), pp. 783-786
- [185] Wang, S., Khafizov, M., Tu, X., Zheng, M., Krauss, T.D. Multiple exciton generation in single-walled carbon nanotubes (2010) Nano Letters, 10 (7), pp. 2381-2386.
- [186] Jung, Y., Li, X., Rajan, N.K., Taylor, A.D., Reed, M.A. Record high efficiency singlewalled carbon nanotube/silicon p - N junction solar cells (2013) Nano Letters, 13 (1), pp. 95-99.
- [187] Li, Z., Jia, Y., Wei, J., Wang, K., Shu, Q., Gui, X., Zhu, H., Cao, A., Wu, D. Large area, highly transparent carbon nanotube spiderwebs for energy harvesting (2010)
- [188] E. Joselevich, H. J. Dai, J. Liu, K. Hata and A. H.Windle, in Carbon Nanotubes: Carbon Nanotubes Advanced Topics in the Synthesis, Structure, Properties and Applications, Springer-Verlag, Berlin, 2008, vol. 111, pp. 101–164.
- [189] Dai, L., Patil, A., Gong, X., Guo, Z., Liu, L., Liu, Y., Zhu, D. Aligned Nanotubes (2003) ChemPhysChem, 4 (11), pp. 1150-1169.
- [190] Kazaoui, S., Minami, N., Jacquemin, R., Kataura, H., Achiba, Y. Amphoteric doping of single-wall carbon-nanotube thin films as probed by optical absorption spectroscopy (1999) Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics, 60 (19), pp. 13339-13342
- [191] Z. Wu, Z. Chen, X. Du, J. M. Logan, J. Sippel, M. Nikolou, K. Kamaras, J. R. Reynolds, D. B. Tanner, A. F. Hebard and A. G. Rinzler, Science, 2004, 305, 1273–1276.

- [192] Hu, L., Hecht, D.S., Gruner, G. Percolation in transparent and conducting carbon nanotube networks (2004) Nano Letters, 4 (12), pp. 2513-2517.
- [193] Liu, Q., Fujigaya, T., Cheng, H.-M., Nakashima, N. Free-standing highly conductive transparent ultrathin single-walled carbon nanotube films (2010) Journal of the American Chemical Society, 132 (46), pp. 16581-16586
- [194] Kaempgen, M., Duesberg, G.S., Roth, S. Transparent carbon nanotube coatings (2005) Applied Surface Science, 252 (2), pp. 425-429.
- [195] Jeong, M., Lee, K., Choi, E., Kim, A., Lee, S.-B. Spray-coated carbon nanotube thin-film transistors with striped transport channels (2012) Nanotechnology, 23 (50), art. no. 505203
- [196] Park, J.-M., Wang, Z.-J., Kwon, D.-J., Gu, G.-Y., Lawrence Devries, K. Electrical properties of transparent CNT and ITO coatings on PET substrate including nano-structural aspects (2013) Solid-State Electronics, 79, pp. 147-151
- [197] Schindler, A., Brill, J., Fruehauf, N., Novak, J.P., Yaniv, Z. Solution-deposited carbon nanotube layers for flexible display applications (2007) Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures, 37 (1-2), pp. 119-123.
- [198] R. C. Tenent, T. M. Barnes, J. D. Bergeson, A. J. Ferguson, B. To, L.M. Gedvilas, M. J. Heben and J. L. Blackburn, Adv. Mater., 2009, 21, 3210–3216.
- [199] Z. Yin, Y. Huang, N. Bu, X. Wang and Y. Xiong, Inkjet printing for flexible electronics: Materials, processes and equipments Chin. Sci. Bull., 2010, 55, 3383–3407.
- [200] Singh, M., Haverinen, H.M., Dhagat, P., Jabbour, G.E. Inkjet printing-process and its applications (2010) Advanced Materials, 22 (6), pp. 673-685.
- [201] Okimoto, H., Takenobu, T., Yanagi, K., Miyata, Y., Kataura, H., Asano, T., Iwasa, Y. Inkjet printing of a single-walled carbon nanotube thin film transistor (2009) Japanese Journal of Applied Physics, 48 (6 PART 2), pp. 06FF031-06FF034.
- [202] Geng, H.-Z., Ki, K.K., Kang, P.S., Young, S.L., Chang, Y., Young, H.L.Effect of acid treatment on carbon nanotube-based flexible transparent conducting films (2007) Journal of the American Chemical Society, 129 (25), pp. 7758-7759
- [203] Wang, H., Wei, J., Jia, Y., Li, Z., Zhu, H., Wang, K., Wu, D. Improve photocurrent quantum efficiency of carbon nanotube by chemical treatment (2012) Materials Chemistry and Physics, 131 (3), pp. 680-685.
- [204] Kamarás, K., Pekker, A., Botka, B., Hu, H., Niyogi, S., Itkis, M.E., Haddon, R.C. The effect of nitric acid doping on the optical properties of carbon nanotube films (2010) Physica Status Solidi (B) Basic Research, 247 (11-12), pp. 2754-2757

- [205] Jacquemin, R., Kazaoui, S., Yu, D., Hassanien, A., Minami, N., Kataura, H., Achiba, Y. Doping mechanism in single-wall carbon nanotubes studied by optical absorption (2000) Synthetic Metals, 115 (1), pp. 283-287.
- [206] Kong, B.-S., Jung, D.-H., Oh, S.-K., Han, C.-S., Jung, H.-T. Single-walled carbon nanotube gold nanohybrids: Application in highly effective transparent and conductive films (2007) Journal of Physical Chemistry C, 111 (23), pp. 8377-8382.
- [207] Suzuki, S., Hibino, H. Characterization of doped single-wall carbon nanotubes by Raman spectroscopy (2011) Carbon, 49 (7), pp. 2264-2272.
- [208] Yudasaka, M., Zhang, M., Iijima, S. Porous target enhances production of single-wall carbon nanotubes by laser ablation (2000) Chemical Physics Letters, 323 (5-6), pp. 549-553.
- [209] Zhang, M., Yudasaka, M., Iijima, S. Single-wall carbon nanotubes: A high yield of tubes through laser ablation of a crude-tube target (2001) Chemical Physics Letters, 336 (3-4), pp. 196-200.
- [210] Kroto, H.W., Heath, J.R., O'Brien, S.C., Curl, R.F., Smalley, R.E. C60: Buckminsterfullerene (1985) Nature, 318 (6042), pp. 162-163.
- [211] Pang, L.S.K., Saxby, J.D., Chatfield, S.P. Thermogravimetric analysis of carbon nanotubes and nanoparticles (1993) Journal of Physical Chemistry, 97 (27), pp. 6941-6942.
- [212] Itkis M, Perea DE, Jung R, Niyogi S, Haddon RC (2005) Comparison of analytical techniques for purity evaluation of single-walled carbon nanotubes. J Am Chem Soc 127: 3439–3448
- [213] Iijima, S., Yudasaka, M., Yamada, R., Bandow, S., Suenaga, K., Kokai, F., Takahashi, K. Nano-aggregates of single-walled graphitic carbon nano-horns (1999) Chemical Physics Letters, 309 (3-4), pp. 165-170
- [214] Bandow, S., Kokai, F., Takahashi, K., Yudasaka, M., Qin, L.C., Iijima, S. Interlayer spacing anomaly of single-wall carbon nanohorn aggregate (2000) Chemical Physics Letters, 321 (5-6), pp. 514-519.
- [215] Von Helden, G., Gotts, N.G., Bowers, M.T. Experimental evidence for the formation of fullerenes by collisional heating of carbon rings in the gas phase (1993) Nature, 363 (6424), pp. 60-63
- [216] Song, X., Bao, Y., Urdahl, R.S., Gosine, J.N., Jackson, W.M. Laser-induced flourescence studies of C3 formation and isomerization in the 193 nm photolysis of allene and propyne (1994) Chemical Physics Letters, 217 (3), pp. 216-221
- [217] Irle, S., Zheng, G., Wang, Z., Morokuma, K. The C60 formation puzzle "solved": QM/MD simulations reveal the shrinking hot giant road of the dynamic fullerene self-assembly mechanism (2006) Journal of Physical Chemistry B, 110 (30), pp. 14531-14545.
- [218] Mojica, M., Alonso, J.A., Méndez, F. Synthesis of fullerenes (2013) Journal of Physical Organic Chemistry, 26 (7), pp. 526-539

- [219] Futaba, D.N., Hata, K., Yamada, T., Mizuno, K., Yumura, M., Iijima, S. Kinetics of waterassisted single-walled carbon nanotube synthesis revealed by a time-evolution analysis (2005) Physical Review Letters, 95 (5), art. no. 056104
- [220] Lebedkin, S., Schweiss, P., Renker, B., Malik, S., Hennrich, F., Neumaier, M., Stoermer, C., Kappes, M.M. Single-wall carbon nanotubes with diameters approaching 6 nm obtained by laser vaporization (2002) Carbon, 40 (3), pp. 417-423.
- [221] Montoro, L.A., Rosolen, J.M. A multi-step treatment to effective purification of singlewalled carbon nanotubes (2006) Carbon, 44 (15), pp. 3293-3301.
- [222] Dillon, A.C., Gennett, T., Jones, K.M., Alleman, J.L., Parilla, P.A., Heben, M.J.Simple and complete purification of single-walled carbon nanotube materials (1999) Advanced Materials, 11 (16), pp. 1354-1358.
- [223] Kymakis, E., Alexandou, I., Amaratunga, G.A.J. Single-walled carbon nanotube-polymer composites: Electrical, optical and structural investigation (2002) Synthetic Metals, 127 (1-3), pp. 59-62.
- [224] M. Madou. Fundamentals of Microfabrication: The Science of Miniaturization. (2002)
- [225] Zhang, D., Ryu, K., Liu, X., Polikarpov, E., Ly, J., Tompson, M.E., Zhou, C. Transparent, conductive, and flexible carbon nanotube films and their application in organic lightemitting diodes (2006) Nano Letters, 6 (9), pp. 1880-1886.
- [226] Hennrich, F., Wellmann, R., Malik, S., Lebedkin, S., Kappes, M.M. Reversible modification of the absorption properties of single-walled carbon nanotube thin films via nitric acid exposure (2003) Physical Chemistry Chemical Physics, 5 (1), pp. 178-183.
- [227] NREL Reference Solar Spectral Irradiance: Air Mass 1.5L http://rredc.nrel.gov/solar/spectra/am1.5/ (visité le 15 février 2013)
- [228] Hamamatsu, Si PIN photodiode, <u>http://www.hamamatsu.com/jp/en/product/category/3100/4001/4103/S5821/index.html#13</u> <u>28449179607</u> (visité le 22 novembre 2013)
- [229] Švrček, V., Cook, S., Kazaoui, S., Kondo, M.Silicon nanocrystals and semiconducting single-walled carbon nanotubes applied to photovoltaic cells (2011) Journal of Physical Chemistry Letters, 2 (14), pp. 1646-1650.
- [230] Green, Martin A., Keevers, Mark J. Optical properties of intrinsic silicon at 300 K (1995) Progress in photovoltaics, 3 (3), pp. 189-192.
- [231] Del Gobbo, S., Castrucci, P., Scarselli, M., Camilli, L., De Crescenzi, M., Mariucci, L., Valletta, A., Minotti, A., Fortunato, G. Carbon nanotube semitransparent electrodes for amorphous silicon based photovoltaic devices(2011) Applied Physics Letters, 98 (18), art. no. 183113,
- [232] Haacke, G. New figure of merit for transparent conductors (1976) Journal of Applied Physics, 47 (9), pp. 4086-4089.

- [233] Jia, Y., Li, P., Wei, J., Cao, A., Wang, K., Li, C., Zhuang, D., Zhu, H., Wu, D. Carbon nanotube films by filtration for nanotube-silicon heterojunction solar cells (2010) Materials Research Bulletin, 45 (10), pp. 1401-1405.
- [234] Pekker, Á., Kamarás, K. A general figure of merit for thick and thin transparent conductive carbon nanotube coatings (2010) Journal of Applied Physics, 108 (5), art. no. 054318,
- [235] Kaskela, A., Nasibulin, A.G., Timmermans, M.Y., Aitchison, B., Papadimitratos, A., Tian, Y., Zhu, Z., Jiang, H., Brown, D.P., Zakhidov, A., Kauppinen, E.I. Aerosol-synthesized SWCNT networks with tunable conductivity and transparency by a dry transfer technique (2010) Nano Letters, 10 (11), pp. 4349-4355.
- [236] Wu, Z., Chen, Z., Du, X., Logan, J.M., Sippel, J., Nikolou, M., Kamaras, K., Reynolds, J.R., Tanner, D.B., Hebard, A.F., Rinzler, A.G. Transparent, conductive carbon nanotube films (2004) Science, 305 (5688), pp. 1273-1276.
- [237] Hecht, D., Hu, L., Grüner, G. Conductivity scaling with bundle length and diameter in single walled carbon nanotube networks (2006) Applied Physics Letters, 89 (13), art. no. 133112,
- [238] Kim, S.S., Hisey, C.L., Kuang, Z., Comfort, D.A., Farmer, B.L., Naik, R.R. The effect of single wall carbon nanotube metallicity on genomic DNA-mediated chirality enrichment (2013) Nanoscale, 5 (11), pp. 4931-4936.
- [239] Zheng, M., Jagota, A., Strano, M.S., Santos, A.P., Barone, P., Chou, S.G., Diner, B.A., Dresselhaus, M.S., McLean, R.S., Onoa, G.B., Samsonidze, G.G., Semke, E.D., Usrey, M., Watts, D.J. Structure-Based Carbon Nanotube Sorting by Sequence-Dependent DNA Assembly (2003) Science, 302 (5650), pp. 1545-1548.
- [240] Green, A.A., Hersam, M.C. Colored semitransparent conductive coatings consisting of monodisperse metallic single-walled carbon nanotubes (2008) Nano Letters, 8 (5), pp. 1417-1422.
- [241] Effect of light intensity (2013) <u>http://pveducation.org/pvcdrom/solar-cell-operation/effect-of-light-intensity</u> (visité le 14 juin 2013)
- [242] Zhang, X., Sreekumar, T.V., Liu, T., Kumar, S. Properties and structure of nitric acid oxidized single wall carbon nanotube films (2004) Journal of Physical Chemistry B, 108 (42), pp. 16435-16440.
- [243] Parekh, B.B., Fanchini, G., Eda, G., Chhowalla, M. Improved conductivity of transparent single-wall carbon nanotube thin films via stable postdeposition functionalization (2007) Applied Physics Letters, 90 (12), art. no. 121913, .
- [244] Bai, X., Wei, J.Q., Jia, Y., He, S.Q., Sun, H.H., Zhu, H.W., Wang, K.L., Wu, D.H. The influence of gas absorption on the efficiency of carbon nanotube/Si solar cells (2013) Applied Physics Letters, 102 (14), art. no. 143105
- [245] Wadhwa, P., Seol, G., Petterson, M.K., Guo, J., Rinzler, A.G. Electrolyte-induced inversion layer Schottky junction solar cells (2011) Nano Letters, 11 (6), pp. 2419-2423.

- [246] Nelson, J., Kirkpatrick, J., Ravirajan, P. Factors limiting the efficiency of molecular photovoltaic devices (2004) Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics, 69 (3)
- [247] Castrucci, P., Del Gobbo, S., Camilli, L., Scarselli, M., Casciardi, S., Tombolini, F., Convertino, A., Fortunato, G., De Crescenzi, M. Photovoltaic response of carbon nanotube-silicon heterojunctions: Effect of nanotube film thickness and number of walls (2011) Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 11 (10), pp. 9202-9207
- [248] Ka, I., Le Borgne, V., Ma, D., El Khakani, M.A.Pulsed laser ablation based direct synthesis of single-wall carbon nanotube/PbS quantum dot nanohybrids exhibiting strong, spectrally wide and fast photoresponse (2012) Advanced Materials, 24 (47), pp. 6289-6294.