

N° Ordre...../Faculté/UMBB/2024

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA- BOUMERDES



Faculté des Sciences

**Thèse de Doctorat**

Présentée par

**ZALOUK Djedjiga**

Filière : Sciences Physiques

Option : Physique des Matériaux

---

**Étude et réalisation d'une hétérojonction Ti-TiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> pour application photovoltaïque**

---

**Devant le jury:**

MAZOUZ Hadj Moulay Ahmed	Prof	UMBB	President
BELKAID Mohammed Said	Prof	UMMTO	Directeur de thèse
DOKHAN Nahed	Prof	UMBB	Co-Directrice de thèse
MOUSSI Abderrahmane	Directeur de Recherche	CRTSE	Examineur
BELHOUSSE Samia	Directrice de recherche	CRTSE	Examineur
BOUKHERROUB Nadia	Maître de conférence	UMBB	Examineur

Année universitaire: 2024/2025

## Remerciements

*Ce travail de thèse a été réalisé au sein des laboratoires des technologies avancées de génie électrique, du laboratoire de physique et chimie des matériaux de l'université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou et du laboratoire XLIM-département MINACOM de l'université de Limoges (France).*

*La thèse est une épreuve difficile, pleine de difficultés, durant laquelle des personnes m'ont aidé, soutenu et conseillé. Ces remerciements me permettent de leur exprimer ma gratitude.*

*Une thèse est avant tout une formation à la recherche, dont le principal guide est le directeur de thèse. Cette tâche a été assumée avec efficacité par le professeur, Monsieur Mohammed Said BELKAID. Il m'a transmis sa passion pour la recherche et a toujours trouvé du temps pour m'écouter, m'aider, et surtout me conseiller et respecter ma liberté d'initiative malgré sa grande charge administrative. Pour la qualité de son encadrement, de son aide précieuse ainsi que son soutien et sa confiance dont il m'a honoré tout au long de ces années de travail, je leur adresse ici ma sincère et profonde reconnaissance.*

*Je remercie madame Nahed DOKHAN, professeur à l'Université M'Hamed Bougera de Boumerdes, pour avoir accepté d'être la co-directrice de ce travail tout au long de ces années. Je la remercie pour sa gentillesse, sa disponibilité et son aide précieuse.*

*Je suis très reconnaissante à Monsieur MAZOUZ Hadj Moulay Ahmed, professeur à l'Université M'Hamed Bougera de Boumerdes, je le remercie pour sa gentillesse d'avoir accepté de présider le jury.*

*Je remercie vivement Monsieur MOUSSI Abderrahmane, Directeur de Recherche au niveau du Centre de Recherche en Technologie des Semiconducteurs pour l'Energétique(CRTSE), d'avoir accepté de faire partie du jury et d'examiner ce travail.*

*Je suis très reconnaissante à Madame BELHOUSSE Samia, Directrice de Recherche, au niveau du Centre de Recherche en Technologie des Semiconducteurs pour l'Energétique(CRTSE), d'avoir accepté de faire partie du jury et d'examiner ce travail à qui j'adresse mes plus vifs remerciements.*

*Mes plus sincères remerciements vont également à Madame BOUKHERROUB Nadia, maître de conférence à l'Université M'Hamed Bougera de Boumerdes, pour avoir accepté de juger ce travail.*

*Mes sincères remerciements vont à Monsieur Johann BOUCLE, maître de conférences à l'Université de Limoges, pour son aide précieuse, son expérience, ses connaissances et pour le*

*dynamisme et l'enthousiasme qu'il m'a communiqué tout au long de mes deux stages dans son laboratoire. Je tiens à lui exprimer ma sincère reconnaissance pour sa disponibilité et pour ses qualités scientifiques et humaines. Grâce à lui, j'ai connu pratiquement une cellule solaire.*

*Mes remerciements vont aussi à monsieur Jean-François BARDEAU, directeur de recherche, et à monsieur Gwenaël CORBEL, maître de recherche au niveau de l'Institut des Molécules et Matériaux de l'Université de le Mans. Je les remercie pour leur aide précieuse, pour le temps consacré pour moi lors des présentations malgré leurs charges, et pour les discussions scientifiques qui m'ont été précieuse et fructueuse.*

*Je n'oublie jamais Monsieur Toufik HADJERSI, directeur de recherche au niveau du Centre de Recherche en Technologie des Semiconducteurs pour l'Energétique(CRTSE). Je le remercie de m'avoir accueilli dans son unité de recherche à plusieurs reprises, je le remercie pour sa contribution, sa gentillesse et son aide précieuse.*

*Je remercie Monsieur Abelaziz KADRI et Madame Nassima BENBRAHIM, professeurs à l'université Mouloud Mameri de TiZi Ouzou, de m'avoir ouvert la porte de leur laboratoire. Je les remercie pour leur gentillesse et tous les moyens qu'ils ont mis à ma disposition pour avancer dans mon travail.*

*Je remercie Monsieur Salem BOUDINAR, maître de conférences et directeur du laboratoire LPCM au niveau de l'université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou, de m'avoir accueilli dans son laboratoire. Je le remercie pour son aide précieuse et sa gentillesse.*

*Mes remerciements vont à madame Djedjiga HATEM, Madame Dalila HOCINE et madame Farida NEMMAR pour leurs aides précieuses et leurs contributions. Je remercie aussi mes collègues du laboratoire LATAGE chacun son nom.*

*Mes remerciements vont aussi à monsieur Saïfi AMIROUCHE, directeur de recherche au niveau du centre CRAPCI et ex-responsable du microscope électronique à balayage au niveau du laboratoire LPCM de l'UMMTO. Je le remercie pour toutes les belles images MEB qu'il m'a réalisées et sa gentillesse.*

*Je remercie Monsieur Tahar MERZOUK, ingénieur du laboratoire au niveau du laboratoire LPCM de l'UMMTO, pour son aide et sa gentillesse ainsi qu'à tous les membres de ce laboratoire, chacun son nom, sans oublier madame Lamia MEZEGHRANE, professeur à l'université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou, à qui je dois un grand respect et lui dire: j'ai beaucoup appris de vous et c'est vous qui m'avez initié à la recherche. Merci.*

*Enfin, je remercie les membres de ma famille à leur tête: ma chère grand-mère, que le bon Dieu lui donne une longue vie, et ma très chère maman; mes deux sources d'amour et de tendresse, elles ne cessent jamais d'être près de moi pour me donner le courage. Mes*

*remerciements vont à mon père qui ne nous a manqué en rien et m'encourage toujours d'aller de l'avant. Je remercie aussi mes frères, mes sœurs, leur mari, chacun son nom. Mes remerciements vont à ma belle sœur pour ces encouragements et à ses petits anges, les nouveaux venus à la famille; Selyane et Céline.*

*Mes très très vifs remerciements vont à mon mari, grâce à ses encouragements que mon travail arrive à terme. Merci encore une fois pour ta patience... Je remercie aussi ma belle famille, notamment ma belle mère, à qui je souhaite une longue vie et surtout beaucoup de santé...*

*Un grand merci à mes amies, chacune son nom, et à tous mes collègues.*

*Enfin, je remercie tous ceux et celles qui ont contribué de près ou de loin, direct ou indirect à l'aboutissement de ce travail.*

***« Quelle que soit la longueur de la nuit, le jour finit par se révéler »***

***« Toutes les vérités sont faciles à comprendre une fois découvertes, à nous de les découvrir. » Galilée***

## Sommaire

### Chapitre I : État de l'art sur l'oxyde de titane et les cellules solaires à colorant de type hybride

<b>I. 1. Historique sur le TiO<sub>2</sub></b> .....	<b>5</b>
<b>I.2. Principales caractéristiques du dioxyde de titane</b> .....	<b>6</b>
I.2.1. Formes allotropiques de TiO <sub>2</sub> .....	6
I.2.2. Propriétés électroniques de TiO <sub>2</sub> .....	8
I.2.3. Propriétés optiques de TiO <sub>2</sub> .....	9
<b>I.3. Comportement du TiO<sub>2</sub> dans l'obscurité et en présence de la lumière</b> .....	<b>9</b>
I.3.1. Comportement à l'obscurité.....	9
I. 3.2. Comportement sous éclairage.....	<b>11</b>
<b>I.4. La transition de phase Anatase-Rutile</b> .....	<b>11</b>
I.4. 1. L'effet du précurseur sur la transition anatase-rutile.....	12
I.4. 2. L'influence du substrat.....	12
I.4. 3. Effet de la présence des impuretés et des dopants .....	12
I.4. 4. L'effet de la taille des particules.....	13
I.4. 5. L'effet de la méthode de dépôt .....	14
<b>I.5. La transformation de phase Rutile – Anatase</b> .....	<b>14</b>
<b>I.6. L'effet de la phase mixte anatase – rutile sur la photoactivité de TiO<sub>2</sub></b> .....	<b>14</b>
<b>I.7. Limite et optimisation des propriétés du TiO<sub>2</sub></b> .....	<b>15</b>
I.7.1. Effet du dopage de TiO <sub>2</sub> .....	16
I.7.2. Effet du couplage de TiO <sub>2</sub> avec d'autres semiconducteurs .....	17
I.7.3. Effet de la sensibilisation de TiO <sub>2</sub> avec des colorants .....	17
I.7.4. Effet plasmonique .....	18
I.7.5. Hétérojonction.....	18
I.7.6. Effet de la nanostructuration de TiO <sub>2</sub> .....	19
<b>I.8. Les nanotubes de TiO<sub>2</sub></b> .....	<b>20</b>
I.8.1. Les voies de synthèse des NTs de TiO <sub>2</sub> .....	21
I.8. 2. Mécanisme de croissance des nanotubes de TiO <sub>2</sub> .....	21
I.8.3. Paramètres affectant la croissance des nanotubes de TiO <sub>2</sub> .....	24
I.8.3.1. Influence du potentiel.....	24
I.8.3.2. Influence du temps d'anodisation .....	24

I.8.3.3. La nature de l'électrolyte .....	24
I.8. 3.4. La teneur en eau.....	25
I.8.3.5. La teneur en F- .....	25
I.8.3.6. Effet de la température de l'électrolyte .....	25
I.8.3.7. Préparation de la surface.....	26
I.8.3.8. Influence du pH .....	26
I.8.4. Les différentes générations de NTs de TiO <sub>2</sub> .....	26
I.8.4. 1. Première génération.....	26
I.8.4. 2. La deuxième génération .....	26
I.8.4. 3. La troisième génération.....	27
I.8.4.4. Quatrième génération.....	27
I.8.5. Structure cristalline des NTs de TiO <sub>2</sub> et traitements thermiques .....	28
I.8.6. Effet de la géométrie et de la morphologie sur la photoactivité des nanotubes.....	28
<b>I.9. Domaines d'applications de TiO<sub>2</sub>.....</b>	<b>29</b>
<b>I.10. Les cellules solaires à colorant – État de l'art.....</b>	<b>29</b>
I.10.1. Notion préliminaire sur le rayonnement solaire.....	29
I.10.2. Rayonnement solaire .....	30
I.10. 3. Mesure des performances des cellules photovoltaïques.....	31
I.10.3.1. Cellules photovoltaïques.....	31
I.10.3.2. Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque classique.....	32
I.10.3.3. Modélisation électrique d'une cellule solaire .....	32
I.10.3.4. Paramètres électriques d'une cellule photovoltaïque.....	35
I. 10.3.5. Les différentes filières photovoltaïques.....	38
I.10. 3.5.1. Les cellules solaires de la première génération.....	38
I.10.3.5.2. Les cellules solaires de la deuxième génération.....	38
I.10.3.5.3. Les cellules solaires de la troisième génération.....	38
I.10. 4. Les cellules solaires à colorant.....	39
I.10.4.1. Les différents constituants des DSSC.....	41
I.10.4.1.1. L'électrode transparente conductrice.....	41
I.10.4.1.2. La couche dense semi-conductrice.....	42
I.10.4.1.3. La couche poreuse semi-conductrice.....	43
I.10.4.1.4. Le Colorant (ou chromophore).....	44
I.10.4.1.5. L'électrolyte .....	45
I.10.4.1.6. La contre-électrode.....	46

I.10.4.2. Domaines d'application des DSSC.....	46
<b>I.11. Objectifs de la thèse.....</b>	<b>48</b>
<b>1.12. Conclusion .....</b>	<b>49</b>
<b>Références du chapitre I .....</b>	<b>50</b>

**Chapitre II : *Techniques expérimentales de réalisation et de caractérisation***

<b>II.1. Synthèse et caractérisation des nanotubes de TiO<sub>2</sub>.....</b>	<b>63</b>
<b>II.1.1 Synthèse des nanotubes de TiO<sub>2</sub>.....</b>	<b>63</b>
II.1.1.1. Présentation du matériau du titane utilisé.....	63
II.1.1.2. Préparation de la surface du titane.....	64
II.1.1.3 Anodisation électrochimique des échantillons.....	64
II.1.1.4. Traitements thermiques des nanotubes de TiO <sub>2</sub> .....	65
<b>II.1.2. Caractérisation des nanotubes de TiO<sub>2</sub>.....</b>	<b>66</b>
II.1.2. 1. Spectroscopie d'impédance électrochimique - Traitement de Mott-Schottky.....	66
<b>II.2. Techniques de dépôt et de caractérisations des cellules photovoltaïques de type hybride à base de TiO<sub>2</sub> nanostructuré.....</b>	<b>68</b>
II.2.1. Préparation des substrats de FTO.....	68
II.2.1.1. Présentation des substrats du verre FTO utilisés.....	68
II.2.1.2. Gravure des substrats FTO.....	69
II.2.1.3. Nettoyage des substrats .....	70
II.2.1.4. Traitement de surface par UV-Ozone.....	70
<b>II.2.2. Techniques de dépôts des couches constituant la cellule.....</b>	<b>71</b>
II.2.2.1. Dépôt par pyrolyse en spray.....	71
II.2.2.2. Dépôt par spin-coating.....	71
II.2.2.3. L'évaporation sous vide des électrodes métalliques .....	73
<b>II.2.3. Techniques de caractérisation des cellules solaires élaborées.....</b>	<b>74</b>
II.2.3.1. Mesure de la caractéristique courant – tension.....	74
II.2.3.2. Rendement quantique externe ( <i>IPCE</i> ).....	77
<b>II.3. Techniques de caractérisation physicochimique.....</b>	<b>78</b>
II.3.1. Caractérisation morphologique (microscopie électronique à balayage).....	78
II.3.2. Caractérisation structurale (DRX).....	79
II.3.3. La quatre pointes.....	81
II.3.4. Spectroscopie UV-visible.....	83

II.3.4. 1. Définition.....	83
II.3.4. 2. Courbes de Kubelka-Munk et courbes de Tauc.....	84
II.3.4. 3. Principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre.....	84
<b>4. Conclusion.....</b>	<b>86</b>
<b>Références bibliographiques du chapitre II.....</b>	<b>87</b>

### **Chapitre III : Synthèse et Étude de la Stabilité Thermique des Nanotubes de TiO<sub>2</sub>**

<b>III.1. Caractérisation des nanotubes de TiO<sub>2</sub>.....</b>	<b>89</b>
III.1.1. Analyse EDX des nanotubes de TiO <sub>2</sub> (micro analyse X).....	89
III.1.2. Effet de la tension d'anodisation sur la morphologie des nanotubes de TiO <sub>2</sub> .....	90
III.1.3. Effet de la durée d'anodisation sur la morphologie des nanotubes de TiO <sub>2</sub> .....	93
<b>III.2. Effet de la température sur les nanotubes de TiO<sub>2</sub>.....</b>	<b>97</b>
III.2.1. L'effet de la température sur la morphologie des nanotubes de TiO <sub>2</sub> .....	98
III.2.2. Effet de la température sur les propriétés structurales des nanotubes de TiO <sub>2</sub> .....	101
III.2.3. Effet de la température sur l'énergie de gap des nanotubes de TiO <sub>2</sub> .....	104
III.2.4. Effet de la température sur la résistivité de TiO <sub>2</sub> nanotube.....	108
III.2.5. Effet de la température sur les propriétés semi-conductrices .....	110
<b>III.3. Conclusion .....</b>	<b>114</b>
<b>Références bibliographiques du chapitre III.....</b>	<b>115</b>

### **Chapitre IV : Élaboration des cellules solaires à colorant de type hybride**

<b>IV.1. Architecture de la cellule solaire hybride élaborée .....</b>	<b>120</b>
<b>IV.2. Procédé de fabrication d'une cellule solaire hybride à base de TiO<sub>2</sub>.....</b>	<b>121</b>
IV.2.1. Dépôt de la couche bloquante de TiO <sub>2</sub> dense.....	121
IV.2.2. Dépôt de la couche poreuse de TiO <sub>2</sub> .....	122
IV.2.3. Traitement au TiCl <sub>4</sub> .....	123
IV.2.4. Sensibilisation des électrodes .....	124
IV.2.5. Préparation et dépôt de la couche de Spiro .....	125
IV.2.6. Assemblage de la structure de la cellule : dépôt de la contre-électrode.....	126

<b>IV.3. Caractérisation de cellules élaborées.....</b>	<b>127</b>
IV.3.1. Caractérisation morphologique de la couche de TiO <sub>2</sub> poreuse.....	127
IV.3.2. Caractérisation structurale de la couche poreuse de TiO <sub>2</sub> .....	127
IV.3.3. Spectroscopie d'absorption UV-visible des films de TiO <sub>2</sub> .....	128
IV.3.4. La caractérisation électrique- mesure des performances des dispositifs photovoltaïques	130
IV.3.4.1. La caractérisation électrique des cellules sensibilisées avec le colorant D102.....	131
IV.3.4.2. La caractérisation électrique des cellules sensibilisées avec le colorant D149.....	133
IV.3.4.3. La caractérisation électrique des cellules sensibilisées avec le colorant Dj118 .....	136
<b>IV.3.5. Efficacité de la conversion d'un photon en électron en fonction de la longueur d'onde</b> .....	<b>138</b>
<b>IV. 4. Conclusion.....</b>	<b>140</b>
<b>Références du chapitre IV.....</b>	<b>141</b>
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>144</b>
<b>Perspectives.....</b>	<b>147</b>
<b>Résumé.....</b>	<b>148</b>

# **Introduction générale**

## Introduction générale

De nos jours, les problèmes de l'épuisement progressif des ressources en énergies fossiles et environnementaux sont au centre des préoccupations de la communauté mondiale. Cette source d'énergie est à l'origine de nombreux conflits dans le monde et est associée aux catastrophes écologiques (marées noires), au risque nucléaire (Tchernobyl, Fukushima), au réchauffement climatique, etc. Il est désormais crucial de trouver une alternative aux énergies fossiles et d'aller vers des énergies propres et renouvelables, sans nuire à notre environnement. Il s'agit notamment de l'énergie photovoltaïque, inspirée du phénomène naturel de photosynthèse qui consiste à convertir directement l'énergie issue du Soleil en électricité. Cette technologie a connu depuis des années un essor important et a permis notamment la commercialisation des modules photovoltaïques à base de silicium cristallin atteignant des efficacités de conversion de plus de 22 % et, depuis, la course vers un record mondial du rendement de conversion électrique par une cellule photovoltaïque se poursuit jusqu'à présent. Cependant, ce type de cellule présente plusieurs inconvénients dans leur fabrication et leur utilisation: elle nécessite des méthodes de production assez coûteuses, notamment pour produire le silicium monocristallin et cristallin, et c'est ainsi que d'autres types de cellules ont été développés, parmi lesquels les cellules de troisième génération ou les cellules à colorant (dye sensitized solar cells : DSSCs), une association hybride entre un chromophore organique ou non organique (colorant) sensibilisant un matériau inorganique de type oxyde métallique semi-conducteur. Ce type de cellule a fait l'objet de plusieurs études du fait de leur grand potentiel en terme de rendement de conversion électrique (~ 15 % obtenu à l'échelle du laboratoire) et ce depuis leur découverte pour la première fois en 1991 par B. O'Regan et M. Gratzel. Ce type de dispositif présente plusieurs avantages par rapport aux cellules solaires au silicium, comme: le faible coût de fabrication, la moindre dépendance à l'angle et à la qualité d'exposition et l'utilisation sous ciel couvert ou en intérieur. Elles permettent aussi une grande variété de design, pouvant être transparentes, légères et flexibles, ce qui les rend sur le point de percer le marché photovoltaïque mondial pour la production efficace de l'énergie solaire dans un proche avenir.

Les cellules à colorant à base de  $\text{TiO}_2$  sont parmi les cellules les plus développées grâce aux propriétés du  $\text{TiO}_2$  comme sa stabilité thermique et chimique, son statut de non-polluant de l'environnement, sa grande abondance dans la croûte terrestre et la facilité de sa mise en œuvre. Malgré toutes ces propriétés, le  $\text{TiO}_2$  reste limité en raison de sa large bande interdite (anatase: 3.2 eV, rutile : 3.0 eV), ce qui lui permet d'absorber uniquement 3 à 5 % du spectre solaire total.

Un autre inconvénient est la rapidité de recombinaison des paires électrons/trous photogénérées qui limite encore plus son utilisation dans les cellules solaires et en photocatalyse. Afin d'accroître son domaine d'absorption dans le visible, plusieurs stratégies sont envisagées parmi lesquelles la nanostructuration en nanoparticules ou en nanotubes. Il a été montré que dans le cas des semiconducteurs de dimension nanométrique, l'effet de taille peut influencer de manière significative les propriétés optiques et électroniques du matériau, ce qui donne lieu à des effets quantiques qui se traduisent par la modification de l'énergie de la bande interdite. La nanostructuration de l'oxyde de titane, notamment en nanotubes, offre à ce matériau un transport unidirectionnel des charges photogénérées, ce qui réduit d'une manière significative la recombinaison des charges notamment au niveau des joints de grain d'une part, et d'autre part, leur surface spécifique importante permet d'absorber une grande quantité de colorant. On s'attend donc à des propriétés électrochimiques et photochimiques améliorées par rapport à celles proposées par des structures planes ou poreuses.

L'objectif principal de ce travail est de chercher une stratégie d'amélioration des propriétés de  $\text{TiO}_2$ . Plusieurs stratégies sont envisagées dans la littérature permettant d'étaler le spectre d'absorption dans le visible. Dans ce travail, on s'est focalisé sur la nanostructuration et en s'est intéressé au départ à des structures nanotubulaires élaborées par anodisation électrochimique de plaques de titane. Ce procédé permet de produire un réseau de nanotubes de  $\text{TiO}_2$  bien alignés et orientés verticalement au substrat, dont les paramètres géométriques sont contrôlés en ajustant les paramètres d'anodisation comme la tension appliquée et le temps de maintien. Les nanotubes après anodisation sont généralement amorphes; afin d'améliorer leurs propriétés, il a été montré que le traitement thermique permet non seulement d'améliorer la cristallinité des nanotubes, mais aussi d'avoir une phase mixte, ou homojonction anatase-rutile, qui favorise significativement le transfert de charges photogénérées, réduit la densité des défauts, diminue l'énergie de la bande interdite et augmente la durée de vie des porteurs de charges, produisant ainsi un effet synergétique. Le couplage entre ces deux propriétés, c'est-à-dire entre la nanostructuration de  $\text{TiO}_2$  en nanotubes et la présence de la phase mixte anatase-rutile dans les nanotubes, offre au  $\text{TiO}_2$  des propriétés remarquables qui permettent d'exploiter ce matériau comme photoanode dans les cellules solaires à colorant. L'intérêt de ces nanotubes en phases mixtes est d'améliorer le rendement de photoconversion par rapport à un film de nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  qui se cristallise en une seule phase pure (anatase ou rutile).

Le deuxième objectif de ce travail de thèse est d'élaborer une cellule solaire à colorant à base de  $\text{TiO}_2$  nanostructuré poreux, de type verre FTO/ $\text{TiO}_2$  dense/ $\text{TiO}_2$  poreux/colorant/spiro-Ometad/Ag, sensibilisée avec plusieurs colorants organiques. Ce type de cellules a attiré ces

dernières années beaucoup l'attention des chercheurs. Le caractère hybride entre l'organique et le non organique confère à cette classe de matériaux des propriétés optoélectroniques intéressantes, telles qu'une forte absorption optique, une grande longueur de diffusion des porteurs de charge ainsi que la facilité de mise en solution et de fabrication à faible coût.

Le plan du mémoire de cette thèse est articulé autour de quatre chapitres :

- Le premier chapitre est consacré à la synthèse bibliographique sur le  $\text{TiO}_2$ . Il est divisé en deux grandes parties. La première partie donne un état de l'art sur le  $\text{TiO}_2$  massif et le  $\text{TiO}_2$  nanostructuré, en insistant sur les morphologies nanotubulaires. La deuxième partie donne en premier lieu un aperçu général sur le photovoltaïque et les paramètres électriques d'une cellule solaire; en deuxième lieu, elle décrit l'une des applications de  $\text{TiO}_2$  nanostructuré en cellules solaires sensibilisées à colorant de type hybride ainsi que l'évolution de cette technologie et une description de l'architecture de ce type de cellules, de ses principaux constituants et du mécanisme de transfert de charge.
- Dans le second chapitre, nous présentons les matériaux étudiés ainsi que la méthode de synthèse des nanotubes de  $\text{TiO}_2$  et les dispositifs utilisés pour la formation des couches minces nanostructurées de  $\text{TiO}_2$  poreux et denses qui constituent la cellule solaire à colorant de type hybride envisagée. Ces couches sont déposées sur des substrats de verre conducteur (FTO). Nous décrivons par la suite les techniques de caractérisation utilisées au cours de ce travail.
- Le troisième chapitre est divisé en deux parties; la première partie rapporte les résultats obtenus relatifs à l'élaboration d'un réseau nanotubulaire de  $\text{TiO}_2$  aligné et bien orienté ainsi que l'effet de la tension et du temps d'anodisation sur les paramètres géométriques des nanotubes de  $\text{TiO}_2$ , tandis que la seconde partie étudie l'effet de la température sur les propriétés morphologiques, structurales, optiques et électriques de ces nanotubes, un accent sera mis sur l'étude de leur stabilité thermique.
- Nous présenterons dans le quatrième chapitre, en premier lieu, l'architecture générale de la cellule hybride sensibilisée à colorant élaborée, en détaillant les caractéristiques des différents constituants qui la composent. En deuxième lieu, on donne les résultats obtenus par les différentes techniques de caractérisation employées dans ce travail en se basant sur la détermination des performances photovoltaïques des cellules élaborées.

Ce travail s'achève par une conclusion générale qui rassemble les principaux résultats obtenus durant ce travail.

# Chapitre I

**Etat de l'art sur l'oxyde de titane et les  
cellules solaires à colorant de type  
hybride**

## **Chapitre I : *État de l'art sur l'oxyde de titane et les cellules solaires à colorant de type hybride***

Ce chapitre est divisé en deux parties. Dans la première partie, on donne un état de l'art et un aperçu théorique sur l'oxyde de titane, ses principales propriétés, ses différentes formes. Un accent sera porté sur la structure nanotubulaire et sur les méthodes de son élaboration essentiellement par la méthode d'anodisation électrochimique; cette dernière se distingue des autres méthodes d'élaboration par sa simplicité, sa facilité de mise en œuvre et sa capacité à produire des nanotubes réguliers et bien orientés par l'ajustement des conditions d'anodisation (potentiel anodique et temps de maintien). On finit cette partie par les domaines d'application du  $\text{TiO}_2$ .

Les cellules solaires nanostructurées à base de  $\text{TiO}_2$  sont parmi les applications les plus importantes des réseaux de nanostructures en couches poreuses et nanotubulaires. Nous présenterons dans la deuxième partie de ce chapitre les notions générales sur le photovoltaïque, les cellules solaires à colorant, leur mode de fonctionnement et les différents types de cellules solaires. Un accent sera mis sur les cellules solaires nanostructurées de type hybride à l'état solide.

### **I. 1. Historique sur le $\text{TiO}_2$**

Le dioxyde de titane est le semi-conducteur le plus utilisé dans de nombreux secteurs de l'industrie tels que l'automobile, la cosmétique, l'alimentaire, l'énergie solaire, etc. Découvert en 1791 par William Gregor [1], le  $\text{TiO}_2$  est un matériau très abondant sur Terre sous forme d'ilménite dans le minerai de rutil de formule  $\text{Fe}^{2+}\text{TiO}_3$ . C'est en 1910 que M.A. Hunter met au point un procédé assez simple permettant de produire du  $\text{TiO}_2$  pur à travers le procédé sulfate ou chlore ; mais, c'est en 1921 qu'a eu lieu sa première commercialisation en tant que pigment blanc dans les peintures. En 1929, la notion de photoactivité liée au  $\text{TiO}_2$  est apparue dans la décoloration des bâtiments contenant ce pigment blanc après une longue exposition au soleil. Ce n'est qu'en 1938 que la décoloration des polluants a été publiée [2]. Le terme « photocatalyseur » n'a été utilisé qu'en 1956 par Mashio et al au sujet de l'oxydation de solvants organiques (alcool) sous irradiation UV. Les auteurs ont observé l'autooxydation de ces derniers et la formation de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . En 1972, la photocatalyse de l'eau sous irradiation UV (sa décomposition en

oxygène et hydrogène) a marqué une grande avancée de la recherche sur le  $\text{TiO}_2$  [3]. Depuis, les études et publications sur le  $\text{TiO}_2$  ont augmenté très rapidement; actuellement, elles dépassent les 10.000 publications par an. En plus de ces propriétés photocatalytiques, le  $\text{TiO}_2$  a d'autres avantages comme le faible coût [4], la stabilité chimique et physique [5,6]; cette stabilité provient des très fortes liaisons entre les cations  $\text{Ti}^{4+}$  tétravalents et les anions  $\text{O}^{2-}$  bivalents; par ailleurs, le  $\text{TiO}_2$  est inerte chimiquement et est soluble seulement dans l'acide sulfurique concentré et l'acide fluorhydrique [7], aussi il ne présente aucune toxicité à l'état massif ou sous forme de film. Pour toutes ces raisons, le  $\text{TiO}_2$  est un matériau de choix, aisément implémenté dans la filière industrielle [8].

## I.2. Principales caractéristiques du dioxyde de titane

### I.2.1. Formes allotropiques de $\text{TiO}_2$

Le dioxyde de titane existe sous différentes formes allotropiques dont les trois principales sont dans l'ordre de leur découverte [9], l'anatase (1801), le rutile (1803) et la brookite (1825) [10,11]. Seuls l'anatase et le rutile présentent un intérêt technologique. La phase rutile dérive du latin « *rutilus* », rouge, en référence à sa couleur rouge profond observée dans quelques substrats par lumière transmise, c'est la forme la plus abondante. Elle est stable thermodynamiquement à des hautes températures et pour des grandes pressions, en raison de sa plus basse énergie de Gibbs. Elle est cristallisée dans le réseau de Bravais quadratique, qui est formé des octaèdres d'atomes d'oxygène reliés de façon régulière dans la direction [001]. Les atomes sont bien organisés dans chaque face et contribuent ainsi à la stabilité de la phase rutile. Elle est quelquefois utilisée dans les cellules solaires de type hybride avec des petites portions [12-14], mélangées avec de l'anatase. La Figure I.1 montre la structure cristallographique des trois phases.

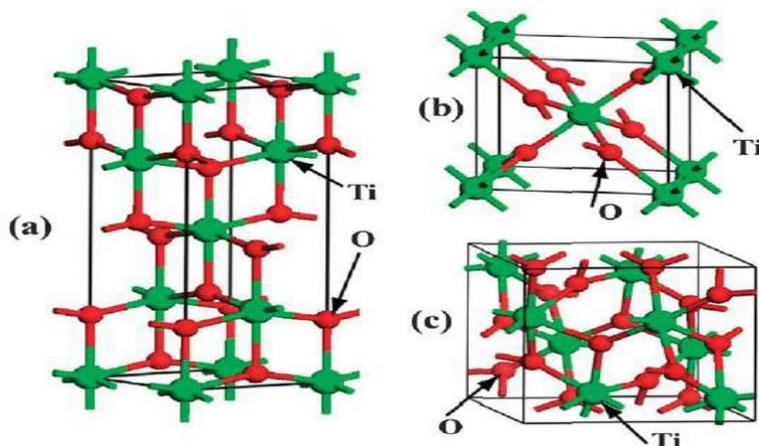


Figure (I.1): Structure cristallographique des différentes phases du  $\text{TiO}_2$  (a) anatase, (b) rutile et (c) brookite [15].

L'anatase, tout comme le rutile, a une structure tétraédrique (quadratique) dans le réseau de Bravais. Elle est constituée des octaèdres d'oxygène irréguliers lui conférant une structure allongée [15]. Le mot anatase dérive du grec « ana » = étiré – « anatisis » = allongement (pour les cristaux octaédriques allongés) [16]. Contrairement à la phase rutile et brookite, l'anatase est stable à des basses températures [17]. La transformation de la phase anatase vers le rutile est irréversible, elle se produit à une température supérieure à 600 °C [18], tandis que pour le TiO<sub>2</sub> nanométrique, la transition a lieu à une température inférieure à 390 °C [19].

La brookite est une phase métastable [20, 21], moins abondante, sa structure est plus complexe que les deux autres phases (anatase et rutile), [22]. Elle se cristallise dans la structure orthorhombique dont les octaèdres sont constitués par les atomes d'oxygène qui sont organisés régulièrement. C'est une phase intermédiaire dans la transformation anatase vers le rutile [23]. Elle est assez difficile à produire et n'est presque pas utilisée dans les dispositifs photovoltaïques hybrides sensibilisés [22], elle est aussi moins attractive en photocatalyse. Le Tableau I. 1 montre les différentes caractéristiques de chaque phase.

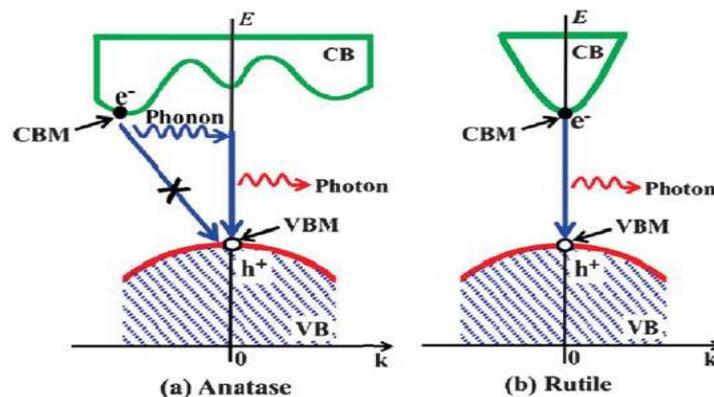
**Tableau I. 1:** Comparaison des propriétés physiques et thermodynamiques des différentes phases du TiO<sub>2</sub>[24].

Phase	Rutile	Anatase	brookite
<b>Système</b>	quadratique P	quadratique I	Orthorhombique Pbca
<b>Symétrie</b>	14 D4h	19 D4h	15 D2h
<b>Nombre de TiO<sub>2</sub> par maille</b>	2	4	8
<b>Paramètres de maille (Å)</b>	a = 4,594 b = 2,958	a = 3,785 b = 9,514	a = 9,184 b = 5,447 c = 5,145
<b>Rayons atomique (Å)</b>	r(Ti <sup>4+</sup> ) = 0,605 r(O <sup>2-</sup> ) = 1,36	r(Ti <sup>4+</sup> ) = 0,605 r(O <sup>2-</sup> ) = 1,36	r(Ti <sup>4+</sup> ) = 0,605 r(O <sup>2-</sup> ) = 1,36
<b>d (Ti<sup>4+</sup> - O<sub>2</sub><sup>-</sup>) (Å)</b>	1,95 – 1,99	1,93 – 1,98	1,86 – 2,04
<b>Coordinance</b>	[Ti <sup>4+</sup> ] = 6 [O <sub>2</sub> <sup>-</sup> ] = 3	[Ti <sup>4+</sup> ] = 6 [O <sub>2</sub> <sup>-</sup> ] = 3	[Ti <sup>4+</sup> ] = 6 [O <sub>2</sub> <sup>-</sup> ] = 3
<b>Compacité</b>	0,705	0,645	0,655
<b>Masse volumique (g.cm<sup>-3</sup>)</b>	4,24	3,89	4,12
<b>Dureté (Mohs)</b>	6 – 6,5	5,5 – 6,0	5,5 – 6,0
<b>Indice de réfraction</b>	2,61-2,89	2,48-2,56	2,56 - 2,58
<b>Enthalpie de formation Δ<sub>f</sub>H°(298,15K) (kJ.mol<sup>-1</sup>)</b>	-944,50±0,96	-939,27±1,26	-941,00
<b>Entropies de formation Δ<sub>f</sub>S°(298,15K) (kJ.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>)</b>	50,37±0,21	49,95±0,42	-

### I.2.2. Propriétés électroniques de TiO<sub>2</sub>

Le TiO<sub>2</sub> est un semiconducteur de type *n* c'est-à-dire que les porteurs de charges majoritaires sont les électrons. Ceci s'explique par la présence de lacunes d'oxygène dans la structure. Ces lacunes sont compensées en charge par la présence d'ions Ti<sup>3+</sup> parmi les cations Ti<sup>4+</sup> du réseau de TiO<sub>2</sub> [25]. Il est connu que, d'un point de vue photoelectrochimique, la phase anatase est plus active que la phase rutile, bien que cette dernière soit capable d'absorber plus de lumière ( $E_{g \text{ Rutile}} = 3.02 \text{ eV}$  et  $E_{g \text{ Anatase}} = 3.23 \text{ eV}$ ) [26], ceci s'explique par plusieurs facteurs, par exemple les phases anatase et rutile possèdent des surfaces différentes, ce qui implique que leur propriétés optique (absorption) sont différentes [27].

Le TiO<sub>2</sub> rutile possède deux plans principaux de basse énergie : (101) et (100), le plus stable du point de vue thermique étant le plan (110). Dans le cristal de TiO<sub>2</sub> anatase, il existe aussi deux plans de faible énergie qui sont : (101) et (001). Ces faces ont une absorption différente [28,29]. La Figure I. 2. montre la structure des bandes d'énergie et la nature de la transition électronique dans le cas de l'anatase et du rutile.



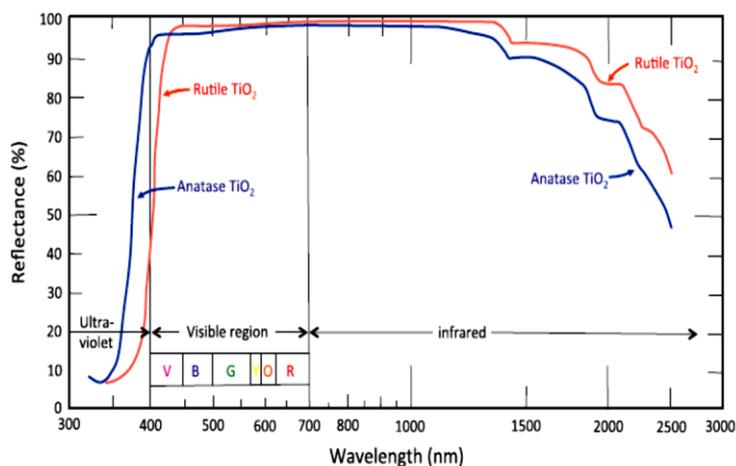
**Figure (I.2):** Comportement des phases anatase et rutile en tant que semiconducteur à bandgap indirect et direct [15].

Le dioxyde de titane sous sa forme anatase a une bande interdite de 3,23 eV qui correspond à une longueur d'onde d'absorption d'environ 384 nm; sous sa forme rutile, le TiO<sub>2</sub> a un band-gap de 3,02 eV qui correspond à une longueur d'onde de 411 nm [30]; le bord de la bande de valence de l'anatase étant situé à un niveau d'énergie supérieur de 0,2 eV à celui du rutile. Ces valeurs de Gap donnent lieu à des transitions correspondant à des photons se situant dans le domaine de l'ultraviolet. Le rutile possède une largeur spectrale plus étendue, ce qui lui permet d'absorber davantage de photons relativement à celle de l'anatase. Malheureusement, la phase rutile est moins active par rapport à celle de l'anatase [31-34]. L'étude réalisée par Zhang et al [35] a montré que la nature de la transition directe (pour le rutile) ou indirecte (l'anatase) est

responsable de la différence d'activité entre ces deux phases, et cela explique que la durée de vie des excitons soit plus longue pour l'anatase que le rutile [34,35]. Et il a été d'ailleurs démontré que les paires électron-trou peuvent migrer plus efficacement du cœur vers la surface du TiO<sub>2</sub> dans la phase anatase [36] comparé à la phase rutile. Tang et al ont montré que la mobilité des charges de l'anatase est de 20 cm<sup>2</sup> V<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> [37], alors que dans le cas du rutile elle est de seulement 0,5 cm<sup>2</sup> V<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> [38]. Ces raisons permettent de comprendre pourquoi la phase anatase est souvent préférée pour des applications photovoltaïques [39,40] et photocatalytiques [41,42].

### I.2.3. Propriétés optiques de TiO<sub>2</sub>

Du fait de son fort indice de réfraction, le TiO<sub>2</sub> présente un taux important de couverture: en combinant cette propriété avec sa réfraction particulièrement élevée, celui-ci reflète 96 % de la lumière incidente dans le domaine visible du spectre, ce qui lui procure sa couleur blanche à l'échelle micrométrique, c'est pourquoi il est très utilisé comme pigment blanc dans l'industrie (peintures, revêtements, plastiques, encres, médicaments et dentifrices, colorant alimentaire...). La figure I.3 montre le spectre de réflexion des deux phases de TiO<sub>2</sub> anatase et rutile.



Figure(I.3): Réflectance des phases anatase et rutile du dioxyde de titane.

### I.3. Comportement du TiO<sub>2</sub> dans l'obscurité et en présence de la lumière

Dans cette partie nous traiterons uniquement de l'interface entre le semiconducteur de type n (TiO<sub>2</sub>) et un électrolyte.

#### I.3.1. Comportement à l'obscurité

Lorsque le semi-conducteur de type *n* (TiO<sub>2</sub>) est mis au contact avec une autre phase (en l'occurrence liquide, gaz ou métal), son niveau de Fermi s'égalise avec le potentiel redox de la solution, ce qui conduit à une courbure des bandes énergétiques de conduction (BC) et de

valence (BV), qui suit le déplacement du niveau de Fermi en maintenant la largeur de la bande interdite constante. Cette courbure entraîne une redistribution des charges dans la zone de charge d'espace du semiconducteur (Figure 1.4). Le sens du transfert de ces charges entre le semiconducteur et l'électrolyte dépend de la position relative des niveaux de Fermi des deux phases ( $E_f$  et  $E_{f_{redox}}$ ) avant leur mise en contact.

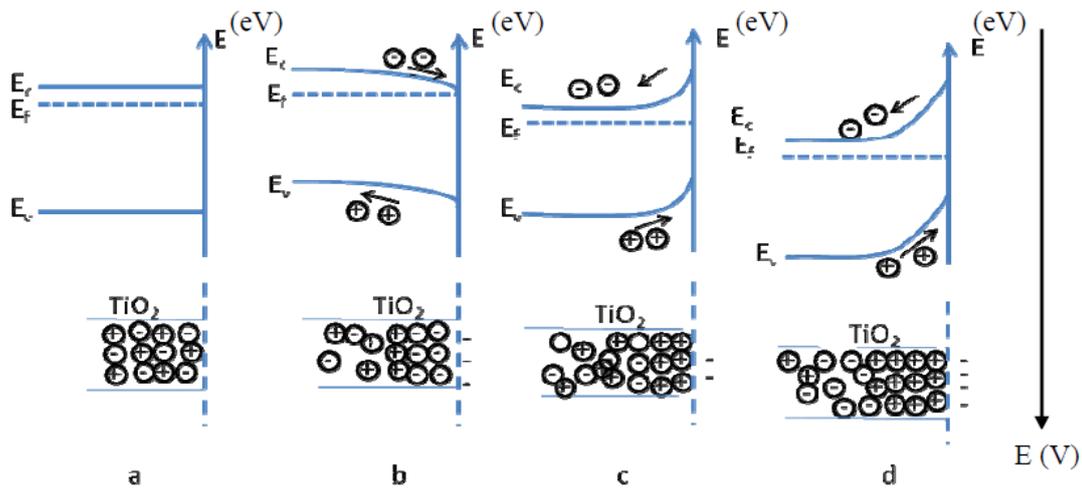


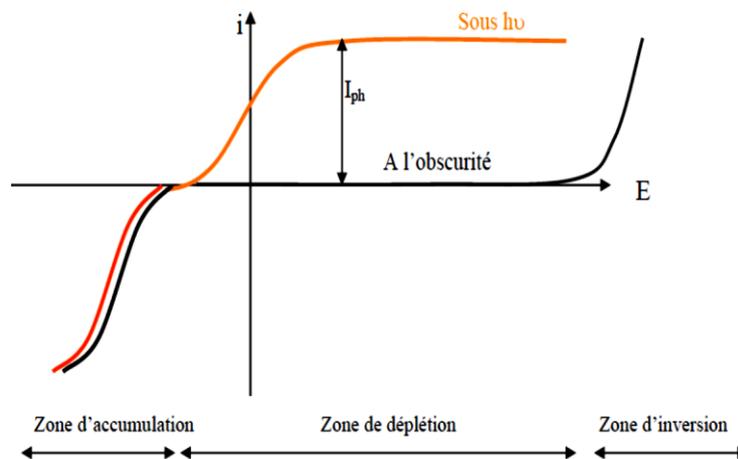
Figure (1. 4) : Interface entre un semi-conducteur de type n et un électrolyte, à l'obscurité [43].

Quatre situations sont possibles :

- **Situation de bande plate** ( $E_F = E_{F, redox} = E_{Bp}$ ): situation d'équilibre, il n'y a pas de transfert de charges entre les deux phases. Le semi-conducteur est dit en situation de bande plate.
- **Situation d'accumulation** ( $E_F < E_{Bp}$ ) : les électrons vont se mouvoir de l'électrolyte (qui prend une charge positive) vers le semi-conducteur (qui se charge négativement), d'où création d'une zone accumulée en porteurs majoritaires du côté du semi-conducteur (ZCE).
- **Situation de déplétion (d'appauvrissement)** ( $E_F > E_{Bp}$ ): les électrons dans ce cas vont se mouvoir du semi-conducteur (qui prend une charge positive) vers la solution (qui se charge négativement), d'où création d'une zone appauvrie en porteurs majoritaires du côté du semi-conducteur (ZCE).
- **Situation d'inversion** ( $E_F \gg E_{Bp}$ ) : les porteurs de charge minoritaires dans la situation d'appauvrissement deviennent majoritaires. les trous sont alors utilisés pour des réactions d'oxydation.

### I. 3.2. Comportement sous éclairage

Lorsque le semiconducteur de  $\text{TiO}_2$  est excité par une radiation lumineuse d'énergie supérieure à celle de son gap, des paires électrons-trous sont générés ce qui va modifier la répartition des charges dans la zone de charge d'espace. Ainsi, dans le cas d'un semiconducteur de type  $n$ , la création de photoélectrons dans la BC entraîne un déplacement du niveau de Fermi vers des valeurs de potentiel plus négatives. La différence entre les potentiels en circuit ouvert à l'obscurité et sous éclairage est appelée photopotential. Simultanément, lorsque la courbure des bandes est favorable (c'est-à-dire en situation de déplétion pour les porteurs majoritaires), les trous photogénérés sont entraînés vers la surface du semiconducteur, donnant naissance à un photocourant anodique. La Figure 1.5 compare les courbes  $i = f(E)$  obtenues à l'obscurité et sous éclairage [40].



**Figure (1. 5):** Courbe  $I = f(E)$  à l'obscurité et sous éclairage pour un semiconducteur de type  $n$  [40].

### I.4. La transition de phase Anatase-Rutile

Du fait que la phase anatase est la plus active, cette dernière est malheureusement moins stable que le rutile, ce qui limite son utilisation à température élevée. Un des moyens d'accroître la stabilité thermique de cette phase, est soit d'empêcher ou de retarder la transition anatase vers rutile, soit de doper le  $\text{TiO}_2$  avec des ions métalliques tels que : Si [45], W, Ta, Nb, Cr [46], ou de Sc [47]. Ces dopants sont insérés en position de substitution dans le réseau de  $\text{Ti(IV)}$ . Dans le cas du  $\text{TiO}_2$  monocristallin, la température de transition de phase anatase – rutile est à partir de  $600\text{ }^\circ\text{C}$  [48], après le dopage avec Nb, la température de transition est repoussée jusqu'à  $750\text{-}800\text{ }^\circ\text{C}$  [49]. L'origine de cette transition, d'après Farrell et al [50], est la rupture de la liaison Ti-O dans la phase anatase, ce qui entraîne un réarrangement des octaèdres Ti-O. Les températures de transition varient d'après les travaux de la littérature entre  $400\text{ }^\circ\text{C}$  et  $1100\text{ }^\circ\text{C}$ . Cette différence est justifiée par plusieurs facteurs qui affectent la cinétique de la transformation de phase anatase

en rutile comme l'introduction des dopants, le changement de l'atmosphère ou la méthode de dépôt, la taille et la forme des particules, la surface, les conditions du chauffage, la nature du précurseur, et la pureté du matériau [51-53]. Le contrôle de ces conditions présente un intérêt considérable, car cette transformation peut modifier les propriétés et les performances des dispositifs.

#### **I.4. 1. L'effet du précurseur sur la transition anatase-rutile**

Le précurseur utilisé pour l'élaboration du TiO<sub>2</sub> en poudre ou en couche mince influe considérablement sur la transformation de phase anatase-rutile. En effet, une étude réalisée sur des poudres de TiO<sub>2</sub> anatase [50] préparées à 400°C et 450°C à partir de NH<sub>4</sub>TiOF<sub>3</sub> et de polyéthylène glycol, a montré pour la première fois que la stabilité de la phase anatase peut aller au-delà de 800°C et que la transition anatase vers rutile se produit entre 1000 °C et 1200 °C. Ce résultat permet de multiplier par quatre les performances photocatalytiques. Cette étude propose une nouvelle approche pour la construction et la préparation de photocatalyseurs nanocristallins efficaces [50]. Une autre étude portant sur la synthèse de poudres de TiO<sub>2</sub> en utilisant l'hydroxyde de titane comme précurseur. Ils obtiennent la phase anatase à partir de 400 °C et la phase rutile à partir de 700 °C [51].

#### **I.4. 2. L'influence du substrat**

Plusieurs travaux dans la littérature ont montré que le substrat influe sur la température de transition de phase ; en effet, Battiston et al [56] ont utilisé deux substrats, un en aluminium et l'autre en acier inoxydable; le dépôt de TiO<sub>2</sub> sur ces substrats est réalisé avec la technique MOCVD à 420°C et recuit sous air pendant 3 h aux températures 600°C, 750°C et 1100°C. L'analyse structurale réalisée sur ces substrats a montré qu'à la température 420 °C, les deux échantillons contiennent la phase anatase; après le recuit à la température 1100 °C, les substrats d'aluminium contiennent uniquement la phase rutile, par contre ceux en acier inoxydable n'ont marqué aucun changement de phase jusqu'à la température de 750 °C. Chen et al [57] ont déposé le TiO<sub>2</sub> sur saphir avec la méthode MOCVD; leurs résultats ont montré que la phase anatase est présente à partir de 550 °C; à partir de 620 °C on assiste à un mélange des deux phases et la transformation complète de l'anatase vers le rutile a eu lieu à la température de 680 °C.

#### **I.4. 3. Effet de la présence des impuretés et des dopants**

La présence d'impuretés non intentionnelles ou de dopants intentionnels a un fort effet sur la cinétique de la transition anatase vers rutile [58]. En général, ces dopants ont pour rôle de réduire la bande interdite dans l'oxyde de titane [59,60], d'introduire des états intermédiaires

[61], d'améliorer la séparation des porteurs de charge [62,63] et d'augmenter les niveaux d'espèces adsorbées en surface (par exemple, radicaux hydroxyles) [64]. Des résultats variables ont été rapportés sur l'effet des dopants sur la transition de phase. Dans le cas où les dopants sont en position substitutionnelle, les ions dopants peuvent pénétrer dans le réseau anatase et influencer le niveau des lacunes en oxygène, favorisant ou inhibant ainsi la transformation en rutile. Dans le cas de la formation d'une solution solide interstitielle, la contrainte du réseau peut entraîner une déstabilisation ou une stabilisation, en fonction des effets de taille et de valence, favorisant ou inhibant à nouveau la transformation.

Des études menées par Mao et al [65] ont montré que le dopage en Cu favorise la transformation anatase-rutile lorsque les ratios molaires Cu/Ti sont de 1 % et 2 %, mais lorsque le rapport molaire Cu/Ti est de 4 %, la transformation de phase est inhibée. Une autre étude réalisée par Fan et al [66] portant sur le dopage avec l'élément  $Mg^{+2}$ , a montré que le  $Mg^{+2}$  est un dopant prometteur pour la production de pigment  $TiO_2$ , car il favorise la transition de phase anatase-rutile du  $TiO_2$  aux plus basses températures. Ces résultats peuvent fournir des informations sur la production de pigment  $TiO_2$  et la modulation des défauts de  $TiO_2$  [66].

#### I.4. 4. L'effet de la taille des particules

Le rutile est la seule phase stable de  $TiO_2$ . L'anatase est métastable à toutes les températures, sauf pour des films nanostructurés où elle devient la phase la plus stable [67,68] ou pour des tailles de nanocristaux de moins de 14 nm [69]. Ces résultats sont confirmés par une étude théorique réalisée par Satoh et al [70], où la diminution de la taille des particules et l'augmentation de la surface spécifique favorisent la transition anatase-rutile [71]. Dans l'étude faite par Sun et ses collaborateurs [69] sur des nanoparticules de 10 nm, déposées par la technique MOCVD, les résultats ont montré que pour un recuit pendant une heure, la transition de phase anatase vers rutile a eu lieu entre 900 et 1200 °C.

Une relation entre la taille et la température de transition anatase-rutile a été proposée par Mao et al[65] :

$$T(r) \approx T_{bulk} - \frac{A}{r}$$

Où :

$r$  : rayon des nanocristaux

$T(r)$  : température de transition dépendante de la taille

$T_{bulk}$  : température de transition dans le massif

$A$  : constante

#### I.4. 5. L'effet de la méthode de dépôt

La méthode de dépôt est aussi un facteur important qui influe sur la transition de phase. Il a été rapporté dans la littérature que la transition de phase ne dépend pas uniquement de la température, mais aussi de la technique de dépôt de la couche (évaporation, sputtering, CVD...) [72]. Won et son équipe [73] ont déposé du TiO<sub>2</sub> par MOCVD sur quartz à 300 °C avec TIP comme précurseur. Après le traitement thermique, la phase anatase est présente sur l'échantillon jusqu'à la température de 800 °C, une mixture de phase à 900 °C et rutile à 1000 °C. Dans la littérature, certains travaux indiquent que le taux de transition n'est pas affecté quand la transition a lieu dans le vide [74].

#### I.5. La transformation de phase Rutile – Anatase

Comme il a été évoqué précédemment, la phase rutile est la plus stable thermodynamiquement. L'anatase est généralement une phase métastable à température ambiante et la transformation anatase rutile d'après la littérature est irréversible. Cependant, la stabilité des polymorphes du TiO<sub>2</sub> ne dépend pas seulement de la température, mais dépend aussi de la taille des particules et du niveau de dopage. Des études récentes menées par Kim et al [75] ont montré que la transformation du rutile vers l'anatase ou un mélange de phase est *possible*, grâce à un traitement thermique à haute température dans une atmosphère contenant du NH<sub>3</sub> et de l'O<sub>2</sub>. Ces conditions permettent le dopage du TiO<sub>2</sub> d'une part et la fracture des grains du rutile d'autre part, ce qui favorise la formation de la phase anatase. Il a été également trouvé que le taux de dopage en *N* détermine et contrôle la fraction molaire anatase/rutile. Le TiO<sub>2</sub> biphasique est avantageux du point de vue de la séparation des charges pour les applications photocatalytique et photovoltaïque. De plus, la bande interdite de TiO<sub>2</sub> anatase peut être manipulée en contrôlant le temps de traitement par l'O<sub>2</sub> pour l'adapter à des applications spécifiques [75].

#### I.6. L'effet de la phase mixte anatase – rutile sur la photoactivité de TiO<sub>2</sub>

L'efficacité du transfert d'électrons à travers une jonction est déterminée à partir de la vitesse et du taux de recombinaison, ce taux étant élevé dans la phase TiO<sub>2</sub> rutile, ce qui limite son utilisation par rapport à la phase anatase. Des études récentes [76-81] montrent que dans la phase mixte, le transfert de charge est amélioré par rapport aux phases pures. Ceci est justifié par l'occupation du rutile les lacunes d'oxygène présentes dans la matrice de l'anatase, ce qui réduit le nombre de défauts, donc les électrons photogénérés sont moins piégés, ce qui améliore le transfert de charges [82,83]. Ces propriétés offrent à la phase mixte anatase-rutile, qui forme une

homojonction, un effet synergétique important [84]. La Figure I.6 montre le diagramme d'énergie de l'homojonction anatase-rutile, montrant le sens du transfert de charges dans l'interface anatase-rutile. Beaucoup de travaux de la littérature ont montré que la photoactivité de  $\text{TiO}_2$  dans la mixture de phases [85-87] est nettement améliorée. L'étude menée par Fan et al [88] montre que la phase mixte influe considérablement sur les propriétés photovoltaïques. Le rendement de conversion augmente avec la portion du rutile et le meilleur rendement est obtenu pour 14 % de rutile. Cela s'explique par la réduction de défauts et une durée de vie plus longue des électrons photo excités, ce qui permet de réduire la largeur de la bande interdite. Zhu et al [89] montrent que l'activité photocatalytique la plus élevée a été obtenue par l'oxyde de titane mésoporeux avec une composition de 61 % d'anatase et 39 % de rutile; le catalyseur obtenu a pu éliminer totalement (conversion de 100 %) le colorant bleu de méthylène (MB) sous irradiation visible en 2 h, alors que le  $\text{TiO}_2$  commercial qui se cristallise en phase anatase n'était capable d'en éliminer que 28 % dans les mêmes conditions. L'étude réalisée par Yuchen et al [90] montre que les performances catalytiques d'un catalyseur à base de  $\text{TiO}_2$  qui se cristallise en phase mixte, sont améliorées quatre fois par rapport au catalyseur cristallisant en phase anatase pure. La Figure I.6 montre le diagramme d'énergie illustrant le transfert de charge de l'anatase vers le rutile.

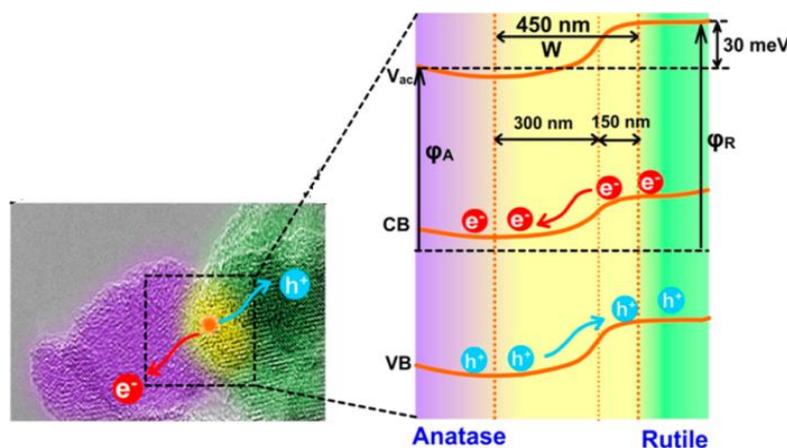


Figure (I. 6): Transfert de charge à travers l'homojonction anatase- rutile [91].

### I.7. Limite et optimisation des propriétés du $\text{TiO}_2$

Grâce à ses propriétés physico-chimiques, le  $\text{TiO}_2$  est employé dans le domaine de l'environnement et de l'énergie, mais en raison de la forte recombinaison des porteurs de charges photo-générés dans le volume et à la surface et de la valeur élevée de l'énergie de sa bande interdite (3,2 eV), le  $\text{TiO}_2$  n'absorbe que les longueurs d'onde situées dans le domaine UV ( $\leq 390$  nm). Or, la région 280-380 nm ne représente que 5 % de la quantité totale du

rayonnement solaire, alors que la partie visible du spectre représente environ ~43 % [92]. Ces raisons ont conduit à une limitation de son utilisation, notamment en cellules solaires ou en photocatalyse. Dans l'objectif de palier à cette limitation importante et de décaler le seuil d'absorption du TiO<sub>2</sub> jusqu'à la région du visible et d'améliorer ainsi son efficacité, plusieurs stratégies et modifications ont été apportées, comme :

- Le dopage avec des métaux [93] ou avec des hétéro-éléments [94], ce type de dopage permet de modifier le gap de TiO<sub>2</sub> en insérant de nouveaux états dans la bande interdite,
- Le couplage avec un autre semiconducteur [95] afin de modifier l'état de surface pour améliorer le transfert de charges entre le TiO<sub>2</sub> et le dispositif,
- Le sensibilisant avec des colorants organiques ou non organiques pour améliorer son activité dans le domaine du visible [96],
- Sa structuration à l'échelle nanométrique (nanoparticules, nanofils, nanotubes...) [97].

### I.7.1. Effet du dopage de TiO<sub>2</sub>

Le dopage est un procédé très efficace permettant d'étendre le domaine spectral d'absorption dans la région du visible et il permet une bonne séparation des charges photogénérées (électron-trous), en introduisant des états dans la bande interdite qui modifient sa largeur et favorisent le transfert d'électrons à l'interface. Plusieurs méthodes de dopage de TiO<sub>2</sub> ont été employées dans la littérature: des méthodes chimiques par voie humide [93], des traitements à haute température ou d'implantation d'ions [98]. Deux types de dopage existent: le dopage cationique et le dopage anionique. La Figure 1.7 montre la structure de bandes dans le cas d'un dopage anionique et cationique.

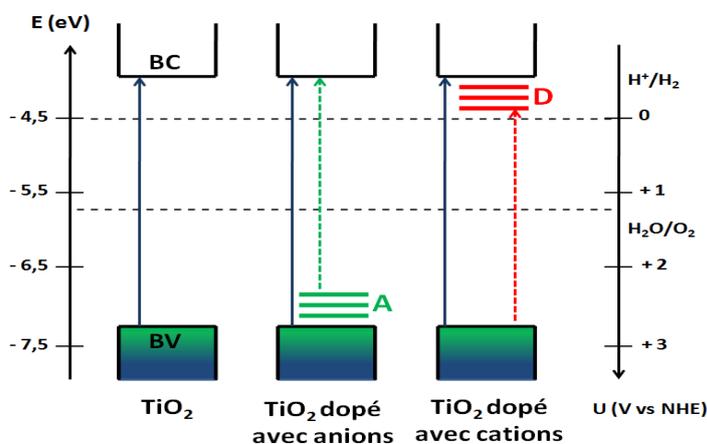


Figure (I.7) : Structure de bande du TiO<sub>2</sub> et du dopage anionique et cationique du TiO<sub>2</sub> [99].

- **Le dopage cationique:** consiste à remplacer l'ion  $Ti^{4+}$  par un autre atome. Beaucoup de travaux de la littérature rapportent sur le dopage de  $TiO_2$  avec différents métaux qui peuvent être répartis en deux familles : les lanthanides (comme Ce, Gd, Nd, Ho...) [100,101] et les métaux de transition (comme Cu, Fe, Cr, Mn, Mo...) [102-108]. Ces deux familles ont une dernière couche incomplète (orbitale 4 f et 3 d), respectivement qui permet le transfert des électrons du niveau 3 d du dopant vers la BC du  $TiO_2$  et la création d'un autre niveau d'énergie dans la bande interdite. En général et selon le pourcentage de cations substitués, plusieurs propriétés vont être modifiées: la photoréactivité, la concentration de défauts de surface [109], le taux de recombinaison des charges [110, 111], la stabilité thermique, la taille des cristaux et la cristallinité.
- **Le dopage anionique :** Le dopage anionique consiste à remplacer les ions  $O^{2-}$  par des atomes non métalliques comme N, B, C, F, Cl, Br, qui sont largement utilisés dans la littérature [112, 113]. Ces dopages sont réalisés par différentes techniques comme le sol-gel, le dépôt par pulvérisation cathodique et le dépôt chimique en phase vapeur. En général, l'insertion de ces éléments dans la matrice de  $TiO_2$  conduit aussi à une réduction de la largeur de la bande interdite [114-118] et à une bonne absorption dans le visible [119, 120].

### **I.7.2. Effet du couplage de $TiO_2$ avec d'autres semiconducteurs**

Le couplage de  $TiO_2$  avec d'autres semiconducteurs consiste à former une hétérojonction entre le  $TiO_2$  et un autre semiconducteur, par exemple :  $TiO_2$ -CdS,  $TiO_2$ -CdSe,  $TiO_2$ -PbS... L'éclairement de cette hétérojonction permet de faciliter et de stabiliser [121] le mécanisme de séparation et du transfert de charge électron/trou photogénéré à l'interface, et le sens du transfert de charge dépend des niveaux d'énergie de chaque semiconducteur.

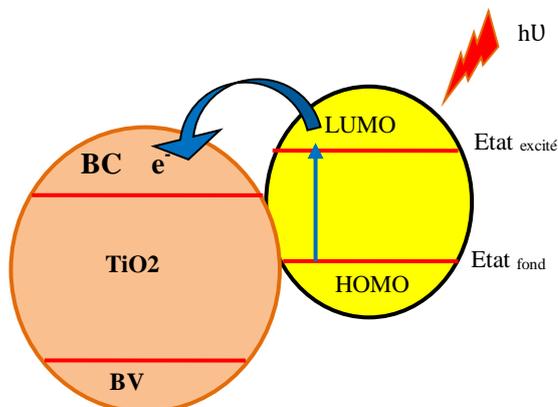
Le couplage de  $TiO_2$  ne permet pas seulement une bonne séparation de charges, mais contribue aussi à élargir la réponse spectrale d'absorption dans la région du visible.

Le couplage avec d'autres oxydes peut modifier l'acidité de la surface et améliorer l'adsorption de l'eau ou offrir de nouveaux types de site d'adsorption pour  $O_2$  [121].

### **I.7.3. Effet de la sensibilisation de $TiO_2$ avec des colorants**

La sensibilisation, que ce soit avec des molécules organiques ou non organiques, contribue à améliorer significativement l'absorption spectrale; dans le cas d'un couplage avec une molécule organique (complexe de métaux de transition lié par une liaison covalente au  $TiO_2$ ), c'est la photoexcitation de la molécule de colorant qui produit un électron du niveau

HOMO (l'orbitale la plus haute occupée) vers le niveau LUMO (l'orbitale la plus basse), suivie d'un transfert de cet électron vers la bande de conduction du TiO<sub>2</sub>. Ce système à base de TiO<sub>2</sub> sensibilisé est utilisé pour la réalisation des cellules solaires à colorant [121]. La figure I. 8 montre le processus de transfert des électrons du colorant vers le TiO<sub>2</sub>.



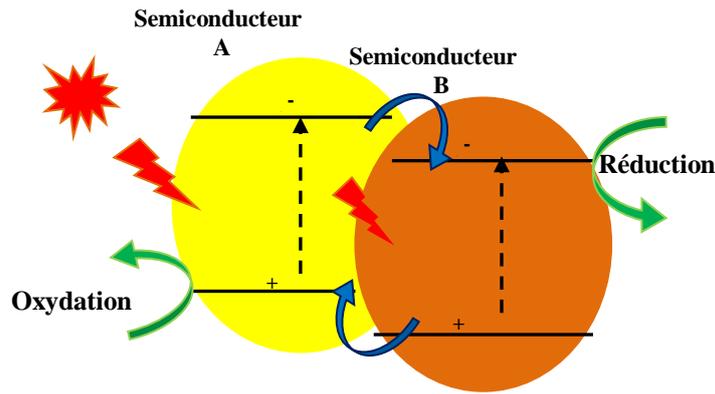
**Figure (I.8):** *Processus de transfert de charge du colorant vers le TiO<sub>2</sub>.*

#### **I.7.4. Effet plasmonique**

Une autre stratégie adoptée par les chercheurs permettant d'élargir la bande d'absorption dans le domaine du visible est d'exploiter l'effet plasmonique de surface, qui consiste à sensibiliser la surface du TiO<sub>2</sub> avec certains métaux nobles. L'objectif de dépôt de ces métaux est de créer une barrière de type Schottky à l'interface TiO<sub>2</sub>-Métal qui permet une bonne séparation de charges photogénérées [122]. Chen et al [123] ont déposé des nanoparticules d'Ag sur le TiO<sub>2</sub>, les résultats ont montré que le photocourant produit sous l'exposition à la lumière visible a été triplé [124].

#### **I.7.5. Hétérojonction**

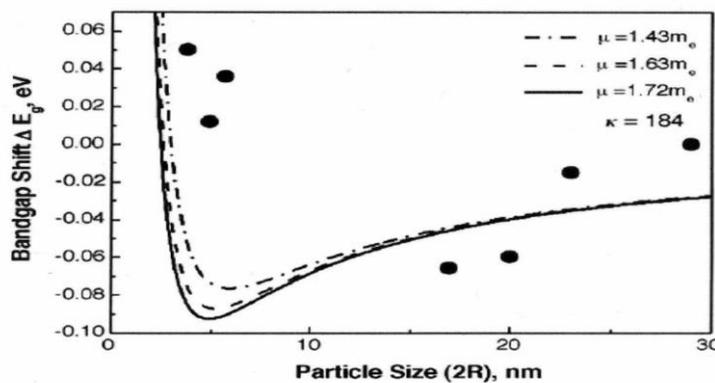
Une autre stratégie connue pour étendre le seuil d'absorption dans le visible et réduire le taux de recombinaison est de former une hétérojonction [125] avec deux semiconducteurs où les bandes de conduction et de valence sont étagées ( $E_{BC}(A) > E_{BC}(B)$  et  $E_{BV}(A) > E_{BV}(B)$ ) (figure I. 9). On peut donc coupler au TiO<sub>2</sub> un autre semi-conducteur à plus faible gap afin de collecter des photons de plus faibles énergies et ainsi rendre le matériau actif dans le visible. Une grande variété de semi-conducteurs a été trouvée dans la littérature, couplés au TiO<sub>2</sub> pour former une hétérojonction, comme du CdS, CdTe, ZnS, ZnO, ZrO<sub>2</sub>, GaAs, GaP, etc. [99]. À titre d'exemple, Yang *et al* [126] ont pu rendre le matériau plus actif par le dépôt de nanoparticules de CdSe par électrochimie sur des nanotubes de TiO<sub>2</sub>, grâce au faible *gap* du CdSe ( $E_g=1,70$  eV).



**Figure (I.9) :** Hétérojonction entre deux semiconducteurs A et B ou  $(E_{BC}(A) > E_{BC}(B)$  et  $E_{BV}(A) > E_{BV}(B)$  [127]

### I.7.6. Effet de la nanostructuration de $TiO_2$

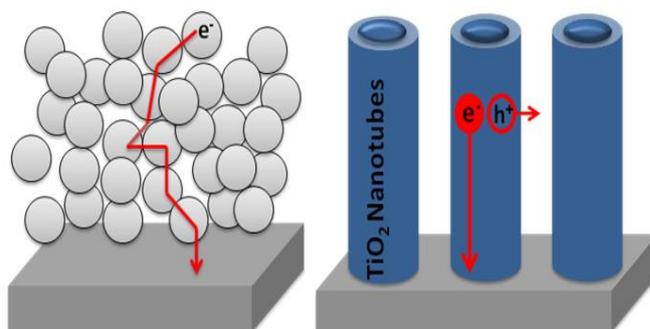
Les propriétés des matériaux fonctionnels sont fortement dépendantes de leurs microstructures. En effet, des études réalisées par Lin et al [128] ont démontré qu’il existe une corrélation entre la taille des particules de  $TiO_2$  et la largeur de sa bande interdite; lorsque la taille des particules diminue de 29 à 17 nm, le gap diminue de 3.239 à 3.173 eV, mais en deçà de 17 nm, le gap augmente de nouveau (figure I. 10). Cette augmentation du gap pour des très petites particules est probablement liée à la présence importante de défauts de surface ou ponctuels avec la diminution de la taille [129], mais les raisons de cette dépendance restent toujours à notre connaissance méconnues.



**Figure (I. 10):** Dépendance du gap avec la taille des particules [128].

La forme des nanoparticules comme les nanofils, nanotiges, nanofibres et nanotubes ont attiré beaucoup d’attention grâce à leurs nouvelles architectures permettant d’atteindre des performances élevées dans différentes applications [130]. La forme nanotubulaire se distingue des autres et a attiré beaucoup d’attention [131], grâce à leur grande surface spécifique

relativement aux autres structures [132], lui permettant d'absorber une grande quantité de colorant, notamment dans les cellules solaires à colorant. Elle permet un transport unidirectionnel des charges photogénérées, donc une meilleure mobilité ainsi qu'une meilleure séparation spatiale des charges permettant de réduire le taux de recombinaisons [133]. La figure (I. 11) montre le chemin suivi par les charges dans le cas des nanotubes et des nanoparticules. Le chemin suivi dans le cas des nanoparticules est indirect, ce qui augmente la probabilité de recombinaison, lié à la présence d'une grande quantité de joints de grains qui agissent comme centres de recombinaisons relativement aux nanotubes [134].



**Figure (I.11):** Trajet des charges photogénérées pour un agrégat de nanoparticules et des nanotubes [99].

### I.8. Les nanotubes de $\text{TiO}_2$

L'augmentation de la surface sans augmenter la surface géométrique a toujours été un sujet d'une grande importance technologique qui a préoccupé depuis longtemps beaucoup de chercheurs. La conception des structures nanotubulaires est parmi les inventions les plus importantes qui ont répondu à cette problématique.

L'histoire des nanotubes a débuté au départ avec l'aluminium et a ensuite été élargie sur le titane et ses alliages ainsi que sur d'autres métaux de transition comme Zr, Nb, Hf, W ou Ta [134, 136, 137]. Les travaux considérés comme pionniers en couche poreuse et nanotubulaire de  $\text{TiO}_2$  anodisée sont ceux d'Assefpour-Dezfuly *et al.* [138] en 1984, puis de Zwilling *et al.* [139] en 1999 et enfin de Gong *et al.* [140] en 2001, ce qui a ouvert un grand champ d'investigations. En effet, en plus de la grande surface spécifique des nanotubes, s'ajoute une autre propriété, le transport unidirectionnel des charges permettant d'augmenter la durée de vie des porteurs de charges, d'améliorer leur mobilité et de réduire la recombinaison des charges photogénérées. Ces raisons permettent d'améliorer l'efficacité des photoanodes de  $\text{TiO}_2$  [141], ce qui en fait un bon candidat en tant que matériau d'électrode pour des cellules photovoltaïques comparativement aux agrégats de nanoparticules [142-144].

### **I.8.1. Les voies de synthèse des NTs de TiO<sub>2</sub>**

Plusieurs méthodes ont été préconisées pour la synthèse de nanotubes de TiO<sub>2</sub> unidimensionnels, parmi lesquelles Template assisted method (découverte en 1996) [145], sol-gel (découverte en 1998) [146], la technique hydrothermale (découverte en 1999) [147] et la méthode d'anodisation électrochimique (découverte en 2001) [148] qui se distingue des autres par sa simplicité. Elle est devenue actuellement une méthode universelle et efficace depuis que Grimes [149] a réussi à élaborer des réseaux nanotubulaires de TiO<sub>2</sub> hautement ordonnés et orientés verticalement. Elle est facile à mettre en œuvre et n'est pas coûteuse. Elle permet de contrôler la taille et le diamètre des nanotubes avec une bonne précision en ajustant convenablement les conditions électrochimiques d'anodisation comme le potentiel appliqué, la durée de maintien, la composition de l'électrolyte, etc. [150-153]. De plus, la couche anodisée présente une forte adhésion au substrat.

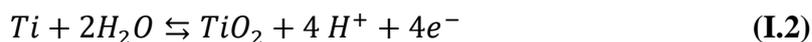
Le principe de l'anodisation électrochimique consiste à appliquer une différence de potentiel grâce à une alimentation en tension continue entre l'anode (titane) et la contre-électrode (généralement en platine) en milieu aqueux ou organique, en faisant varier la tension et le temps d'anodisation (voir le chapitre II.1.3). La tension appliquée permet la croissance d'une couche d'oxyde en présence d'eau (source d'oxygène) et des ions de fluor.

### **I.8. 2. Mécanisme de croissance des nanotubes de TiO<sub>2</sub>**

Le mécanisme de formation des nanotubes de TiO<sub>2</sub> se résume par une compétition simultanée de deux réactions d'oxydation de titane et de dissolution de l'oxyde. En effet, lorsqu'une assez bonne tension est appliquée (quelques dizaines de volts), la contre-électrode (cathode) est le lieu de la réaction de réduction des protons en dihydrogène alors qu'à l'électrode de travail (anode), le métal est oxydé, selon l'équation (I.1) [154] :



Le titane oxydé soit il se dissout dans l'électrolyte, ou bien il forme une couche barrière, selon l'équation (I.2) [154]:



La croissance de la couche barrière est régie par la loi suivante [139] :

$$I = A \exp\left(B \cdot \frac{\Delta U}{d}\right) \quad (I.3)$$

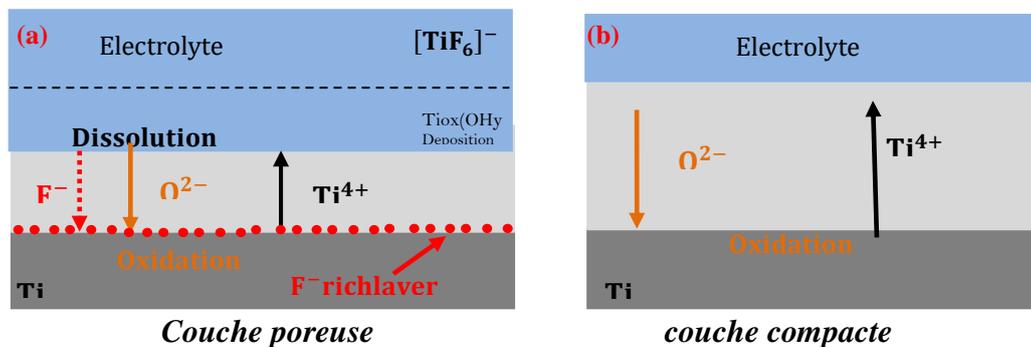
Où  $I$  est le courant,  $\Delta U$  est la différence de potentiel à travers l'oxyde,  $d$  est l'épaisseur de la couche et  $A$  et  $B$  sont des constantes expérimentales.

Cette relation montre que lorsqu'une tension est appliquée entre les deux électrodes, l'anode et la cathode, le courant décroît exponentiellement au fur et à mesure que l'épaisseur du film augmente.

La croissance de ce film se fait par :

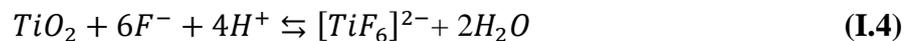
- Migration des ions  $O^{2-}$  sous l'effet du champ électrique à travers l'oxyde jusqu'à l'interface *métal oxyde* pour réagir avec Ti et former le  $TiO_2$ .
- Migration des ions  $Ti^{4+}$  dans le sens inverse aux ions  $O^{2-}$  c'est-à-dire vers l'interface *oxyde/électrolyte*, soit pour être solvatisé, soit pour former un oxyde de titane hydraté et poreux à la surface [155] (figure 1. 12(a)).

La figure I. 12 montre le sens de migration des ions à l'interface Ti/électrolyte, pendant l'anodisation.



**Figure (I.12):** Migration des espèces chargées lors de l'anodisation en a) absence et b) en présence du fluorure.

Cependant, si l'oxyde formé est soluble dans l'électrolyte, ce qui est le cas du  $TiO_2$  en présence d'ions fluorures, il s'établit un équilibre entre la réaction de formation du film (Eq. (I. 4)) et sa dissolution (figure 1. 12(b), selon l'équation suivante [155] :



Le complexe ainsi formé  $[TiF_6]^{2-}$  est soluble dans l'eau. D'autre part, les ions  $Ti^{4+}$  qui migrent vers la surface peuvent également être complexés par les ions fluorures :



La compétition entre la formation de l'oxyde et sa dissolution conduit à la formation de nanotubes de  $TiO_2$  ordonnés et verticalement alignés par rapport à la surface du substrat de Ti.

Au cours de l'anodisation et dans un électrolyte exempt d'ions de fluor, la densité de courant décroît exponentiellement au fur et à mesure que la couche d'oxyde s'épaissit. Par contre, en

présence des espèces de  $F^-$ , la variation du courant en fonction du temps  $I(t)$ , présente trois régions I, II et III représentées sur la figure ci-dessous.

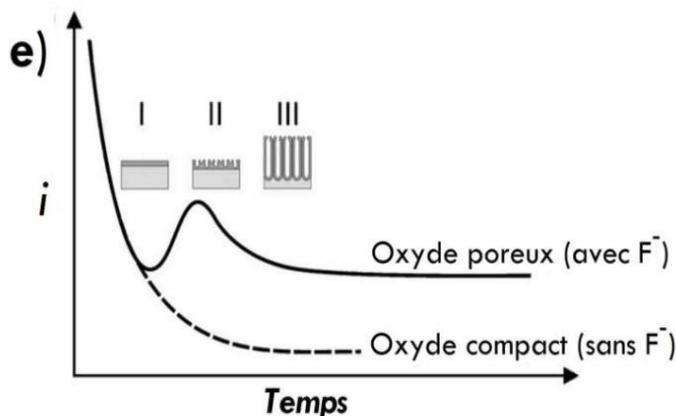


Figure (I. 13): Densité du courant en fonction du temps d'anodisation  $i(t)$  en présence et en absence d'ions  $F^-$  [17, 25].

- **1ère région** : cette région est marquée par la formation d'une couche barrière ou couche compacte de quelques dizaines de nm, caractérisée par une diminution exponentielle du courant.
- **2ème région** : est marquée par le début de la formation d'une couche poreuse et la croissance aléatoire des pores, la surface devient très active, ce qui entraîne une augmentation du courant [158].
- **3ème région**: cette région est marquée par la formation d'un réseau de nanotubes disposés régulièrement sur toute la surface [150] et la densité de courant dans ce cas est constante.

Les différentes étapes de croissance des pores sont montrées sur la figure I.14.

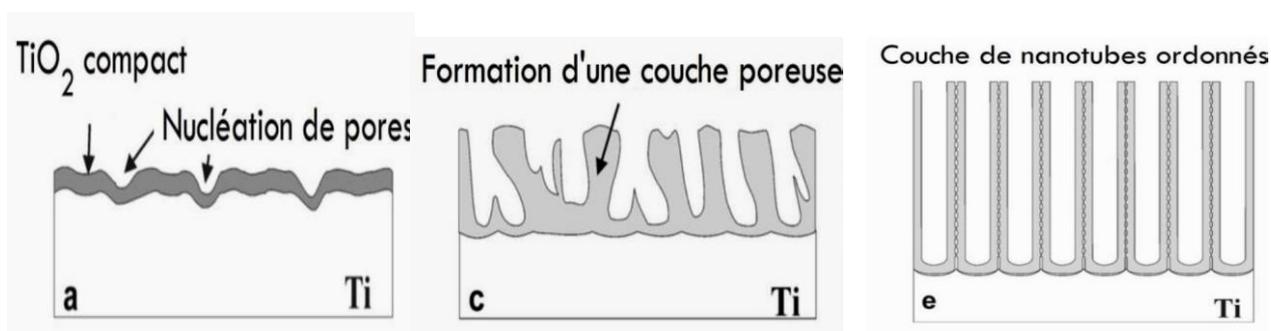


Figure (I.14): Représentation schématique des étapes de formation des nanotubes de  $TiO_2$  [159].

### **I.8.3. Paramètres affectant la croissance des nanotubes de TiO<sub>2</sub>**

Avoir des nanotubes de TiO<sub>2</sub> réguliers, homogènes et bien alignés nécessite la maîtrise de conditions expérimentales d'élaboration comme le choix de l'électrolyte (aqueux ou organique), la concentration en eau et en ions de fluor, la tension d'anodisation, le temps de maintien, la température, etc.

#### **I.8.3.1. Influence du potentiel**

La tension appliquée détermine la force du champ électrique, qui influe à son tour sur la vitesse de migration des ions. Ceci affecte directement les paramètres des nanotubes. Dans les électrolytes aqueux, les tensions appliquées varient entre 5 à 30 V, par contre dans les électrolytes organiques, elles varient de 10 à 60 V [160]. Généralement, le diamètre et la longueur des nanotubes augmentent avec le potentiel d'anodisation [161-164].

#### **I.8.3.2. Influence du temps d'anodisation**

En général, un temps d'anodisation plus long conduit à des nanotubes (NTs) plus longs avec des pores plus larges [159-164]. Cependant, cette croissance atteint une valeur maximale au bout d'une certaine durée qui dépend de la nature de l'électrolyte. Dans les électrolytes organiques, la vitesse de croissance est plus lente, ce qui nécessite donc un temps de maintien plus long, voire quelques heures [165], par contre dans les électrolytes aqueux, la vitesse de dissolution étant élevée, la longueur maximale des NTs est atteinte en quelques minutes. Cependant, poursuivre l'anodisation jusqu'à des temps compris entre 30 min et 2 h permet à la structure de s'ordonner.

#### **I.8.3.3. La nature de l'électrolyte**

L'électrolyte joue un rôle important dans la formation des nanotubes. En effet, les nanotubes formés par exemple dans les électrolytes aqueux acides sont caractérisés par une distribution aléatoire, non homogène. Leur longueur n'excède pas généralement 500 nm du fait que la vitesse de dissolution de l'oxyde est importante et les nanotubes n'auront pas le temps de se croître, ce qui limite leur longueur. Par contre, dans les électrolytes organiques (comme le glycérol ou l'éthylène glycol), la forte viscosité a un impact important sur la diffusion des espèces présentes dans l'électrolyte, ce qui réduit d'une manière significative la vitesse de dissolution de l'oxyde. Ceci conduit à la croissance des nanotubes qui peuvent atteindre plusieurs micromètres ou même plusieurs dizaines de micromètres. Les nanotubes obtenus dans ces milieux sont bien ordonnés et alignés par rapport au substrat [172].

### **I.8. 3.4. La teneur en eau**

La quantité d'eau présente dans l'électrolyte influe considérablement sur la formation des nanotubes, l'eau est la source d'oxygène nécessaire pour oxyder le titane. Il a été montré qu'un taux minimal d'environ 0,18 % est requis pour la formation des nanotubes. Dans les électrolytes organiques, une variation de la teneur en eau conduit à l'augmentation du diamètre des nanotubes et à une diminution de leur longueur [173-178]. Lorsque la teneur est très faible (0 ou 0.67 %), des traces de la couche d'initiation sont visibles en surface des nanotubes. Lorsqu'on augmente la teneur en eau (6.7 et 16.7 %), pas de trace de nanotubes, car la couche d'oxyde se dissout rapidement. Généralement, une teneur élevée (quelques dizaines de % vol) conduit à la formation des nanotubes de type bambou, par contre, pour des faibles teneurs (quelques % vol) conduit à la formation des nanotubes à parois lisses [179].

### **I.8.3.5. La teneur en F-**

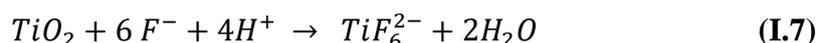
En l'absence des ions de fluor, seule une couche compacte se forme, donc la présence de ces ions est indispensable pour la formation des nanotubes. D'après les travaux de la littérature [180,181], l'augmentation de la concentration en F-entraîne une augmentation de la longueur des tubes, mais lorsque la teneur est très élevée, dépasse 0,5 M, les nanotubes formés ne sont pas homogènes [182]. Les concentrations requises pour des bons nanotubes sont de l'ordre de 0,2 M.

### **I.8.3.6. Effet de la température de l'électrolyte**

La température de l'électrolyte a un effet non négligeable sur la morphologie [183,184], en effet, l'augmentation de la température entraîne généralement une réduction de la longueur des nanotubes et fait augmenter le diamètre des nanotubes [185]. Cela peut être expliqué par le fait qu'augmenter la température de l'électrolyte conduit à réduire la vitesse de l'oxydation du titane selon la réaction :



Par contre la vitesse de dissolution du  $TiO_2$  augmente :



Pour des électrolytes organiques, la température a une influence sur la viscosité. Alors que pour d'autres électrolytes, tels que les électrolytes aqueux (par exemple  $(NH_4)_2SO_4/NH_4F$ , les températures ambiantes sont les plus appropriées pour obtenir des couches nanotubulaires [186].

### I.8.3.7. Préparation de la surface

Afin d'assurer une bonne croissance des nanotubes, d'améliorer leur qualité et d'avoir des structures homogènes, il est nécessaire de préparer la surface à anodiser par une succession d'opérations de nettoyage allant du polissage mécanique au polissage chimique ou électrochimique [187,188].

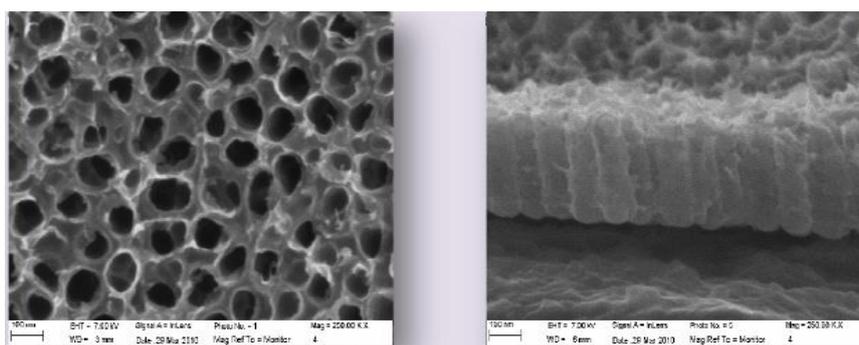
### I.8.3.8. Influence du pH

Pendant l'anodisation dans un milieu acide contenant les ions fluorure, la vitesse de dissolution de  $TiO_2$  est élevée, la longueur des nanotubes est donc faible. Par contre, dans un milieu électrolytique organique ou aqueux neutre, où le HF est remplacé par des sels fluorures, la vitesse de dissolution de  $TiO_2$  est réduite, entraînant une croissance des nanotubes de longueur relativement plus élevée [189, 186].

## I.8.4. Les différentes générations de NTs de $TiO_2$

### I.8.4. 1. Première génération

Les nanotubes de la première génération sont synthétisés pour la première fois par [187,190, 191] à partir d'un électrolyte acide (exemple  $H_2SO_4$ ) contenant de petites quantités d'acide fluorhydrique. L'épaisseur de la couche anodique résultante est restreinte à une longueur de ~500 nm, du fait de la rapide cinétique de dissolution du  $TiO_2$ , limitant la croissance des nanotubes [192]. Les nanotubes obtenus sont de morphologie ondulée, ce type de morphologie est dit de type bambou. La figure I.15 donne un exemple des nanotubes formés dans 1 % de HF.

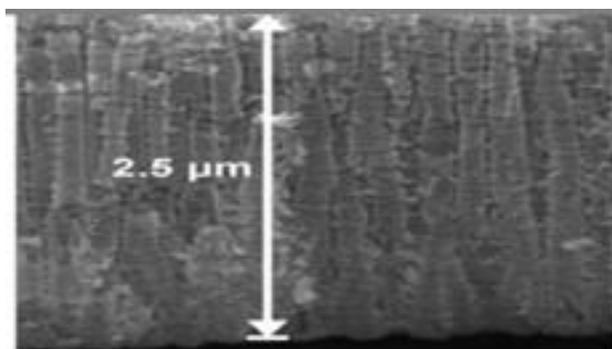


**Figure (I.15):** Nanotubes de  $TiO_2$  de 1ère génération formés dans 1% de HF (20 V, 20 min) [193].

### I.8.4. 2. La deuxième génération

Les nanotubes de la deuxième génération sont améliorés par rapport à ceux de la première génération. Les nanotubes sont formés dans un électrolyte contenant des sels de fluorure comme le NaF,  $NH_4F$ , etc. La longueur des nanotubes dans ce cas peut atteindre quelques micromètres [194,195], du fait que la cinétique de dissolution de l'oxyde qui est plus

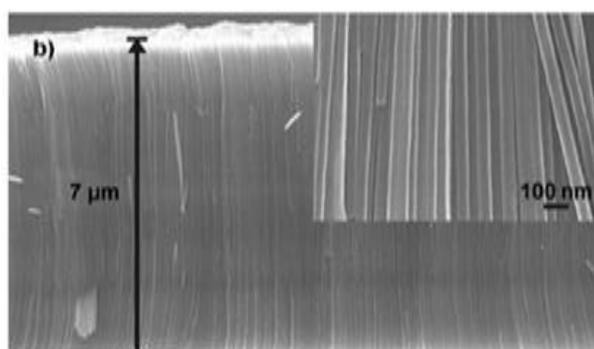
lente avec ses sels, relativement à l'acide fluorhydrique. Leurs morphologies sont comme celles de la première génération: les parois extérieures des tubes sont ondulées. Ces irrégularités résultent d'une compétition, plutôt rapide, entre les réactions d'oxydation et de dissolution de l'oxyde. La figure I.16 montre une micrographie MEB des nanotubes réalisés dans cette solution.



**Figure (I.15):** Nanotubes de  $TiO_2$  de 2ème génération obtenus dans un électrolyte de [194].

#### I.8.4. 3. La troisième génération

Consiste à remplacer l'électrolyte aqueux par un solvant organique. Les nanotubes obtenus présentent un aspect régulier et lisse, relativement à ceux formés dans les électrolytes aqueux qui présentent des ondulations. Plusieurs solvants ont été testés dans la littérature, comme le glycérol [196], le formamide [196], le N-méthylformamide [197], le diméthylsulfoxyde [197] ou l'éthylène glycol qui est largement utilisé [198,199]. La figure I. 17 montre une image MEB des nanotubes formés dans l'éthylène glycol.

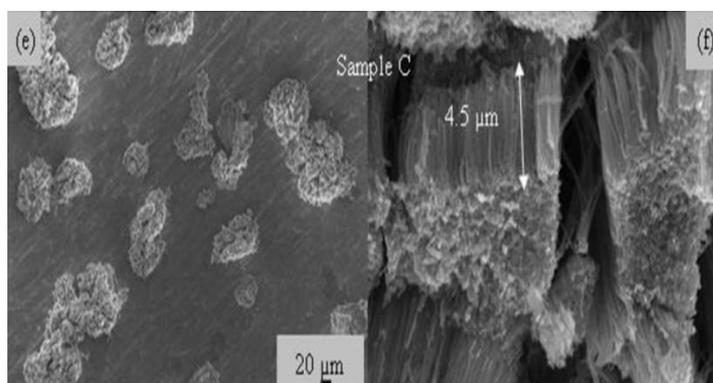


**Figure (I.17):** Nanotubes de  $TiO_2$  de 3ème génération synthétisés dans un milieu organique [200].

#### I.8.4.4. Quatrième génération

Dans ce cas, les nanotubes sont synthétisés dans des milieux exempts de fluor (HCl, NaCl,  $H_2O_2$ , etc.) à des tensions généralement élevées pendant des temps de maintien très courts (quelques secondes). Le processus se manifeste par des attaques localisées sur la surface qui deviennent par la suite des sites de nucléation pour la croissance des nanotubes. Les nanotubes

sont caractérisés par une distribution non homogène sur la surface et une croissance en agglomérations irrégulières. Les nanotubes obtenus ont généralement une longueur importante pendant des temps très courts. La figure I. 18 montre la morphologie des nanotubes obtenus dans une solution NaCl 0,3 M à 20V durant 1 min [201].



**Figure (I.18):** *Nanotubes de TiO<sub>2</sub> de 4<sup>ème</sup> generation formés dans 0.3 M NaCl [201].*

#### **I.8.5. Structure cristalline des NTs de TiO<sub>2</sub> et traitements thermiques**

Après l'anodisation les nanotubes obtenus sont généralement de caractère amorphe [202-204]. Cependant, des observations MET (Microscope Électronique en Transmission) à haute résolution ont permis de révéler la présence de cristallites d'anatase de 1-3 nm dans les parois des nanotubes [205], notamment lorsque le matériau est anodisé à haute tension ou pour des durée très longues [206]. Après un traitement thermique (généralement sous air ou sous oxygène), les NTs peuvent cristalliser sous forme anatase ou rutile ou un mélange des deux phases. Une autre étude portée par Farrokh et al [207], montre que le TiO<sub>2</sub> anodisé aux différentes tensions 30, 40 et 50 V se cristallise en phase anatase dont l'intensité croit en fonction de la tension d'anodisation.

#### **I.8.6. Effet de la géométrie et de la morphologie sur la photoactivité des nanotubes**

Des études ont montré que la photoactivité dépend fortement de la structure cristalline, des paramètres des tubes ((longueur, diamètre, et l'épaisseur des tubes) et de la morphologie des nanotubes (homogène, lisse, rugueuse...). Concernant la longueur des nanotubes, des études ont montré que la longueur des nanotubes augmente la photoactivité et la photoconversion du fait de l'augmentation de l'absorption des photons incidents [208,209], jusqu'à à atteindre un certain seuil [210], à partir duquel la photoactivité diminue en raison de la difficulté de pénétration de la lumière dans la profondeur des tubes ; de plus, la probabilité de recombinaison entre les électrons et les trous photo générés augmente avec l'épaisseur de TiO<sub>2</sub>.

## **I.9. Domaines d'applications de TiO<sub>2</sub>**

Grâce à ses propriétés, le dioxyde de titane a fait l'objet de nombreuses et profondes recherches, notamment à l'échelle nanométrique, et particulièrement en structure nanotubulaire. Il est utilisé comme capteur de gaz [211], et il lui est possible de détruire la majorité des polluants organiques y compris les polluants organiques persistants [212,213] ; il élimine les métaux toxiques qui sont présents dans l'eau comme l'arsenic, le mercure, le plomb et le chrome [214-219] ; il est utilisé comme biomatériau pour remplacer et renforcer mécaniquement les implants osseux grâce à sa biocompatibilité avec le corps humain [220]. Par ailleurs, son indice de réfraction élevé et sa couleur blanche font de lui un très bon pigment [221], il est très utilisé dans les peintures, revêtements, plastiques, encres, crème solaire (pour la protection contre les UV), etc. Un peu moins de 4 millions de tonnes de TiO<sub>2</sub> sont consommées dans le monde chaque année. Il entre également dans l'industrie pharmaceutique, dans la composition de médicaments et de dentifrices. Dans le domaine alimentaire, le TiO<sub>2</sub> est un colorant désigné par E171. Le TiO<sub>2</sub> est aussi utilisé comme revêtement pour la protection contre la corrosion [222,223]. Enfin, les propriétés photovoltaïques et photocatalytiques [224,225] restent à ce jour le principal attrait du TiO<sub>2</sub>, et ce, depuis la découverte de Fujishima et Honda [226] en 1972 du caractère photoélectrolytique du TiO<sub>2</sub>. Cet engouement s'est encore accru en 1991, après l'invention par Grätzel [227] d'une cellule solaire à colorant, basée sur le principe de la photosynthèse.

## **I.10. Les cellules solaires à colorant – État de l'art**

### **I.10.1. Notion préliminaire sur le rayonnement solaire**

La caractérisation, l'optimisation et le développement des cellules photovoltaïques demande une bonne connaissance de la source de l'énergie utilisée: le soleil, cette source d'énergie renouvelable, inépuisable et propre, représente de nos jours une alternative intéressante à condition de savoir la capturer, la transformer et surtout la stocker.

Le rayonnement solaire reçu chaque année à la surface de la Terre est d'environ  $1,6 \times 10^{18}$  kWh. Cette quantité d'énergie représente plus de 10 000 fois la consommation mondiale d'énergie, toutes formes et usages confondus [228]. Cette importante quantité d'énergie peut constituer une solution d'avenir pour répondre aux besoins de l'industrie et à résoudre la problématique de la pollution, notamment à réduire les gaz à effet de serre par le développement des énergies solaires photovoltaïques propres et à bas coût de production.

Les énergies renouvelables, telles que l'éolien et le photovoltaïque, ont été considérées comme des ressources importantes dans de nombreux pays [229 – 233]. L'AIE (Agence internationale de l'énergie) a estimé que les énergies renouvelables devraient contribuer à 450 milliards de kWh

par an d'ici 2030, et l'électricité provenant du photovoltaïque atteindra 4572 TWh (térawattheure: 1 000 000 MWh = 1 TWh) [234].

### I.10.2. Rayonnement solaire

Pour étudier les cellules photovoltaïques, il est nécessaire de connaître le spectre du rayonnement solaire reçu au sol (figure I.19). Ce spectre est modifié par l'atmosphère à travers trois mécanismes principaux :

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

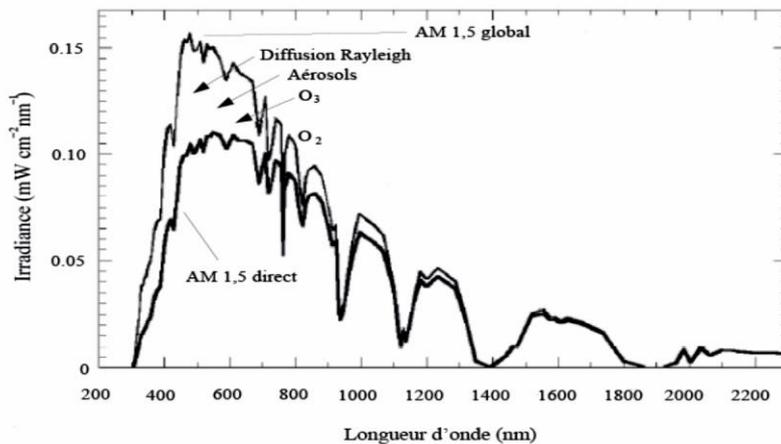


Figure (I.19): Représentation du spectre solaire AM 1,5.

Le spectre AM 1,5 global inclut le spectre direct et la lumière diffusée.

Le soleil décharge continuellement une énorme quantité d'énergie radiante dans le système solaire, la terre intercepte une toute petite partie de l'énergie solaire rayonnée dans l'espace. Une moyenne de 1367 watts atteint chaque mètre carré du bord externe de l'atmosphère terrestre (pour une distance moyenne Terre-Soleil de 150 millions de km), c'est ce que l'on appelle la constante solaire égale à  $1367 \text{ W/m}^2$  [235].

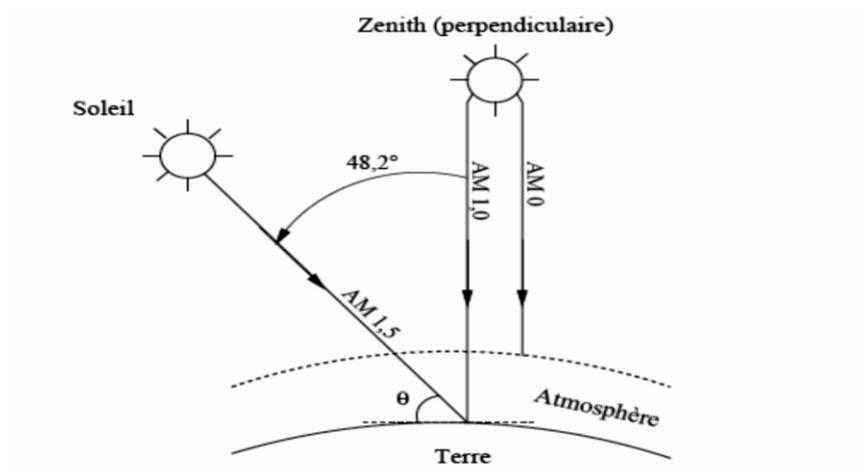
La surface du soleil se comporte comme un corps noir à la température d'environ 5800 K. Ceci conduit à un pic d'émission situé à une longueur d'onde de  $0,5 \mu\text{m}$  pour une puissance d'environ  $60 \text{ MW/m}^2$ , soit un total de  $9,5 \cdot 10^{25} \text{ W}$  [236].

On appelle "masse d'air" AM, la perte de l'énergie solaire par l'absorption atmosphérique. Elle correspond à la longueur relative du parcours à travers l'atmosphère terrestre traversée par le rayonnement solaire. Elle est en fonction de l'angle incident  $\theta$  des rayons lumineux par rapport au zénith. Elle est définie par la relation  $AM(x) = 1/\cos\theta$ ,  $\theta$  représente l'angle entre la position

du soleil et l'horizon (figure I.19). Le spectre solaire AM0 correspond à une masse d'air nulle pour un rayonnement arrivant au-dessus de la couche atmosphérique à incidence normale.

Le rayonnement qui atteint le niveau de la mer à midi dans un ciel clair est de  $1000 \text{ Wm}^2$  et est décrit en tant que rayonnement de la masse d'air "1" (ou AM1) pour un soleil à l'aplomb et AM 1,5 pour un rayonnement solaire arrivant à  $48^\circ$  sur la surface de la terre (figure I.20).

Le spectre solaire de référence correspond au spectre solaire global AM1.5G, décrit par le standard ASTM G-173-03 (American Standard for Tests and Measurements). Le nombre "1.5" indique que le parcours de la lumière dans l'atmosphère est 1,5 fois supérieur au parcours le plus court du soleil, c'est-à-dire lorsqu'il est au zénith (correspondant à une inclinaison du soleil de  $45^\circ$  par rapport au zénith). Le « G » représente le rayonnement "global" incluant rayonnement direct et rayonnement diffus, et la lettre « D » tient compte seulement du rayonnement direct [235], et qui correspond à un éclairement de  $100 \text{ mW/cm}^2$ .



**Figure (I.20):** Description du nombre de masse d'air AM [235].

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

### I.10. 3. Mesure des performances des cellules photovoltaïques

#### I.10.3.1. Cellules photovoltaïques

Une cellule photovoltaïque ou « photogalvanique » est un composant électronique qui consiste à transformer l'énergie lumineuse en énergie électrique grâce à l'effet photovoltaïque qui se manifeste par le transfert de l'énergie des photons aux électrons d'un matériau

semiconducteur. Le courant obtenu est fonction de la lumière incidente, l'électricité produite est fonction de l'éclairement. La cellule photovoltaïque délivre une tension continue de l'ordre de 0,6 V dans le cas des cellules solaires en silicium.

### I.10.3.2. Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque classique

Une cellule solaire classique est formée d'une hétérojonction de deux semiconducteurs, un de type N et l'autre de type P, pris en sandwich entre deux contacts métalliques. Lorsque les deux semiconducteurs sont mis en contact, les électrons en excès dans le matériau *N* diffusent dans le matériau *P*. La zone initialement dopée N devient chargée positivement, et la zone initialement dopée P sera chargée négativement. Il se crée donc entre les deux un champ électrique qui tend à repousser les électrons dans la zone *N* et les trous vers la zone *P*. Une jonction (dite PN) est donc formée. Lorsque cette jonction PN est éclairée, les paires électron-trou qui sont créées dans la zone de charge d'espace de la jonction sont immédiatement séparées par le champ électrique créé dans cette région et entraînées dans les zones neutres de chaque côté de la jonction. Si le dispositif est sans charge, il apparaît une différence de potentiel aux bornes de la jonction (photo tension) et s'il est connecté à une charge extérieure, il y aura le passage d'un courant sans application d'une tension au dispositif. C'est le principe de base d'une cellule photovoltaïque [237].

### I.10.3.3. Modélisation électrique d'une cellule solaire

Le fonctionnement d'une cellule solaire peut être modélisé par un circuit électrique équivalent ci-dessous (figure I.21) [238,239]. Nous pouvons considérer le cas d'une cellule solaire idéale comprenant une source de courant et deux diodes en parallèle. La source de courant  $J_{ph}$  modélise le courant photogénéré. Les branches de chacune des diodes représentent respectivement le courant de diffusion dans la base et l'émetteur ( $J1$ ), et le courant de génération-recombinaison ( $J2$ ) dans la zone de charge d'espace de la jonction (ZCE).

- **Cas d'une cellule idéale**

Dans le cas idéal, la jonction PN soumise à l'éclairement photovoltaïque connectée à une charge peut être schématisée par un générateur de courant  $I_{ph}$  en parallèle avec une diode, délivrant un courant selon la figure 1.21, qui représente le circuit équivalent d'une cellule solaire idéale. Les équations régissant ce modèle sont [240] :

$$I = -I_s \left[ \exp \left( \frac{qV}{nkT} \right) - 1 \right] + I_{ph} \quad (\text{I. 6})$$

$$i = I_s \left[ \exp \left( \frac{qV}{nkT} \right) - 1 \right] \quad (\text{I. 7})$$

Avec :  $I_s$ , le courant de saturation inverse de la diode ;  $q$  la charge de l'électron ( $1.6 \cdot 10^{-19}\text{C}$ ) ;  $k$ , la constante de Boltzmann ( $1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$ ) ;  $n$ , le facteur d'idéalité de la photopile ;  $T$ , la

température de la jonction en Kelvin;  $i$ , le courant qui circule dans la diode ;  $I$ , le courant de sortie et  $V$  la tension de sortie.

En circuit ouvert, la charge tend vers l'infini et  $V$  tend vers  $V_{oc}$ , qui est la tension en circuit ouvert.

$$i = I_s \left[ \exp\left(\frac{qV_{oc}}{nKT}\right) - 1 \right] - I_{ph} = 0, \text{ soit } V_{oc} = \frac{nKT}{q} \text{Log}\left(\frac{I_{ph}}{I_s} + 1\right) \quad (\text{I.8})$$

Le courant  $I_{ph}$  est assimilé au courant  $I_{cc}$  avec  $V = 0$ , courant de court-circuit obtenu en court circuitant la charge.

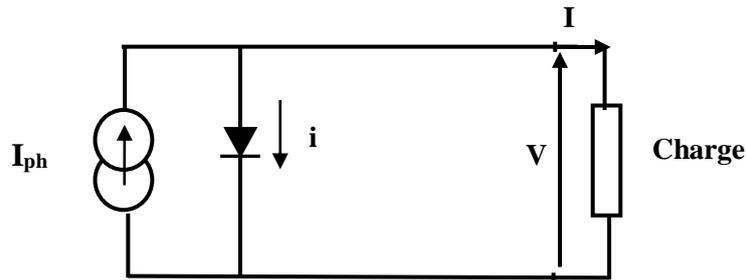


Figure (I.21): Circuit équivalent d'une cellule photovoltaïque idéale.

- **Cas d'une cellule photovoltaïque réelle**

Dans ce cas, on prend en compte les résistances de contact et les pertes ohmiques comme dans le cas réel. Nous devons associer au schéma équivalent une résistance série ( $R_s$ ), comme présenté en figure I. 22. Si on note  $V_j$  la tension à travers la jonction, la tension  $V$  à travers la cellule est réduite à :

$$V = V_j - I \times R_s \quad (\text{I. 9})$$

Nous avons [240] :

$$i = I_{ph} - I_s \left[ \exp\left(\frac{qV_j}{nKT}\right) - 1 \right] = I_{ph} - I_s \left[ \exp\left(\frac{q(V+IR_s)}{nKT}\right) - 1 \right] \quad (\text{I. 10})$$

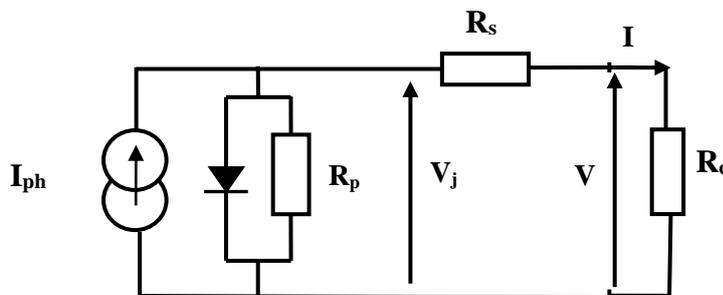


Figure (I.22): Circuit équivalent d'une cellule photovoltaïque réelle.

Il y a aussi le courant de fuite qui apparaît à travers la cellule, qui est symbolisé par une résistance parallèle ou shunt ( $R_p$ ), telle que  $R_p$  tend vers l'infini lorsque ces courants de fuite  $i_p$  sont négligeables. Ainsi,

$$I = I_{ph} - i - I_p = I_{ph} - I_s \left[ \exp\left(\frac{qV_j}{nKT}\right) - 1 \right] - \frac{V_j}{R_p} \quad (\text{I. 11})$$

En remplaçant  $V_j$  par  $V_j = V + R_s \times I'$ , nous avons :

$$I = I_{ph} - I_s \left[ \exp\left(\frac{q(V+R_s I)}{nKT}\right) - 1 \right] - \frac{V+R_s I}{R_p} \quad (\text{I. 12})$$

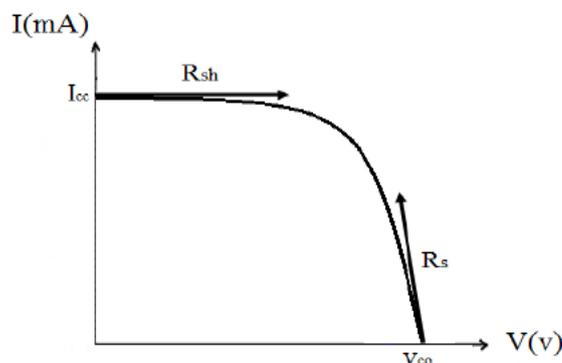
Dans le cas idéal, on a  $R_s = 0$  et  $R_p \rightarrow \infty$ , ces résistances donnent dans le cas réel une évaluation des imperfections de la diode ; en considérant que  $R_s$  présente une valeur faible et que  $R_s \ll R_p$ , les pentes de la caractéristique  $I(V)$  sous illumination, calculées en  $I = 0$  (circuit ouvert) et  $V = 0$  (court-circuit) donnent respectivement les valeurs inverses des résistances série et shunt (figure I.23).

- **La résistance série**

Caractérise les pertes par effets Joule de la résistance propre aux contacts entre les différentes régions constitutives de la cellule, à savoir l'émetteur, la base, les contacts métalliques, les grilles de collecte. D'un point de vue physique [241], la résistance série  $R_s$  fait intervenir la conductivité des matériaux, et donc la mobilité des porteurs dans leur couche respective.

- **La résistance shunt**

La résistance parallèle (ou shunt) caractérise les pertes par recombinaison dues aux épaisseurs des régions  $N$  et  $P$  et de la zone de charge et d'espace.  $R_p$  est donc liée directement au processus de fabrication, à l'existence de défauts de structures et aux états de surface. Elle traduit l'existence de shunts à travers l'émetteur également, connue sous le nom de résistance de court-circuit.

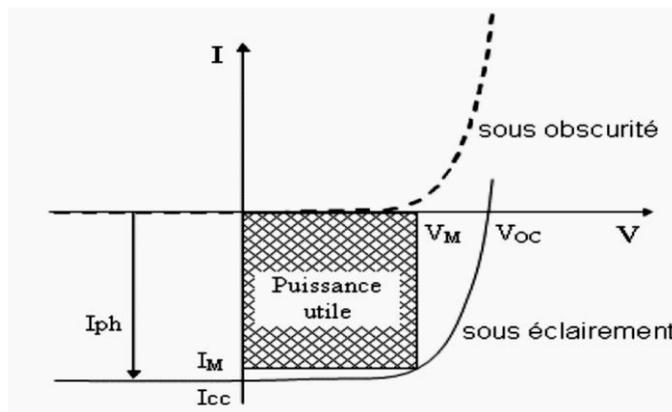


Figure(I.23) : Détermination graphique des résistances shunt et série.

Différentes méthodes de détermination des résistances shunt et série ont été proposées par les chercheurs. La méthode la plus simple est la méthode graphique qui consiste à évaluer  $R_p$ ,  $R_s$  à partir de la pente de la caractéristique  $I(V)$ , au point de court-circuit pour la résistance parallèle ( $R_p$ ), et au point de circuit ouvert pour la résistance série ( $R_s$ ).

#### I.10.3.4. Paramètres électriques d'une cellule photovoltaïque

Une cellule photovoltaïque est définie par sa caractéristique  $I(V)$  (courant-tension). Elle indique la variation du courant qu'elle produit en fonction de la tension aux bornes de la cellule depuis le courant de court circuit  $I_{cc}$  jusqu'à la tension de circuit ouvert  $V_{oc}$  (figure I. 24). Les différents paramètres photovoltaïques qui caractérisent une cellule solaire sont déduits à travers le tracé de la caractéristique  $I(V)$ . Ces différents paramètres extraits de cette courbe sont le courant de court-circuit ( $J_{CC}$ ), la tension de circuit ouvert ( $V_{co}$ ) et le facteur de forme ( $FF$ ) du composant. La figure I.24 montre la caractéristique  $I(V)$  d'une cellule dans le noir et sous illumination.



**Figure (I.24):** Courbe caractéristique  $I(V)$  d'une cellule dans le noir et sous éclairement

La courbe discontinue représente la caractéristique  $I(V)$  de la cellule dans le noir. La densité de courant suit une fonction exponentielle en fonction de la tension caractéristique d'une diode. La courbe continue représente la cellule sous illumination. Cette caractéristique est décalée vers le bas d'un courant  $I_{cc}$  (courant de court-circuit) et elle coupe l'axe des abscisses en  $V_{co}$  (tension maximale de circuit ouvert).

#### ➤ Le courant de court-circuit

Le courant de court-circuit, noté  $I_{CC}$ , qui correspond au photocourant  $I_{ph}$ , correspond à la valeur du courant traversant une unité de surface de la cellule lorsqu'aucune différence de potentiel

n'est appliquée aux bornes de celle-ci. Ainsi, les transporteurs de charges migrent uniquement à cause du champ interne. Il traduit donc l'efficacité de génération et d'extraction des porteurs libres. Il définit donc la quantité des électrons-trous photogénérés  $G$  qui traversent la jonction sans recombinaison. Le courant photogénéré dépend de l'intensité lumineuse incidente, donc de l'irradiance, de la surface de la couche active, de la mobilité des porteurs de charges, de la longueur de diffusion  $L_n$  et  $L_p$  d'onde du rayonnement et de la température. Il est donné par la relation :

$$I_{ph} = qG(L_n + L_p) \quad (\text{I. 13})$$

Où  $q$  est la charge électrique.

### ➤ Tension à circuit ouvert

La tension de circuit ouvert, notée  $V_{OC}$ , correspond à la différence de potentiel mesurée aux bornes de la cellule sous éclairage lorsque cette cellule ne débite aucun courant dans le circuit extérieur. Elle est liée à la nature des matériaux qui constituent la couche active, mais aussi aux cinétiques de recombinaison des porteurs au sein du dispositif. Elle dépend de la barrière d'énergie et de la résistance shunt. Elle décroît avec la température et varie peu avec l'intensité lumineuse. On peut la définir aussi par la tension qu'il faudrait appliquer à la diode dans le sens passant afin de générer un courant égal au photocourant, elle est donnée par la relation suivante :

$$V_{OC} = \frac{kT}{q} \ln \left( \frac{I_{CC}}{I_s} + 1 \right) \quad (\text{I. 12})$$

Où

$k$  : constante de Boltzmann

$q$  : charge électrique

$T$  : température

$I_s$  : courant de saturation

### ➤ La puissance maximale de la cellule

La puissance électrique maximale  $P_{max}$  délivrée par une cellule photovoltaïque correspond au maximum du produit de la tension appliquée par le courant mesuré aux bornes de la cellule :

$$P_{max} = V_{max} \times I_{max} \quad (\text{I. 13})$$

La puissance maximale correspond à la surface du rectangle défini dans le quatrième quadrant de la courbe  $I(V)$  de la figure I.24 à partir de l'origine du repère (0,0) et du point de puissance maximale ( $V_{max}$ ,  $I_{max}$ ). Tandis que la puissance maximale idéale de la cellule ( $P_{max}$  idéale) correspond graphiquement à la surface du rectangle défini à partir de l'origine du repère (0,0) et du point de puissance maximale idéale ( $V_{CO}$ ,  $J_{CC}$ ). L'écart par rapport au cas idéal provient des

résistances aux contacts, de la faible mobilité des matériaux semi-conducteurs, ou encore des fuites de courant dans la cellule.

➤ **Facteur de forme,  $FF$**

Le nom facteur de forme ou facteur de remplissage (*fill factor*) dérive de la représentation graphique. Il représente le rapport entre les surfaces de puissances maximales réelles ( $P_{max}$ ) et idéales ( $P_{max}$  idéale) définies précédemment et illustrées sur la figure I.24. Il représente l'efficacité de la cellule et peut également renseigner sur son vieillissement. Il est défini par la relation suivante :

$$FF = \frac{P_{max}}{V_{oc}I_{cc}} = \frac{V_m \times I_m}{V_{oc}I_{cc}} \quad (\text{I.14})$$

Dans la pratique, le facteur de forme est donc toujours inférieur à 1. Plus ce paramètre est élevé (proche de 1), meilleure est l'efficacité de conversion. Plus la cellule solaire montre un comportement idéal, plus les surfaces des deux rectangles sont proches, et plus la valeur du facteur de forme augmente. L'écart par rapport au cas idéal provient des résistances aux contacts, de la faible mobilité des porteurs de charges au niveau du semi-conducteur et aux courants.

➤ **Rendement de conversion des cellules photovoltaïques  $\eta$**

Le rendement de conversion correspond au rapport entre la puissance électrique délivrée par les cellules  $P_{max}$  et la puissance lumineuse incidente  $P_{in}$ . Le rendement caractérisant le taux de conversion photons-électrons d'un panneau solaire photovoltaïque, noté  $\eta_{PV}$ , est alors défini selon l'équation suivante :

$$\eta = \frac{\text{puissance électrique maximale délivrée}}{\text{puissance lumineuse incidente}} = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{FF \times V_{oc} \times I_{cc}}{P_{in}} \quad (\text{I.15})$$

➤ **Rendement quantique externe d'une cellule solaire**

Le rendement quantique externe d'une cellule solaire, noté EQE (External Quantum Efficiency), appelé aussi IPCE (Incident Photon to Current conversion Efficiency), permet d'évaluer l'efficacité de la conversion des photons en électrons en fonction des longueurs d'ondes  $\lambda$  absorbées. Il représente le rendement d'électrons générés par la cellule par rapport au nombre de photons incidents. Il est donné par la relation suivante :

$$EQE = \frac{J_{cc}(\lambda)}{\phi(\lambda)} \times \frac{E_{ph}(\lambda)}{e} = \frac{J_{cc}(\lambda)}{\phi(\lambda)} \times \frac{hc}{e\lambda} \quad (\text{I.16})$$

Où :  $J_{CC}$  est la densité de courant de court-circuit ( $A \cdot cm^{-2}$ ),  $\phi$  le flux lumineux incident ( $W \cdot cm^{-2}$ ),  $E_{ph}$  l'énergie du photon  $\lambda$  est la longueur d'onde monochromatique (nm),  $h$  est la constante de Planck (J·s),  $c$  est la vitesse de la lumière ( $\mu m \cdot s^{-1}$ ) et  $e$  est la charge électrique (C).

Le rapport  $J_{cc}(\lambda)/\phi(\lambda)$  est appelé "la réponse spectrale" de la cellule, elle est notée  $SR(\lambda)$ . Cette dernière représente la sensibilité de la cellule pour chaque longueur d'onde. Elle est souvent utilisée comme caractéristique des photodiodes.

$EQE$  peut s'écrire suivant l'expression :

$$E = SR(\lambda) \frac{hc}{e\lambda} \quad (I.17)$$

En remplaçant les trois constantes par leurs valeurs numériques, on obtient :

$$EQE = 1.24 = \frac{J_{cc}}{\phi(\lambda) \cdot \lambda} \quad (I.18)$$

où  $J_{cc}$  est exprimé en  $A/cm^2$ ,  $\phi(\lambda)$  en  $w/cm^2$  et  $\lambda$  en  $\mu m$ .

Le rendement quantique dépend du coefficient d'absorption des matériaux utilisés, de l'énergie d'ionisation, de la largeur de la zone de déplétion et de l'efficacité de collecte. Il est mesuré en fonction de la longueur d'onde émise par une source monochromatique. Le rendement de 100 % dans le cas idéal (sans pertes) correspond à la récolte par les électrodes d'une paire électron-trou par photon incident.

### I. 10.3.5. Les différentes filières photovoltaïques

On peut regrouper les différentes filières en trois types de cellules selon la technologie utilisée pour la conception de cellules photovoltaïques afin de mettre en œuvre l'effet photovoltaïque. Beaucoup d'entre elles sont encore en phase d'expérimentation et de développement. Les principales technologies les plus utilisées actuellement sont celles de la première génération construites à base du silicium cristallin, elle occupe plus de 85 % de l'utilisation mondiale et les couches minces à base de Si amorphe, de CIS, de CdTe [242]. La deuxième technologie est dite cellules en couche mince et la troisième génération sont les cellules organiques (OPV).

#### I.10. 3.5.1. Les cellules solaires de la première génération

Ce type de cellule est réalisée avec du silicium cristallin, elles sont caractérisées par une seule jonction p-n, constituée généralement d'un substrat en silicium massif (wafers de silicium); elle nécessite une technique d'élaboration dite tirage et découpage, une technique simple, mais trop coûteuse, en plus, elle exige un silicium de grande pureté. La première cellule solaire a été réalisée en 1954 par les laboratoires Bell et a donné un rendement de 4 % qui a été amélioré à 10 % par la suite [243]. La limite théorique de rendement de ce type de cellule est de  $\pm 27\%$ . Les cellules les plus récentes s'approchent chaque année de plus en plus de cette limite. En raison de

l'abondance du silicium, il représente le deuxième élément le plus abondant sur terre, tout en étant non toxique. La filière du silicium représente actuellement près de 90 % de la production mondiale de modules, dont l'écrasante majorité à travers les filières multicristallines et monocristallines.

#### **I.10.3.5.2. Les cellules solaires de la deuxième génération**

Les cellules solaires de la deuxième génération représentent les cellules solaires à base de couche mince (ou thin film en anglais) ayant une épaisseur inférieure à 5  $\mu\text{m}$ . Ce type de cellule succédait aux cellules à base de silicium cristallin et ayant comme principal objectif la réduction des coûts de fabrication. L'apparition de cette génération de cellules revient à la fin des années quatre-vingts à cause du besoin crucial à de nouvelles sources d'énergie. Cette technologie utilise des supports comme les verres ou les polymères au lieu des lingots purifiés du silicium sur lesquels on dépose quelques dizaines de micromètres de silicium ou autres semi-conducteurs, mais elle nécessite des techniques de dépôt sous vide. Leur rendement peut atteindre 7 à 13 %.

#### **I.10.3.5.3. Les cellules solaires de la troisième génération**

Ce type de cellules est encore au stade de développement, elles regroupent les technologies en couche mince : les multijonctions (rendement record atteint de 44 %), les pérovskites (rendement atteint 20 %), et les cellules à base de photovoltaïque organique (DSC) colorant organique sur  $\text{TiO}_2$  (rendement allant de 5 à 15 %), les organiques/polymères (rendement 8-11 %) [244].

Dans le reste de cette étude, nous allons détailler les cellules à colorant à l'état solide ou hybride à base de  $\text{TiO}_2$ .

#### **I.10. 4. Les cellules solaires à colorant**

La cellule Grätzel (ou *dye-sensitized solar cell*, *DSSC*) porte le nom de son inventeur, le chimiste suisse Michael GRÄTZEL, professeur à l'École polytechnique fédérale de Lausanne [245]. Lui et son équipe ont créé un nouveau type de cellule photo-électrochimique, inspiré de la photosynthèse végétale, qui combine l'emploi de matériaux organiques et inorganiques. Ces cellules sont constituées d'un oxyde semi-conducteur inorganique photosensibilisé par un colorant organique ou métallo-organique. Le principe de fonctionnement de ces cellules diffère des cellules conventionnelles où l'absorption de la lumière et le transport des charges sont deux tâches dissociées dans les cellules Grätzel. La lumière est absorbée par un pigment photosensible, appelé *Dye*, déposé à la surface des nanoparticules d'oxyde de titane  $\text{TiO}_2$  qui baignent dans un électrolyte, généralement une solution d'ions iodure et triiodure ( $\text{I}^- / \text{I}_3^-$ ), assurant la conduction électronique. La figure I.25 montre le principe de fonctionnement des DSSC.

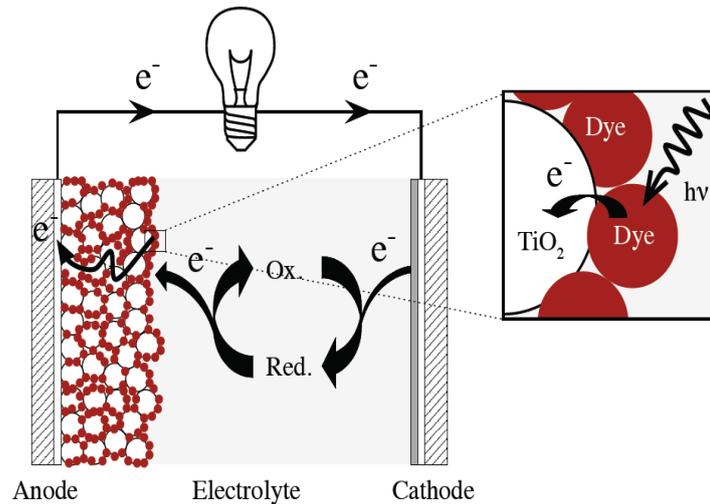


Figure (I.25): Principe de fonctionnement d'une cellule Grätzel [246]

Le colorant *Dye*, adsorbé à la surface du  $\text{TiO}_2$ , absorbe les photons d'énergie  $h\nu$  qui le font passer d'un état électronique  $S$  à un état excité  $S^*$ , ce qui engendre le passage d'un électron du niveau HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) vers le niveau LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital). La relaxation se fait par le transfert de l'électron excité à la bande de conduction du dioxyde de titane. Les électrons ainsi injectés traversent la fine couche de  $\text{TiO}_2$  jusqu'à l'anode et circulent dans un circuit électrique externe. Le colorant a donc perdu un électron et se trouve dans un état  $S^+$  : il peut capter un électron et constitue donc un oxydant. Il interagit alors avec le réducteur de l'électrolyte, l'ion iodure, qui s'oxyde en ion triiodure. Ce médiateur oxydé, l'ion triiodure, est finalement réduit à la cathode, ce qui clôt le cycle redox et fait revenir le système à son état initial jusqu'au nouveau photon. Le schéma de la figure I.26 montre le mécanisme de transfert de charge dans les DSSC.

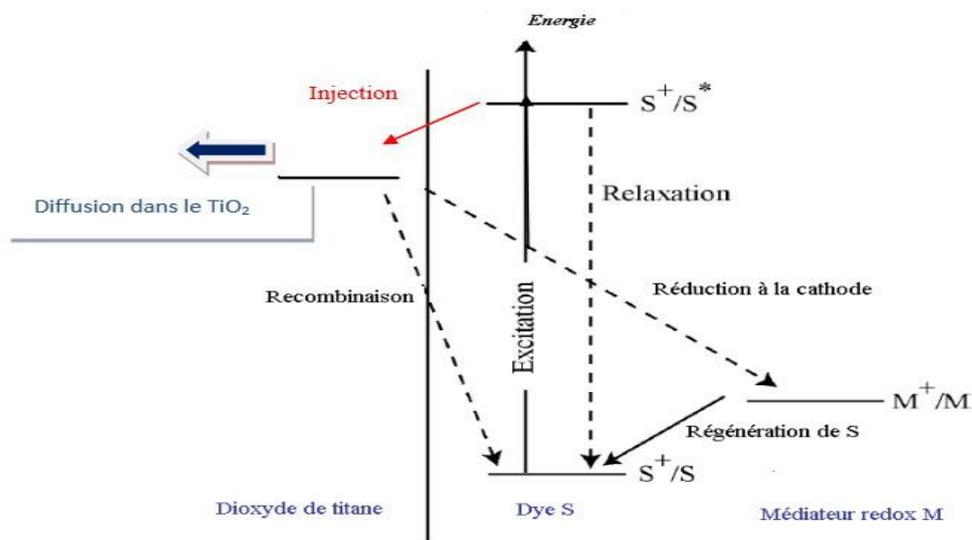


Figure (I.25): Transferts électroniques dans une cellule Grätzel [247].

La cinétique d'injection des électrons, dans la bande de conduction du dioxyde de titane, est plus rapide, d'environ  $10^{-12}$  s [248-250], par rapport à celle du retour des électrons excités vers leur état initial (réaction entre  $S^+$  et le réducteur de la solution), qui est d'environ 20-60 ns pour les colorants à base de ruthénium [251]. Cette différence de vitesse empêche toute recombinaison une fois l'électron injecté dans le semi-conducteur et assure une bonne séparation des charges. Le temps de régénération des colorants oxydés est important, environ  $10^{-6}$  s pour l'électrolyte liquide à base du couple  $I^-/I_3^-$  et un colorant au ruthénium.

Dans un système idéal, la tension de circuit ouvert est égale à la différence entre le quasi-niveau de Fermi du semi-conducteur et le potentiel redox de l'électrolyte [252].

Les principaux atouts qui caractérisent les DSSCs sont: une fabrication nettement moins coûteuse que les cellules à base de silicium, des performances qui ne sont pas affectées par l'augmentation de la température, une mise en forme possible sur supports souples et un fonctionnement sous faible illumination ou sous lumière diffuse. Ces caractéristiques permettent notamment de fabriquer des panneaux solaires ayant une production énergétique uniforme sur une journée, mais aussi de garantir un temps d'amortissement énergétique beaucoup plus faible que dans le cas des panneaux solaires à base de silicium. Le temps nécessaire pour qu'un module génère l'équivalent de l'énergie qu'il a fallu dépenser pour le produire est ainsi estimé à quelques mois pour un panneau solaire de type DSSCs, contre deux à quatre ans pour un panneau solaire à base de silicium [253]. Les meilleurs rendements de conversion de puissance obtenus en laboratoire pour ce type de technologie dépassent actuellement les 15 % [254], ce qui en fait potentiellement une excellente alternative relativement aux cellules solaires à base de silicium amorphe [255].

#### **I.10.4.1. Les différents constituants des DSSC**

##### **I.10.4.1.1. L'électrode transparente conductrice**

L'électrode transparente conductrice (TCO), comme son nom l'indique doit avoir à la fois la meilleure transparence (fenêtre optique) et conductrice afin de permettre la collecte des charges photogénérées tout en laissant passer le maximum de la lumière vers la zone active où elle sera ensuite absorbée par le colorant. Les bons matériaux d'électrodes ou TCO (transparent conductive oxyde) utilisés pour les cellules solaires à colorant sont le FTO (oxyde d'étain dopé fluor  $SnO_2 : F$ ) et le ITO (oxyde d'indium dopé étain  $In_2O_3 : Sn$ ). Le FTO est beaucoup plus utilisé car il donne de bons résultats relativement à l'ITO [245,256, 257], cela est dû à sa résistance qui est stable à haute température 450°C à 500°C [258] (température usuelle de recuit des électrodes poreuses utilisées dans les cellules à colorant), alors que la résistivité électrique de

l'ITO, diminue fortement à haute température [259]. Sima et al [260] ont montré aussi qu'après un recuit à 450°C sous atmosphère d'oxygène pendant 2h, la résistance carrée du substrat de FTO n'a pas changé, tandis que celle du substrat d'ITO augmentait au-delà des 50. La valeur de la résistance par carré des électrodes FTO est un facteur déterminant qui influe sur les performances des dispositifs. Des études réalisées par Bakr et al [261] ont montré qu'une résistance de  $8 \Omega/\square$  donne des performances de 4,069 %, alors qu'une résistance de  $15 \Omega/\square$  donne une valeur du rendement de 1,786 %.

De nombreuses autres électrodes peuvent être trouvées pour pallier la rareté de l'indium [262] comme l'oxyde de zinc dopé à l'aluminium ou au Gallium. Cependant, le développement de ces cellules conduit à utiliser des substrats souples et flexibles à base de polymère conducteur [263, 264] où des feuillets métalliques sont actuellement exploités comme l'acier inoxydable [265] et le titane [266].

#### **I.10.4.1.2. La couche dense semi-conductrice**

La couche dense est déposée sur le substrat FTO, avant la couche poreuse [267,268]. Elle joue le rôle d'une couche bloquante des trous qui empêche les recombinaisons liées au contact entre le FTO et l'électrolyte [269], elle améliore l'adhésion entre la surface FTO et le film de  $TiO_2$  poreux, et elle permet aussi d'éviter le contact direct entre l'électrolyte et la couche conductrice FTO de la photoanode, éliminant ainsi les courts-circuits qui pourraient être générés et les fuites de courant dans la cellule.

Beaucoup de travaux de la littérature ont démontré l'effet de cette couche sur le rendement de conversion. Les résultats montrent que cette couche augmente l'efficacité de conversion des cellules [270, 271]. L'épaisseur de cette couche est un autre paramètre qui influe considérablement sur la conversion photovoltaïque, en effet des études réalisées par Jehan et al [272] ont montré qu'une épaisseur de 50 nm conduit à un rendement de conversion de 6,59 % alors qu'une épaisseur de 100 nm conduit à un rendement de conversion de 1,35 %. L'étude réalisée par Cao et al [273] a montré que lorsque l'épaisseur de la couche dense augmente de 0,5  $\mu m$  à 1,5  $\mu m$ , le rendement augmente jusqu'à une épaisseur de 1,5  $\mu m$  et atteint une valeur critique de 2,9 %. Au-delà de cette épaisseur, la valeur du rendement diminue. La diversité des résultats obtenus par les différents chercheurs revient, à notre connaissance, à la méthode de dépôt de cette couche ainsi que du précurseur utilisé. Le matériau composant la couche dense est généralement le même que celui de la couche poreuse. Pour le dépôt de la couche dense de  $TiO_2$ , nous avons utilisé dans notre travail une solution préparée avec l'acétyl-acétone, titanium IV isopropoxide et l'éthanol absolu, déposée avec la technique spray pyrolyse. L'épaisseur optimale

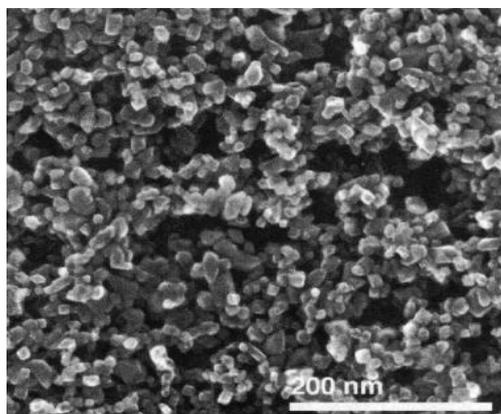
pour un bon rendement se situe entre 100 et 150 nm. D'autres travaux [274,275] ont utilisé un traitement avec la solution  $TiCl_4$  pour le dépôt de la couche dense.

#### **I.10.4.1.3. La couche poreuse semi-conductrice**

Le bon fonctionnement des cellules solaires à colorant de type hybride repose sur le choix de l'oxyde semi-conducteur sur lequel est greffé le colorant. Il doit être poreux (taille des pores comprise entre 2 et 50 nm), composé de nanoparticules, contenant une porosité importante qui offre une très grande surface spécifique. La porosité appropriée se situe entre 50 et 70 % [276], elle est contrôlée par l'addition d'un polymère comme le polyéthylène glycol et l'éthylcellulose. La taille de ces particules est à optimiser: les tailles trop petites présentent de nombreux joints de grains qui défavorisent le transport des électrons, et les particules de plus grande taille, donc de surface spécifique plus faible, et diminuent la quantité de colorant adsorbé. La figure I. 27 montre une image MEB d'une couche poreuse de  $TiO_2$  utilisée dans les DSSC. L'épaisseur de la couche poreuse joue un rôle très important sur le rendement de conversion. Elle varie en fonction du type de la cellule solaire; liquide, quasi-solide ou solide [277]. Aslan et al [278] ont examiné plusieurs épaisseurs de la photoanode 38, 60 et 76  $\mu m$ , leurs résultats ont montré que les meilleures performances sont obtenues pour l'épaisseur de 38  $\mu m$  avec un rendement de (4.73%). Gomesh et al [279] ont montré que le meilleur rendement est obtenu pour une épaisseur de 10  $\mu m$ .

L'oxyde semiconducteur doit être un semi-conducteur de type N, sauf si le rôle de l'oxyde semi-conducteur est de transporter les trous, pour lesquels il doit être de type P. Il doit avoir une bande interdite très large pour ne pas absorber de rayonnement dans le visible. S'ajoutent à cela d'autres propriétés comme l'injection des électrons, la mobilité des porteurs de charge et la durée de vie des électrons dans le semi-conducteur. Aussi, il doit exister un écart entre le bas de sa bande de conduction et le premier niveau excité du colorant afin de permettre une injection efficace et rapide de l'électron, mais il ne doit pas être trop grand, afin de ne pas trop diminuer la valeur maximale de la tension  $V$ , qui dépend de la différence entre le quasi niveau de Fermi de l'oxyde et le potentiel redox du médiateur. L'écart optimal semble être de 100-150 mV [280]. Le  $TiO_2$  est généralement le semiconducteur le plus utilisé à ce jour, car il permet d'atteindre les meilleurs rendements pour ce type de cellules [281]. On peut trouver d'autres types d'oxydes métalliques comme le  $ZnO$  [282],  $SnO_2$  [283, 284],  $Nb_2O_5$  [285],  $SrTiO_3$  [286]. En raison de la grande mobilité des électrons ( $200-300 cm^2 V^{-1} s^{-1}$  vs  $0,1 cm^2 V^{-1} s^{-1}$  pour le  $TiO_2$ ), le  $ZnO$  ( $RS \approx 3,37 eV$ ) est l'oxyde le plus utilisé après le  $TiO_2$  [287]. Saito *et al* [288] ont utilisé une poudre de  $ZnO$  commerciale (diamètre  $\approx 20 nm$ ), sensibilisée avec le colorant N719 à 60 °C pendant 90

min, et ont obtenu un rendement de 6,58 % en cellule liquide. Quant au  $\text{SnO}_2$ , sa bande de conduction est plus basse que celle du  $\text{TiO}_2$  et permet l'emploi de colorants ayant une énergie LUMO plus basse [289].



**Figure (I.27):** Image par microscopie électronique à balayage d'un film de  $\text{TiO}_2$  poreux [290].

Après le dépôt de la couche poreuse de  $\text{TiO}_2$  et avant la sensibilisation avec le colorant, un traitement avec la solution de  $\text{TiCl}_4$  est nécessaire. Cette opération se manifeste par dépôt d'une très fine couche ultra pure de  $\text{TiO}_2$  (environ 1 nm) sur la surface des nanoparticules [291]. Elle permet de passiver la surface de  $\text{TiO}_2$ , améliorant ainsi sa rugosité [292], tout en améliorant la coalescence des nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  afin d'augmenter la quantité de molécules chimisorbées à la surface et d'augmenter la longueur de diffusion des électrons [293]. Ces propriétés permettent, d'après plusieurs chercheurs [294-296] d'augmenter le photocourant du dispositif photovoltaïque.

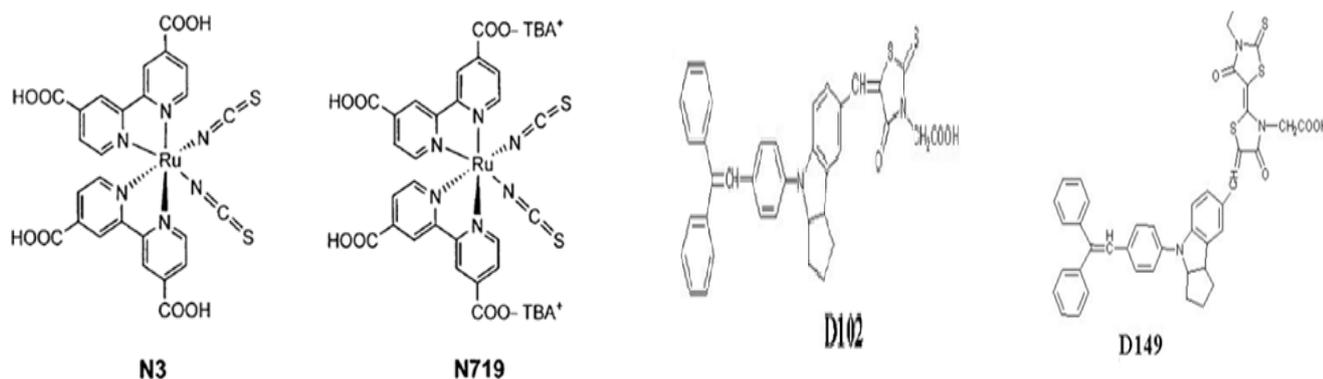
#### 1.10.4.1.4. Le Colorant (ou chromophore)

Le colorant est l'élément clé dans ce type de cellule, il représente l'élément photoactif qui absorbe efficacement la lumière incidente et génère des paires d'électrons-trous, dont dépendra le rendement total de la cellule photovoltaïque. Le colorant idéal doit :

- Absorber la plus grande partie du spectre solaire et permettre une injection efficace des électrons dans la bande de conduction du semiconducteur. Pour cela, il faut que le niveau de l'état excité du colorant soit positionné au-dessus de la bande de conduction du semiconducteur.
- Avoir un potentiel redox suffisamment positif afin de favoriser une régénération rapide du colorant et d'éviter ainsi les pertes dues à la recombinaison entre le colorant oxydé et l'électron injecté dans l'oxyde.

- Il doit aussi porter des groupes carboxylate ou phosphonate pour pouvoir se greffer de façon efficace à la surface de la couche poreuse du semiconducteur.
- Doit présenter une densité électronique dans l'état excité localisée vers le groupement d'ancrage, de sorte à orienter favorablement l'injection électronique vers l'oxyde métallique.
- Il doit avoir une grande stabilité photochimique dans ses états fondamentaux, excités et oxydés afin de pouvoir subir 10<sup>8</sup> cycles électrochimiques, soit potentiellement 20 ans en conditions réelles [297-299].

De très nombreux types de colorants pour ce type de cellules existent dans la littérature, les deux principales familles étant les colorants à base de complexes de ruthénium comme le N3 ou le N719 (Figure I.27), références dans le domaine, [300, 301]. Et les colorants de type push-pull (donneur-accepteur) comme le YD2-O-C8, une porphyrine de zinc, et le Y123, un chromophore de la famille des triarylamines. Ces deux derniers chromophores sont ceux qui ont permis d'atteindre le meilleur rendement de conversion en laboratoire à ce jour [278]. On peut trouver aussi les dérivés d'indoline comme le D149 ou le D102 (5-{4-[4-(2,2-diphénylviny) phenyl] - 1,2,3,3a,4,8b - hexahydro-cyclopenta [b]indol-7-ylmethylene} - 4-oxo-(2-thioxo-thiazolidin-3-yl)acetic acid) (figure I.28) qui sont des colorants organiques. Ces colorants ont montré des rendements très élevés de plus de 9 % en cellule liquide conventionnelle [302-304].



**Figure (I.28):** Structures chimiques des colorants à base de Ruthénium (N3 et N719), et organiques (D102 et D149).

#### I.10.4.1.5. L'électrolyte

L'électrolyte joue un rôle crucial dans ce type de cellule, il représente le cœur de la cellule à colorant et sert principalement à régénérer le colorant après son oxydation [305.306]. La composition et les propriétés de l'électrolyte ont un impact direct avec les performances des dispositifs et leur stabilité à long terme. En effet, la tension de circuit ouvert  $V_{oc}$ , dépend

fortement du potentiel redox qui est défini par la différence entre le niveau de fermi du semiconducteur et le potentiel redox de l'électrolyte, par contre sa viscosité et sa composition influe directement sur la quantité et la cinétique du transfert de charges donc du courant de court-circuit  $I_{cc}$ . Un bon électrolyte doit remplir certaines conditions [307] :

- Avoir une conductivité électrique élevée et une faible viscosité pour une diffusion rapide des charges.
- Présenter un bon contact interfacial entre le semi-conducteur sensibilisé et la contre-électrode.
- Ne provoque pas la dégradation ni la désorption du colorant.
- N'avoir aucune absorption dans la région du visible qui risquerait d'écranter l'absorption du colorant.

Les électrolytes utilisés dans les DSSC peuvent être repartis en trois types : l'électrolyte liquide, quasi-solide et les électrolytes solides. Les électrolytes liquides étant les plus couramment utilisés en raison de leur bon rendement de conversion de puissance [308], ceci est attribué à la grande facilité de remplissage de la couche poreuse. De plus, la régénération du colorant oxydé par l'électrolyte liquide est rapide (de l'ordre de  $10^{-6}$  s [309]). Le couple ( $I_3^-/I^-$ ) est à la base de ces électrolytes, il est le plus utilisé [310, 311]. Le problème majeur des DSSC est la stabilité des électrolytes liquides suite à leur vieillissement rapide et à leur évaporation. L'utilisation d'électrolyte liquide rend aussi plus complexe la structure des dispositifs et leur assemblage, ce qui a conduit au développement d'un autre type d'électrolyte quasi-solide (mélange de polymères et d'électrolyte liquide [312, 313]) et solide (matériaux conducteurs de trous comme le spiro-OMeTAD). Ces deux types d'électrolytes présentent des rendements de conversion plus faibles par rapport aux électrolytes liquides, mais elles présentent une grande stabilité à long terme et elles permettent de résoudre le problème de fuites et d'évaporation. Ce qui permet d'élargir les applications à l'échelle de l'industrie avec des nouveaux prototypes.

### **I.10.4.1.6. La contre-électrode**

La contre-électrode (CE) est l'électrode en contact avec l'électrolyte, elle a pour rôle d'une part la régénération de la forme réduite du couple redox à partir de la forme oxydée [314]. Et d'autre part, elle a pour but la collecte des charges photogénérées par la cellule et les transmettre au circuit extérieur. Dans le cas des cellules solaires à l'état liquide, cette contre-électrode est constituée d'une fine couche de platine déposée sur le verre FTO. Le verre FTO tout seul est une mauvaise électrode, il présente une résistance de transfert de charge d'environ  $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$  [315]. Le platine est inerte chimiquement et il possède une excellente conductivité

électrique. Différents types de matériaux sont utilisés dans la littérature [316, 317]. Dans le cas des électrolytes solides (cas de nos cellules), les matériaux utilisés pour la contre-électrode sont l'or ou l'argent. Ils sont choisis par rapport à leur conductivité élevée, à leur stabilité chimique et à leur travail de sortie élevé. Ils forment un contact ohmique avec le verre moléculaire (spiro-OMeTAD), ce qui est très important pour le bon fonctionnement de la cellule [318].

#### **I.10.4.2. Domaines d'application des DSSC**

Grâce aux innovations scientifiques récentes et à l'amélioration de leurs performances photovoltaïques, les cellules solaires à colorant sont la nouvelle filière photovoltaïque qui peut révolutionner le marché mondial dans un avenir proche. Leur stabilité et leur qualité esthétique, peuvent être opaques ou semi-transparentes et colorées, pourraient jouer un rôle important dans les bâtiments d'avenir en devenant de véritables éléments architecturaux.

Grâce à leurs caractéristiques en termes de couleurs, de formes, de transparence, de souplesse, de légèreté et flexibilité mécanique, associée à la faible influence de l'orientation. Elles utilisent des matériaux abondants, moins chers. Leurs efficacités ne dépendent pas de la température contrairement aux cellules en silicium. Elles ne sont pas coûteuses, faciles à mettre en œuvre et elles nécessitent des moyens de production très simples. Les cellules à colorant sont connues par la stabilité de leurs performances avec un cycle de vie estimé à 20 ans [319]. Les panneaux solaires de type Grätzel peuvent être incorporés dès la construction du bâtiment (figure I.29 (a et b)) sur les toits comme sur les façades, les murs, les fenêtres ou les vitraux, sans la nécessité d'avoir une grande surface plane, ce qui permet de réduire les coûts totaux de la construction et de l'installation photovoltaïque, tout en améliorant le bilan énergétique du bâtiment.

Les cellules à colorant sont aussi de très bonnes candidates pour toutes les applications mobiles. Leur faible poids et leur flexibilité permettent un transport aisé ; et dans le contexte où l'électronique devient de plus en plus nomade, les technologies sans fil sont largement adoptées, l'application des cellules Grätzel aux chargeurs pour téléphones portables, ordinateurs ou baladeurs audio présente des perspectives prometteuses. De surcroît, leur capacité d'adaptation permet leur insertion dans plusieurs objets, qu'il soit un sac à dos ou une tente de camping, ou directement sur le dispositif portatif. Les figures I.29(c et d) illustrent bien un exemple d'un chargeur d'appareil mobile et lunettes de soleil, dont les verres intègrent des cellules Grätzel.

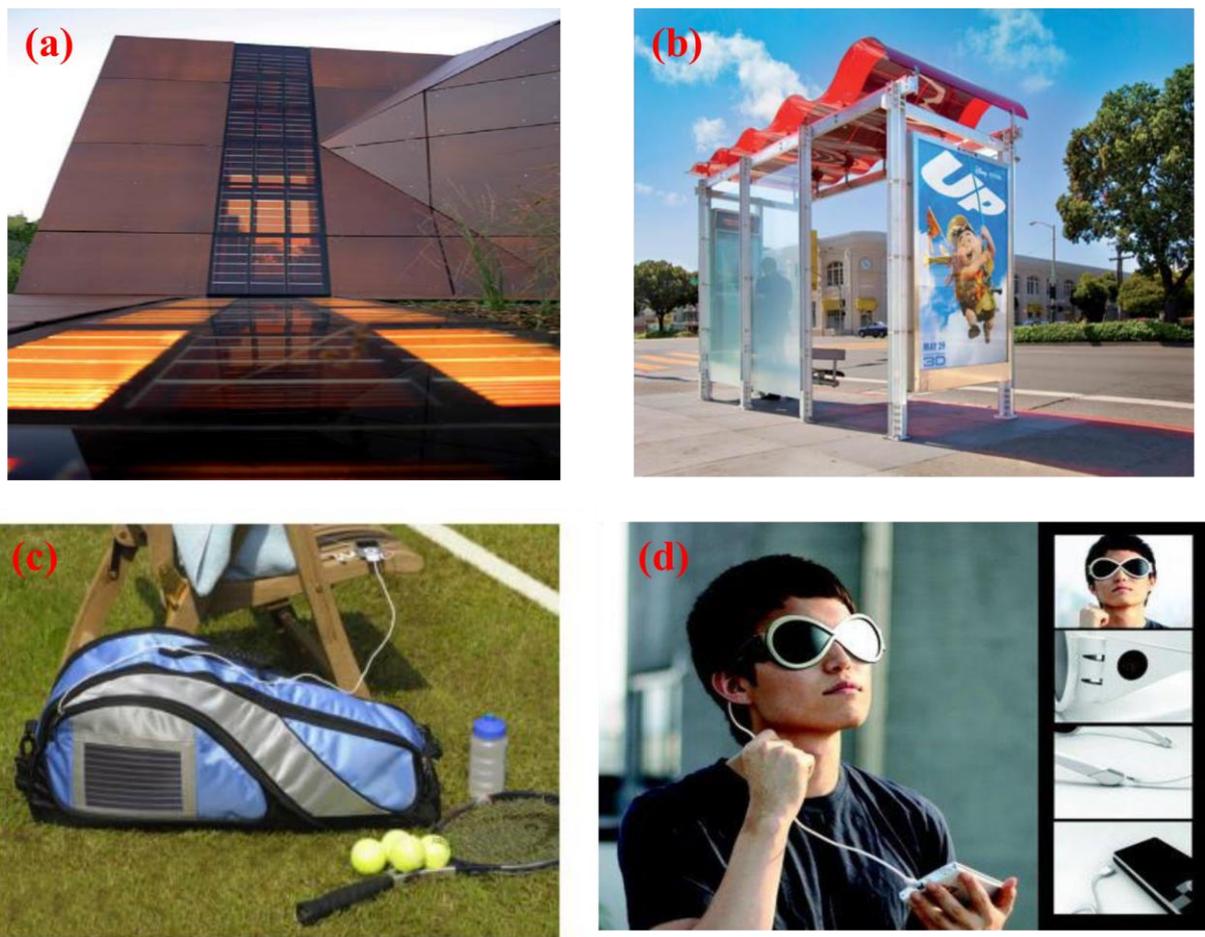


Figure (I.29): Exemples d'applications des cellules à colorant [320,321].

### I.11. Objectifs de la thèse

Compte tenu de ce qui précède, l'objectif principal de ce travail est de chercher une stratégie d'amélioration de la photoactivité des nanotubes de  $\text{TiO}_2$  pour les exploiter comme photoanode dans les cellules solaires à colorant et d'étudier la coexistence de l'effet synergie dans la phase mixte anatase-rutile et son impact sur les performances des cellules solaires à colorant. Dans un second temps, on vise l'élaboration d'une cellule solaire à colorant de type hybride à l'état solide en utilisant une électrode poreuse de  $\text{TiO}_2$  préparée à partir d'une colle commerciale de  $\text{TiO}_2$  sensibilisée dans un premier temps avec le colorant D102 souvent employé dans la littérature servant comme référence, puis tester d'autres colorants et voir leur impact sur le rendement de conversion électrique de ce type de cellules.

### **1.12. Conclusion**

Dans ce premier chapitre, nous avons donné en premier lieu un aperçu général sur le TiO<sub>2</sub>, ses principales propriétés et ses limitations principalement dues à son domaine d'absorption qui se restreint uniquement dans la région des UV; nous avons alors présenté plusieurs stratégies existantes dans la littérature, permettant d'améliorer ses propriétés et d'étaler sa largeur spectrale dans le visible. Parmi ces stratégies; la nanostructuration, et nous avons choisi les nanotubes de TiO<sub>2</sub> comme exemple de nanostructures qui se distinguent des autres structures par leur surface spécifique importante permettant d'une part d'absorber une quantité importante de colorant dans les cellules à colorant et d'autre part, le déplacement unidirectionnel des charges photogénérées; ceci permet d'augmenter la durée de vie des porteurs de charges et de réduire leur taux de recombinaison. Puis, nous nous sommes intéressés aux cellules hybrides sensibilisées à colorant à l'état solide. Le rôle important de la photoanode poreuse de TiO<sub>2</sub> a été mis en évidence, de même que la nécessité d'un procédé d'élaboration souple et bon marché, compatible avec une possible production à l'échelle industrielle.

## Références du chapitre I

- [1] A. Russell, *The mineralogical magazine, Mineral. Mag.*, no. 229, (1955).
- [2] Y. Lan, Y. Lu, and Z. Ren, *Mini review on photocatalysis of titanium dioxide nanoparticles and their solar applications, Nano Energy*, vol. 2 (2013). 1031–1045.
- [3] A. Fujishima and K. Honda, "Electrochemical Photolysis of water at a Semiconductor Electrode," *Nature*, 5358 (1972)37–38.
- [4] D. Duminica, *Fonctionnalisation de surfaces d'aciers par des procédés CVD compatibles avec le traitement de plaques au défilé : dépôts de TiO<sub>2</sub> et Fe*, (2004).
- [5] M. Zhou, J. Yu, B. Cheng, *Effects of Fe-doping on the photocatalytic activity of mesoporous TiO<sub>2</sub> powders prepared by an ultrasonic method, J. Hazard. Mater.* 137 (2006) 1838–1847.
- [6] J.Y. Shin, J.H. Joo, D. Samuelis, J. Maier, *Oxygen-deficient TiO<sub>2</sub>- $\delta$  nanoparticles via hydrogen reduction for high rate capability lithium batteries, Chem. Mater.* 24 (2012) 543–551.
- [7] A. Miquelot, *Propriétés structurales, optiques et électriques d'hétérojonctions Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub> déposées par MOCVD pour l'étude de la production de dihydrogène par dissociation photocatalytique de l'eau, Université de Toulouse*, (2019).
- [8] K. Hashimoto, H. Irie, A. Fujishima, *TiO<sub>2</sub> photocatalysis: A historical overview and future prospects, Jpn. J. Appl. Phys.* 44 (2005) 8269–8285.
- [9] O. Carp, *Photoinduced reactivity of titanium dioxide, Prog. Solid State Chem*, 32 (2004) 33-177.
- [10] J-G. Li, T. Ishigaki, and X. Sun, *J. Phys. Chem*, 2007, 4969-4976.
- [11] T. Tachikawa, M. Fujitsuka, and T. Majima, *Journal of Physical and Chemistry C*, 111 (2007) 5260-5275
- [12] LI. Gonghu, CP. Richter, RL. Milot, L. Cai, CA. Schmuttenmaer, RH. Crabtree, GW. Brudvig, VS. Batista *Synergistic effect between anatase and rutile TiO<sub>2</sub> nanoparticles in dyesensitized solar cells, Dalton Trans.* (2009) 10078-10085.
- [13] RR. Guimarães, AL. Parussulo, HE. Toma, K. Araki, *Enlightening the synergic effect of anatase/rutile mixtures in solar cells. Electrochim. Acta* 188 (2016) 523–528.
- [14] TK. Yun, SS. Park, D. Kim, JH. Shim, JY. Bae, S. Huh, YS. Won, *Effect of the rutile content on the photovoltaic performance of the dye-sensitized solar cells composed of mixed-phase TiO<sub>2</sub> photoelectrodes. Dalton Trans* 41(2012) 1284.
- [15] J. Zhang, P. Zhou, J. Liu, and J. Yu. *New understanding of the difference of photocatalytic activity among anatase, rutile and brookite TiO<sub>2</sub>. Phys. Chem. Chem. Phys.*,16(2014 ) 382-20386.
- [16] A. Crisbasan, *Etude de croissances de nanostructures de TiO<sub>2</sub> en réacteur MOCVD en présence de catalyseurs métalliques. Valorisation des nanostructures de TiO<sub>2</sub>, Thèse de doctorat, Université Bourgogne Franche-Comté-Français*, (2017).
- [17] H. Berger, H. Tang, F. Levy, *Growth and raman spectroscopic characterization of TiO<sub>2</sub> anatase single crystals, J. Crystal. Growth.*, 130 (1993) 108-112.
- [18] J. M. H. A. W. Czanderna, C. N. R. Rao, *The anatase-rutile transition. Part I. Kinetics of the transformation of pure anatase, Trans. Faraday Soc.*, vol. 54(1958) 1069–1073,
- [19] K-N P Kumar, *growth of rutile cristallites during the initial stage of anatase to rutile transformation in pure titania and titania-alumina nanocomposites, Scr. Metall. Mater*, 32(1995) 873–877.
- [20] H. Zhao, L. Liu, J.M. Andino, Y. Li, *Bicrystalline TiO<sub>2</sub> with controllable anatasebrookite phase content for enhanced CO<sub>2</sub> photoreduction to fuels, J. Mater. Chem. A.*, 1 (2013) 8209–8216.
- [21] Rajeshwar K. and *Journal of Applied Electrochemistry*, 1995. 25 (12): p. 1067-1082:.
- [22] C. Pighini, *Synthèses de nanocristaux de TiO<sub>2</sub> anatase à distribution de taille contrôlée, Influence de la taille des cristallites sur le spectre Raman et étude des propriétés de surface, Thèse de doctorat, Université de Bourgogne*, (2006).
- [23] M. Rezaee, S.M.M. Khoie, *Mechanically induced polymorphic phase transformation in nanocrystalline TiO<sub>2</sub> powder, J. Alloys. Compd.*, 507 (2010) 484–488.
- [24] Z. M. Jarzelski, I. P. Marton, *J. Electrochem. Soc.*, 123 (1976) 299.
- [25] Fanny HILARIO, *Synthèse et caractérisations de nanotubes de TiO<sub>2</sub> pour applications biomédicales: propriétés électrochimiques et bioactivité, thèse de doctorat* (2017).
- [26] L.liu, H.zahace, J.m. Andino, Y.Li, *ACS cat*, 2(2012)1817.
- [27] A.L.Linsebigler, G.Lu, J.T.Yates, *Chem.Rev*, 95(1995)735.
- [28] K.Bourikas, C.kordulis, A.Lycourghiotis, *Chem.Rev*, 114(2014)9754.
- [29] U.Diebold, *Surf, Sci, Rep*, 48(2003)53
- [30] K. Rajeshwar, *Journal of Applied Electrochemistry*, 25 (1995)1067-1082.
- [31] Ji-Guang Li, Takamasa Ishigaki, and Xudong Sun, *J. Phys. Chem*, (2007) 4969-4976.
- [32] G. Colón, M.C. Hidalgo, J.A. Navio, *Appl. Catal., B: Environ*, (2003) 39-50.
- [33] Y. Shu, Y. Hiroshi, K. Masakazu, Z. Qiwu, W. Jinshu, T. Qing, S. Fumio and S. Tsugio, *Journal of Material Chemistry*, 13 (2003) 6.
- [34] T. Luttrell, S. Halpegamage, J. Tao, A. Kramer, E. Sutter, M. Batzill, *Why is anatase a better*

- photocatalyst than rutile? - Model studies on epitaxial TiO<sub>2</sub> films, Sci. Rep. 4 (2015) 4043.*
- [35] C. Wöll, M. Kunst, H. Idriss, E.M. Moreno, Y. Wang, M. Muhler, Y. Gao, M. Xu, *Photocatalytic Activity for Bulk TiO<sub>2</sub> Anatase and Rutile Single Crystals Using Infrared Absorption Spectroscopy*, *Phys. Rev. Lett.* 106 (2011) 1–4.
- [36] M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi. D.W. Et Bahnemann, *Chem. Rev.* 95 (1995)69 - 96.
- [37] H. Tang, K. Prasad, R. Sanjinès, P.E. Schmid, F. Lévy, *Electrical and optical properties of TiO<sub>2</sub> anatase thin films*, *J. Appl. Phys.* 75 (1994) 2042–2047.
- [38] J. Chen, H.B. Tao, B. Liu, *Unraveling the Intrinsic Structures that Influence the Transport of Charges in TiO<sub>2</sub> Electrodes*, *Adv. Energy Mater.* 7 (2017) 1–30.
- [39] M. Grätzel, *CRC press:Boca Raton, Fl*, (1989).
- [40] U. Bach, D. Lupo, P. Comte, J.E. Moser, et al., *Nature*, 395 (1998) 583-585.
- [41] M.R. Hoffmann, S.T.Martin, W.Choi. Et D.W.Bahnemann, *Chem. Rev.* 95 (1995) 69 - 96.
- [42] A. Fujishima, K. Hoshimoto. W. Et Toshiya. and Bkc, Inc, (1999). Japon.
- [43] N.Sato, Chapter 5 - *Electric double layer at electrode interfaces. In Electrochemistry at and Semiconductor Electrodes, Elsevier Science: Amsterdam*, (1998) 119-199.
- [44] Peng Pu, *étude électrochimique et photoélectrochimique des modes de conduction dans les films de TiO<sub>2</sub> nanostructurés, thèse de doctorat, université de Pierre et Marie Curie, France*, (2013).
- [45] Ji-Guang Li, Takamasa Ishigaki, and Xudong Sun, *J. Phys. Chem* 2007, 4969-4976.
- [46] Takashi Tachikawa, Mamoru Fujitsuka, and Tetsuro Majima, *Journal of Physical and Chemistry C* 111 (2007) 5260-5275.
- [47] A. Ahmad, S. Buzby, C. Ni, S. Ismat Shah, *Journal Nanoscience Nanotechnology*, 8 (2008) 241.
- [48] Ji-Guang Li, Takamasa Ishigaki, and Xudong Sun, *J. Phys. Chem* (2007) 4969-4976.
- [49] G. Colón, M.C. Hidalgo, J.A. Navio, *Appl. Catal., B: Environ* (2003), 39-50.
- [50] A. Kimberly. Farrell, *Synthesis Effects on Grain Size and Phase Content in the Anatase-Rutile TiO<sub>2</sub> System*, Worcester, Thèse de doctorat, (2001).
- [51] C.Yung Fang, L.Chi Young, Y.Ming Yu, and C. Hsin Tien. *The effect of calcinations temperature on the crystallinity of TiO<sub>2</sub> nanopowders. Journal of Crystal Growth*, 247(2003) 363-370
- [52] Shu Yin, Hiroshi Yamaki, Masakazu Komatsu, Qiwu Zhang, Jinshu Wang, Qing Tang, Fumio Saito and Tsugio Sato, *Journal of Material Chemistry*, 13(2003) 6.
- [53] D.A.H. Hanaor, G. Triani, and C.C. Sorrell, *Morphology and Photocatalytic Activity of Highly Oriented Mixed Phase Titanium Dioxide Thin Films*, *Surface and Coatings Technology*, 205 (2011) 3659-3664.
- [54] B.Olga, Z.Irina, T. Artem, A. S. Alexey, *The Anatase-to-Rutile Phase Transition in Highly Oriented Nanoparticles Array of Titania with Photocatalytic Response Changes*, *Nanomaterials*, 12(2022)4418.
- [55] C. Byun, J. W. Jang, I.T. Kim, K.S. Hong and B.-W. Lee, *Anatase-to-rutile transition of titania thin films prepared by MOCVD*, *Materials Research Bulletin*, 32 (1997) 431-440.
- [56] G.A. BATTISTON, A.B. Giovanni, G. Rosalba and P. Marina, *Influence of substrate on structural properties of TiO<sub>2</sub> thin films obtained via MOCVD*, *Thin Solid Films*, 239 (1994) 186-191.
- [57] C. A. Chen, Y. S. Huang W. H. Chung, D. S. Tsai, K. K. Tiong, *Raman spectroscopy study of the phase transformation on nanocrystalline titania films prepared via metal organic vapour deposition*, *J Mater Sci: Mater Electron* 20 (2009) 303–306.
- [58] DJ. Reidy, JD. Holmes, MA. Morris, *J Eur Ceram Soc* 26(2006)1527.
- [59] N Serpone, *J Phys Chem B*, 110 (2006) 24287.
- [60] K. Nagaveni, MS. Hegde, N.Ravishankar, GN. Subbanna, G. Madrass, *Langmuir* 20 (2004) 2900.
- [61] J. Nowotny, T. Bak, LR. Sheppard, CC. Sorrell, *Adv Solar Energy Annu Rev Res Dev* 17 (2007) 169.
- [62] B.Sun, AV.Vorontsov, PG.Smirniotis, *Langmuir*, 19 (2003)3151.
- [63] Z.Zhang, C.Wang, R. Zakaria, J.Ying, *JPhysChemB*, 102 (1998) 10871.
- [64] M. Franch, J. Peral, X. Domenech, JA. Ayllon, *Chem Commun*, 14 (2005) 1851.
- [65] T.Mao, Y. Daixiong, W. Juan, Z. Qin, Z. Xiaodong, and J. Yu, *Effects of Cu doping on the phase transition and photocatalytic activity of anatase/rutile mixed crystal TiO<sub>2</sub> nanocomposites*, *Mater. Res. Express* 8 (2021) 085007.
- [66] Y. Fan, L. Wangxian, W. Jing, X. Lan, *Effects of Mg<sup>2+</sup> doped TiO<sub>2</sub> defect structures on TiO<sub>2</sub> anatase-to-rutile phase transition*, *Journal of Alloys and Compounds*, 958 (2023) 170529
- [67] T. Luttrell, S. Halpegamage, J. Tao, A. Kramer, E. Sutter, M. Batzill, *Why is anatase a better photocatalyst than rutile? - Model studies on epitaxial TiO<sub>2</sub> films*, *Sci. Rep.* 4 (2015) 4043.
- [68] A.A. Gribb, J.F. Banfield, *Particle size effects on transformation kinetics and phase stability in nanocrystalline TiO<sub>2</sub>*, *Am. Mineral.* 82 (1997) 717–728.
- [69] Y. Sun, T. Egawa, L. Zhang and X. Yao, *High Anatase-Rutile Transformation Temperature of Anatase Titania Nanoparticles Prepared by Metalorganic Chemical Vapor Deposition*, *Japanese Journal of Applied Physics*, 41 (2002).
- [70] N. Satoh, N. Toshio, Y. Kimihisa, *Metastability of anatase: size dependent and irreversible anatase-rutile*

- phase transition in atomic-level precise titania , *Sci. Rep.* 3 (2013) 1959.
- [71] A. Crisbasan, *Etude de croissances de nanostructures de TiO<sub>2</sub> en réacteur MOCVD en présence de catalyseurs métalliques. Valorisation des nanostructures de TiO<sub>2</sub>, Thèse doctorat, Université de Dijon, (2017).*
- [72] K. A. Farrell, *Synthesis Effects on Grain Size and Phase Content in the Anatase-Rutile TiO<sub>2</sub> System, Worcester, Thèse de doctorat, (2001).*
- [73] D.J. Won, C.H. Wang, H.K. Jang, D.J. Choi, *Effects of thermally induced anatase-to-rutile phase transition in MOCVD-grown TiO<sub>2</sub> films on structural and optical properties, Applied Physics Materials Science & Processing*, 73(2001) 595–600.
- [74] A. W. Czanderna, c. N. Ramachandra rao and j. M. Honig, *The anatase-rutile transition part I.-kinetics of the transformation of pure anatase, Trans. Faraday Soc.*, 54 (1958) 1069-1073.
- [75] Seul Ah Kim, Sk. Khaja Hussain , Muhammad A. Abbas , Jin Ho Bang, *High-temperature solid-state rutile-to-anatase phase transformation in TiO<sub>2</sub>, Journal of Solid State Chemistry*, 315(2022)123510.
- [76] A. Nikolskaia, M. Vildanova, S. Kozlov, N.Tsvetkov, L. Larina, and O. Shevaleevskiy, *Charge Transfer in Mixed-Phase TiO<sub>2</sub> Photoelectrodes for Perovskite Solar Cells, Sustainability* 12 (2020)788.
- [77] A. V. Nimmy, V. M. Anandakumar and V. Biju, *Band alignment and interfacial charge transfer in sol–gel derived anatase/rutile heterophase TiO<sub>2</sub>: explaining the synergistic photocatalytic activity, Phys. Chem. Chem. Phys.*, 26 (2024) 13937-13948.
- [78] A.Kadhim ,M. H. Dwech , H. A. Mezher , A. Nattestad And J. H. Kim, *A Comparative Study of Organic Dye-Sensitized Solar Cells Based on Anatase TiO<sub>2</sub> and Amorphous Free Mixed Phase's Anatase/Rutile P25 TiO<sub>2</sub> Photoanodes, Coatings* , 13 (2023) 121.
- [79] H. Mobeen, H.Zakir, K.Zikriya , R. Mohsin, *Efficient Photocatalytic Nanocomposites of Anatase/Rutile Mixed-Phase Titania with MWCNTs and WC for Visible and UV-A Ranges*, 34(2023)1595–1604.
- [80] Yuchen Lei, Yun Yang, Peilin Zhang, Jiaojiao Zhou, Jing Wu, Kuang Li, Weiwei Wang And Luyang Chen, *Controllable One-Step Synthesis of Mixed-Phase TiO<sub>2</sub> Nanocrystals with Equivalent Anatase/Rutile Ratio for Enhanced Photocatalytic Performance, Nanomaterials* 11(2021) 1347.
- [81] I.Takamasa , N.Yusuke, T.Naoki , U.Tetsuo , T.Yoshihiro, I. Masaaki, O. Hironori, Z.Chenning and H. Dong, *Enhanced visible-light photocatalytic activity of anatase-rutile mixed-phase nano-size powder given by high-temperature heat treatment, R. Soc. Open Sci.*7 ( 2020)191539.
- [82] A. Sclafani and J. M.Herrmann, *Comparison of the photoelectronic and photocatalytic activities of various anatase and rutile forms of titania in pure liquid organic phases and in aqueous solutions,” Journal of Physical Chemistry*, 100(1996)13655–13661.
- [83] G. Riegel and J. R. Bolton, “*Photocatalytic efficiency variability in TiO<sub>2</sub> particles, The Journal of Physical Chemistry*, 99(1995)4215–4224.
- [84] Y.Huanhuan, L.Siyuan, Siyan Peng, Y.Zhongliang, C.Fayun , L.Xiaotong, G.Jiuli, Z. Baolin , H.Weiping, Z. Shoumin, *Construction of rutile/anatase TiO<sub>2</sub> homojunction and metal-support interaction in Au/TiO<sub>2</sub> for visible photocatalytic water splitting and degradation of methylene blue. International Journal of Hydrogen Energy*, 48, (2023) 975- 990.
- [85] I.Bilecka, P.J.Barczuk, J.Augustynski, *Photoanodic oxidation of small organic molecules at nanostructured TiO<sub>2</sub> anatase and rutile film electrodes, Electrochim. Acta*, 55 (2010) 979-984
- [86] Y.K. Kho, A. Iwase, W.Y. Teoh, L. Mädler, A. Kudo, R. Amal, *Photocatalytic H<sub>2</sub> evolution over TiO<sub>2</sub> nanoparticles. The synergistic effect of anatase and rutile, J. Phys.Chem. C* 114 (2010) 2821-2829.
- [87] Y.Y. Peralta-Ruiz, E.M. Lizcano-Beltrán, D. Laverde, P. Acevedo-Peña, E.M. Córdoba, *Formation of TiO<sub>2</sub> photoanodes by simultaneous electrophoretic deposition of anatase and rutile particles for photoassisted electrolytic copper ions removal, Quim. Nova* 35 3 (2012) 499-504
- [88] Y-H. Fan, C-Y .Ho, and Y-J. Chang, *Enhancement of Dye-Sensitized Solar Cells Efficiency Using Mixed-Phase TiO<sub>2</sub> Nanoparticles as Photoanode, (2017).*
- [89] Z.Luo, A.S.Poyraz, C.H.Kuo, R.Miao, YongtaoMeng, S.Y.Chen, T.Jiang, C.Wenos, and S.L.Suib, *Crystalline Mixed Phase (Anatase/Rutile) Mesoporous Titanium Dioxides for Visible Light Photocatalytic Activity,Chem. Mater.* 27(2015) 6–17.
- [90] Yuchen Lei, Yun Yang, Peilin Zhang, Jiaojiao Zhou, Jing Wu, Kuang Li, Weiwei Wang, and Luyang Chen, *Controllable One-Step Synthesis of Mixed-Phase TiO<sub>2</sub> Nanocrystals with Equivalent Anatase/Rutile Ratio for Enhanced Photocatalytic Performance, Nanomaterials (Basel).* 11(2021) 1347.
- [91] Yuying Gao, Jian Zhu, Hongyu An, Pengli Yan, Baokun Huang, Ruotian Chen, Fengtao Fan, and Can Li, *Directly Probing Charge Separation at Interface of TiO<sub>2</sub> Phase Junction, J. Phys. Chem. Lett.* 8(2017)1419–1423.
- [92] R. Levinson, P. Berdahl, and H. Akbari, “*Solar spectral optical properties of pigments. Part I: model for deriving scattering and absorption coefficients from transmittance and reflectance measurements,” Solar Energy Materials and Solar Cells*, 89 (2005) 319-349.
- [93] W. Choi, A. Termin, and M. R. Hoffmann, *The Role of Metal Ion Dopants in Quantum-Sized TiO<sub>2</sub>: Correlation between Photoreactivity and Charge Carrier Recombination Dynamics, The Journal of*

- Physical Chemistry*, 98 (1994)13669-13679.
- [94] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, and Y. Taga, Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides, *Science (New York, N.Y.)*, 293 (2001) 269-71.
- [95] Q. Shen, Photosensitization of nanostructured TiO<sub>2</sub> with CdSe quantum dots: effects of microstructure and electron transport in TiO<sub>2</sub> substrates, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 164(2004)75-80.
- [96] A. Hagfeldt and M. Grätzel, Light-Induced Redox Reactions in Nanocrystalline Systems, *Chemical Reviews*, 95 (1995) 49-68.
- [97] Y. Wang, Y. Qin, G. Li, Z. Cui, and Z. Zhang, One-step synthesis and optical properties of blue titanium suboxide nanoparticles, *Journal of Crystal Growth*, vol. 282 (2005) 402-406.
- [98] M. Takeuchi, H. Yamashita, M. Matsuoka, M. Anpo, T. Hirao, N. Itoh, Photocatalytic decomposition of NO under visible light irradiation on the Cr-ion implanted TiO<sub>2</sub> thin film photocatalyst, *Catal. Lett.*, 67 (2000) 135-137.
- [99] T. Favet, conversion de l'énergie solaire en carburant H<sub>2</sub> par la photoelectrolyse de l'eau sur des nanomateriaux hybrides à base de TiO<sub>2</sub>/nanoparticules de CoO et NiO, these de doctorat de l'universite du Québec, (2020).
- [100] Z. El-Bahy, A. Ismail, and R. . Mohamed, Enhancement of titania by doping rare earth for photodegradation of organic dye (Direct Blue), *J. Hazard. Mater.*, 166 (2009) 138-43.
- [101] V. Štengl, S. Bakardjieva, and N. Murafa, Preparation and photocatalytic activity of rare earth doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles, *Mater. Chem. Phys.*, 114 (2009) 217-226.
- [102] T. Umebayashi, T. Yamaki, H. Itoh, and K. Asai, "Analysis of electronic structures of 3d transition metal-doped TiO<sub>2</sub> based on band calculations," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 63, pp. 1909-1920, 2002.
- [103] M. Asiltürk, F. Sayilkan, and E. Arpaç, "Effect of Fe<sup>3+</sup> ion doping to TiO<sub>2</sub> on the photocatalytic degradation of Malachite Green dye under UV and vis-irradiation," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 203, no. 1, pp. 64-71, Mar. 2009.
- [104] B. Tian, C. Li, F. Gu, H. Jiang, Y. Hu, and J. Zhang, "Flame sprayed V-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles with enhanced photocatalytic activity under visible light irradiation," *Chem. Eng. J.*, vol. 151, no. 1-3, pp. 220-227, Aug. 2009.
- [105] S. G. Kumar and L. G. Devi, "Review on modified TiO<sub>2</sub> photocatalysis under UV/visible light: selected results and related mechanisms on interfacial charge carrier transfer dynamics.," *J. Phys. Chem. A*, 115(2011) 13211-41.
- [106] Qiu, X., M. Miyauchi, K. Sunada, M. Minoshima, M. Liu, Y. Lu, D. Li, Y. Shimodaira, Y. Hosogi, Y. Kuroda, and K. Hashimoto, Hybrid CuxO/TiO<sub>2</sub> Nanocomposites As Risk- Reduction Materials in Indoor Environments. *ACS Nano*, 6 (2012) 1609-1618.
- [107] I.H. Tseng, W.C. Chang, and J.C.S.Wu, Photoreduction of CO<sub>2</sub> using sol-gel derived titania and titania-supported copper catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 37 (2002)37-48.
- [108] Choudhury, B., M. Dey, and A. Choudhury, Defect generation, dd transition, and band gap reduction in Cu-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *International Nano Letters.*, 3(2013) 1-8.
- [109] S. Abbada, K. Guergouria, S. Gazaouta, S. Djebabraa, A. Zertalb, R. Barillec, M. Zaabat, Effect of silver doping on the photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> nanopowders synthesized by the sol-gel route, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8 (2020) 103718.
- [110] F.B. Li, X.Z. Li, M.F. Hou, Photocatalytic degradation of 2- mercaptobenzothiazole in aqueous La<sup>3+</sup> TiO<sub>2</sub> suspension for odor control, *Appl. Catal. B: Environ.*, 48 (2004) 185-194.
- [111] C.M. Teh, A.R. Mohamed, Roles of titanium dioxide and ion-doped titanium dioxide on photocatalytic degradation of organic pollutants (phenolic compounds and dyes) in aqueoussolutions: A review, *J. Alloys. Compd.*, 509 (2011) 1648-1660.
- [112] R. Asahi, T. Morikawa, H. Irie, and T. Ohwaki, Nitrogen-doped titanium dioxide as visible-light-sensitive photocatalyst: designs, developments, and prospects, *Chem. Rev.*, 114 (2014) 9824-52.
- [113] C. M. Teh and A. R. Mohamed, Roles of titanium dioxide and ion-doped titanium dioxide on photocatalytic degradation of organic pollutants (phenolic compounds and dyes) in aqueous solutions: A review, *J. Alloys Compd.*, 509 (2011) 1648-1660.
- [114] M.V. Dozzi et al., Fluorine doped TiO<sub>2</sub> materials: photocatalytic activity vs Time-resolved photoluminescence, *J. Phys. Chem. C*, 117(2013) 25586-25595.
- [115] F.T. Li, X.J.Wang, Ionic-liquid-assisted synthesis of high visible light activated N-B-F tri-doped mesoporous TiO<sub>2</sub> via microwave route, *Appl. Catal. B Environ.*, 144 (2014) 442-453.
- [116] Y. Nakano, T. Morikawa, T. Ohwaki, Y. Taga, Electrical characterization of band gap states in C-doped TiO<sub>2</sub> films, *Appl. Phys. Lett.*, 87 (2005) 1-3.
- [117] C.D. Valentin, G. Pacchioni, A. Selloni, Origin of the different photoactivity of N-doped anatase and rutile TiO<sub>2</sub>, *Phys. Rev. B.*, 70 (2004) 14.
- [118] T. Umebayashi, T. Yamaki, H. Itoh, K. Asai, Band gap narrowing of titanium dioxide by sulfur doping, *Appl. Phys. Lett.*, 81 (2002) 454-456.
- [119] X. Hong, Visible light activated nanoparticle photocatalyst of Iodine-doped titanium dioxide, *Chem.*

- Mater.*, 17 (2005) 1548–1552.
- [120] L. Lin, W. Lin, "Phosphor-doped titania-a novel photocatalyst active in visible light," *Chem. Lett.*, 34 (2005) 284–285.
- [121] A. Crisbasan, *Etude de croissances de nanostructures de TiO<sub>2</sub> en réacteur MOCVD en présence de catalyseurs métalliques. Valorisation des nanostructures de TiO<sub>2</sub>*, Université Bourgogne Franche-Comté, France, (2017).
- [122] M. Tian, G. Wu, and A. Chen, *Unique electrochemical catalytic behavior of Pt nanoparticles deposited on TiO<sub>2</sub> nanotubes*, *ACS Catal.*, 2 (2012) 425–432.
- [123] N. Chouhan, R.-S. Liu, and J. Zhang, *Photochemical water splitting: materials and applications*. Boca Raton: CRC Press, Taylor & Francis Group, 2017.
- [124] K. Chen et al., *Effect of Ag nanoparticle size on the photoelectrochemical properties of Ag decorated TiO<sub>2</sub> nanotube arrays*, *J. Alloys Compd.*, 554 (2013) 72–79.
- [125] A. Sharafat, M.I. Pir, M. Khan, A. Dang, A. Sajjad, A. Zada, R. Fazal, I. Khan, M.S. Khan, M. Ateeq, K. Waliullah, H.B. Syedul, A. Haider, W. Xiaoqiang, M.I. Ali Shah, V. Ajayan, Y. Jiabao, X. Pengfei, Q. Liang, *Charge transfer in TiO<sub>2</sub>-based photocatalysis: fundamental mechanisms to material strategies*, *Nanoscale*, 16(2024) 4352-4377.
- [126] L. Yang, L. Luo, S. Liu, R. Cai, Q. Xiao, Yan; Liu, S; Su, F; Wen, L; ., *Fabrication of CdSe Nanoparticles Sensitized Long TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays for Photocatalytic Degradation of Anthracene-9-carboxylic Acid under Green Monochromatic Light*, *J. of Physical Chemistry C*, 114(2010) 4783-4789.
- [127] B.T. Barrocas, N. Ambrožová, K. Kočí, *Photocatalytic Reduction of Carbon Dioxide on TiO<sub>2</sub> Heterojunction Photocatalysts-A Review*, *Materials (Basel)* 26 (2022)967.
- [128] H. Lin, C. P. Huang, W. Li, C. Ni, S. I. Shah, Y. H. Tseng, *Size dependency of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> on its optical property and photocatalytic reactivity exemplified by 2-chlorophenol*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 68 (2006)1-11.
- [129] M. Vaseinasrabadi, *nanoparticules d'oxyde de titane et carbone obtenues par encapsulation polymérique*, Université du Québec Montreal, (2015).
- [130] Yibing Xie. *Photoelectrochemical application of nanotubular titania photoanode*. *Electrochimica Acta*, 51 (2006) 3399–3406.
- [131] C. Ruan, M. Paulose, O.K. Varghese, G.K. Mor, C.A. Grimes, *Fabrication of highly ordered TiO<sub>2</sub> nanotube arrays using an organic electrolyte*, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005)15754–15759.
- [132] H. Pelouchova, P. Janda, J. Weber, L. Kavan, *Charge transfer reductive doping of single crystal TiO<sub>2</sub> anatase*, *J. Electroanal. Chem.* 566 (2004) 73-83.
- [133] G. K. Mor, O. K. Varghese, M. Paulose, K. Shankar, and C. A. Grimes, "A review on highly ordered, vertically oriented TiO<sub>2</sub> nanotube arrays: Fabrication, material properties, and solar energy applications," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 90 (2006)2011–2075.
- [134] K. Lee, A. Mazare, and P. Schmuki, "One-Dimensional Titanium Dioxide Nanomaterials: Nanotubes," *Chem. Rev.*, 114(2014) 9385–9454.
- [135] S. Minagar, C.C. Berndt, J. Wang, E. Ivanova, C. Wen, *A review of the application of anodization for the fabrication of nanotubes on metal implant surfaces.*, *Acta Biomater.* 8 (2012) 2875–88.
- [136] J.M. Macak, H. Tsuchiya, A. Ghicov, K. Yasuda, R. Hahn, S. Bauer, P. Schmuki, *TiO<sub>2</sub> nanotubes: Self-organized electrochemical formation, properties and applications*, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 11 (2007) 3–18.
- [138] M. Assefpour-Dezfuly, C. Vlachos, E.H. Andrews, *Oxide morphology and adhesive bonding on titanium surfaces*, *J. Mater. Sci.* 19 (1984) 3626–3639.
- [139] V. Zwillling, E. Darque-Ceretti, A. Boutry-Forveille, D. David, M.Y. Perrin, M. Aucouturier, *Structure and physicochemistry of anodic oxide films on titanium and TA6V alloy*, *Surf. Interface Anal.* 27 (1999)629– 637.
- [140] D. Gong, C. a. Grimes, O.K. Varghese, W. Hu, R.S. Singh, Z. Chen, E.C. Dickey, *Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation*, *J. Mater. Res.* 16 (2001) 3331–3334.
- [141] Z. Zhonghai, Y. Yuan, F. Yanju, L. Linhong, D. Hongchun, S. Guoyue, J. Litong, *Photoelectrochemical oxidation behavior of methanol on highly ordered TiO<sub>2</sub> nanotube array electrodes*, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 610 (2007) 179–185.
- [142] G. K. Mor, O. K. Varghese, M. Paulose, K. Shankar, C. A. Grimes, *A review on highly ordered, vertically oriented TiO<sub>2</sub> nanotube arrays: Fabrication, material properties, and solar energy applications*. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 90 (2006) 2011-2075.
- [143] H. E. Prakasam, K. Shankar, M. Paulose, O. K. Varghese, C. A. Grimes, *A New Benchmark for TiO<sub>2</sub> Nanotube Array Growth by Anodization*. *Journal of Physical Chemistry C* 2007, 111, 7235-7241.
- [144] P. Varghese Ok Fau, L. Paulose M Fau, T. J. Latempa Tj Fau - Grimes, C. A. Grimes, *High-rate solar*

- photocatalytic conversion of CO<sub>2</sub> and water vapor to hydrocarbon fuels.
- [145] S.J. Ku, G.C. Jo, C.H. Bak, S.M. Kim, Y.R. Shin, K.H. Kim, S.H. Kwon, J.-B. Kim, *Nanotechnology*, 24 (2013) 85301.
- [146] N. Tsvetkov, L. Larina, J-K. Kang, and O. Shevaleevskiy, *Sol-Gel Processed TiO<sub>2</sub> Nanotube Photoelectrodes for Dye-Sensitized Solar Cells with Enhanced Photovoltaic Performance*, *Nanomaterials* 10 (2020) 296.
- [147] M. Li, X. Xiao, R. Liu, *Appl. Surf. Sci.* 255 (2008)365–367.
- [148] J.M. Macak, H. Tsuchiya, A. Ghicov, K. Yasuda, R. Hahn, S. Bauer, P. Schmuki, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 11 (2007) 3–18.
- [149] H. Li, L. Cao, W. Liu, G. Su, B. Dong, *Ceram. Int.* 38 (2012) 5791–5797.
- [150] J. M. Macak, H. Tsuchiya, A Ghicov, K. Yasuda, R. Hahn, S. Bauer, P. Schmuki, *TiO<sub>2</sub> nanotubes: Self-organized electrochemical formation, properties and applications*. *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 11(2007), 3-18.
- [151] V. P. Parkhutik, V. I. Shershulsky, *Theoretical modelling of porous oxide growth on aluminium*. *Journal of Physics D: Applied Physics* 25(1992), 1258.
- [152] A. Ghicov, P. Schmuki, *Self-ordering electrochemistry: a review on growth and functionality of TiO<sub>2</sub> nanotubes and other self-aligned MO<sub>x</sub> structures*. *Chemical Communications* ( 2009) 2791-2808.
- [153] C. Ruan, M. Paulose, O. K. Varghese, , G. K. Mor, C. A. Grimes, *Fabrication of Highly Ordered TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays Using an Organic Electrolyte*. *Journal of Physical Chemistry B* 109 (2005) 15754-15759.
- [154] K. Lee, A. Mazare, P. Schmuki, *One-Dimensional Titanium Dioxide Nanomaterials: Nanotubes*, *Chem. Rev.* 114 (2014) 9385–9454.
- [155] D. Gong, C. a. Grimes, O.K. Varghese, W. Hu, R.S. Singh, Z. Chen, E.C. Dickey, *Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation*, *J. Mater. Res.* 16 (2001) 3331–3334.
- [156] K. Lee, A. Mazare, P. Schmuki, *One-Dimensional Titanium Dioxide Nanomaterials: Nanotubes*, *Chem. Rev.* 114 (2014) 9385–9454.
- [157] P. Roy, S. Berger, P. Schmuki, *TiO<sub>2</sub> nanotubes: synthesis and applications.*, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 50 (2011) 2904–39.
- [158] J.M. Macak, H. Tsuchiya, A. Ghicov, K. Yasuda, R. Hahn, S. Bauer, P. Schmuki, *TiO<sub>2</sub> nanotubes: Self-organized electrochemical formation, properties and applications*, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 11 (2007) 3–18.
- [159] J.M. Macak, H. Hildebrand, U. Marten-Jahns, P. Schmuki, *Mechanistic aspects and growth of large diameter self-organized TiO<sub>2</sub> nanotubes*, *J. Electroanal. Chem.* 621 (2008) 254–266.
- [160] W. Zhang, Y. Liu, F. Guo, J. Liua and F. Yang, *Kinetic analysis of the anodic growth of TiO<sub>2</sub> nanotubes: effects of voltage and temperature*, *J. Mater. Chem. C*, 7 (2019)14098.
- [161] O. Zakir, R. Idouhli, M. Elyaagoubi, M. Khadiri, A. Aityoub, Y. Koumya, S. Rafqah , A. Abouelfida, and A. Outzourhit, *Laboratory of Applied Chemistry and Biomass, Department of Chemistry*, (2020)11.
- [162] M. Kulkarni, A. Mazare, P. Schmuki, A. Iglıc, *Influence of anodization parameters on morphology of TiO<sub>2</sub> nanostructured surfaces*, *Adv. Mater. Lett.* 7(2016)23-28.
- [163] C.C. Ana, F. Almeida, S. Luciane, A. H. Carlos, Laurindo, D. Ricardo, K.C. Torres, P.S. Papat, *Annealing Temperature Effect on Tribocorrosion and Biocompatibility Properties of TiO<sub>2</sub> Nanotubes*, *Journal of Bio- and Tribo-Corrosion* 6 (2020)64.
- [164] D. Regonini, C.R. Bowen, A. Jaroenworarluck, R. Stevens, *A review of growth mechanism, structure and crystallinity of anodized TiO<sub>2</sub> nanotubes*, *Mater. Sci. Eng. R Reports.* 74 (2013) 377–406.
- [165] I.Kazuki , M. Atsunori, G. Kawamura, *Tube length optimization of titania nanotube array for efficient photoelectrochemical water splitting*, *Scientific Reports*, 13 (2023)103.
- [166] D. Regonini, F. J. Clemens, *Anodized TiO<sub>2</sub> nanotubes: Effect of anodizing time on film length, morphology and photoelectrochemical properties*. *Mater. Lett.* 142 (2015)97–101.
- [167] G. Kawamura, et al. *Ag nanoparticle-deposited TiO<sub>2</sub> nanotube arrays for electrodes of Dye-sensitized solar cells*. *Nanoscale Res. Lett.* (2015).
- [168] C. B. D. Marien, T. Cottineau, D. Robert, P. Drogui, *TiO<sub>2</sub> Nanotube arrays: Influence of tube length on the photocatalytic degradation of Paraquat*. *Appl. Catal. B* 194 (2016). 1–6.
- [169] O. Zakir, A. AitKarra, R. Idouhli, M. Khadiri, B. Dikici, A. Aityoub, A. Abouelfida, A. Outzourhit, *Effect of anodization time on the morphological, structural, electrochemical, and photocatalytic properties on anodic TiO<sub>2</sub> NTs*, *Journal of Solid State Chemistry* 322(2023) 123939.
- [170] X. Hou, P. D. Lund , Y. Li , *Controlling anodization time to monitor film thickness, phase composition and crystal orientation during anodic growth of TiO<sub>2</sub> nanotubes*, *Electrochemistry Communications* Volume 134, ( 2022) 107168.

- [171] E. Montakhab, F Rashchi, S.Sheibani,. *Modification and photocatalytic activity of open channel TiO<sub>2</sub> nanotubes array synthesized by anodization process.* Appl. Surf. Sci. 534 (2020)147581.
- [172] S. Karthik, K-M. Gopal, E-P. HariPriya, Y. Sorachon, P. Maggie, K-V. Oomman, A-G. Craig, *Nanotechnology* 18(2007)065707
- [173] A.P. Próspero, L.R. Luis, G.Ignacio, *Effect of water and fluoride content on morphology and barrier layer properties of TiO<sub>2</sub> nanotubes grown in ethylene glycol-based electrolytes,* J Solid State Electrochem 17 (2013) 2939–2947.
- [174] S. Kioko, M. Mghendi and Ö Lars, *Growth and Optimization Processes Towards Self-organized and Highly Ordered Titanium Dioxide Nanotubes for Photocatalytic Applications,* ISES, international solar energy society, (2015).
- [175] L.Yongkun, Y.Hongmei, Z. Changkun, S.Wei, L. Guangfu, S. Zhigang, Y. Baolian, *Effect of water and annealing temperature of anodized TiO<sub>2</sub>nanotubes on hydrogen production in photoelectrochemical cell*
- [176] V.Sivaprakash, R. Narayanan , *Synthesis of TiO<sub>2</sub> nanotubes via electrochemical anodization with different water content,* Materials Today: Proceedings 37 (2021) 142–146.
- [177] Z. Qinyi, N. Dongmei, F. Xiaojie, W.Ancheng, Y. Zongrong, Z. Jianpeng, L. Nan, Z. Junwu, Z. Xufei, *Debunking the effect of water content on anodizing current: Evidence against the traditional dissolution theory,* Electrochemistry Communications 119 (2020) 106815.
- [178] T. Lok-kun , H. Takayuki , and ZGiovanni , *Photocurrent Conversion in Anodized TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays: Effect of the Water Content in Anodizing Solutions,* J. Phys. Chem. C 117(2013) 6979–6989.
- [179] F.Hilario, *Synthèse et caractérisations de nanotubes de TiO<sub>2</sub> pour applications biomédicales : propriétés électrochimiques et bioactivité,* Université Grenoble Alpes, (2017).
- [180] Z.Shaoyu, Y. Mengshi, X.Liming, Z.Siwei, C.Jianfei, Z.Xufei, *Formation mechanism of multilayer TiO<sub>2</sub> nanotubes in HBF<sub>4</sub> electrolyte,* The Royal Society of Chemistry, 7(2017) 33526–33531
- [181] P.Q. Heiddy, Q.Francisco, J. A Pedro, A. Dussan and R.Z. Hugo, *Effect of fluoride and water content on the growth of TiO<sub>2</sub> nanotubes synthesized via ethylene glycol with voltage changes during anodizing process,*Journal of Physics: Conference Series, 614 (2015) 012001.
- [182] J.M. Macak, H. Hildebrand, U. Marten-Jahns, P. Schmuki, *Mechanistic aspects and growth of large diameter self-organized TiO<sub>2</sub> nanotubes,* J. Electroanal. Chem. 621 (2008) 254–266.
- [183] L. Mohan , C. Dennis , N. Padmapriya , C. Anandan , N. Rajendran, *Effect of Electrolyte Temperature and Anodization Time on Formation of TiO<sub>2</sub> Nanotubes for Biomedical Applications,* Materials Today Communications 23 (2020)101103.
- [184] P.M. Gurgul, K. Gawlak, A. Knapik, M.Koziel, L. Zarask, *The effect of electrolyte temperature on the growth, morphology, and properties of porous anodic tin oxide films,* Journal of Electroanalytical Chemistry932(2023) 117246.
- [185] M. Farrokh, M. Alitabar2, and T. Gheiratmand, *Effect of Temperature and Anodizing Potential on the Photocatalytic Activity of TiO<sub>2</sub> Nanotubes,* Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 20(2020) 1922–1927.
- [186] J.M. Macák, “growth of anodic self-organized titanium dioxide nanotube layers” these de doctorat, (2008).
- [187] V. Zwillling, E. Darque-Ceretti, A. Boutry-Forveille, D. David, M.Y. Perrin, M. Aucouturier, *Structure and physicochemistry of anodic oxide films on titanium and TA6V alloy,* Surf. Interface Anal. 27 (1999) 629–637.
- [188] K.F. Albertin, A. Tavares, I. Pereyra, *Optimized Ti polishing techniques for enhanced order in TiO<sub>2</sub> NT arrays,* Appl. Surf. Sci. 284 (2013) 772–779.
- [189] V. Sivaprakash, R. Narayanan, *Synthesis of TiO<sub>2</sub> nanotubes via electrochemical anodization with different water content,* Materials Today: Proceedings, 37 (2021) 142–146..
- [190] D. Gong, C. a. Grimes, O.K. Varghese, W. Hu, R.S. Singh, Z. Chen, E.C. Dickey, *Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation,* J. Mater. Res. 16 (2001) 3331–3334.
- [191] R. Beranek, H. Hildebrand, P. Schmuki, *Self-Organized Porous Titanium Oxide Prepared in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HF Electrolytes,* Electrochem. Solid-State Lett. 6 (2003) B12.
- [192] R. Beranek, H. Hildebrand, and P. Schmuki, *Self-Organized Porous Titanium Oxide Prepared in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> / HF Electrolytes,* Electrochem. Solid-State Lett., 6 (2003)B12– B14.
- [193] V. Zwillling, E. Darque-Ceretti, A. Boutry-Forveille, D. David, M.Y. Perrin, M. Aucouturier, *Surface and Interface Analysis,* 27(1999)629.
- [194] J. M. Macak, K. Sirotna et P. Schmuki, *High-aspect-ratio TiO<sub>2</sub> nanotubes by anodization of titanium.* Electrochim. Acta , 50(2005)3679.
- [195] K.S. Raja, M. Misra et K. Paramguru, *Electrochim. Acta,* 51(2005)154.
- [196] P. Millet, N. Mbemba, S. A. Grigoriev, V. N. Fateev, A. Aukauloo, and C. Etiévant, *Electrochemical performances of PEM water electrolysis cells and perspectives,”* Int. J. Hydrog. Energy, vol. 36(2011) 4134–4142.
- [197] W. T. Hong, M. Risch, K. A. Stoerzinger, A. Grimaud, J. Suntivich, and Y. Shao-Horn, *Toward the rational design of non-precious transition metal oxides for oxygen electrocatalysis,* Energy Environ.

- Sci.*, 8 (2015) 1404–1427.
- [198] K. Lee, A. Mazare, P. Schmuki, *One-Dimensional Titanium Dioxide Nanomaterials: Nanotubes*, *Chem. Rev.* 114 (2014) 9385–9454.
- [199] H. Sopha, L. Hromadko, K. Nechvilova, J.M. Macak, *Effect of electrolyte age and potential changes on the morphology of TiO<sub>2</sub> nanotubes*, *J. Electroanal. Chem.* 759
- [200] J. M. Macak, H. Tsuchiya, L. Taveira, S. Aldabergerova et P. Schmuki, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 44(2005)7463. (2015) 122–128.
- [201] *reference de Lynda*
- [202] I. Paramasivam, J.M. Macak, T. Selvam, *Electrochemical synthesis of self-organised TiO<sub>2</sub> nanotubular structures using an ionic liquid (B MIM-BF<sub>4</sub>)*. *Electrochim Acta* 54(2008) 643–648
- [203] A.F. Kanta, M. Poelman, A. Decroly, *Electrochemical characterization of TiO<sub>2</sub> nanotube array photo anodes for dye sensitized solar cell applications*, *Solar Energy Mater Solar Cells* 133(2015) 76–81
- [204] S.Y. Kim, Y.K. Kim, I.S. Park, *Effect of alkali and heat treatments for bioactivity of TiO<sub>2</sub> nanotubes*, *Appl Surf Sci* 321 (2014) 412–419.
- [205] M. Kulkarni, A. Mazare, P. Schmuki, A. Iglic, *Influence of anodization parameters on morphology of TiO<sub>2</sub> nanostructured surfaces*, *Adv. Mater. Lett.* 7 (2016) 23–28.
- [206] S.P. Albu, A. Ghicov, S. Aldabergenova, P. Drechsel, D. LeClere, G.E. Thompson, J.M. Macak, P. Schmuki, *Formation of double-walled TiO<sub>2</sub> nanotubes and robust anatase membranes*, *Adv. Mater.* 20 (2008) 4135–4139.
- [207] M. Farrokh, M. Alitabar, and T. Gheiratmand, *Effect of Temperature and Anodizing Potential on the Photocatalytic Activity of TiO<sub>2</sub> Nanotubes*, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 20 (2020) 1922–1927.
- [208] J.H. Jung, H. Kobayashi, K.J.C. van Bommel, S. Shinkai, T. Shimizu, *Creation of novel helical ribbon and double-layered nanotube TiO<sub>2</sub> structures using an organogel template* *Chem. Mater.* 14 (2002) 1445.
- [209] S. Kobayashi, N. Hamasaki, M. Suzuki, M. Kimura, H. Shirai, K. Hanabusa, *Preparation of helical transition-metal oxide tubes using organogelators as structuredirecting agents* *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002).
- [210] Yuekun Lai, Huifang Zhuang, Lan Sun, Zhong Chen, Changjian Lin. *Self-organized TiO<sub>2</sub> nanotubes in mixed organic–inorganic electrolytes and their photoelectrochemical performance*. *Electrochimica Acta*, 54 (2009) 6536–6542.
- [211] N. Kumazawa, M.R. Islam, M. Takeuchi, *J. Electroanal. Chem.* 472 (1999) 137
- [212] T. E. Doll et F. H. Frimmel, *Removal of selected persistent organic pollutants by heterogeneous photocatalysis in water*, *Catalysis Today*, 101 (2005) 195–202.
- [213] S. Lu, D. Wu, Q. Wang, J. Yan, A. G. Buekens, et K. Cen, *Photocatalytic decomposition on nano-TiO<sub>2</sub>: Destruction of chloroaromatic compounds*, *Chemosphere*, 82 (2011)1215–1224.
- [214] M. Pena, X. Meng, G. P. Korfiatis, et C. Jing, *Adsorption Mechanism of Arsenic on Nanocrystalline Titanium Dioxide*, *Environ. Sci. Technol.* 40 (2006) 1257–1262.
- [215] A. L. Foster, Brown, et G. A. Parks, *X-ray Absorption Fine-Structure Spectroscopy Study of Photocatalyzed, Heterogeneous As(III) Oxidation on Kaolin and Anatase*, *Environ. Sci. Technol.* 32 (1998)1444–1452.
- [216] G. Jegadeesan, S. R. Al-Abed, V. Sundaram, H. Choi, K. G. Scheckel, et D. D. Dionysiou, *Arsenic sorption on TiO<sub>2</sub> nanoparticles: Size and crystallinity effects*, *Water Research*, 44 (2010) 965–973.
- [217] L. B. Khalil, M. W. Rophael, et W. E. Mourad, *The removal of the toxic Hg(II) salts from water by photocatalysis*, *Applied Catalysis B: Environmental*, 36 (2002)125–130.
- [218] O. Horváth et J. Hegyi, « *Light-induced reduction of heavy-metal ions on titanium dioxide dispersions* », *Adsorption and Nanostructure*, 117 (2002) 211–216.
- [219] J. A. Nav o, J. J. Testa, P. Djedjeian, J. R. Padr n, D. Rodr g uez, et M. I. Litter, *Iron-doped titania powders prepared by a sol–gel method: Part II: Photocatalytic properties*, *Applied Catalysis A: General*, 178 (1999) 191–203.
- [220] Y.X. Leng, N. Huang, P. Yang, J.Y. Chen, H. Sun, J. Wang, *Surf. Coat. Tech.* 156 (2002) 295
- [221] L. Demilecamps, H. Andre, *Le projet PICADA*. *Travaux* 821 (2005) 69–73.
- [222] Ngaotrakanwivat, P., Tatsuma, T., Saitoh, S., Ohko, Y., et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 5(2003) 3234–3237.
- [223] Ohko, Y., Saitoh, S., Tatsuma, T., and Fujishima, A., *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) 24–28.
- [224] K. Hara, T. Hariguchi, T. Kinoshita, K. Sayama, H. Arakawa, *Solar Energy Mater. Solar Cell.* 70 (2001) 151.
- [225] V.A. Sakha, I.M. Arabatzis, I.K. Konstantinou, A.D. Dimou, T.A. Albanis, P. Falaras, *Appl. Catal. B: Environ.* 49 (2004) 195–205.
- [226] A. Fujishima, and K. Honda, *Electrochemical Photolysis of water at a Semiconductor Electrode*, *Nature*. 5358 (1972) 37–38.
- [227] B. O'Regan. and Graetzel M. *A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub>*

- films. *Nature*, 353 (1991)737-740.
- [228] M. Beccali, M. Cellura, and M. Mistretta, "Environmental effects of energy policy in sicily: The role of renewable energy," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 11(2007) 282–298
- [229] H. Lund, "Renewable energy strategies for sustainable development," *Energy*, 32(2007)912–919.
- [230] G. M. Montes, M. del Mar Serrano López, M. del Carmen Rubio Gámez, and A. M. Ondina, "An overview of renewable energy in Spain. The small hydro-power case," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 9(2005) 521–534.
- [231] C. K. N. Cavaliero and E. P. Da Silva, "Electricity generation: regulatory mechanisms incentive renewable alternative energy sources in Brazil," *Energy Policy*,. 17(2005) 45–1752.
- [232] F. Hvelplund, "Renewable energy and the need for local energy markets," *Energy*,31(2006) 2293–230.
- [233] J. M. Huacuz, "The road to green power in Mexico-reflections on the prospects for the large-scale and sustainable implementation of renewable energy," *Energy Policy*, 33(2005) 2087–2099.
- [234] M. M. Aman, K. H. Solangi, M. S. Hossain, A. Badarudin, G. B. Jasmon, H. Mokhlis, A.H. A. Bakar, and S. N. Kazi, "A review of Safety, Health and Environmental (SHE) *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 41(2015)1190–1204.
- [235] *Energie solaire photovoltaïque.doc / B. Flèche - D. Delagnes / juin (2007).*
- [236] Honsberg C., Bowden. *Photovoltaics: Devices, Systems and Applications [CDROM]. Sydney (Aus) : Univ. of New South Wales, (1998).*
- [237] C. Lerouge, et al., *Recherche & Industrie Photovoltaïque (PV) aux Etats-Unis Sciences physiques, Etats-Unis . (2006).*
- [238] H.L.Tsai, C.S Tu., & Y.J. Su, *Development of generalized photovoltaic model using MATLAB /SIMULINK. In Proceedings of the world congress on Engineering and computer science, (2008) 1-6.*
- 
- [239] K. Keshavani, J. Joshi, V. Trivedi, & Bhavsar, M. *Modelling and Simulation of Photovoltaic Array Using Matlab/Simulink. International journal of engineering og development and research, 2 (2014) 3742- 3751.*
- [240] Angelier C., *Traitement thermique, 286-287 (1995) 59-67.*
- [241] K. Petritsch, 'Organic solar cell architectures', thèse d'université, Graz, 2000.
- [242] <http://tpesp.free.fr/effetphotovoltaique/cellule/cellule.html>.
- [243] S. Mostefa Kara, *Etude et simulation de cellules photovoltaïques à Couches Minces à Base De CIS et CIGS, (2012).*
- [244] Andreea Crisbasan, *Etude de croissances de nanostructures de TiO2 en réacteur MOCVD en présence de catalyseurs métalliques. Valorisation des nanostructures de TiO2, thèse de doctorat, Université Bourgogne France-Comté, (2017).*
- [245] B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature*, 353 (1991) 737.
- [246] *Solaronix Dye Solar Cells for real The assembly guide for making your own cells [https://www.solaronix.com/documents/dye\\_solar\\_cells\\_for\\_real.pdf](https://www.solaronix.com/documents/dye_solar_cells_for_real.pdf).*
- [247] <http://physique.unice.fr>
- [248] G. Ramakrishna, D. A. Jose, D. K. Kumar, A. Das, D. K. Palit, and H. N. Ghosh, "Strongly coupled ruthenium- polypyridyl complexes for efficient electron injection in dye-sensitized semiconductor nanoparticles.," *J. Phys. Chem. B*, 109( 2005) 15445–53.
- [249] J. B. Asbury, R. J. Ellingson, H. N. Ghosh, S. Ferrere, A. J. Nozik, and T. Lian, "Femtosecond IR Study of Excited-State Relaxation and Electron-Injection Dynamics of Ru(dcbpy) 2 (NCS) 2 in Solution and on Nanocrystalline TiO 2 and Al 2 O 3 Thin Films, *J. Phys. Chem. B*, 103(1999) 3110–3119.
- [250] D. Kuang, S. Ito, B. Wenger, C. Klein, J.-E. Moser, R. Humphry-Baker, S. M. Zakeeruddin, and M. Grätzel, "High molar extinction coefficient heteroleptic ruthenium complexes for thin film dye-sensitized solar cells.," *J. Am. Chem. Soc.*, 128 2006) 4146–54.
- [251] A. Hagfeldt and M. Grätzel, "Molecular Photovoltaics," *Acc. Chem. Res.*, 33(200)269–277.
- [252] M. Grätzel, "Dye-sensitized solar cells," *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, 4(2003) 145–153.
- [253] H. S. Jung, J-K. Lee, *J. Phys. Chem. Lett.*4( 2013) 1682.
- [254] Y. Ren, D. Zhang, J. Suo, Y. Cao, F. T. Eickemeyer, N.Vlachopoulos, S.M. Zakeeruddin, A. Hagfeldt, M.Grätzel, *Hydroxamic acid pre-adsorption raises the efficiency of cosensitized solar cells, Nature*, 613(2023)60–65.
- [255] S. de Sousa, *Ingénierie, synthèse et étude de chromophores organiques et organométalliques pour cellule solaires à colorant, thèse de doctorat de l'université de bordeaux I, (2013).*
- [256] T. Bessho, S. M. Zakeeruddin, C.-Y. Yeh, E. W.-G. Diau and M. Grätzel, *Angewandte Chemie International, Edition*, 49 (2010)6646.
- [257] Q. Yu, Y. Wang, Z. Yi, N. Zu, J. Zhang, M. Zhang and P. Wang, *ACS Nano*, 4 (2010)6032.
- [258] P.K. Gossen, A. Ehrmann, *Influence of FTO glass cleaning on DSSC performance,Optik*, 183, (2019) 253-256.
- [259] T. Kawashima, H. Matsui and N. Tanabe, *Thin Solid Films*, 445 (2003) 241.

- [260] C. Sima, C. Grigoriu, and S. Antohe, "Comparison of the dye-sensitized solar cells performances based on transparent conductive ITO and FTO," *Thin Solid Films*, 519 (2010)595–597.
- [261] N. A. Bakr, K.A.Abdulrahman, S.M.Jassim, the Effect of FTO Sheet Resistance on the Efficiency of Dye Sensitized Solar Cell, ICBS conference, 139 (2017)229-240.
- [262] H. Liu, V. Avrutin, N. Izyumskaya, Ü. Özgür and H. Morkoç, *Supperlattices and Microstructures*, 48 (2010)458
- [263] S. Ito, N.-L. C. Ha, G. Rothenberger, P. Liska, P. Comte, S. M. Zakeeruddin, P. Péchy, M. K. Nazeeruddin, and M. Grätzel, "High-efficiency (7.2%) flexible dye-sensitized solar cells with Ti-metal substrate for nanocrystalline-TiO<sub>2</sub> photoanode.," *Chem. Commun. (Camb.)*, 38 (2006).4004–6.
- [264] T. N. Murakami, Y. Kijitori, N. Kawashima, and T. Miyasaka, "Low temperature preparation of mesoporous TiO<sub>2</sub> films for efficient dye-sensitized photoelectrode by chemical vapor deposition combined with UV light Irradiation," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, 164 (2004)187–191.
- [265] Y. Jun, J. Kim, and M. G. Kang, "A study of stainless steel-based dye-sensitized solar cells and modules," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 91 (2007) 779–784.
- [266] J. An, W. Guo, and T. Ma, "Enhanced Photoconversion Efficiency of All-Flexible Dye-Sensitized Solar Cells Based on a Ti Substrate with TiO<sub>2</sub> Nanoforest Underlayer.," *Small*, 8 (2012) 3427-3431.
- [267] P. J. Cameron and L. M. Peter, "Characterization of Titanium Dioxide Blocking Layers in Dye-Sensitized Nanocrystalline Solar Cells," *J. Phys. Chem. B*, vol. 107(1003) 14394–14400.
- [268] B. Peng, G. Jungmann, C. Jäger, D. Haarer, H.-W. Schmidt, and M. Thelakkat, "Systematic investigation of the role of compact TiO<sub>2</sub> layer in solid state dye-sensitized TiO<sub>2</sub> solar cells, *Coord. Chem. Rev.*, 248 (2004)1479–1489
- [269] K. Zhu, E. A. Schiff, N.-G. Park, J. van de Lagemaat, A. J. Frank, *Appl. Phys. Lett.*80( 2002) 685–687.
- [270] Maciej Sibiński, Paulina Sawicka-Chudy, Grzegorz Wisz, Paweł Gnida, Ewa Schab-Balcerzak, Andrzej Wal, Rostyslav Yavorskyi & Marian Cholewa, Impact of blocking layers based on TiO<sub>2</sub> and ZnO prepared via direct current reactive magnetron sputtering on DSSC solar cells, *Reports*14(2024)10676.
- [271] S. Shafie , M. H. Wahid, Y. Sulaiman, Preparation of TiO<sub>2</sub> compact layer by heat treatment of electrospun TiO<sub>2</sub> composite for dye-sensitized solar cells, *Thin Solid Films*, 693 (2020) 137699.
- [272] A.Jehan, Z.Kiran, A. Amad ,M.N. Azhar, A.Kamran, S. Nighat, M.K. Naeem,A. Kareem, Effect of TiO<sub>2</sub> dense layer thickness on efficiency improvement of dye sensitized solar cells, *opotoelectronics and advanced materials, Rapid communications*, 12( 2018) 319 – 321.
- [273] M.C. Kao, H.Z. Chen, S.L. Young, C.Y. Kung , C.C. Lin, The effects of the thickness of TiO<sub>2</sub> films on the performance of dye-sensitized solar cells, *Thin Solid Films*, 517(2009) 5096-5099.
- [274] S. Ito, P. Liska, P. Comte, R. Charvet, P. Péchy, U. Bach, L. S. Mende, S. M. Zakeerudin, A. Kay, Md. K. Nazeerudin, M. Graetzel, *Chem. Comm.* (2005) 4351.
- [275] J. K. Kim, K. Shin, K. S. Lee, J. H. Park, *J. Electrochem. Sci.* 1 (2010)81.
- [276] Abdella BENYOUCEF, developpement de surface a base de dioxyde de titane par PVD pour une application aux cellules solaires, these de doctorat, universite Aboubekr Belkaid de Tlemcen-universite de technologie de Belfort-Monbiliard, (2008).
- [277] B. E. Hardin, H. J. Snaith and M. D. McGehee, *Nature Photonics*, 6(2012) 162.
- [278] Fehmi Aslan, Turkish The Effect of TiO<sub>2</sub> Thin Films Produced in Different Thicknesses on Dye-Sensitized Solar Cell Performance, *Journal of Science & Technology Research Paper* 18 (2023)397-403.
- [279] N. Gomesh, Z. Daud, H. Azan Tajarudin, R. Santiagoo, S. Ramli Electrical Performance based on the Thickness of Electrode using Anatase TiO<sub>2</sub> Dye Sensitized Solar Cell, *IOP Conference Series Earth and Environmental Science*, 616(2020)12027
- [280] <http://www.nrel.gov>.
- [281] M. Boucharef, C. Di Bin, M. S. Boumaza, M. Colas, H. J. Snaith, B. Ratier, and J. Bouclé, Solid-state dye-sensitized solar cells based on ZnO nanocrystals., *Nanotechnology*, 21 (2010) 205203.
- [282] L. Cojocar, C. Olivier, T. Toupance, E. Sellier, and L. Hirsch, "Size and shape fine-tuning of SnO<sub>2</sub> nanoparticles for highly efficient and stable dye-sensitized solar cells," *J. Mater. Chem. A*, 1(2013) 13789
- [283] Z. Tebby, T. Uddin, Y. Nicolas, C. Olivier, T. Toupance, C. Labrugère, and L. Hirsch, Low temperature UV processing of nanoporous SnO<sub>2</sub> layers for dye-sensitized solar cells., " *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 3(2011) 1485–91.
- [284] P. Guo and M. A. Aegerter, "RU(II) sensitized Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> solar cell made by the sol-gel process," *Thin Solid Films*, 351 (1999)290–294.
- [285] P. Jayabal, V. Sasirekha, J. Mayandi, K. Jeganathan, and V. Ramakrishnan, "A facile hydrothermal synthesis of SrTiO<sub>3</sub> for dye sensitized solar cell application," *J. Alloys Compd.*, 586(2014) 456–461.
- [286] Q. Zhang, C. S. Dandeneau, X. Zhou, and G. Cao, "ZnO Nanostructures for Dye-Sensitized Solar Cells, *Adv. Mater.*, 21 (2009) 4087–4108.
- [287] M. Saito and S. Fujihara, "Large photocurrent generation in dye-sensitized ZnO solar cells," *Energy Environ. Sci.*, 1(2008)280.

- [288] G. Vilaça, B. Jousseume, C. Mahieux, C. Belin, H. Cachet, M.-C. Bernard, V. Vivier, and T. Toupance, *Tin Dioxide Materials Chemically Modified with Trialkynylorganotin: Functional Nanohybrids for Photovoltaic Applications*, *Adv. Mater.*, 18(2006)1073–1077.
- [289] Jin Wang, *Nanoparticules à base d'oxyde de titane par pyrolyse laser : synthèse, propriétés et application au photovoltaïque*, thèse de doctorat, Université de Limoges, (2014).
- [290] C. J. Barbé, F. Arendse, P. Comte, M. Jirousek, F. Lenzmann, V. Shklover and M. Grätzel, *Journal of American Ceramic Society*, 80(1997) 3157.
- [291] H. J. Snaith and M. Grätzel, *Electron and Hole Transport through Mesoporous TiO<sub>2</sub> Infiltrated with Spiro-MeOTAD*, *Adv. Mater.*, 19( 2007) 3643–3647.
- [292] S. Ito, P. Liska, P. Comte, R. Charvet, P. Péchy, U. Bach, L. Schmidt-Mende, S. M. Zakeeruddin, A. Kay, M. K. Nazeeruddin, and M. Grätzel, *Control of dark current in photoelectrochemical (TiO<sub>2</sub>/I<sup>-</sup>/I<sub>3</sub><sup>-</sup>) and dye-sensitized solar cells*, *Chem. Commun. (Camb)*, 34(2005) 4351–3.
- [293] B. C. O'Regan, J. R. Durrant, P. M. Sommeling, and N. J. Bakker, *Influence of the TiCl<sub>4</sub> Treatment on Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> Films in Dye-Sensitized Solar Cells. 2. Charge Density, Band Edge Shifts and Quantification of Recombination Losses at Short Circuit*, *J. Phys. Chem. C*, 111(2007) 14001–14010.
- [294] S. Ito, P. Liska, R. Charvet, P. Comte, P. Péchy, Md. K. Nazeeruddin, S.M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *Chem. Commun.* (2005) 435.
- [295] B. C. O'Regan, J. R. Durrant, P. M. Sommeling, N. J. T. Bakker, *J. Phys. Chem. C*, 111 (2007) 14001.
- [296] P. R. F. Barnes, A. Y. Anderson, S. E. Koops, J. R. Durran, B. C. O'Regan, *J. Phys. Chem. C*, 113 (2008) 1126.
- [297] D. Gutierrez-Tauste, I. Zumeta, E. Vigil, et al., *New low temperature preparation method of TiO<sub>2</sub> porous photoelectrode for dye-sensitized solar cells using UV radiation*, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 175(2005) 168-171.
- [298] R. Argazzi, C. A. Bignozzi, T. A. Heimer, et al., *Enhanced spectral sensitivity from ruthenium(II) polypyridyl based photovoltaic devices*, *Inorg. Chem.*, 33(1994)5741-5749.
- [299] G. J. Meyer, *Efficient light-to electrical energy conversion: nanocrystalline TiO<sub>2</sub> films modified with inorganic sensitizers*, *J. Chem. Edu.*, 74(1997)652-656.
- [300] M. K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Müller, P. Liska, N. Vlachopoulos, M. Gratzel, *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115, 6382.
- [301] Md. K. Nazeeruddin, S. M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, M. Jirousek, P. Liska, N. Vlachopoulos, V. Shklover, Christian-H. Fischer, M. Grätzel, *Inorg. Chem.* 1999, 38, 6298.
- [302] M. Wang, et al. "High-performance liquid and solid dye-sensitized solar cells based on a novel metal-free organic sensitizer" *Adv. Mater.*, 20 (2008)4460-4463.
- [303] S. Hwang, et al. *A highly efficient organic sensitized for dye-sensitized solar cells*, *Chem. Commun.*, 46 (2007)4887-4889.
- [304] S. Ito, et al. *High-conversion-efficiency organic dye-sensitized solar cells with a novel indoline dye* *Chem. Commun.*, 3 (2008)5194-5196.
- [305] H. Iftikhar, G.G. Sonai, S.G. Hashmi, A.F. Nogueira, P.D. Lund, *Progress on Electrolytes Development in Dye-Sensitized Solar Cells*, *Materials (Basel)*, 12 (2019) 12.
- [306] P. Gu, D. Yang, X. Zhu, H. Sun, P. Wangyang, J. Li, H. Tian, *Influence of electrolyte proportion on the performance of dye-sensitized solar cells*, *AIP Advances* 7 (2017)105219.
- [307] H. Kusama and H. Arakawa, "Influence of pyrazole derivatives in I<sup>-</sup>/I<sub>3</sub><sup>-</sup> redox electrolyte solution on Ru(II)-dye-sensitized TiO<sub>2</sub> solar cell performance," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 85(2005) 333–344.
- [308] A. Yella, H.-W. Lee, H. N. Tsao, C. Yi, A. K. Chandiran, M. K. Nazeeruddin, E. W.-G. Diau, C.-Y. Yeh, S. M. Zakeeruddin, and M. Grätzel, "Porphyrin-sensitized solar cells with cobalt (II/III)-based redox electrolyte exceed 12 percent efficiency.," *Science*, 334 (2011)629–34.
- [309] A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, and H. Pettersson, "Dye-sensitized solar cells.," *Chem. Rev.*, vol. 110 (2010)6595–663.
- [310] G. Boschloo and A. Hagfeldt, "Characteristics of the iodide/triiodide redox mediator in dyesensitized solar cells.," *Acc. Chem. Res.*, vol. 42, no. 11, pp. 1819–26, Nov. 2009.
- [311] R-S. Erlyta, S. Wilman, Shobih, P. C. Megananda, A. Hardian, N.M. Nursam, *Improved efficiency and stability of dye-sensitized solar cells by using iodide-based electrolyte with high viscosity solvent*, *Materials Letters* 358 (2024) 135847.
- [312] N. Mohmeyer, P. Wang, H.-W. Schmidt, S. M. Zakeeruddin, and M. Gratzel, *Quasi-solidstate dye sensitized solar cells with 1,3:2,4-di-O-benzylidene-D-sorbitol derivatives as low molecular weight organic gelators*, *J. Mater. Chem.*, 14 (2004)1905.
- [313] K. M. Manikandan, *Effect of ionic liquids on the performance of dye-sensitized solar cells using poly(vinyl alcohol)/ polypyrrole based polymer electrolytes*, *Energy sources, part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects*, 45 (2023) 2027-2043.

- [314] S. Thomas, T. G. Deepak, G. S. Anjusree, T. a. Arun, S. V. Nair, and a. S. Nair, A review on counter electrode materials in dye-sensitized solar cells, *J. Mater. Chem. A*, 2 (2014) 4474.
- [315] L. Schlur, *Elaboration de cellules photovoltaïques hybrides solides à base d'oxyde de zinc nanostructuré*, thèse e de doctorat, Université de Strasbourg, (2012).
- [316] T. N. Murakami, M. Grätzel, *Inorg. Chim. Acta*, 361 (2008) 572.
- [317] F. Hao, P. Dong, Q. Luo, J. Li, J. Lou, H. Lin, *Energy Environ. Sci.* 6 (2013) 2003.
- [318] U. Bach, *Thèse de l'école polytechnique fédérale de Lausanne*, (2000).
- [319] C. Girault, E. James, A. Monfort, *C04 - Energies renouvelables, Les cellules Grätzel : L'avenir de la filière photovoltaïque*, ENSTA ParisTech, (2011).
- [ 320] [www.dyesol.com](http://www.dyesol.com).
- [ 321] <http://aartlife.com/design/infinite-energy-sig>.

# Chapitre II

**Techniques expérimentales de  
réalisation et de caractérisation**

## Chapitre II : *Techniques expérimentales de réalisation et de caractérisation*

Dans ce chapitre, nous présenterons les matériaux utilisés, les techniques de synthèse ainsi que les dispositifs expérimentaux employés durant tout le travail. Le chapitre est divisé en trois parties ; la première partie traite succinctement de la préparation des substrats de titane et décrit la technique d'anodisation électrochimique pour la conception des structures nanotubulaires de TiO<sub>2</sub>, ainsi que les conditions expérimentales employées et leur impact sur la morphologie des nanotubes de TiO<sub>2</sub> ; aussi elle donne un aperçu sur quelques techniques de caractérisations électrochimiques. La deuxième partie est consacrée aux méthodes de dépôt et de caractérisation des couches denses et poreuses de TiO<sub>2</sub> nanostructurées ainsi que la couche de spiro utilisées pour la conception de la cellule solaire hybride élaborée. La troisième partie détaille les techniques et les instruments utilisés pour analyser les propriétés physico-chimiques et morphologiques des couches minces de TiO<sub>2</sub> nanotubes et TiO<sub>2</sub> nanostructurés élaborés.

### **II.1. Synthèse et caractérisation des nanotubes de TiO<sub>2</sub>**

#### **II.1.1 Synthèse des nanotubes de TiO<sub>2</sub>**

##### **II.1.1.1. Présentation du matériau de titane utilisé**

Le titane utilisé dans ce travail pour faire croître les nanotubes de TiO<sub>2</sub> est de nuance T35, il est choisi sur la base de sa disponibilité et de ses différentes propriétés qui permettent de l'exploiter principalement dans les cellules solaires à colorant.

L'analyse chimique de ce matériau est donnée par le fabricant. La composition chimique approximative en poids atomique est donnée dans le tableau (II.1) :

**Tableau (II.1) : Composition chimique du titane utilisé**

	C%	N2 %	H2%	O <sub>2</sub> %	Fe%	Ti%
T35	≤0.10	≤0.03	≤0.0125	≤0.25	≤0.30	Reste

### II.1.1.2. Préparation de la surface du titane

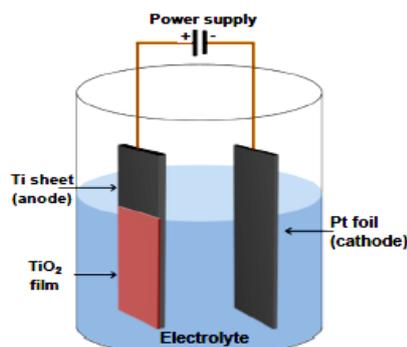
Les plaques de Ti utilisées sont de dimension 1 cm<sup>2</sup> et d'épaisseur de 1 mm. Afin d'assurer une bonne croissance des nanotubes de TiO<sub>2</sub>, les substrats de Ti doivent être polis et nettoyés physiquement et chimiquement avant l'anodisation. Les échantillons ont subi d'abord un polissage mécanique avec du papier abrasif (SiC) de différentes granulométries allant de 200 jusqu'à 4000. Pour donner l'aspect miroir aux échantillons, cette opération est suivie d'un polissage de finition à l'aide d'un feutre imbibé d'alumine de différentes granulométries : 0,7, 0,3 et 0,1 µm. Les substrats sont ensuite rincés à l'eau distillée puis nettoyés chimiquement en premier lieu avec l'éthanol puis dans l'acétone pendant 15 min dans un bain à ultrasons, et enfin séchés à l'air chaud.

### II.1.1.3 Anodisation électrochimique des échantillons

L'oxydation anodique ou anodisation électrochimique est utilisée dans ce travail pour croître des structures nanotubulaires de TiO<sub>2</sub>. Cette technique est simple et très efficace, elle permet d'avoir des nanotubes bien alignés et homogènes avec une morphologie bien contrôlée. Son principe consiste à appliquer une tension entre l'anode, définie par l'échantillon de titane, et la contre-électrode en platine, c'est le mode potentiostatique ; on peut aussi travailler en mode galvanostatique qui consiste à fixer le courant et à faire varier la tension électrique entre l'anode et la cathode. L'anodisation est effectuée dans une cellule électrochimique contenant des ions fluorures F<sup>-</sup> pour la synthèse des couches poreuses. L'électrolyte utilisé dans ce travail pour l'anodisation des plaques de titane est une solution organique composée d'éthylène glycol+NH<sub>4</sub>F 0.27M et 2% en eau distillée. Ces électrolytes à base d'éthylène glycol sont largement utilisés pour produire des couches nanotubulaires lisses de TiO<sub>2</sub> avec un rapport d'aspect élevé [1,2]. Dans ces électrolytes, les nanotubes qui se forment sont à double paroi [3,4], la paroi interne et la paroi externe.

Le travail consiste, en premier lieu, à étudier l'effet de la tension d'anodisation sur la morphologie des nanotubes de TiO<sub>2</sub>, pour cela nous avons choisi d'anodiser les échantillons de Ti pendant le même temps de maintien ; deux heures de temps à différentes tensions : 20, 30, 40, 50 et 60 V. En deuxième lieu, les essais sont réalisés dans le même électrolyte à une tension fixe de 50 V et à temps de maintien variable : 1 h, 2 h, 3 h, 4 h et 5 h. En troisième lieu, une série d'échantillons qui sont anodisés dans les mêmes conditions, avec une tension de 50 V pendant deux heures du temps, dans l'objectif d'étudier l'effet de la température sur les propriétés physiques des nanotubes de TiO<sub>2</sub>.

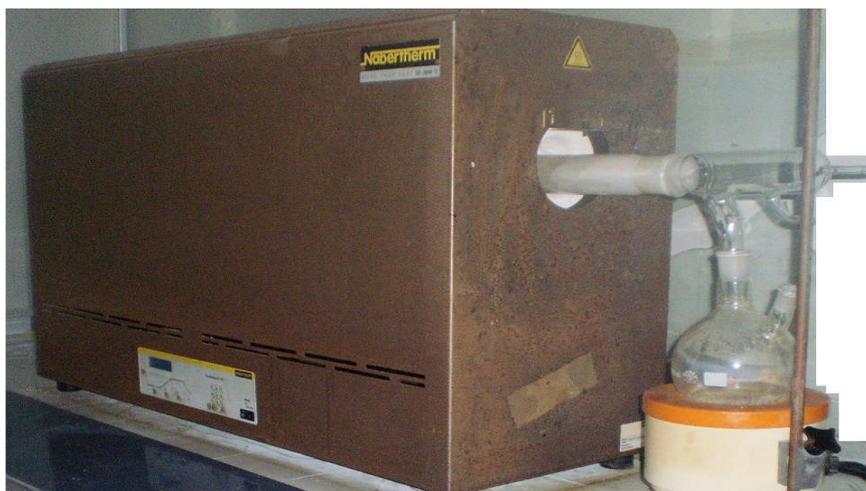
Le dispositif expérimental utilisé pour l'anodisation électrochimique consiste en un montage classique à deux électrodes; l'électrode de travail définie par le substrat de titane reliée à la borne positive d'une alimentation à tension continue qui varie de 1 à 60 V et la contre-électrode en platine reliée à la borne négative de l'alimentation. La distance entre les deux électrodes est d'environ 1 cm. La figure (II.1) montre le montage expérimental utilisé pour l'anodisation des échantillons. Toutes les mesures sont réalisées à l'air libre à température ambiante  $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$ .



**Figure (II.1):** Représentation schématique de la cellule électrochimique utilisée.

### II.1.1.4. Traitements thermiques des nanotubes de TiO<sub>2</sub>

Les nanotubes synthétisés par anodisation électrochimique sont d'une manière générale amorphe et présentent une faible activité photoélectrochimique [5]. On peut néanmoins citer les travaux de Liu *et al.* qui ont observé une cristallisation partielle des nanotubes lors de leur croissance dans un électrolyte à base de diméthylsulfoxyde (DMSO) [6]. Dans le but donc d'obtenir des nanotubes cristallisés, de caractère semi-conductrices et afin d'étudier l'effet de la température sur les propriétés structurales, morphologiques, électriques et optiques, les échantillons de titane anodisés sont traités thermiquement pendant trois heures de temps sous air, à différentes températures allant de 200 °C à 1000 °C. Les échantillons sont retirés du four après refroidissement à la température ambiante. Ces traitements thermiques ont été réalisés dans un four tubulaire de marque *Nabertherm*, disponible dans notre laboratoire (LATAGE). Il est composé essentiellement de résistances en graphite qui permettent d'atteindre une température de 1200 °C. Il est muni d'un régulateur qui permet de définir la rampe, de fixer la température et le temps de maintien. La rampe de température utilisée est de 5 °C/min. La figure (II.2) montre le four tubulaire utilisé.



**Figure (II.2):** Four tubulaire utilisé (Nabertherm)

### **II.1.2. Caractérisation des nanotubes de $\text{TiO}_2$**

Dans cette partie, nous parlerons uniquement de la caractérisation électrochimique des nanotubes de  $\text{TiO}_2$ . Les caractéristiques physico-chimiques seront traitées dans la dernière partie de ce chapitre.

#### **II.1.2. 1. Spectroscopie d'impédance électrochimique - Traitement de Mott-Schottky**

La caractérisation électrochimique avec la méthode de Mott-Schottky est une technique d'analyse in situ faite dans ce travail afin d'estimer la densité électronique des porteurs de charges des nanotubes de  $\text{TiO}_2$ . Son principe consiste à appliquer une perturbation sinusoïdale en potentiel et à mesurer la réponse en courant au moyen d'un analyseur en fréquence en déterminant l'évolution de la capacité interfaciale des échantillons avec le potentiel qui leur est imposé à partir des tracés des courbes d'impédance électrochimique.

Les propriétés électroniques des nanotubes de  $\text{TiO}_2$  ont été étudiées par spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) à l'aide d'un potentiostat/galvanostat Autolab PGSTAT-30 piloté par le logiciel FRA 4.9 (figure II.3), disponible au niveau du laboratoire physique et chimie des matériaux (LPCM) de l'université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou, fonctionnant dans la gamme de fréquences 100 kHz-0,01 Hz et une tension d'amplitude de 10 mV a été appliquée à l'électrode de travail.

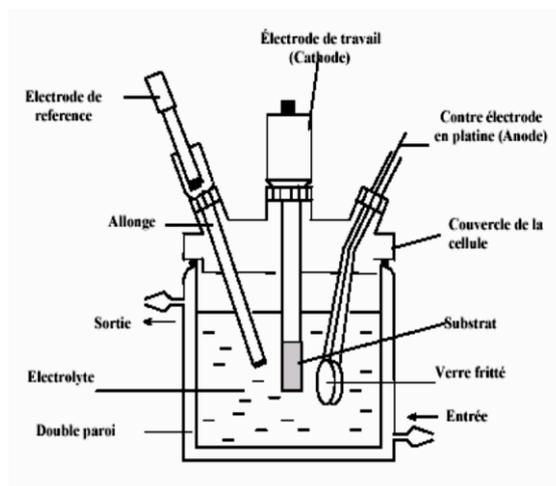


**Figure (II.3):** *Dispositif expérimental utilisé pour le tracé des courbes d'impédance électrochimique (AUTOLAB).*

Tous les tests électrochimiques sont réalisés dans une cellule électrochimique classique à trois électrodes ; une électrode de référence au calomel saturé (SCE), la contre-électrode en platine (Pt) et l'électrode de travail définie par l'échantillon de titane anodisé.

- **L'électrode de référence** permet de lire la différence de potentiel entre l'électrode de travail et l'électrolyte. Son rôle est de maintenir le potentiel de référence constant. Pour cela, elle ne doit être traversée par aucun courant. En conséquence, elle doit avoir une résistance très élevée. La référence que nous avons employée dans notre travail est l'électrode au calomel saturé (ECS) dont le potentiel est de 241 mV/ESH.
- **La contre électrode:** afin que l'électrode de référence garde un potentiel constant par rapport à l'électrolyte, il est nécessaire d'utiliser une contre-électrode qui doit être inerte afin que le passage d'un courant ne modifie pas la composition de l'électrolyte. Dans notre cas, nous avons utilisé du platine.
- **L'électrode de travail** représente l'échantillon de titane anodisé dont la surface est d'environ 1 cm<sup>2</sup>.

La solution électrolytique utilisée est une solution tampon borate acide borique composé de 0,05 M H<sub>3</sub> BO<sub>3</sub>-0,075 M Na<sub>2</sub> B<sub>4</sub> O<sub>7</sub>-H<sub>2</sub>O) à pH =9,2 naturellement aéré. Le choix de cette solution revient à la propriété de conférer aux échantillons une meilleure stabilité chimique. Toutes les expériences ont été réalisées à température ambiante (22 ± 2 °C), dans la plage des tensions variant de -1 à 1,5 V avec une vitesse de balayage de 1 mV/s. La figure (II.4) représente la cellule électrochimique utilisée.



**Figure (II.4):** Représentation schématique de la cellule électrochimique utilisée.

## II.2. Techniques de dépôt et de caractérisations des cellules photovoltaïques de type hybride à base de $\text{TiO}_2$ nanostructuré

La préparation des surfaces des substrats, les conditions expérimentales d'élaboration et les techniques de dépôt constituent des paramètres essentiels qui déterminent les performances des cellules solaires réalisées ainsi que leur reproductibilité. Le choix donc de ces paramètres s'avère primordial. Cette partie de ce chapitre est consacrée aux différentes étapes de préparation des cellules, de la gravure des substrats jusqu'au dépôt de la contre électrode et on y détaille les techniques de caractérisation nécessaires pour évaluer les performances des dispositifs photovoltaïques.

### II.2.1. Préparation des substrats de FTO

La préparation des substrats est une étape primordiale qui permet d'avoir une géométrie adaptée à chaque type de cellule d'une part et, d'autre part, elle permet la reproductibilité des résultats. Cette opération nécessite plusieurs étapes, de la gravure jusqu'au nettoyage.

#### II.2.1.1. Présentation des substrats du verre FTO utilisés

L'électrode de collecte de charges est la première couche qui constitue la cellule solaire hybride. Elle est constituée d'une plaque de verre couverte d'une fine couche d'étain dopé au fluor FTO ( $\text{SnO}_2 : \text{F}$ ) ou d'une couche d'oxyde d'indium dopé étain (ITO). Les deux matériaux faisant partie de la famille des oxydes conducteurs transparents (TCO: Transparent Conductive Oxide). Même si les deux substrats possèdent une bonne transparence et une bonne conductivité électrique, l'ITO possède une plus faible résistance ohmique que le FTO et il est plus coûteux (du fait de la présence d'indium); aussi il est moins stable thermiquement, et sa conductivité

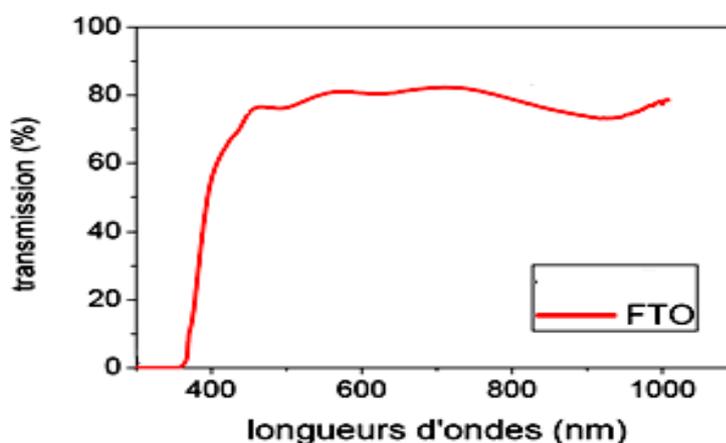
diminue à partir de 300°C [7]. Le FTO, par contre, a une grande stabilité à haute température (450-500°C), température à laquelle sont généralement effectuées les étapes de calcination des électrodes poreuses de TiO<sub>2</sub>. C'est pour ces raisons que nous avons choisi de travailler avec le FTO.

Les électrodes FTO utilisées dans ce travail sont de dimension 12 x 12 mm<sup>2</sup> et 2 mm d'épaisseur, elles servent à collecter les électrons. Leurs caractéristiques physiques sont fournies par le fabricant et ils sont données dans le tableau (II.2).

**Tableau (II.2):** *Caractéristiques physiques du substrat de FTO utilisé.*

	Épaisseur (nm)	R <sub>□</sub> (Ω/□)	Transmission Moyenne (%)	Conductivité(S/cm) à Tamb
<b>FTO</b>	30	14	80%	24800

Les valeurs des conductivités et des résistances carrées ont été mesurées par la technique des quatre pointes à la température ambiante. Le spectre de transmission (figure II.5) a été déterminé à l'aide d'un spectrophotomètre et est d'environ 80 % sur une plage des longueurs d'onde de 380-740nm.



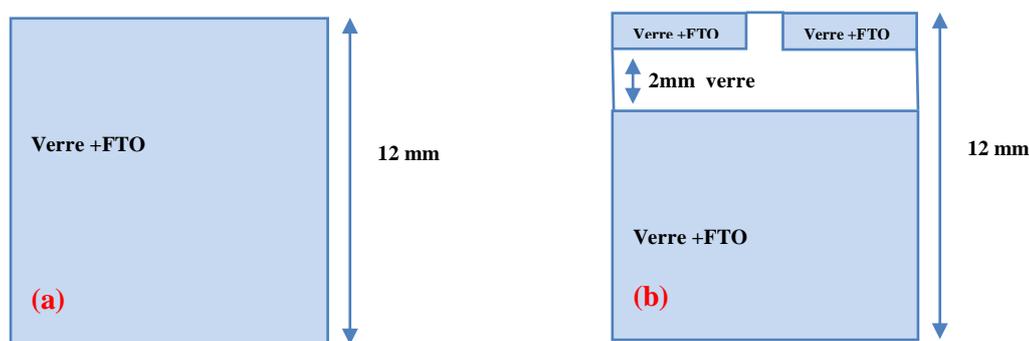
**Figure (II.5):** *Transmission optique du substrat FTO utilisé.*

### II.2.1.2. Gravure des substrats FTO

Pour des applications en cellules solaires, et afin d'avoir deux pixels sur chaque cellule, les substrats de FTO doivent avoir une certaine géométrie (figure II.6 .b). Pour cela, une partie de FTO (une bande de 2 mm) sera dissoute par attaque chimique à l'aide d'une poudre de zinc déposée sur la partie à graver, le reste sera recouvert soit avec du vernis ou du schoch, des gouttes d'acide chlorhydrique sont ensuite versées sur la poudre de zinc, une réaction exothermique se produit qui, mène à la dissolution de l'oxyde d'étain. Les substrats sont immédiatement lavés à

l'eau distillée pour se débarrasser de toute trace d'acide et de zinc qui peuvent abîmer les autres surfaces. Cette étape est suivie d'une vérification de la conductivité des zones non gravées et gravées à l'aide d'un ohmmètre.

Finalement, les substrats sont ensuite nettoyés à l'acétone pour retirer les surfaces couvertes du vernis. La figure (II.6) montre la géométrie des substrats FTO avant et après gravure.



**Figure (II.6):** Substrat de FTO : (a) avant la gravure, (b) après la gravure.

### II.2.1.3. Nettoyage des substrats

Le nettoyage des substrats de verre FTO est une étape de grande importance permettant l'adhérence des matériaux déposés par la suite [8]. Un soin particulier est porté à cette étape et au stockage de ces substrats avant leur utilisation.

La première étape de nettoyage est réalisée avec un détergent afin d'éliminer les impuretés grossières survenant lors de leur fabrication.

La deuxième étape de nettoyage est effectuée par immersion des substrats FTO gravés dans plusieurs solutions, acétone, éthanol et isopropanol, pendant 10 à 15 min dans un bain à ultrasons. Cette opération est suivie d'un rinçage à l'eau distillée pendant 15 min et séché à l'azote.

### II.2.1.4. Traitement de surface par UV-Ozone

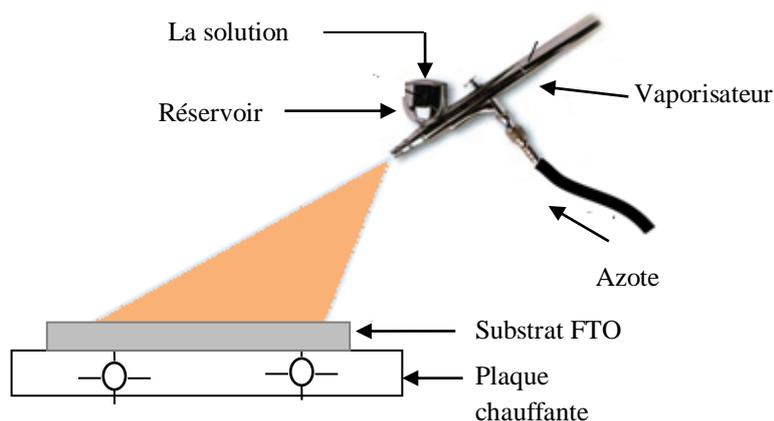
Le traitement UV-ozone est une étape complémentaire de traitement de surface, elle vient après le polissage chimique des substrats. Ce traitement permet de supprimer les composés organiques hydrophobes adsorbés en surface [9] et qui n'ont pas été éliminés dans les premières étapes de traitement de surface. Des études menées par Lee et al [10] ont montré que le traitement UV-ozone pendant 10 min permet d'améliorer le taux de recouvrement justifié par la mesure de l'angle de contact qui diminue après l'exposition sous UV-ozone, ce qui augmente l'hydrophilie de  $\text{TiO}_2$ .

### II.2.2. Techniques de dépôts des couches constituant la cellule

Dans cette partie, nous décrivons toutes les techniques de dépôt des couches minces qui constituent la cellule; nous avons utilisé trois techniques, le spray pyrolyse pour le dépôt de la couche dense de  $\text{TiO}_2$ , la technique de spin-coating pour le dépôt des couches de  $\text{TiO}_2$  poreux et de spiro et la technique d'évaporation (PVD) sous vide secondaire pour la contre-électrode.

#### II.2.2.1. Dépôt par pyrolyse en spray

Cette technique de dépôt est utilisée dans ce travail pour déposer une couche fine de  $\text{TiO}_2$  dense sur les substrats FTO gravés. Son principe consiste à vaporiser sur les substrats FTO gravés et préalablement chauffés, une solution contenant le précurseur à déposer. Cette solution est introduite dans le réservoir d'un pistolet aérogaphe branché à une source d'azote qui sert de gaz porteur. La figure (II.7) suivante montre le dispositif utilisé.

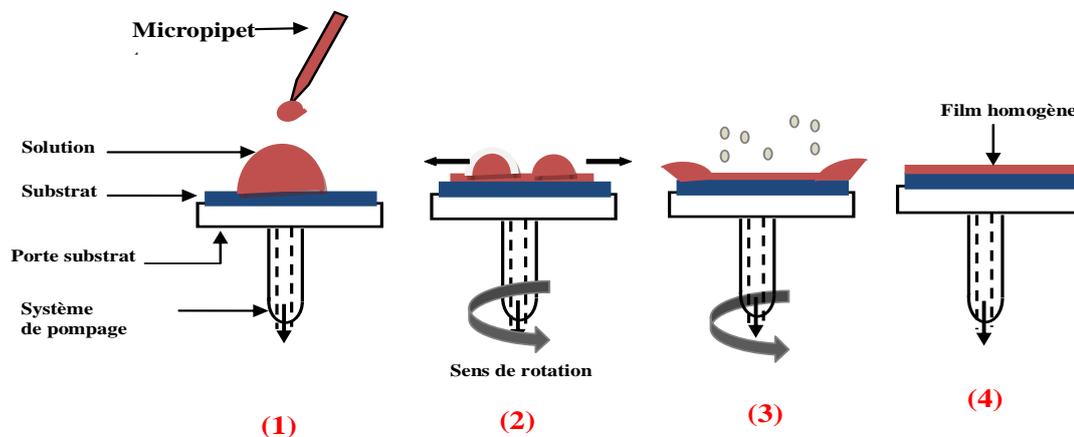


**Figure (II.7):** Représentation schématique du dispositif de pyrolyse en spray utilisé.

#### II.2.2.2. Dépôt par spin-coating

La technique du « spin-coating » ou dépôt à la tournette permet de déposer sur des substrats métalliques ou non métalliques des films minces d'une épaisseur qui peut atteindre jusqu'à 5 nm. C'est une technique très utilisée, en raison de sa facilité de mise en œuvre, de sa rapidité et de sa compatibilité avec tous types de substrat. Elle permet d'avoir des films minces de bonne qualité et très homogènes. Son principe consiste à déposer à l'aide d'une micropipette (étape 1) un volume de la solution contenant le matériau à déposer sur un substrat fixé sur le porte-échantillon grâce à un système d'aspiration. Le spin-coateur est ensuite mis en rotation (étape 2) pendant une certaine durée et grâce à la force centrifuge, la solution sera répartie d'une

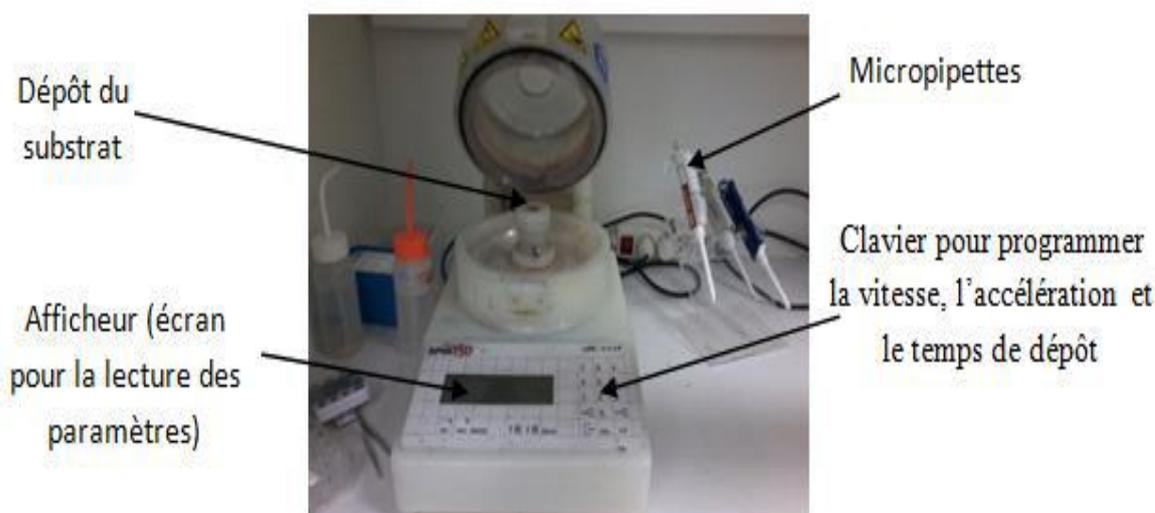
manière homogène sur le substrat (étape 3). Les dépôts sont réalisés à l'air libre et à la température ambiante. La figure (II.8) montre le schéma de principe de cette technique.



**Figure (II.8):** Schéma de principe de la tournette

L'épaisseur et l'homogénéité de la couche à déposer dépendent de plusieurs paramètres: ceux qui sont liés au spin-coater comme sa vitesse angulaire de rotation (rpm), son accélération (rpm/min) ainsi que le temps de dépôt; et les paramètres liés au composé à déposer [11], comme la viscosité, la concentration et la quantité de la solution mise sur le substrat.

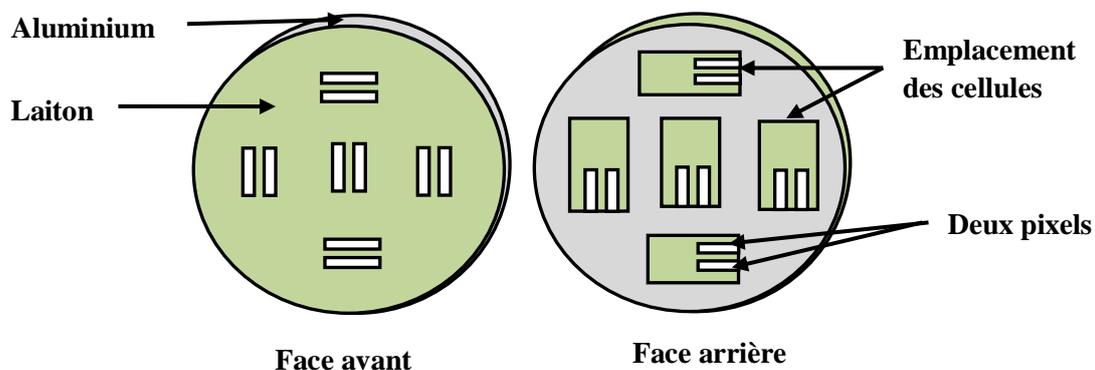
Dans ce travail, nous avons utilisé un spin-coater de type *SPIN 150* disponible au niveau du laboratoire XLIM de l'université de Limoges (figure II.9). Il est utilisé dans ce travail pour déposer la couche de  $\text{TiO}_2$  poreux et la couche de conducteur de trous (spiro-OmeTAD).



**Figure (II.9):** La tournette *SPIN 150* utilisée

### II.2.2.3. L'évaporation sous vide des électrodes métalliques

Le dépôt de la contre-électrode est réalisé à l'aide d'un évaporateur sous vide secondaire (environ  $10^{-6}$  mbar) assuré par deux pompes, une primaire à l'huile et la turbo-moléculaire (secondaire). Son principe consiste à évaporer sous effet Joule la matière à déposer en faisant varier le courant ou la tension aux bornes d'une ou deux nacelles en tungstène (selon le type d'évaporateur : un creuset ou deux creusets). Dans notre cas, nous avons varié manuellement le courant (jusqu'à 200 A ou 5 à 10 V), paramètres qui permettent d'atteindre la température d'évaporation du matériau à déposer. La distance qui sépare les cellules à la verticale des deux creusets est d'environ 20 cm. Les cellules sont posées à travers un masque qui détermine la géométrie de la cellule solaire réalisée. Le porte-cellule permet de réaliser 5 ou 9 cellules à la fois, ce qui rend possible la comparaison des résultats de toutes les cellules fabriquées dans les mêmes conditions et éventuellement la reproductibilité de leurs résultats. Ce masque permet de définir, sur une même cellule, deux surfaces actives indépendantes faisant chacune  $0,18 \text{ cm}^2$ . Il est composé de deux faces : l'une en laiton qui détermine la géométrie des pixels présents sur les cellules et l'autre en aluminium servant à positionner et à maintenir les cellules. La figure (II.10) montre la géométrie du masque à 5 cellules utilisé (face avant et face arrière). L'évaporateur est muni aussi en son intérieur d'un cache ou shutter qui permet de protéger l'ensemble des cellules des premières vapeurs qui peuvent contenir des impuretés.



**Figure (II.10):** Représentation Schématique des deux faces (arrière et avant) du masque utilisé durant l'évaporation de la contre-électrode d'or.

L'épaisseur du dépôt est contrôlée par une microbalance à quartz. Les vitesses d'évaporation utilisées dans ce travail sont autour de  $0.1 \text{ nm/s}$ . Les électrodes utilisées sont en or ou argent, le choix de ces deux matériaux revient à leur excellentes propriétés de conduction, ils permettent d'extraire rapidement les charges photogénérées, ce qui réduit leur recombinaison. La figure (II.11) représente un schéma de principe d'un évaporateur sous vide secondaire.

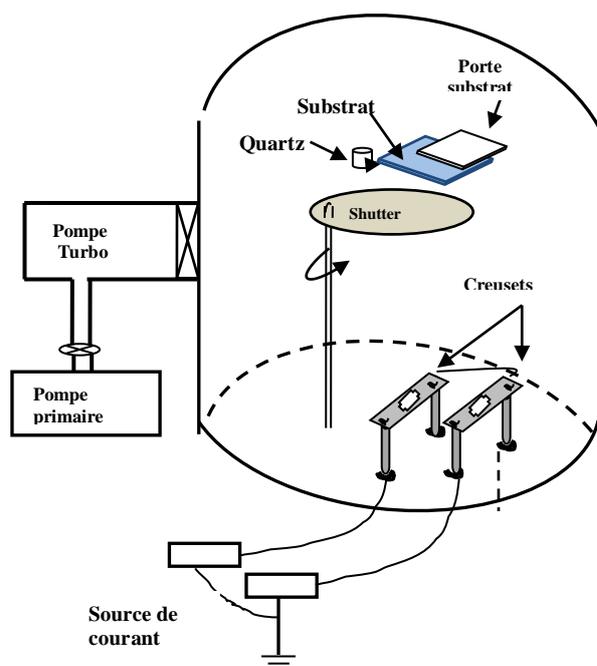


Figure (II.11): Schéma de principe d'un évaporateur sous vide secondaire.

### II.2.3. Techniques de caractérisation des cellules solaires élaborées

Les différentes couches qui constituent les cellules ainsi que les dispositifs photovoltaïques élaborés ont été caractérisées par plusieurs techniques de caractérisation, dont les principales sont présentées dans cette partie. L'accent est porté sur l'intérêt de ces caractérisations pour déterminer les performances des dispositifs photovoltaïques élaborés dans le cadre de ce travail de thèse. Des techniques complémentaires d'analyse seront traitées dans la dernière partie de ce chapitre.

#### II.2.3.1. Mesure de la caractéristique courant – tension

Le tracé de la caractéristique courant-tension  $I(V)$  ou  $J(V)$  (avec  $J$ , la densité de courant) permet d'extraire les différents paramètres photovoltaïques qui permettent d'évaluer les performances des dispositifs photovoltaïques comme la tension du circuit ouvert ( $V_{oc}$ ), le courant de court circuit ( $J_{sc}$ ), le facteur de forme (FF), le rendement de conversion électrique ( $\eta$ ), la résistance série ( $R_s$ ) et la résistance parallèle ou shunt ( $R_{sh}$ ).

Les caractéristiques courant-tension ( $I-V$ ) ont été réalisées en mesurant le courant généré par la cellule en fonction de la tension appliquée entre ses deux électrodes. Ces caractéristiques sont réalisées dans l'obscurité et sous éclairage à l'aide d'un simulateur solaire de type *Solar Cell Test KHS*, disponible à l'institut XLim de l'université de Limoges, calibré avec une photodiode au silicium monocristallin de réponse spectrale connue et piloté à un ordinateur via un programme labview qui permet de fixer les valeurs maximale et minimale de la tension

appliquée, le nombre de points d'acquisition pour chaque tension, le pas d'incrémentation, la surface active, etc. Afin d'assurer un éclairement incident constant durant toute la mesure des caractéristiques  $I(V)$ , le simulateur doit être très bien stabilisé. Pour cela, il est nécessaire de laisser le simulateur allumé pendant une certaine durée du temps. Son illumination doit correspondre au spectre solaire AM1.5 (norme ASTM E927) avec une puissance lumineuse de  $100 \text{ mW/cm}^2$ . À cause de la différence d'irradiance entre les deux spectres, un facteur de correction  $M$  ou (mismatch factor) est pris en considération [12,13], afin d'assurer une irradiance standard ( $100 \text{ mW/cm}^2$  dans les conditions AM1.5G) sur la cellule à tester. La figure (II.12) montre l'écart spectral entre le spectre standard AM1.5G et celui du simulateur.

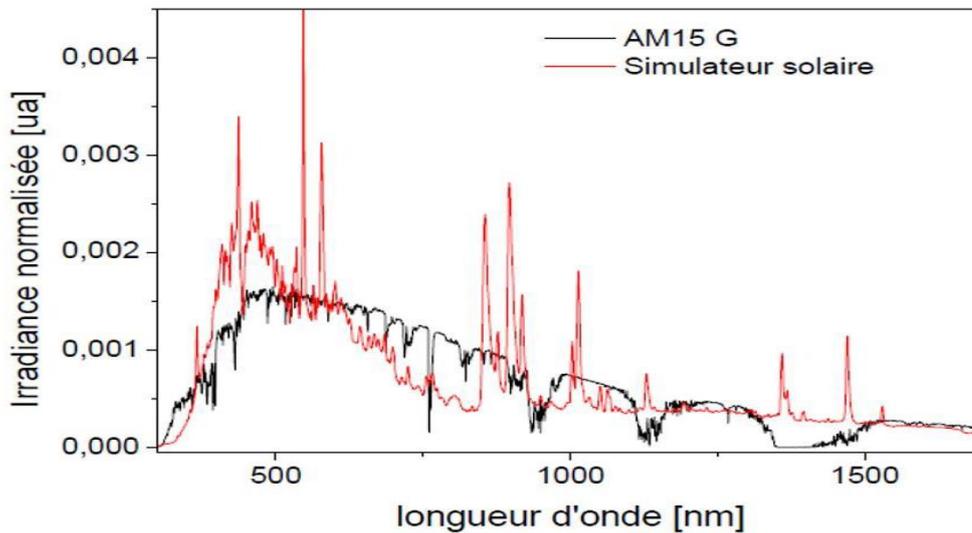


Figure (II.12): Spectres d'émission solaire (AM1,5G) et du simulateur solaire.

Le facteur  $M$  peut être exprimé par l'équation suivante :

$$M = \frac{\int E_{AM1.5G} S_{Ref}(\lambda) d\lambda}{\int E_{sim}(\lambda) S_{Ref}(\lambda) d\lambda} \times \frac{\int E_{sim}(\lambda) S_{cell}(\lambda) d\lambda}{\int E_{AM1.5G}(\lambda) S_{cell}(\lambda) d\lambda} \quad (\text{II. 1})$$

où :  $E_{AM1.5G}(\lambda)$  est l'intensité d'irradiation spectrale AM1.5G standard

$E_{sim}(\lambda)$  est l'intensité d'irradiation spectrale de la cellule de référence

$S_{Ref}(\lambda)$  est la sensibilité spectrale de la cellule de référence

$S_{cell}(\lambda)$  est la sensibilité spectrale de la cellule solaire à caractériser

Le premier terme de ce facteur représente le rapport des courants dans la cellule de référence. Le deuxième terme représente le rapport des courants dans la cellule à tester.

La sensibilité d'une cellule solaire est donnée en fonction de son rendement quantique externe ou IPCE (*incident photon to charge carrier efficiency*) par la relation :

$$S(\lambda) = \frac{q\lambda}{hc} \times IPCE (\%) \quad (\text{II.2})$$

$q$  : la charge élémentaire

$h$  : constante de Planck

$c$  : célérité de la lumière

Le banc de mesure de la caractéristique I(V) consiste à placer la cellule dans un boîtier (figure (II.13)), permettant la prise de contact (anode et deux cathodes) à l'aide de pointes en cuivre. Ce boîtier est relié à un interrupteur qui nous permet de passer d'un pixel à l'autre pour caractériser les deux cellules de chaque échantillon.



**Figure (II.13):** Boîtier de l'emplacement des cellules à caractérisé.

Le boîtier qui contient la cellule est relié à une source de courant-tension de type *KEITHLEY 2400* piloté par un ordinateur via le logiciel *LabVIEW*. Ce programme permet d'extraire les paramètres photovoltaïques de chaque cellule.

Le banc de mesure expérimental utilisé dans ce travail est représenté sur la figure I.14.



Figure (II.14): Banc de caractérisation  $J(V)$  des cellules solaires élaborées

### II.2.3.2. Rendement quantique externe (IPCE)

Le rendement quantique externe, aussi nommé Incident Photon to Charge Carrier Efficiency (IPCE) ou (EQE) est une caractérisation élémentaire à la caractérisation électrique  $I(V)$  permettant d'évaluer l'efficacité d'une cellule photovoltaïque. On définit le rendement quantique comme étant le nombre d'électrons générés par photon incident. Il permet de déterminer l'aptitude à convertir l'énergie lumineuse en énergie électrique en fonction des longueurs d'onde absorbées. Ce rendement quantique est défini par la relation suivante :

$$IPCE(\lambda) = \frac{N_e(\lambda)}{N_{ph}(\lambda)} = \frac{h \times c}{e \times \lambda} \times \frac{S_R(\lambda)}{J_{SC}^{Si}(\lambda)} \times J_{SC}(\lambda) \quad (II.4)$$

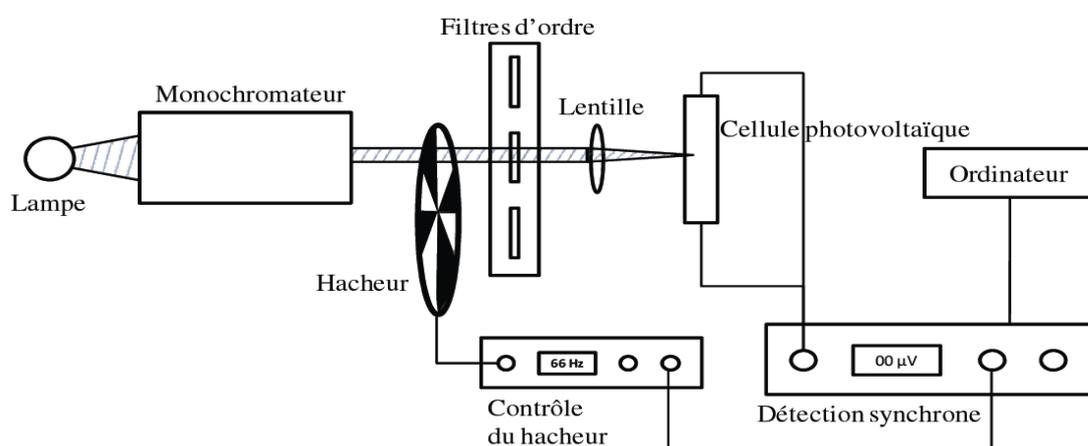
Où:  $N_e(\lambda)$  est le flux d'électrons générés,  $N_{ph}(\lambda)$  est le flux de photons incidents,  $J_{SC}$  est la densité de courant délivrée par la cellule à caractériser,  $J_{SC}^{Si}(\lambda)$  est la densité de courant mesurée par la diode de calibration,  $S_R(\lambda)$  est la réponse spectrale de la diode de calibration,  $\lambda$  est la longueur d'onde incidente (nm),  $h$  est la constante de Planck (J·s),  $c$  est la vitesse de la lumière ( $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ),  $e$  est la charge électronique (C).

L'IPCE permet de remonter à la valeur du courant de court circuit ( $J_{SC}$ ) pour un éclairage AM1.5G avec la relation suivante :

$$J_{SC} = \frac{q}{h \times c} \int \lambda I_r(\lambda) \times IPCE d\lambda = 0.81 \int \lambda I_r(\lambda) \times IPCE d\lambda \quad (II.5)$$

Avec :  $I_r(\lambda)$  est l'irradiance spectrale AM1.5G.

La réponse spectrale des cellules solaires élaborées est obtenue à l'aide d'un bac de mesure schématisé sur la figure II.15, il est disponible au laboratoire XLim de l'université de Limoges. La mesure s'effectue en premier lieu sur une photodiode (à la place de la cellule solaire) servant comme référence pour enregistrer l'intensité du faisceau lumineux incident et le spectre d'émission de la lampe ; ces deux grandeurs peuvent en effet varier sensiblement au cours du temps suite au vieillissement de la lampe. Le banc de mesure est composé essentiellement d'une lampe en Xénon, de puissance 75 W, qui émet un rayonnement qui traverse un monochromateur relié à un boîtier de mesure contenant la cellule à caractériser. Ce boîtier est connecté à un multimètre de type KEITHLEY 485 piloté par un ordinateur via un programme Labview qui permet de donner directement la courbe d'IPCE et la valeur du courant de court circuit  $J_{sc}$ . Afin d'améliorer la précision de la mesure, une moyenne de 100 valeurs sur un intervalle de longueurs d'onde de 300 à 800 nm a été effectuée.



**Figure (II.15):** Banc de mesure de la réponse spectrale des cellules.

### II.3. Techniques de caractérisation physico-chimique

#### II.3.1. Caractérisation morphologique (microscopie électronique à balayage)

Le microscope électronique à balayage (MEB) ou Scanning Electron Microscopy (SEM) est utilisé essentiellement pour déterminer la morphologie de la surface des échantillons. Ces images sont formées principalement à l'aide des émissions électroniques de surface (électrons secondaires et électrons rétrodiffusés) suite à l'interaction d'un faisceau d'électrons avec la surface de l'échantillon. Différents contrastes peuvent être observés, apportant des informations très variées sur l'échantillon, essentiellement sur son relief ou contraste topographique, mais aussi sur la répartition des phases en présence (contraste « de numéro atomique » à l'aide des électrons rétrodiffusés). Par ailleurs, lors de l'impact du faisceau d'électrons avec l'échantillon, une émission de rayons X a lieu, ceux-ci peuvent être analysés par spectrométrie à sélection

d'énergie (couramment nommée EDS « *Energy Dispersive Spectrometry* » ou EDX « *Energy Dispersive X-rays spectrometry* »). Couplé au MEB, un détecteur EDX permet de faire le lien entre les rayons X émis par l'échantillon et la nature des éléments chimiques qui le composent. Son principe consiste à bombarder l'échantillon par un faisceau d'électrons d'énergie de l'ordre de 10 à 40 kV. Le détecteur UDS utilisé est de référence EDAX ZAF, couplé au microscope à balayage. Ceci permet également la réalisation d'une imagerie de la répartition des éléments (images X).

Le microscope électronique à balayage utilisé dans ce travail est de type XL30 ESEM disponible à l'université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou. La tension d'accélération utilisée pour les observations en électrons secondaires est de 20 kV. La figure (II.16) montre l'image du microscope utilisé pour caractériser les nanotubes de TiO<sub>2</sub>.



**Figure(II.16) :** *Microscope électronique à balayage utilisé.*

### **II.3.2. Caractérisation structurale (DRX)**

La diffraction des rayons X est une technique universelle largement utilisée dans différents domaines de la science des matériaux. Ses applications permettent non seulement une connaissance sur les propriétés structurales et microstructurales telles que les paramètres de la maille, la composition, la taille moyenne des cristallites..., mais aussi leur éventuelle orientation préférentielle par rapport à la surface du substrat.

Cette méthode d'analyse repose sur l'interaction élastique d'un mince faisceau monochromatique de rayons X dont la longueur d'onde est connue, et les plans cristallins du matériau qui agissent comme des surfaces réfléchissantes. La partie irradiée de l'échantillon est suffisamment

importante pour contenir un grand nombre de cristallites à orientations aléatoires. On obtient une interférence constructive si la différence de chemin optique des rayons réfléchis provenant des différents plans est un multiple entier de la longueur d'onde des rayons X. Pour une longueur d'onde donnée, cette condition est liée à la distance intertriculaire  $d$  et  $\theta$  (figure II.17) par la loi de Bragg (equation II.6) :

$$n \lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta \quad (\text{II.6})$$

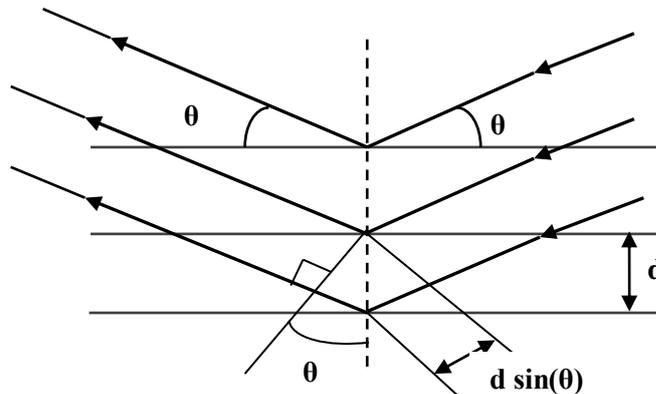
Où,

$\lambda$  : longueur d'onde du rayonnement (Å). Pour nos application,  $\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$

$\theta$  : angle de diffraction (rad)

$d_{hkl}$  : distance inter réticulaire (Å)

$n$  : ordre de diffraction (entier positif)



**Figure (II.17):** Schéma de diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires.

La diffusion cohérente ou diffraction résultante permet l'obtention d'un spectrogramme et la détermination des distances réticulaires des plans diffractant.

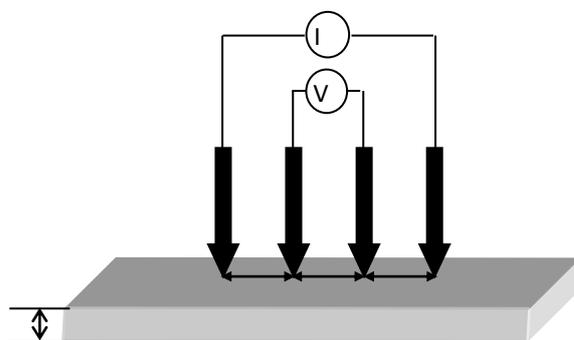
L'identification des espèces cristallines s'appuie sur la comparaison des valeurs expérimentales des distances réticulaires, obtenues après diffraction, des échantillons avec les données du fichier de référence J.C.P.D.S (*Joint Committee Powder Diffraction Standard*) réalisé par ASTM (*American Society of Testing and Materials*) qui recense la plupart de ces informations. Le diffractomètre utilisé dans notre travail est de type XPERT PRO, disponible à l'université de Bumerdes.



**Figure (II.18):** *Dispositif expérimental de caractérisation structurale (DRX) utilisé.*

### **II.3.3. La technique des quatre pointes**

La technique des quatre pointes a été initialement développée par Frank Wenner en 1916 pour mesurer la résistivité de la terre [14]. Cette technique est commodément utilisée pour mesurer la variation spatiale de la résistivité des films minces conducteurs et semiconducteurs par un système de 4 pointes en forme d'aiguille disposées en ligne (figure (II.19)). Son principe consiste à injecter un courant via deux pointes: ce sont les deux pointes externes dans le cas des pointes alignées ou deux pointes adjacentes dans le cas des pointes disposées en carré. Les deux autres pointes servent à déterminer la tension, ce qui nous permet de déterminer le rapport  $\frac{|\Delta V|}{I}$ .



**Figure (II.19):** *Principe des quatre pointes alignées*

Dans le cas des échantillons semi infinis, le rapport  $\frac{|\Delta V|}{I}$  est relié à la résistivité du matériau par la relation suivante :

$$\rho = 2 \pi S \frac{|\Delta V|}{I} \quad (\text{II.7})$$

Avec:  $S$  la distance entre les points.

L'unité de mesure est typiquement l'Ohm/carré ( $\Omega/\square$ ), mais lorsque l'épaisseur de la couche déposée est connue, la résistivité dans ce cas s'exprime en Ohm/cm.

La résistance par carré se détermine en mesurant le rapport de la chute de tension ( $V$ ) des deux sondes internes au courant appliqué ( $I$ ) mesuré à partir des deux sondes externes. Le résultat a été multiplié par un facteur de correction géométrique qui dépend de la géométrie de la sonde, donnée par la relation :

$$R_s = k (IV) \quad (\text{II.8})$$

$$R_{\square} = 4.53 \frac{V(V)}{I(A)} (\Omega) \quad (\text{II.9})$$

Et la résistivité  $\rho$  ( $\Omega\text{cm}$ ) est définie par :

$$\rho = R \times e (\Omega \text{ cm}) \quad (\text{II.10})$$

Où  $e$  présente l'épaisseur du film.

Le dispositif expérimental utilisé dans ce travail, pour la mesure de la résistance carrée des couches de  $\text{TiO}_2$  nanotubes traitées thermiquement aux différentes températures, est un CMT-SR2000-N, disponible au niveau de CRTSE d'Alger (Centre de Recherche en Technologie des Semiconducteurs pour Energétique). Ce dispositif donne directement la mesure de la résistivité sur un afficheur digital (Figure II.20).



**Figure (II.20):** Photographie du dispositif de mesure de la résistance carrée.

### II.3.4. Spectroscopie UV-visible

#### II.3.4. 1. Définition

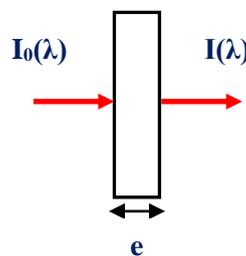
La spectroscopie UV-Visible a été utilisée dans ce travail pour déterminer les propriétés optiques des couches minces de TiO<sub>2</sub> nanotubes et des différentes couches qui constituent la cellule solaire élaborée. Cette technique d'analyse permet d'étudier les propriétés d'absorption d'un matériau à partir de l'intensité d'un faisceau lumineux monochromatique réfléchi ou transmis par l'échantillon, par rapport à l'intensité du faisceau incident. Ceci est décrit par la loi de *Beer-Lambert* qui relie l'absorbance  $A$  au rapport d'intensité du faisceau lumineux incident  $I$  et transmis ( $I_0$ ):

$$A = -\text{Log } T = -\text{Log} \left( \frac{I}{I_0} \right) \quad (\text{II.11})$$

où  $T$  est la transmittance,  $I_0$  est l'intensité lumineuse incidente,  $I$  l'intensité de la lumière transmise par l'échantillon.

Le coefficient d'absorption correspond à l'absorption du film mince en fonction de son épaisseur  $e$ .

$$\alpha(\lambda) = \frac{A}{e} \quad (\text{II.12})$$



La spectroscopie optique ou spectrophotométrie est une méthode analytique quantitative qui consiste à mesurer les propriétés optiques des matériaux comme la transmission totale ( $T$ ), la réflexion totale ( $R$ ) ou l'absorption ( $A$ ). Dans le cas d'un matériau complètement opaque, la transmission  $T = 0$ , et pour les matériaux complètement transparents, la transmission  $T = 100\%$ . À partir de la mesure de la transmission et de la réflexion, on peut déduire l'absorption optique ( $A$ ) qui est reliée avec la transmission et la réflexion par la relation :

$$A = 100 - (T + R) \quad (\text{I.13})$$

### II.3.4. 2. Courbes de Kubelka-Munk et courbes de Tauc

A partir des mesures de réflexion, il est possible de déterminer le *gap* des échantillons. La méthode consiste à convertir la Réflectance via la transformée de *Kubelka-Munk*, donnant un spectre de pseudo-absorption selon l'équation suivante :

$$F(R) = \frac{K}{S} = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad \text{(II.14)}$$

Avec :

**K**: coefficient d'absorption

**S**: coefficient de diffusion

**R**: la Réflectance

Le coefficient de diffusion, *S*, varie très peu dans la gamme visible du spectre pour la plupart des matériaux, ainsi, on peut considérer donc la fonction *F(R)* comme une fonction de pseudo-absorption (*A*), elle est reliée avec l'énergie de la bande interdite *E<sub>g</sub>* par l'équation de Tauc :

$$(F(R)h\nu)^n = h\nu - E_g \quad \text{(II.15)}$$

Avec : *hν* l'énergie du photon, *n* égal à ½ dans le cas d'une transition directe et égal à 2 dans le cas d'une transition indirecte.

La représentation graphique de la courbe de Tauc qui donne l'évolution de  $(F(R)h\nu)^n$  en fonction de l'énergie du photon (*hν*) conduit à la détermination du *gap* optique par l'intersection de l'extrapolation de la partie linéaire de la courbe avec l'axe de l'énergie (*hν*).

### II.3.4. 3. Principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre

Le principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre est basé sur une excitation monochromatique à partir d'une source de lumière polychromatique. Le faisceau monochromatique est focalisé sur un miroir qui le transmet vers un diviseur de faisceau. Après avoir divisé le faisceau en deux faisceaux d'intensités égales, l'un traverse la référence et l'autre traverse l'échantillon à analyser. Les deux faisceaux sont ensuite envoyés vers un photomultiplicateur puis vers un enregistreur qui permet de mesurer l'intensité de la lumière transmise (*I*) après son passage à travers l'échantillon et l'intensité de la lumière incidente *I<sub>0</sub>*. Le rapport  $(\frac{I}{I_0})$  est appelé la transmittance  $T = (\frac{I}{I_0})$

Il est important de noter qu'avant de faire les mesures, une ligne de base est faite pour mesurer le rapport entre les signaux passant par la référence et ceux passant par la partie où devra être placé l'échantillon pendant les mesures. La figure (II.21) montre une représentation schématique du principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre.

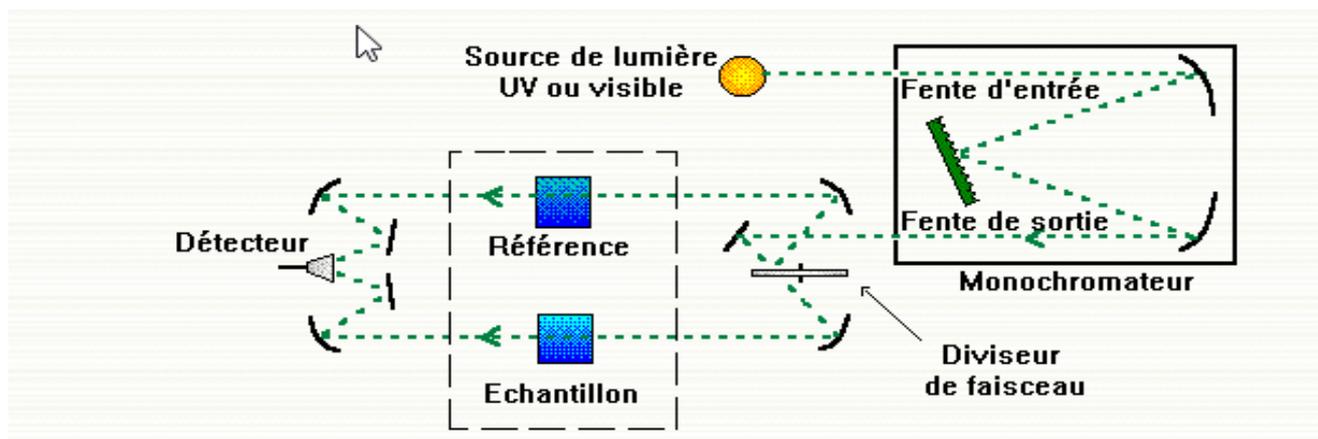


Figure (II.21): Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau [15].

Dans ce travail nous avons utilisés deux spectrophotomètres, un pour la caractérisation des couches des nanotubes de  $\text{TiO}_2$ , disponible au niveau du (CRTSE), de type UV- VIS PIR model CARY 500 DE VARIAN ; et un autre pour caractériser les couches constituant les cellules solaires, il est de type UV-visible-proche IR (SAFAS 200 DES) à double faisceau, couvrant la gamme de longueurs d'ondes de 180 nm à 1010 nm, avec une résolution de 1nm à l'air ambiant, disponible à l'institut Xlim de l'Université de Limoges. La figure II.22 montre le spectrophotomètre utilisé, de l'institut XLIM de l'université de Limoges.



Figure (II.22): Spectrophotomètre de type (SAFAS 200 DES) utilisé.

### **II.4. Conclusion**

Ce chapitre présente les étapes de préparation des substrats de titane et de FTO et il décrit les différentes techniques expérimentales utilisées durant notre travail. Dans une première partie, nous avons présenté les conditions expérimentales d'élaboration et de caractérisation des nanotubes de  $\text{TiO}_2$ . Dans la seconde partie, nous avons décrit les techniques de dépôts de couches minces de  $\text{TiO}_2$  dense, de  $\text{TiO}_2$  poreux et du spiro-Ometad ainsi que les premières techniques de caractérisation qui permettent d'évaluer les performances des dispositifs photovoltaïques élaborés. En dernière partie, nous avons décrit les différentes techniques de caractérisation physicochimiques utilisées pour les nanotubes de  $\text{TiO}_2$  ainsi que les différentes couches qui constituent la cellule solaire, tout en essayant de donner une brève description du principe de fonctionnement et des informations que fournit chaque technique.

### Références bibliographiques du chapitre II

- [1] J. M. Macaka, M. Jarosovab, A. Jägerc, H. Sophaa, M. Klementová, Influence of the Ti Microstructure on Anodic Self-Organized TiO<sub>2</sub> Nanotube Layers Produced in Ethylene Glycol Electrolytes, *J. Appl. Phys.* 113(2016)012
- [2] S. Ismail, K. N. Asyikin, A. N. Hisham, M. Mamat, M. Azam, TiO<sub>2</sub> nanotubes formation in ethylene glycol solution, *Materials Science*, (2017).
- [3] M. Motola, L. Hromadko, J. Prikryl, H. Sopha, M. Krbal, J. M. Macak, Intrinsic properties of high-aspect ratio single- and double-wall anodic TiO<sub>2</sub> nanotube layers annealed at different temperatures, *Electrochimica Acta*, 352 (2020)136479.
- [4] S. So, F. Riboni, I. Hwang, P. Schmuki, The double-walled nature of TiO<sub>2</sub> nanotubes and formation of tube-in-tube structures – a characterization of different tube morphologies, *J. Electroanal. Chem.* 231 (2017)721-731.
- [5] X. Chen and S. S. Mao, "Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications," *Chem. Rev.* 107 (2007) 2891–2959.
- [6] D. Khudhair et al., "Anodization parameters influencing the morphology and electrical properties of TiO<sub>2</sub> nanotubes for living cell interfacing and investigations," *Mater. Sci. Eng. C*, 59 (2016) 1125–1142.
- [7] R. Belchi, Architectures à base de nanostructures de carbone et TiO<sub>2</sub> pour le photovoltaïque, thèse de doctorat, Université Paris-Saclay, 2019.
- [8] Kim J. S., Cacialli F., Granstrom M., Friend R. H., Johansson N., Salaneck W. R., Daik R. and Feast W. J., Characterisation of the properties of surface-treated indium-tin oxide thin films, *Synth. Met.* 101(1999), 111-112.
- [9] A. Mills and M. Crow, A Study of Factors that Change the Wettability of Titania Films, *Int. J. Photoenergy*, vol. (2008) 1–6.
- [10] H. Lee, S. Rhee, J. Kim, C. Lee, and H. Kim, Surface coverage enhancement of a mixed halide perovskite film by using an UV-ozone treatment, *J. Korean Phys. Soc.* 69(2016) 406–411.
- [11] L. E. Scriven, "Physics and applications of dip coating and spin coating," *MRS Online Proc. Libr. Arch.*, 121(1988).
- [12] Shrotriya, B. V. et al. Accurate Measurement and Characterization of Organic Solar Cells. *Adv. Funct. Mater.* 16 (2016) 2016–2023.
- [13] Snaith, H. J. How should you measure your excitonic solar cells *Energy Environ. Sci.* 5 (2012)6513–6520.
- [14] F. Wenner. *Bull. Bureau Stand.* (1916) 469–478.
- [15] S. Merazga, Etude des propriétés des couches minces de carbure de silicium amorphe application couche antireflet et passivation, 2015 (2018).

# **Chapitre III**

## **Synthèse et Etude de la Stabilité Thermique des Nanotubes de TiO<sub>2</sub>**

### Chapitre III : Synthèse et Étude de la Stabilité Thermique des Nanotubes de $\text{TiO}_2$

Beaucoup de travaux de la littérature ont montré que les nanostructures d'oxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) peuvent se présenter sous plusieurs morphologies (nanofils, nanoparticules, nanocolonnes, etc.). Il a été montré que la formation d'un réseau nanotubulaire bien structuré et orienté permet non seulement d'augmenter la surface spécifique du matériau, mais aussi d'améliorer fortement ses performances photoélectrochimiques [1], par rapport à un film de nanoparticules non organisé [2-4]. Ce qui fait du  $\text{TiO}_2$  nanotubulaire

un bon candidat en tant que matériau d'électrode pour des cellules photovoltaïques à colorant. En effet, sa structure unidimensionnelle alignée perpendiculairement au substrat lui permet de faciliter la collecte et le transfert rapide de charges photogénérées à travers la couche, réduisant ainsi la vitesse de recombinaison de ces charges [5.6].

Plusieurs techniques d'élaboration des nanotubes existent. Le choix de la méthode ainsi que les conditions expérimentales se sont avérés importants. Dans ce travail, nous avons choisi l'anodisation électrochimique, qui est une méthode simple et facile à mettre en œuvre. Elle permet de bien contrôler les paramètres géométriques des nanotubes avec une bonne précision en ajustant convenablement les conditions électrochimiques (potentiel appliqué, durée, composition de l'électrolyte, etc.) [7-9]. Ce chapitre est réparti en deux grandes parties : dans la première partie, nous présentons les résultats d'analyse des structures nanotubulaires de  $\text{TiO}_2$  obtenues par le procédé d'anodisation électrochimique et l'évolution de leurs paramètres géométriques (longueur, diamètre et épaisseur) en fonction de la tension et du temps d'anodisation.

Les nanotubes obtenus après anodisation sont amorphes, leurs cristallisations leur confèrent des propriétés intéressantes pour leur exploitation. Le choix de la température de recuit s'avère donc très important, il permet de contrôler la forme cristalline des phases pure (anatase, rutil ou brookite) ou un mélange de ces phases qui a démontré ces dernières années son efficacité comparé aux phases pures.

La dernière partie de ce chapitre a pour but d'établir une corrélation entre les différentes propriétés des nanotubes et la température de recuit. La caractérisation de ces structures a été

réalisée par différentes techniques d'analyses; la microscopie électronique à balayage, la diffraction de rayons X, la spectrophotométrie UV-visible, la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) et la méthode des quatre pointes.

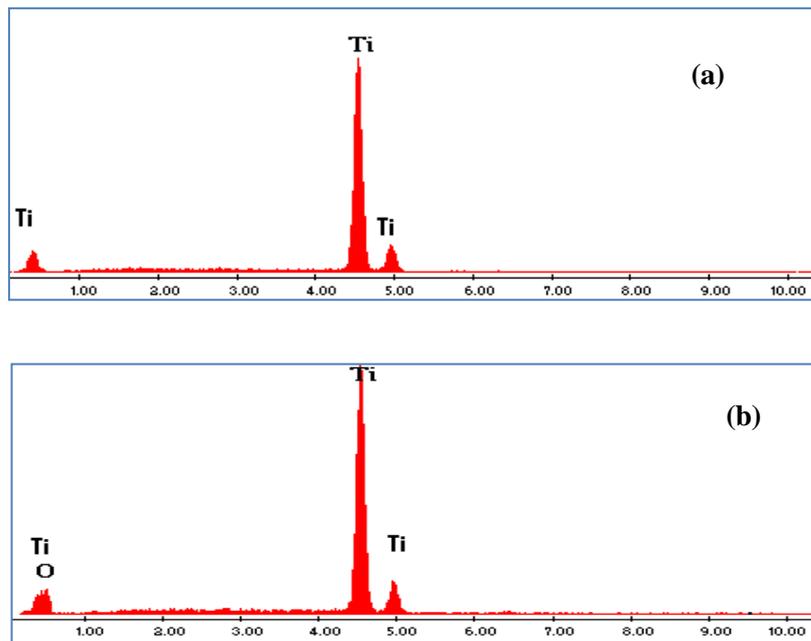
### III.1. Caractérisation des nanotubes de $\text{TiO}_2$

La morphologie des nanotubes dépend fortement des conditions d'élaboration telles que la composition de l'électrolyte (concentration en ions fluorure, pH, quantité d'eau, présence d'un solvant organique...), la température de l'électrolyte, la durée de maintien et la tension d'anodisation. Dans la première partie de ce chapitre, on s'est intéressé uniquement à l'étude de l'effet de la tension et du temps d'anodisation sur la morphologie des structures nanotubulaires obtenues par le procédé d'anodisation électrochimique.

Des plaques de titane de nuance T35, de dimension  $1 \text{ cm}^2$  et d'environ 1 mm d'épaisseur, sont utilisées pour faire croître des structures nanotubulaires sur le Ti avec la procédure d'anodisation électrochimique. Les échantillons ont été polis à l'aide du papier de carbure de silicium de granulométrie allant de 500 à 4000. Le polissage final a été effectué à l'aide d'un feutre imbibé d'alumine. Les échantillons ont ensuite été nettoyés chimiquement aux ultrasons avec l'acétone, l'éthanol et l'eau désionisée, et séchés à l'air chaud. Toutes les expériences ont été réalisées à température ambiante. Après anodisation, les échantillons ont été ensuite rincés à l'eau désionisée et séchés à l'air chaud.

#### III.1.1. Analyse EDX des nanotubes de $\text{TiO}_2$ (micro analyse X)

La microanalyse chimique a été réalisée en utilisant la technique EDAX couplée au microscope électronique à balayage. Cette technique est réalisée sur le substrat de titane et sur un échantillon anodisé à 50 V pendant 2 h et recuit pendant 3 heures à la température de  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ . La figure III.1 montre des spectres de rayons X à dispersion d'énergie pour un substrat en titane (figure III.1 (a)) et au nanotube de  $\text{TiO}_2$  recuit à  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  pendant 3 heures (figure III.1 (b)). D'après ces figures, on remarque que le substrat de titane est composé de deux pics de Ti relatifs aux raies  $\text{K}\alpha$  et  $\text{K}\beta$  de Ti qui se situent approximativement à 4,5 et 4,9 keV, respectivement. Les structures nanotubulaires sont composées de Ti et de O. La présence d'oxygène confirme que les nanotubes obtenus sont composés d'oxyde de titane. Le pic  $\text{L}\alpha$  de Ti et le pic  $\text{K}\alpha$  de O sont si proches qu'ils se superposent. Une analyse quantitative du rapport Ti / O n'a pas été effectuée en raison de la difficulté de diviser avec précision le pic  $\text{K}\alpha$  (O) à 0,51 keV et le pic  $\text{L}\alpha$  (Ti) à 0,48 keV.

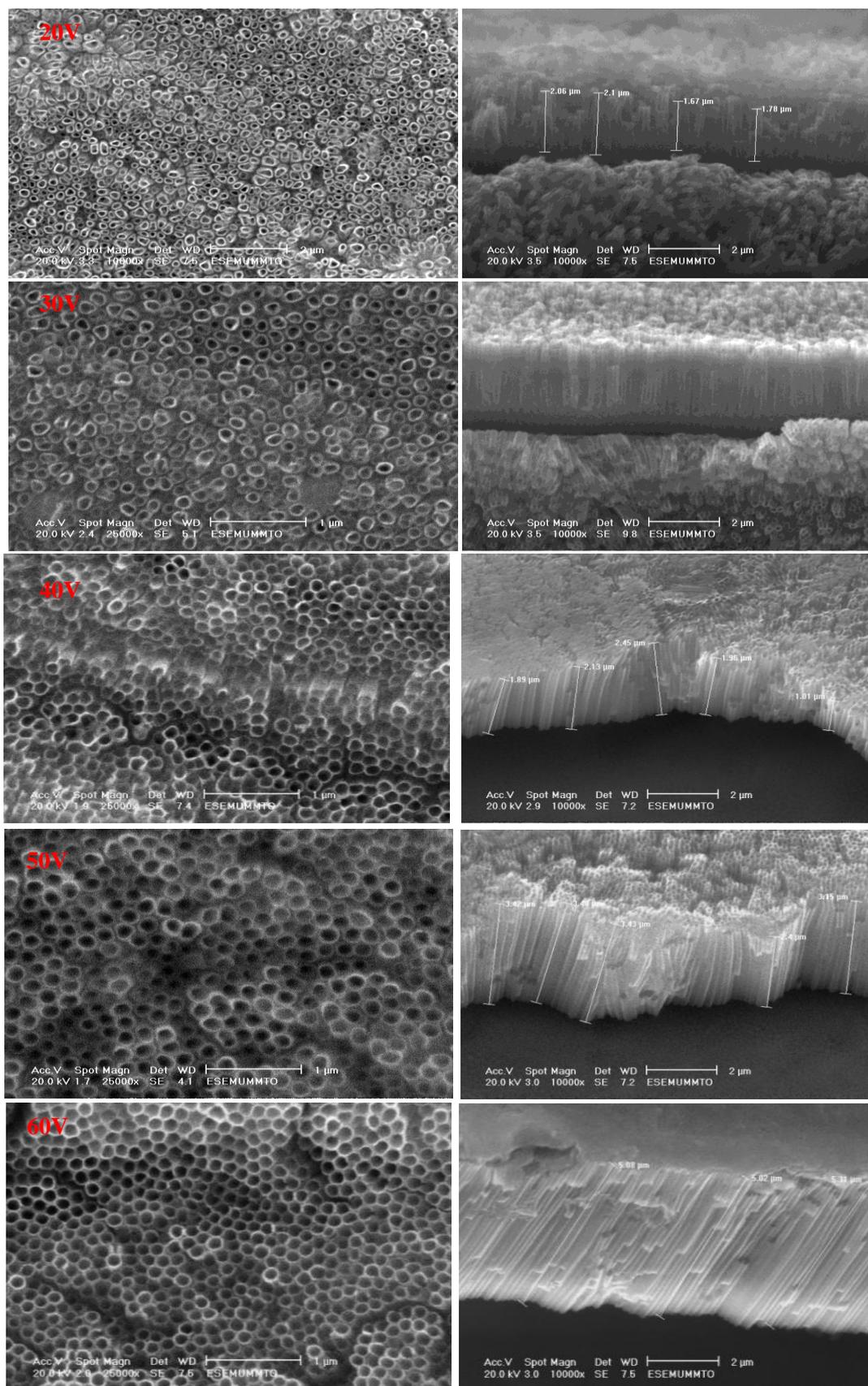


**Figure (III.1):** Spectres EDX du substrat de Ti (a) et des nanotubes de  $\text{TiO}_2$  traité à  $500\text{ }^\circ\text{C}$  pendant 3h (b).

### III.1.2. Effet de la tension d’anodisation sur la morphologie des nanotubes de $\text{TiO}_2$

La tension appliquée est l’un des paramètres clés permettant de contrôler les caractéristiques géométriques des nanotubes. Elle détermine la force du champ électrique à travers l’oxyde et donc la vitesse de migration des espèces ioniques; ce qui affecte directement le diamètre des NTs [10]. Le choix de la tension appliquée se fait généralement en fonction de la nature de l’électrolyte. Pour les électrolytes aqueux, des valeurs ont été trouvées dans la littérature variant de 5-30 V; elles varient de 10-60 V pour les électrolytes organiques [11].

Les images MEB de la figure (III.2), représentent la vue en section et de surface des échantillons de titane anodisés aux différents potentiels. Ces images montrent que dans les conditions expérimentales utilisées, l’application d’un potentiel de 20 V ne suffit pas vraiment pour réaliser un réseau de nanotubes homogène et bien orienté. En effet, dans les électrolytes organiques de grande viscosité et de faible conductivité [12, 13], comme dans notre cas avec l’éthylène glycol, la migration et la diffusion des ions de fluore, qui assure la dissolution de  $\text{TiO}_2$  et la formation des pores, nécessite un grand champ électrique. En revanche, en augmentant le potentiel jusqu’à 60 V, le champ électrique devient de plus en plus important et les nanotubes obtenus présentent un meilleur alignement, une bonne organisation et une morphologie semblable à celle décrite dans la littérature [14-16]. Des fissures apparentes sur la micrographie de l’échantillon anodisé à 60 V qui sont dues aux contraintes internes induites par le grand champ électrique.



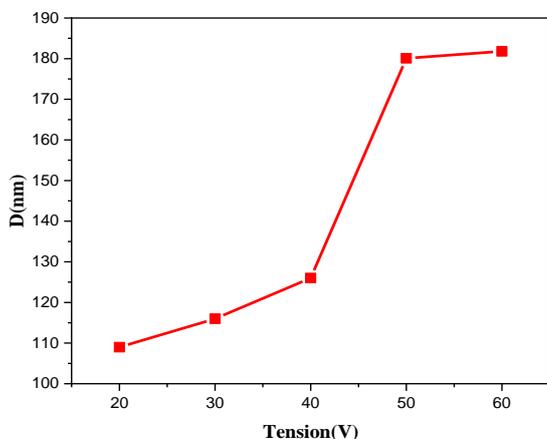
**Figure (III.2):** Micrographies MEB des substrats de titane anodisé aux différentes tensions d'anodisation : 20, 30, 40, 50 et 60 V pendant 2 heures dans la solution éthylène glycol (2 % d'eau, 0,27 M  $\text{NH}_4\text{F}$ )

Les paramètres géométriques des nanotubes de TiO<sub>2</sub> comme le diamètre interne (Di), la longueur(L) et l'épaisseur des parois (W) sont estimés à travers les images MEB et ils sont représentés sur le tableau (III.1). Ces résultats montrent bien la dépendance du diamètre et de la longueur des nanotubes avec de la tension d'anodisation [17-22]. À mesure que la tension d'anodisation augmente de 20 à 60 V, le diamètre interne croît de 109 à 181 nm et la longueur augmente de 2.34 à 5.35 μm. L'épaisseur des parois, par contre, n'affiche aucune dépendance en fonction du potentiel appliqué.

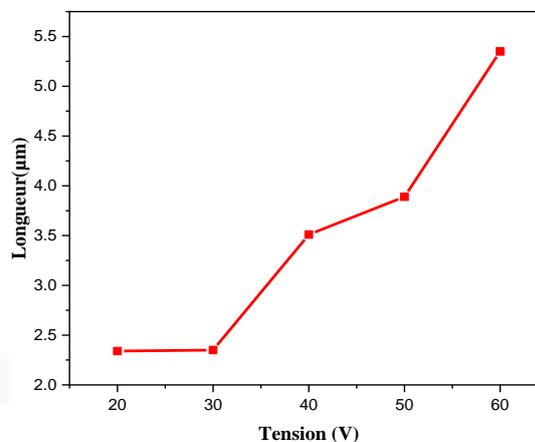
**Tableau (III.1):** Paramètres géométriques des nanotubes de TiO<sub>2</sub> déduits des images MEB.

Potentiel (V)	Di (nm)	W(nm)	L (μm)
20	109.00	22.65	2.34
30	116.00	28.65	2.35
40	126.00	16.33	3.51
50	180,01	28,14	3,89
60	181.80	13.57	5.35

L'effet de la tension d'anodisation sur le diamètre et la longueur des nanotubes de TiO<sub>2</sub> est représenté sur les figures (III. 3) et (III. 4). D'après ces figures, on remarque que le diamètre interne varie linéairement avec la tension d'anodisation, notamment pour des tensions allant de 20 à 50 V, ce qui est cohérent avec les travaux de la littérature [20,23-27].



**Figure (III.3):** variation du diamètre des nanotubes de TiO<sub>2</sub> en fonction de la tension



**Figure (III.4):** variation de la longueur des nanotubes de TiO<sub>2</sub> en fonction de la tension

Des travaux de la littérature [28-30] montrent que l'anodisation à 30, 40 et 50 V dans la solution d'éthylène glycol entraîne une augmentation de la longueur et de l'épaisseur des nanotubes tandis que leur diamètre interne diminue. Ceci est expliqué par l'augmentation de la vitesse de croissance des nanotubes, qui est gouvernée par la réaction d'oxydation (formation de l'oxyde). L'effet inverse est observé à partir de 50 V : la longueur et l'épaisseur diminuent, par contre le diamètre augmente. Dans ce cas, d'après les mêmes auteurs, le système est gouverné par la réaction de dissolution de l'oxyde (forte vitesse de dissolution).

Lianjie et al. [31] ont montré que l'anodisation d'une feuille de titane pour des tensions de 30, 40, 50 et 60 V dans la solution contenant 0.25 wt % NH<sub>4</sub>F, 75 ml d'éthylène glycol et 2 vol % en eau, révélait une disposition régulière des pores du film, le diamètre de ces pores augmente progressivement avec le potentiel d'anodisation et les diamètres obtenus varient de 30 à 90 nm. Bauer et al. [32] ont rapporté que des nanotubes d'un diamètre compris entre 15 et 120 nm peuvent être réalisés par anodisation dans un électrolyte composé de 1 mol/L H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> + 0,3 % en poids de HF à des tensions comprises entre 1 et 25 V. Gong et al. [33] ont montré que l'anodisation dans un électrolyte aqueux contenant 0,5 % en poids d'acide fluorhydrique (HF), à des tensions variant de 3 à 20 V, entraîne la formation de structures tubulaires avec des diamètres de pores augmentant de 15 à 30 nm. Aussi, Macak et al. [23] montrent que l'anodisation d'une plaque de titane dans un mélange eau/glycérol avec 0,27 mol/L de NH<sub>4</sub>F conduit à la formation des nanotubes de diamètres variant de 20 à 300 nm pour des tensions variant de 2 à 40V. En effet, une relation linéaire entre le diamètre  $d$  du nanotube et le potentiel  $V$  appliqué a été suggérée par Macak et al [32] selon l'équation III.1.

$$d(\text{nm}) = K \times V \quad \text{(III.1)}$$

Où :

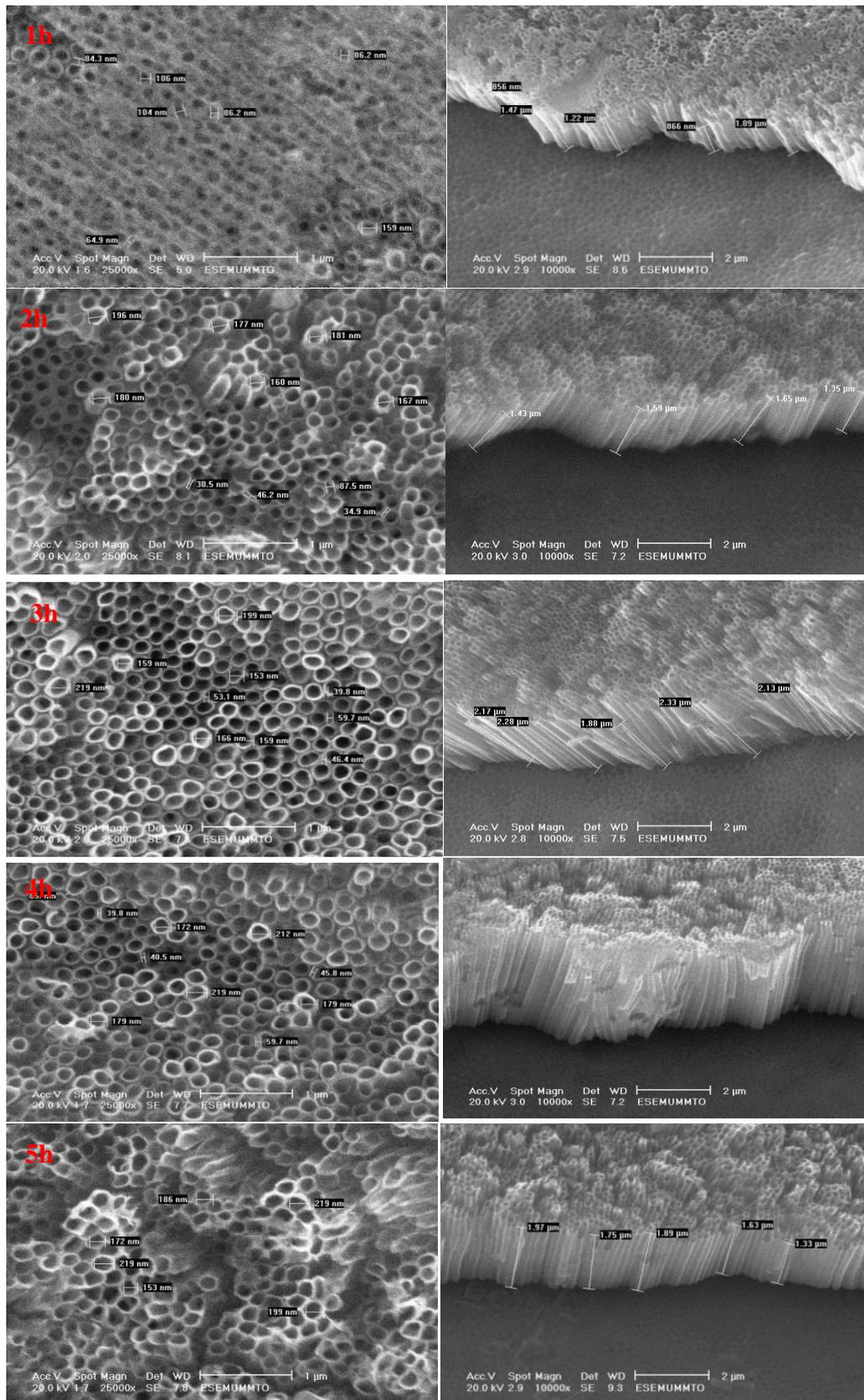
$k$  est égal à  $2 \times f_g$ ,  $f_g$  est le facteur de croissance des oxydes anodiques et il varie généralement entre 2 et 2,5 nm/V pour les films TiO<sub>2</sub> [23].

#### III.1.3. Effet de la durée d'anodisation sur la morphologie des nanotubes de TiO<sub>2</sub>

Le temps d'anodisation est également un autre paramètre très important qui peut contrôler la morphologie. Dans la littérature, beaucoup de travaux sont trouvés concernant l'étude de l'effet du temps de maintien sur les paramètres géométriques des nanotubes; ce temps variant de quelques minutes à plusieurs dizaines d'heures. En général, un temps d'anodisation plus long conduit à des nanotubes plus longs avec des pores plus larges [35-39], car les ions F<sup>-</sup> creusent davantage l'intérieur de ceux-ci, mais lorsque le temps de maintien n'est pas suffisant,

les pores ne sont pas définis et les nanotubes ne peuvent pas se former. Dans les électrolytes organiques, le processus de formation des nanotubes de  $\text{TiO}_2$  est plus long, il demande dans la plupart du temps plus de deux heures [11]. Dans les électrolytes aqueux, la vitesse de dissolution étant élevée, la longueur maximale des NTs est atteinte en quelques minutes. Cependant, augmenter la durée de maintien de 30 min à 2 h permet à la structure nanotubulaire de s'ordonner.

La figure (III.5) représente l'évolution de la morphologie du titane anodisé à la tension de 50 V pour différents temps de maintien allant de 1 h à 5 h. L'électrolyte d'anodisation est une solution organique visqueuse composée d'éthylène glycol contenant 2 % en eau et 0,25M de  $\text{NH}_4\text{F}$ . D'après les images MEB, on remarque que les nanotubes obtenus sont de troisième génération : ils sont de plus en plus lisses et homogènes au fur et à mesure que la durée d'anodisation augmente. L'analyse morphologique des nanotubes, synthétisés durant 1 heure, montre effectivement la formation d'une structure poreuse non uniforme et une distribution non régulière des tubes [40]. A priori, on peut suggérer que la formation d'une structure régulière de nanotubes nécessite dans nos conditions des temps d'anodisation supérieurs à 1 heure. Le diamètre moyen des nanotubes dans ce cas est d'environ 91 nm et une longueur d'environ 1,16  $\mu\text{m}$ . Le diamètre interne et la longueur des nanotubes augmentent progressivement durant les 4 heures de temps et atteignent 182 nm de diamètre interne et 2,15  $\mu\text{m}$  de longueur. L'épaisseur des parois, par contre, est inversement proportionnelle au temps d'anodisation. En effet, cette valeur varie de 77 nm pour 1 h de temps à 31 nm pour 5 h de temps. Passé 5 heures de temps, la couche de nanotubes est attaquée par l'électrolyte, et on assiste une déformation des nanotubes suite à la dissolution excessive du sommet des tubes conduisant à la formation de clusters de nanotubes [41] et à l'augmentation de la distance intertubulaire. Le diamètre et la longueur diminuent légèrement et atteignent 175 nm et 1,51  $\mu\text{m}$ , respectivement.



**Figure (III.5):** Micrographies MEB des substrats de titane anodisé à différents temps d'anodisation : 1h, 2h, 3h, 4h et 5h, à la tension de 50 V dans une solution d'éthylène glycol (avec 2% d'eau et 0.27M  $\text{NH}_4\text{F}$ ).

Le tableau (III.2), présente un récapitulatif des différents paramètres géométriques des nanotubes (diamètre interne  $D_i$ , la longueur  $L$  et l'épaisseur des parois  $W$ ) en fonction du temps d'anodisation  $t$ , déduits à partir des images MEB de la figure (III.5). L'ensemble de ces paramètres est représenté sur les figures (III.6), (III.7) et (III.8).

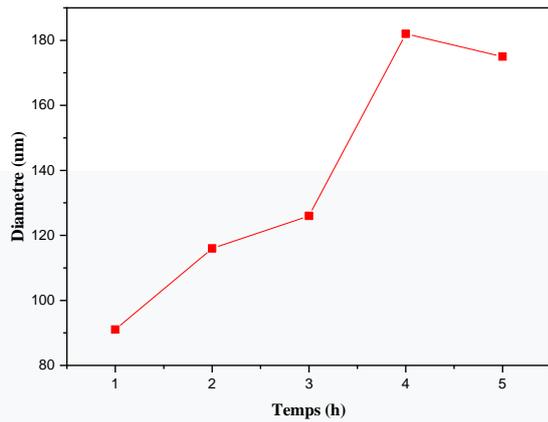
**Tableau(III.2) :** Paramètres géométriques des nanotubes de  $TiO_2$  obtenus par anodisation de Ti

Temps t (h)	Di (nm)	W(nm)	L ( $\mu$ m)
1h	91	77	1.16
2h	116	62	1.27
3h	126	52	1.53
4h	182	35,14	2.15
5h	175	31	1.51

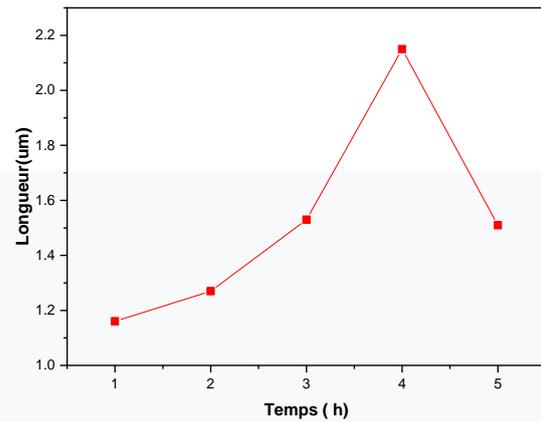
Ces résultats montrent qu'augmenter le temps de synthèse permet d'accroître la longueur des nanotubes, d'augmenter leur diamètre interne et d'amincir leurs parois, jusqu'au moment où l'équilibre thermodynamique est atteint ou les deux vitesses d'oxydation et de réduction sont égales, la longueur et le diamètre des nanotubes atteignent alors l'état stationnaire avec des valeurs quasiment stables et maximales; ce comportement est dû probablement à une limitation de la diffusion ionique.

Dans nos conditions, cet équilibre est atteint pour la durée de maintien de 4 h. Au-delà de cette valeur, le métal s'attaque à nouveau. On peut dire donc que la longueur finale des nanotubes ne peut pas être reliée directement au temps d'anodisation, en effet le  $TiO_2$  peut s'attaquer de nouveau rapidement par les ions de fluor même en absence du champ électrique (absence d'une tension), ceci se produit lorsque la vitesse d'attaque acide de l'oxyde en solution est comparable à celle de la vitesse de dissolution due au champ électrique, le  $TiO_2$  se dissoudra à vitesse constante au niveau des parois et au niveau de la profondeur des tubes [42].

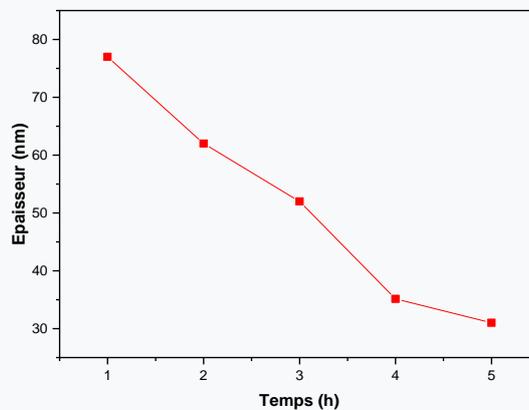
Les travaux de Kim et Macak [43, 44] ont montré que la longueur des nanotubes obtenus pour des échantillons anodisés à une tension de 20 V pendant différents temps de maintien augmente avec le temps d'anodisation, ce qui n'est pas le cas pour que le diamètre et l'épaisseur [43, 44]. Crawford et al. [45] ont montré que dans la solution à base de fluorure de sodium, la longueur des nanotubes de  $TiO_2$  augmente pour des temps d'anodisation inférieurs à 15 heures pour une tension de 20 V, et dans la solution d'acide malonique ( $HOOCCH_2COOH$ ) et  $NH_4F$ , les plus longs nanotubes sont obtenus pour le potentiel de 20 V durant 6 heures.



**Figure(III.6):** Variation du diamètre interne des nanotubes en fonction du temps d'anodisation.



**Figure (III.7):** Variation de la longueur des nanotubes en fonction du temps d'anodisation.



**Figure (III.8):** Variation de l'épaisseur des nanotubes en fonction du temps d'anodisation.

### III.2. Effet de la température sur les nanotubes de $TiO_2$

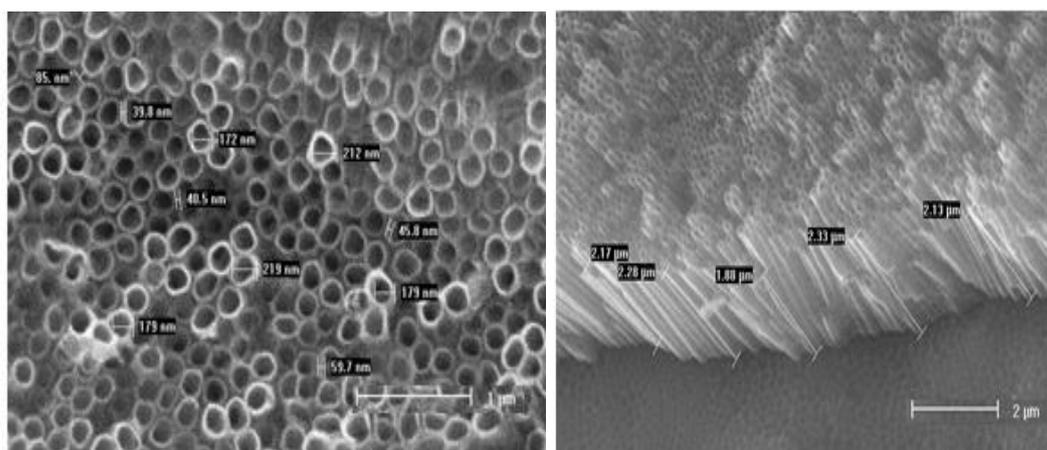
En raison de la diversité des applications des nanotubes de  $TiO_2$  à différents environnements agressifs, l'étude de la stabilité thermique de ces structures en fonction de la température s'est avéré un paramètre important. Malheureusement, les résultats actuels de la littérature n'ont pas pu offrir une compréhension claire sur la stabilité structurelle du  $TiO_2$  nanotubes à haute température [46-48]. Alors que certains rapports suggèrent la stabilité de phase jusqu'à 400 °C [46,47], d'autres ont montré que certains de ces nanotubes sont stables à 800 °C [49, 50,48]. La diversité des résultats obtenus par différents groupes de recherche est reliée aux différents paramètres d'élaboration des nanotubes tels que la composition de l'électrolyte ainsi que les paramètres géométriques des nanotubes obtenus, à savoir leur longueur, leur diamètre et leur épaisseur, ainsi qu'à l'environnement d'utilisation des structures nanotubulaires comme la durée et l'exposition à des hautes températures.

Dans cette partie de ce chapitre, on s'est intéressé à l'effet de recuit sur les propriétés physiques des nanotubes obtenus par anodisation électrochimique de plaques de titane de dimension 1 cm<sup>2</sup>

dans un électrolyte organique contenant des ions de fluorure. Un accent sera mis sur l'effet de la température sur la dégradation des nanotubes.

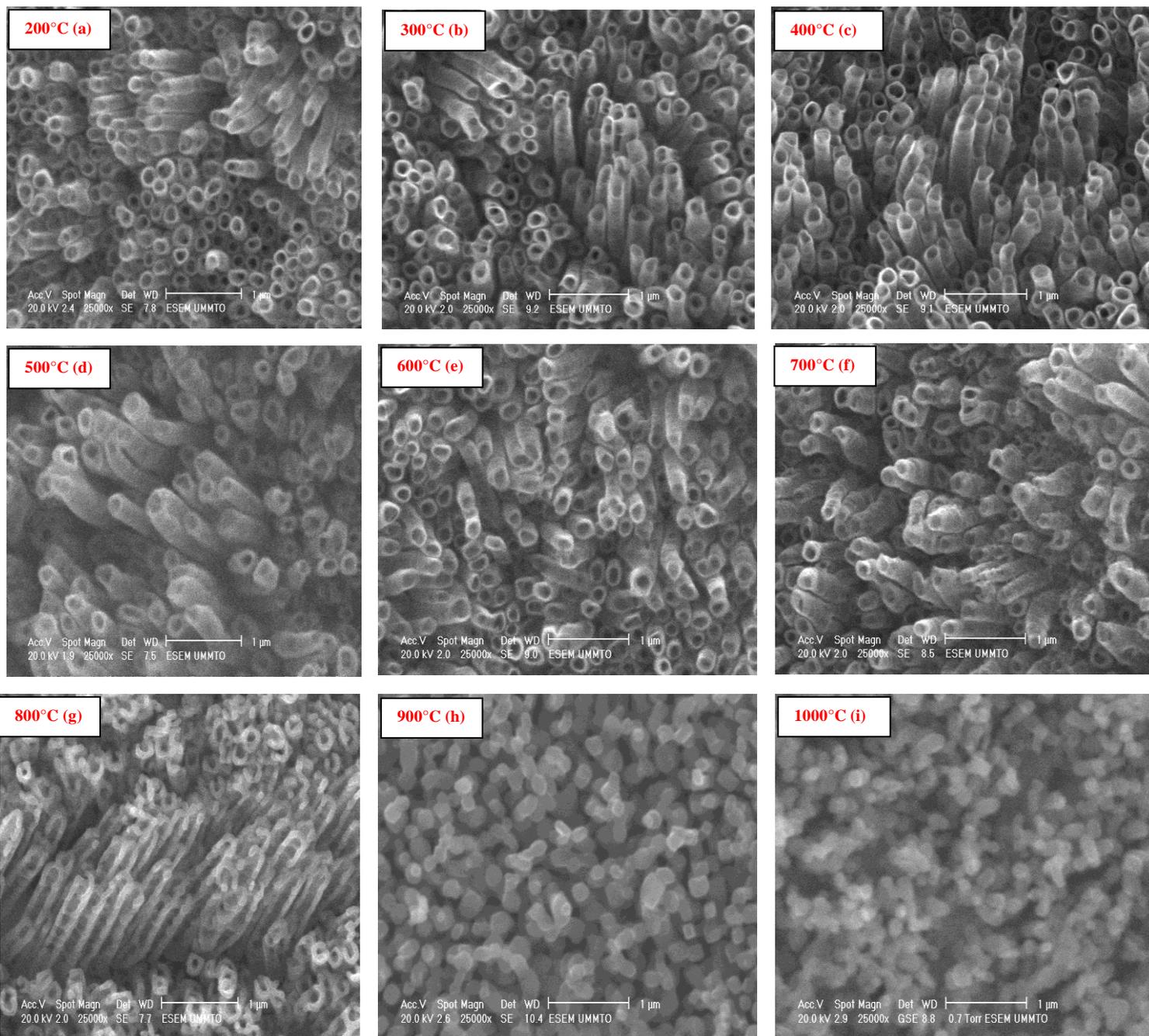
#### III.2.1. L'effet de la température sur la morphologie des nanotubes de $\text{TiO}_2$

Les structures nanotubulaires de  $\text{TiO}_2$  ont été préparées par anodisation électrochimique de titane dans l'éthylène-glycol contenant 0,2 % en eau et  $\text{NH}_4\text{F}$  à 0.27M pendant 2 heures à 50V. Les échantillons sont ensuite traités thermiquement sous air à différentes températures pendant trois heures. La morphologie de l'un de ces échantillons anodisés et non recuits est représentée sur la figure (III.9). Ces images révèlent que les nanotubes de titane formés sont constitués de nanotubes hautement ordonnés et alignés, indiquant que la structure tubulaire uniforme est obtenue en utilisant ce protocole d'anodisation électrochimique. Les nanotubes obtenus ont un diamètre intérieur moyen d'environ 193 nm, l'épaisseur des parois est d'environ 31 nm et leurs longueurs sont d'environ 2,15  $\mu\text{m}$ .



**Figure (III.9) :** Images MEB a) surfaciques et b) transversales des nanotubes de  $\text{TiO}_2$  obtenus à 50 V pendant 2 heures sans traitement thermique.

La figure (III.10) montre l'évolution de la morphologie des structures nanotubulaires en fonction de la température de 200 à 1000 °C. Ces images montrent bien que le traitement thermique n'affecte pas la morphologie des nanotubes pour des températures  $T < 700$  °C (Figs(III.10) a, b, c, d et e) [51]. À 700 °C, la couche d'oxyde présente plusieurs fissures qui sont dues à la transition de phase anatase vers rutile. Notons qu'à cette température (700 °C), il se forme une couche cristalline sous les nanotubes, composée principalement de la phase rutile. Cette couche se dilate et se développe à travers la couche de nanotubes, provoquant ainsi l'apparition de fissures qui sont responsables de la dégradation des nanotubes [51]. En plus de ces fissures, on remarque que les parois des tubes sont devenues plus minces et leur diamètre diminue.



**Figure (III.10) :** Images MEB des nanotubes de  $\text{TiO}_2$  obtenus par anodisation des échantillons de titane dans l'éthylène-glycol avec 0,2 % d'eau et  $\text{NH}_4\text{F}$  à 0.27 M pendant 2 heures à la tension de 50V, traités thermiquement pendant 3 h à des températures compris entre 200 et 1000 °C.

Cependant, à des températures de recuit  $T > 700$  °C, la morphologie change de manière significative ; les nanotubes sont devenus très fragmentés, ce qui est en accord avec la littérature [52-54]. L'origine de cette fragmentation, d'après les mêmes auteurs, est liée aux traitements thermiques qui génèrent des fissures microscopiques dans les films des nanotubes de  $\text{TiO}_2$ , ce qui conduit au détachement de cette couche de nanotubes. À 800 °C, la couche nanotubulaire de  $\text{TiO}_2$  s'effondre (figure III.10 g), indiquant la limitation de la stabilité thermique à cette

température. À  $900\text{ }^\circ\text{C}$ , les nanotubes sont complètement dégradés, ils ont fondu et devenus des nanoparticules [55,56] de diamètre compris entre 80 et 349 nm. Au-dessus de  $900\text{ }^\circ\text{C}$ , la couche de nanotubes de  $\text{TiO}_2$  se transforme en poudre poreuse. La taille de ces nanoparticules diminue en augmentant la température de  $900\text{ }^\circ\text{C}$  à  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  (figures III.10h et i). Ces résultats nous paraissent importants puisque la forme tubulaire est conservée pour des températures poussées (jusqu'à  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , voir  $700\text{ }^\circ\text{C}$ ). En effet, Jaroenworoluck et al.[57] ont observé que les nanotubes de  $\text{TiO}_2$  s'effondrent après recuit à  $500\text{--}600\text{ }^\circ\text{C}$ . D'autres ont montré que les nanotubes conservent leurs morphologies seulement pour des températures  $T < 600\text{ }^\circ\text{C}$  [58-61]. Pham Van Viet et al. ont montré que les nanotubes de titane conservent encore une morphologie tubulaire à  $300\text{ }^\circ\text{C}$  et qu'ils se transforment progressivement en nanoparticules, qui disparaissent complètement entre  $400\text{ }^\circ\text{C}$  et  $500\text{ }^\circ\text{C}$  [62]. La figure (III.11) montre une représentation schématique qui montre l'évolution de la morphologie des nanotubes de  $\text{TiO}_2$  avec l'augmentation de la température.

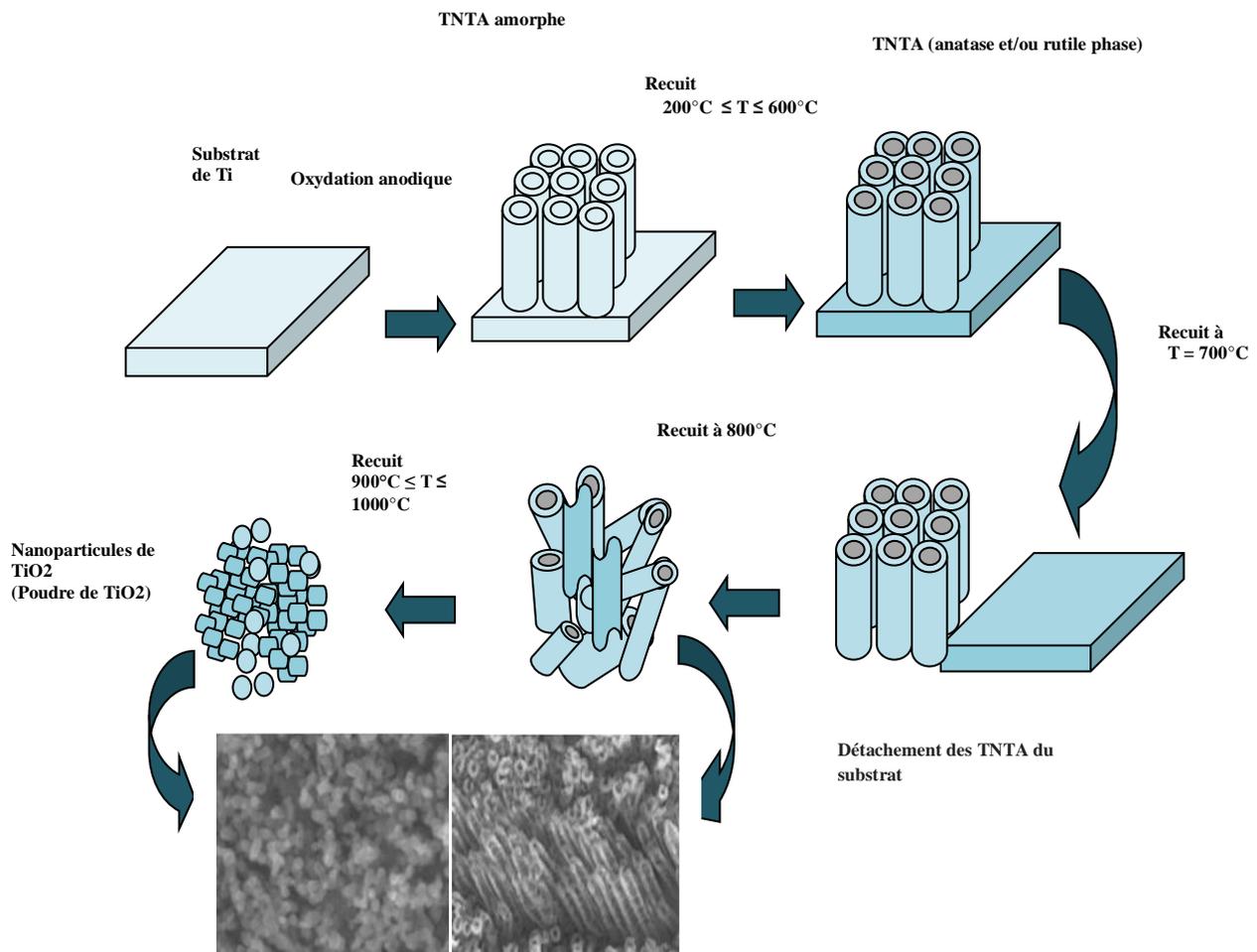


Figure (III.11): Procédure d'élaboration des nanotubes de  $\text{TiO}_2$  et l'effet de la température sur leurs morphologies.

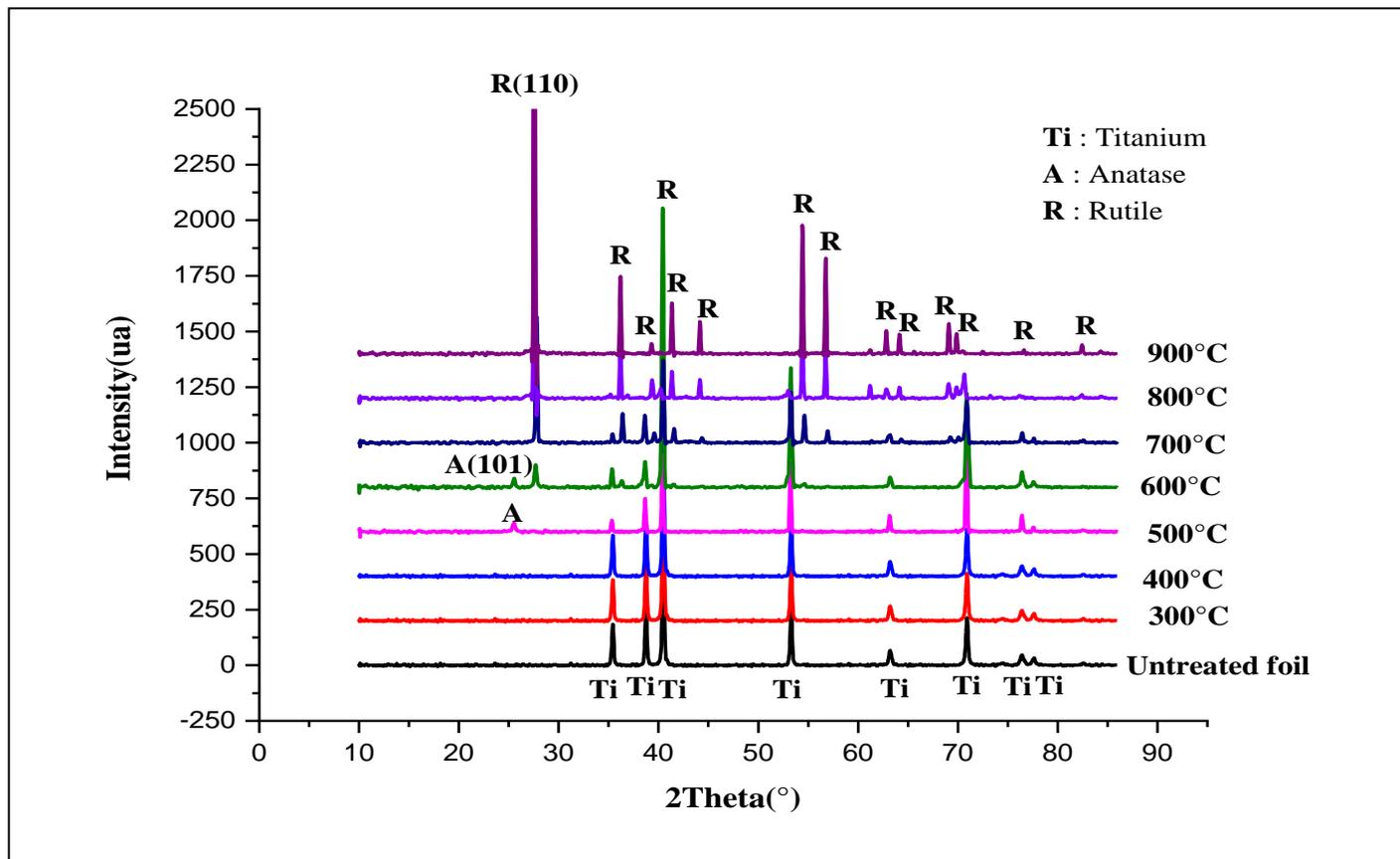
### III.2.2. Effet de la température sur les propriétés structurales des nanotubes de $\text{TiO}_2$

Après anodisation, les nanotubes de  $\text{TiO}_2$  sont généralement de nature amorphe, leurs applications pratiques sont ainsi très limitées, les traitements thermiques sont donc une très bonne alternative pour améliorer la cristallinité, ce qui leur offre de meilleures propriétés physiques [63, 64]. En dépit de la cristallinité, une attention particulière doit être portée à quelques paramètres tels que le degré de cristallisation, la taille des cristallites, les changements morphologiques, la stabilité thermique et les propriétés de surface, car ceux-ci affectent les performances photocatalytiques et photovoltaïques du  $\text{TiO}_2$  nanostructuré [65-67]. Il a été rapporté que les changements dans la taille des cristallites, ainsi que les défauts tels que les joints de grains et les lacunes en oxygène introduits par le recuit des nanotubes de  $\text{TiO}_2$ , dépendent de l'atmosphère de recuit [68-70]. En effet, Freitas et al. [69] ont observé qu'une augmentation de la température entraîne une augmentation de la taille des cristallites et une diminution de la déformation du réseau, ce qui contribue à une photoactivité plus élevée. En outre, une augmentation de la taille des cristallites avec la température de recuit fait réduire les joints de grains dans les parois des nanotubes, ce qui réduit la recombinaison des paires d'électrons trous photogénérées et améliore le transport des porteurs de charges vers les surfaces des parois des tubes [71]. On constate de ce qui précède que le choix de la température de recuit est donc primordial.

Pour étudier l'influence de la température de recuit sur les propriétés structurales des nanotubes de  $\text{TiO}_2$ , nous avons utilisé la technique de diffraction des rayons X (DRX), qui permet d'enregistrer l'intensité diffractée en fonction de l'angle d'incidence. Cette technique a été utilisée dans notre travail pour identifier et déterminer la nature des phases cristallines ou amorphes du réseau nanotubulaire de  $\text{TiO}_2$  recuit sous air pendant 3 heures. La figure (III.12) compare les diagrammes DRX des réseaux de nanotubes de  $\text{TiO}_2$  recuit à différentes températures: 300, 400, 500, 600, 700, 800 et 900 °C. Le diffractogramme des nanotubes de  $\text{TiO}_2$  non recuits a été réalisé pour servir de référence.

D'après la figure (III.12), on peut noter que les diffractogrammes DRX obtenus sur les échantillons non recuits et recuits à 300 °C et à 400 °C, présentent uniquement des pics caractéristiques relatifs au substrat de titane, ce qui indique que le  $\text{TiO}_2$  formé avant traitement thermique et à ces températures est amorphe. Ceci est cohérent avec les résultats de la littérature [72-78]. On peut néanmoins citer les travaux de Liu et al. qui ont observé une cristallisation partielle des nanotubes lors de leur croissance dans un électrolyte à base de diméthylsulfoxyde [79]. Des observations MET (Microscope électronique en transmission) à haute résolution ont permis aussi de révéler la présence de cristallites d'anatase de 1-3 nm dans les parois des

nanotubes [80], lorsque l'anodisation est réalisée à une grande tension ou durant de longues durées de maintien [81].



**Figure (III.12):** *Diffraction des rayons X des nanotubes de  $TiO_2$  traités thermiquement entre 300°C et 900°C.*

À des températures de recuit plus élevées, les diagrammes DRX révèlent la présence de pics caractéristiques de la phase anatase et rutile. La conversion vers une structure cristallisée pouvant avoir un impact significatif sur les propriétés physiques. En effet, l'oxydation à la température de 700 °C mène à la détérioration des nanotubes, qui est due aux contraintes internes générées lors de la transition des phases anatase vers rutile ou directement de la phase Ti vers rutile.

Dans nos conditions expérimentales, les nanotubes commencent à se cristalliser à partir de 500 °C [82] avec une phase anatase en faible quantité et intensité. Un seul pic qui apparaît au alentour de  $2\theta = 25^\circ$  avec une orientation préférentielle selon la direction (101). Cependant, à 600 °C, début de formation de la phase rutile [83], les XRD montrent une mixture de phases ( $Ti-TiO_2(A)-TiO_2(R)$ ), un pic d'anatase et deux pics en faible intensité relatifs à la phase rutile ; ces pics se situent aux environs de  $2\theta = 27,69^\circ$  avec une orientation préférentielle dans la direction

(110) et l'autre pic se situe à  $2\theta=36^\circ$ . Cette mixture de phases a démontré ces dernières années son efficacité relativement aux phases anatase et rutile pures [84-89]. Cela peut s'expliquer, d'après Scanlon et al [90], par la formation d'une jonction entre l'anatase et le rutile qui joue le rôle d'une interface qui permet le transfert d'électrons de la bande de conduction de l'anatase vers la bande de conduction du rutile (car la position de cette dernière est en dessous de celle de l'anatase), ce qui permet de réduire la recombinaison des paires (e-/h+). Après un recuit à 700 °C, la phase d'anatase disparaît et se transforme en rutile. De plus, l'intensité des pics de rutile augmente au détriment de celle de la phase de Ti. À partir de 800 °C, les pics de diffraction de Ti disparaissent complètement et se transforment en l'unique phase qui est le rutile.

Globalement, ces résultats sont en accord avec ceux de la littérature. En effet, il a été rapporté que la phase anatase commence à se créer pour des températures  $\leq 500$  °C [91,92] et que les nanotubes de TiO<sub>2</sub> traités thermiquement à 250 °C étaient amorphes. La transformation complète en phase rutile s'est produite entre 620 et 680 °C [93,94]. Un comportement similaire a également été observé par plusieurs auteurs, qui ont suggéré que le Ti est rapidement oxydé et converti en phase rutile à haute température [95, 96]. En outre, Gopal et al [97] montrent que la stabilité des nanotubes se situe entre 550 et 600 °C. Depuis, d'autres travaux ont montré que la phase rutile apparaît entre 600 et 700 °C; cette phase, d'après d'autres travaux de la littérature, est la plus stable et elle se forme au-delà de 600 °C [98,99]. Cette légère différence entre les résultats publiés et nos résultats est due à la différence des conditions expérimentales comme les paramètres d'anodisation [97,100-103] et la durée du traitement thermique.

Comme on peut l'observer sur la figure (III.12), l'augmentation de la température du traitement thermique de 600 à 900 °C donne lieu à l'augmentation de l'intensité des pics de la phase rutile au détriment de la phase anatase, ce qui est expliqué par la conversion de cette dernière en phase rutile, qui contribue à l'amélioration de la cristallinité.

La taille moyenne des cristallites peut être calculée à partir des valeurs de la largeur totale à mi-hauteur (FWHM) du pic de diffraction du plan (110) pour la phase rutile et du plan (101) pour la phase anatase, en utilisant la formule de Scherrer [104, 105] :

$$d = K \cdot \frac{\lambda}{\beta \cos\theta} \quad \text{(III.2)}$$

Avec  $d$  la taille des cristallites en angströms (Å),  $\beta$  l'élargissement du pic de diffraction déterminé par la largeur à mi-hauteur du pic le plus intense,  $\lambda$  la longueur d'onde des rayons X (1.54060 Å) et  $\theta$  l'angle de diffraction. Le tableau (III.3) donne la taille des cristallites obtenues par la relation de Scherrer.

**Tableau (III.3):** Taille des cristallites en fonction de la température de recuit.

Température (°C)	d (nm)	
	Anatase	Rutile
300	-	-
400	-	-
500	15.2	-
600	17.6	42.4
700	-	53.4
800	-	60.1
900	-	70.2

Les valeurs obtenues pour la taille des cristallites d'anatase sont de 15,2 et 17,6 nm pour les températures de 500 et 600, respectivement. Pour la phase rutile, les valeurs des tailles des cristallites sont 42.4, 53.4, 60.1 et 70.2 nm pour les températures de 600, 700, 800 et 900 °C, respectivement.

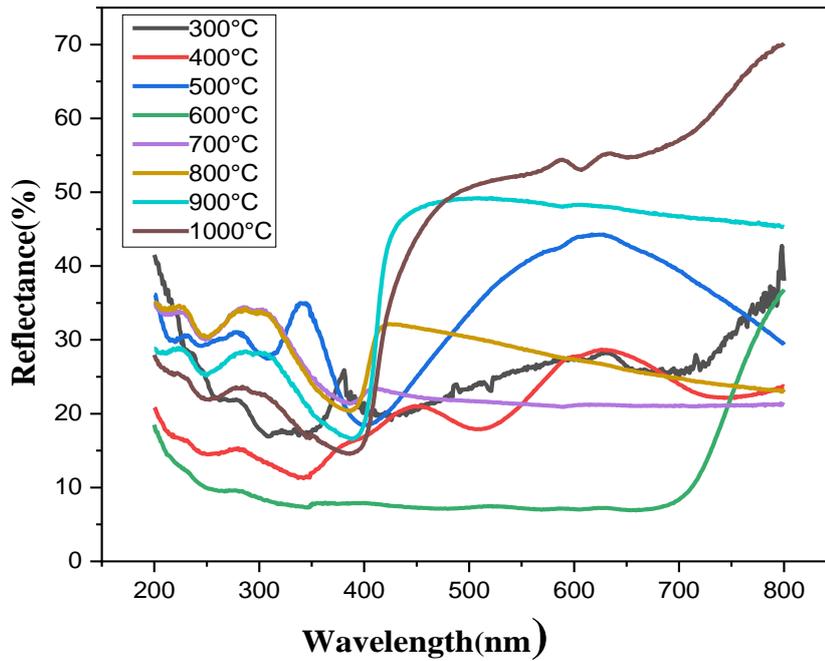
On peut voir clairement que la taille des cristallites des phases anatase et rutile augmente avec la température du recuit, ce qui est en accord avec les travaux de la littérature [105]. Ce comportement peut être attribué au processus de fusion collective de petits grains en gros grains, qui s'accroît pour des températures plus élevées, car elles fournissent plus d'énergie pour accélérer la croissance des grains de cristal [106]. Ce qui explique l'augmentation de la teneur en phase rutile avec la température de recuit.

### III.2.3. Effet de la température sur l'énergie de gap des nanotubes de TiO<sub>2</sub>

Afin de déterminer la dépendance de l'énergie de la bande interdite en fonction de la température, des mesures de réflexion diffuse à l'aide du spectrophotomètre UV-visible ont été réalisées sur tous les échantillons traités aux différentes températures. La figure (III.14) présente les mesures de la réflexion diffuse des échantillons de titane anodisés et traités à différentes températures allant de 300 à 1000 °C. Les résultats obtenus ont été convertis en pseudo-absorbance  $F(R)$  en utilisant l'équation (III.3) de Kubelka-Munk [107-109].

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad \text{(III.3)}$$

Où  $R$  la réflexion mesurée par spectrométrie UV-visible.



**Figure (III.13):** Réflexion diffuse des nanotubes TiO<sub>2</sub> recuits à différentes températures.

D'après cette figure, on remarque que l'échantillon traité à la température de 600 °C présente la plus faible réflectivité (environ 7 % dans le visible) qui correspond donc à une meilleure absorption de la lumière dans le visible. Ce résultat est très important, car il permet à l'électrode de TiO<sub>2</sub> nanotube de générer plus de pair électrons-trous [110].

Aucune oscillation (interférence de franges) n'a été observée pour cet échantillon (oxydé à 600 °C), ce qui confirme l'homogénéité chimique des nanotubes traités à cette température. Ce résultat est en accord avec les images MEB qui présentent des structures nanotubulaires bien alignées et droites et qui adhère bien au substrat de titane.

En faisant augmenter la température, l'intensité des franges d'interférence augmente aussi. Cela peut être interprété par la qualité des nanotubes qui se sont dégradés et qui sont devenus des nanoparticules, comme le montrent les micrographies MEB de la figure (III.10, f, g, h, i).

Il est ensuite possible de relier la pseudo-absorbance avec l'énergie de la bande interdite, selon la loi de Tauc décrite par l'équation (III.4).

$$((F(R). h\nu)^n = a(h\nu - E_g) \quad \text{(III.4)}$$

Avec  $h$  qui est la constante de Planck ;  $\nu$  la fréquence ;  $E_g$  l'énergie de la bande interdite et  $a$  une constante. Ici,  $n$  prend la valeur de 1/2, car le TiO<sub>2</sub> cristallisé en anatase est un semiconducteur à band gap indirect. Le résultat est ensuite exprimé en fonction de l'énergie des longueurs d'onde à la figure (III.14).

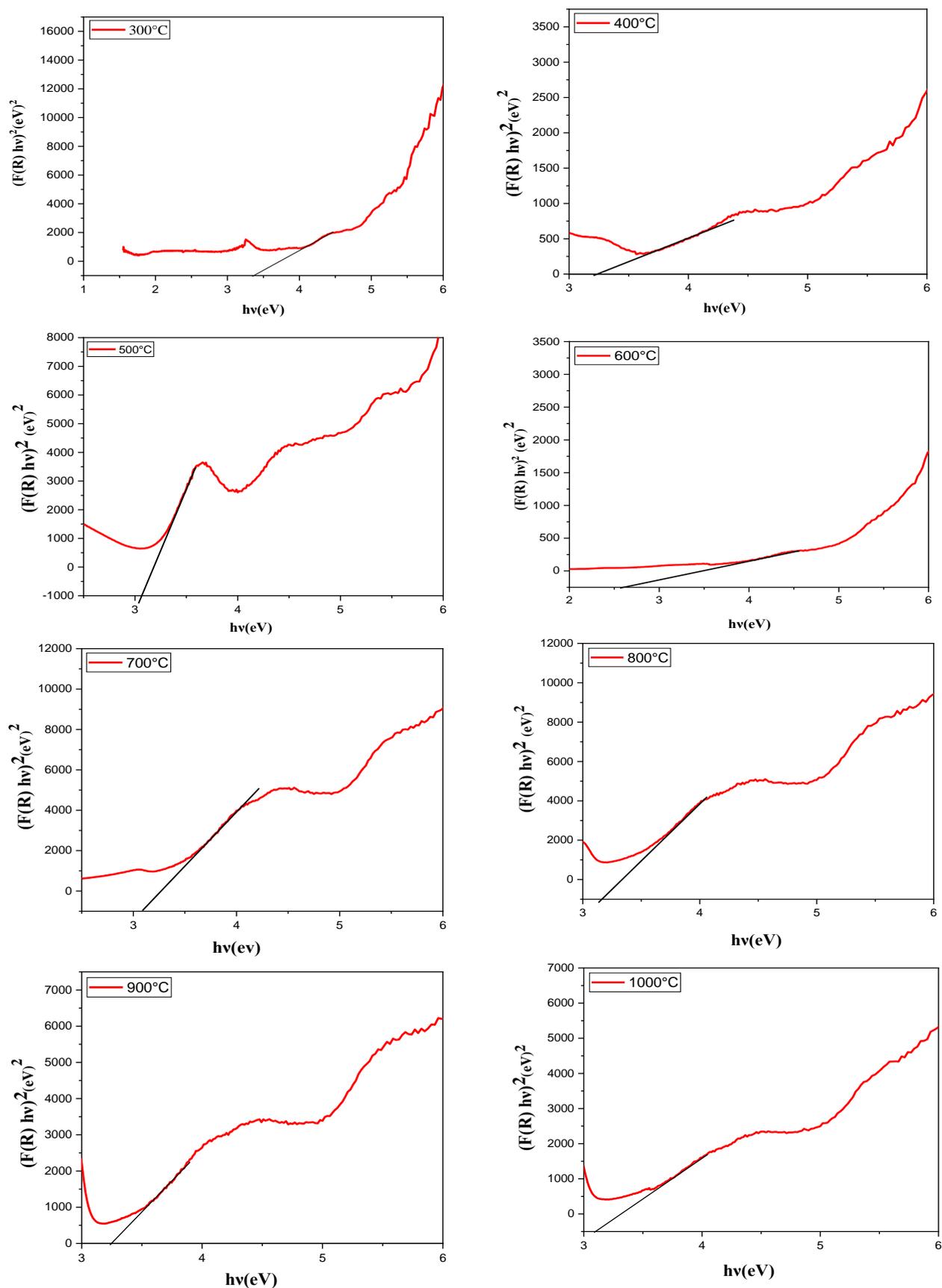


Figure (III.14): Courbes de Tauc de TiO<sub>2</sub> nanotube traité thermiquement aux différentes températures

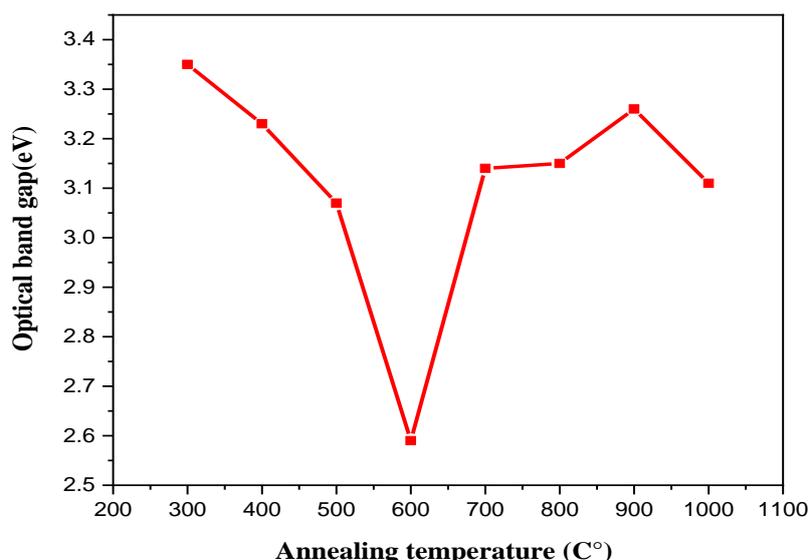
L'énergie de la bande interdite ou gap optique qui est un paramètre crucial notamment dans les applications optoélectroniques, elle est déduite par l'intersection entre l'axe des abscisses et la droite tangente au point d'inflexion des courbes de la figure (III.14). Les valeurs de l'énergie de gap déterminées par cette méthode sont représentées dans le tableau (III.4) et les valeurs correspondantes sont représentées sur la figure (III.15).

**Tableau (III.4):** Valeurs de la bande interdite, déduites des courbes de  $T_{auc}$ , en fonction de la température.

Température (°C)	Gap (eV)
300	3.35
400	3.23
500	3.07
600	<b>2.59</b>
700	3.14
800	3.15
900	3.26
1000	3.11

Les valeurs de l'énergie de gap optique pour tous les échantillons traités (tableau III.4), décroît en fonction de la température de recuit [111,112] jusqu'à la température de 600 °C, qui correspond à la valeur la plus faible du gap optique, 2.59 eV. Cette valeur correspond à une meilleure absorption de la lumière. La décroissance de ce gap optique en fonction de la température est probablement liée à la présence de la phase mixte (Ti – TiO<sub>2</sub> (Anatase) – TiO<sub>2</sub>(Rutile)). À notre connaissance, aucun travail publié dans la littérature [110-117] n'a relié cette décroissance à la présence de cette phase mixte ((Ti – TiO<sub>2</sub> (A) – TiO<sub>2</sub>(R)); plus précisément, la présence de la phase de Ti dans les nanotubes oxydés à 600 °C. Au-delà de cette température, le gap optique croît à nouveau et atteint la valeur de 3.26 eV à 900 °C, ce qui est peut-être dû à la disparition de la phase de Ti et à l'augmentation de la portion de la phase rutile ainsi qu'un début de dégradation des nanotubes de TiO<sub>2</sub>, notamment à 700 °C.

À 1000 °C, la valeur du gap optique diminue de nouveau et atteint une valeur de 3.11 eV qui correspond parfaitement à la valeur théorique de la phase rutile. Ceci est relié à l'augmentation de la taille des grains et à la dégradation de la matrice des nanotubes qui est transformée en nanoparticules, comme l'a montré les micrographies MEB de la figure (III.10h.i).



**Figure (III.15):** Évolution de la largeur de la bande interdite en fonction de la température, déterminée par le diagramme de Kubelka-Munk.

### III.2.4. Effet de la température sur la résistivité de TiO<sub>2</sub> nanotube

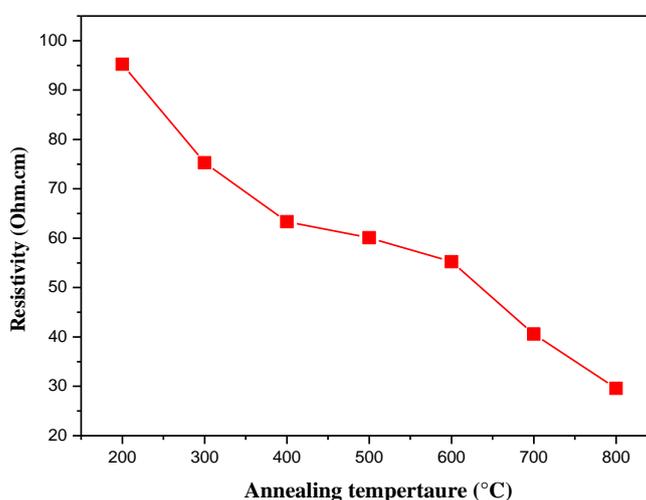
Les performances des dispositifs électriques dépendent de la résistivité des matériaux utilisés pour leur fabrication. De ce fait, il est très important de déterminer la résistivité électrique de ces matériaux. Dans ce travail, la résistivité des structures nanotubulaires de TiO<sub>2</sub> préparées et recuites à différentes températures a été mesurée par la méthode de quatre pointes. Cette technique est l'une des méthodes les plus couramment utilisée pour mesurer la résistivité des couches minces conductrice ou semi-conductrice d'une épaisseur donnée.

La figure (III.16) montre les valeurs de la résistivité des nanotubes de TiO<sub>2</sub> obtenus après recuit à différentes températures avec la technique de quatre pointes. La résistivité moyenne des surfaces des nanotubes recuits à 200, 300, 400, 500, 600, 700 et 800 C° est donnée dans le tableau III.5. L'erreur estimée pour ces mesures est de l'ordre de  $0,5 \times 10^{-4}$  Ohm. cm.

Tableau (III.5): Valeurs de la résistivité des nanotubes recuit à différentes températures.

Temperature (°C)	Résistivité(Ωcm)
200	95,23
300	75,23
400	63,33
500	60,10
600	55,23
700	40,60
800	29,56

Les résultats montrent que dans le domaine des températures comprises entre 200 et 400 °C, la résistivité diminue rapidement de 95,23  $\Omega\text{cm}$  à 63,33  $\Omega\text{cm}$ . Une légère variation de la résistivité de 63,33  $\Omega\text{cm}$  à 55,23  $\Omega\text{cm}$  a été observée entre 400 °C et 600 °C, cependant, une forte chute de la résistivité de 55,23  $\Omega\text{cm}$  à 29,56  $\Omega\text{cm}$  a été observée pour les échantillons recuits entre 600 °C et 800 °C, respectivement. Cette diminution au niveau de la résistivité en fonction de la température est expliquée par l'augmentation de la taille des particules [1], qui est en accord avec les résultats de DRX, ce qui entraîne une diminution des joints de grains. Le contact de surface entre les particules s'améliore donc grâce à l'incrément dans la taille des particules, ce qui produit une meilleure mobilité des électrons dans le film mince [2]. Cette diminution pourrait être aussi due à l'augmentation de la densité des électrons avec l'augmentation de la température des couches minces [3].



**Figure (III.16):** Dépendance de la résistivité des nanotubes de  $\text{TiO}_2$  en fonction de la température.

L'effet de la température sur la résistivité des films nanotubulaires de  $\text{TiO}_2$  a été aussi examiné par Alexei et al [4]. Leurs résultats montrent que la résistivité décroît en fonction de la température dans la plage des températures comprise entre 250 et 450 °C, puis elle augmente à nouveau à partir de cette température.

Le même comportement qu'Alexei a été aussi observé par Sayantan et Motola [5,6], la résistivité électrique diminue en fonction de la température entre 300 °C et 500 °C, puis une augmentation significative à partir de cette température. Ce comportement, d'après ces auteurs, est dû soit à la croissance d'une couche d'oxyde thermique sous les nanotubes, soit à la présence de la phase rutile (avec une mobilité électronique plus faible) à l'intérieur des nanotubes ou à la combinaison de ces deux facteurs.

### III.2.5. Effet de la température sur les propriétés semi-conductrices

Afin d'étudier l'influence de la température sur les propriétés électroniques des nanotubes de TiO<sub>2</sub>, nous avons utilisé la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) à travers les mesures de type Mott-Schotky qui est un cas particulier de mesure d'impédance électrique. Cette technique se réalise à fréquence fixe et à potentiel variable. Cette analyse a été largement utilisée pour étudier et caractériser les propriétés semi-conductrices des matériaux [124-126]. Son principe consiste à mesurer la capacité interfaciale  $C$  de l'électrode (capacité d'interface semi-conducteur/électrolyte), en fonction du potentiel appliqué  $E$ . Les détails sur ce modèle peuvent être trouvés dans cet article [127]. L'inverse au carré de cette capacité  $C^{-2}$  en fonction du potentiel appliqué  $E$  présente une relation linéaire qui s'étale sur une certaine plage de potentiel. Cette relation est exprimée pour un semi-conducteur de type n ou p [128,129] par :

$$\frac{1}{C_{SC}^2} = \frac{2}{e\epsilon\epsilon_0 N_D} \left( E - E_{FB} - \frac{KT}{e} \right) \quad \text{for } n \text{ type semiconductor} \quad \text{(III.5)}$$

$$\frac{1}{C_{SC}^2} = - \frac{2}{e\epsilon\epsilon_0 N_A} \left( E - E_{FB} - \frac{KT}{e} \right) \quad \text{for } p \text{ type semiconductor} \quad \text{(III.6)}$$

Où  $e$  est la charge d'électrons ( $-1.602 \cdot 10^{-19}$  C),  $N_D$  est la densité de donneur (concentration de donneur d'électrons pour un semi-conducteur de type  $n$  (ou  $N_A$  concentration d'accepteur de trous pour un semi-conducteur de type  $p$ ),  $\epsilon$  est la constante diélectrique du film passif,  $\epsilon_0$  est la permittivité du vide ( $8,854 \times 10^{-14}$  F / cm),  $k$  la constante de Boltzmann ( $1,38 \cdot 10^{-23}$  J / K),  $T$  la température absolue,  $E$  est le potentiel appliqué et  $E_{FB}$  est le potentiel de bande plate. Le terme  $kT/e$  est négligé, car il est égal à 25 mV à température ambiante.

Le modèle de Mott-Schottky (M-S) prend en compte la morphologie des réseaux de nanotubes, il a été appliqué dans ce travail pour déterminer l'effet de la température sur la densité de porteurs de charge  $N_D$  des nanotubes de TiO<sub>2</sub> ainsi que le potentiel de bande plate  $E_{FB}$ . La densité du donneur peut être calculée à partir de la pente du  $1/C^2$  en fonction du potentiel appliqué  $E$ , et le potentiel  $E_{FB}$  de bande plate peut être déterminé par extrapolation de la partie linéaire à  $1/C^2 = 0$ .

La figure (III.17) présente les relations M-S pour les nanotubes de TiO<sub>2</sub> formés dans l'éthylène glycol à 50 V pendant 2 heures et recuit à diverses températures 200, 300, 400, 500, 600, 700 et 800 °C pendant trois heures. Les mesures ont été effectuées dans une solution tampon de borate composée de 0.05 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> – 0.075 M Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> – H<sub>2</sub>O dans la plage de potentiel -1 à 0.8 V/SCE. Les courbes de Mott-Schottky ont été tracées en prenant les valeurs de la capacité déterminée par des mesures d'impédance à une fréquence de 2 kHz et à différents potentiels

[130]. En raison de la difficulté de discerner les courbes sur la même figure, les courbes sont représentées sur des figures distinctes.

Comme le montre la figure (III.17), toutes les courbes de M-S ont montré un même comportement, mais avec des amplitudes et des pentes différentes. Une variation linéaire de  $C^{-2}$  par rapport à  $E$  peut être observée dans la plage de -0,3 à 0,1 V/ECS pour toutes les courbes. Les pentes de ces tracés sont positives, ce qui est cohérent avec le comportement des semi-conducteurs de type  $n$ . L'apparition des pics dans les tracés de Mott-Schottky (figures III.17 : f et g) indique que le type de semi-conducteur s'inverse du type  $n$  au type  $p$  [130] ou à la présence d'une couche poreuse.

Selon l'équation (III.5), la densité des donneurs ( $N_D$ ) peut être calculée à partir de la pente des parties linéaires de  $1/C^2$  en fonction de  $E$ . Les résultats de la densité de porteurs de charges et du potentiel  $E_{FB}$  de bande plate sont résumés dans le tableau (III.6). Les valeurs de la densité électronique  $N_D$  sont représentées sur la figure (III.18).

**Tableau (III.6):** Caractéristiques semi-conductrices des couches barrières d'oxyde déduites des portions linéaires des tracés Mott-Schottky de la figure (III.18).

Annealing temperature (°C)	$E_{FB}$ (V/ECS)	$N_D$ (cm <sup>-3</sup> )
200	-0.22	$2.34 \times 10^{+21}$
300	-0.29	$4.02 \times 10^{+20}$
400	-0.32	$5.91 \times 10^{+19}$
500	-0.42	$5.70 \times 10^{+18}$
600	-0.54	$2.03 \times 10^{+17}$
700	-0.58	$4.63 \times 10^{+15}$
800	-0.61	$3.61 \times 10^{+13}$

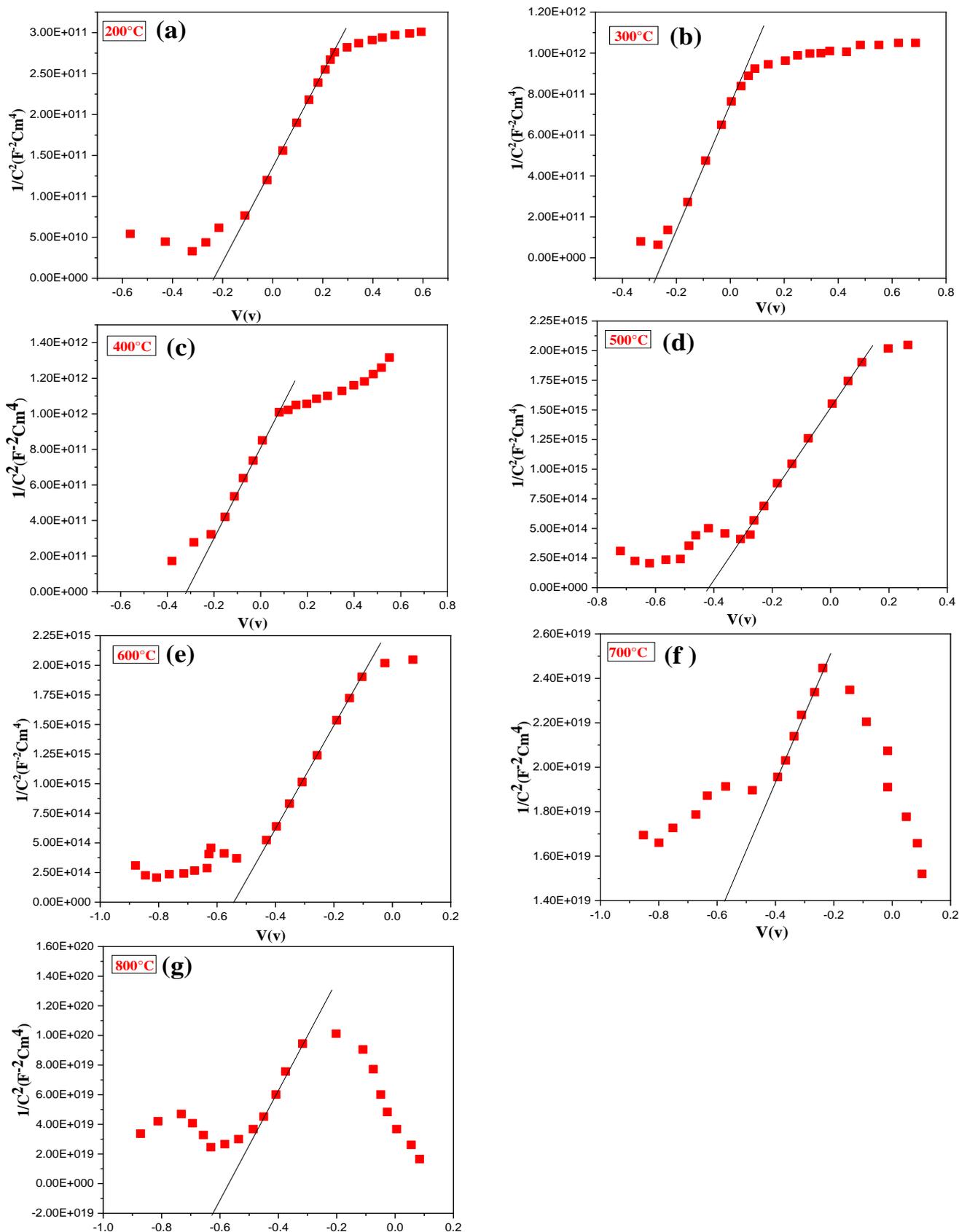


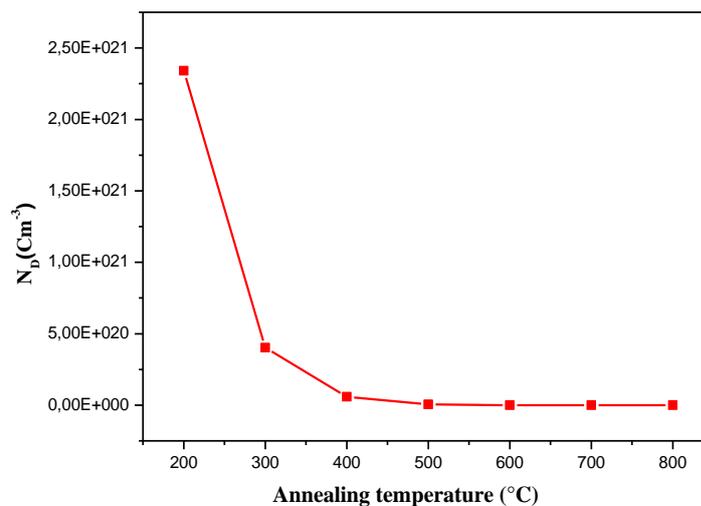
Figure (III.17): Courbes de type Mott-Schottky des nanotubes de TiO<sub>2</sub> traités thermiquement à différentes températures l'analyse a été réalisée dans la solution Tampon.

Le tableau III.6 montre la variation de la densité des donneurs des nanotubes de  $\text{TiO}_2$  et du potentiel de bande plate en fonction de la température. Il est à noter que les traitements thermiques effectués après anodisation ont un effet important sur les propriétés électroniques des couches nanotubulaires. En effet, la densité des donneurs diminue d'une manière significative (figure (III.18)) en fonction de la température [131]. Les valeurs passent de  $2,34 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  à  $3,61 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$  lorsque la température passe de  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  à  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ , respectivement. Cette différence montre que le recuit à l'air est une bonne stratégie pour réduire la densité de défauts présents dans les réseaux de nanotubes de  $\text{TiO}_2$ .

La diminution de la densité des porteurs de charge peut être attribuée à la réduction des défauts présents dans le matériau [131] ; ceci par élimination des espèces introduites dans la couche d'oxyde de  $\text{TiO}_2$  pendant l'anodisation électrochimique, pouvant provenir de l'électrolyte [132] (en particulier, les ions  $\text{F}^-$  qui induisent des états énergétiques proches de la bande de conduction de  $\text{TiO}_2$ ). Aussi, le nombre de défauts et d'impuretés est beaucoup plus important dans le cas des faibles températures de recuit, si on le compare à une structure bien cristallisée sous plus hautes températures [133.134].

Les fortes densités électroniques associées aux échantillons oxydés aux températures de  $200$ ,  $300$  et  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  confirment encore une fois le caractère amorphe de l'oxyde de titane.

Cependant, les valeurs du potentiel de bande plate ( $E_{FB}$ ) prend des valeurs de plus en plus négatives avec l'augmentation de température de recuit, variant de  $-0,22\text{V}$  à  $200^\circ\text{C}$  et  $-0,61\text{V}$  à  $800^\circ\text{C}$ . Prospero et al [135] ont relié les valeurs les plus négatives de la bande interdite à la phase rutile, tandis que les valeurs les moins négatives à la phase anatase.



**Figure (III.18):** Dépendance de la concentration des porteurs de charges  $N_D$  des nanotubes de  $\text{TiO}_2$  en fonction de la température de recuit.

### III.3. Conclusion

Des nanotubes de  $\text{TiO}_2$  hautement ordonnés ont été préparés dans ce travail par anodisation électrochimique de plaques de titane dans une solution électrolytique organique contenant l'éthylène glycol, 2% vol d'eau et 0.27 M de  $\text{NH}_4\text{F}$ . Les résultats obtenus dans la première partie de ce chapitre ont montré que les couches nanotubulaires élaborées sont caractérisées par des propriétés morphologiques qui dépendent fortement des conditions de synthèse. En effet, le diamètre interne et la longueur des nanotubes sont proportionnels au potentiel d'anodisation et au temps de maintien.

L'effet de la température sur les propriétés physiques des nanotubes de  $\text{TiO}_2$  est élucidé dans la deuxième partie de ce chapitre. Les résultats mettent en évidence que la température influe considérablement sur les propriétés morphologiques, structurales et optoélectroniques. Une meilleure corrélation entre les différentes propriétés a été constatée pour la température de 600 °C. À cette température, les nanotubes ne sont pas affectés ni altérés par le recuit, ils sont alignés et bien droits, ce qui facilite le déplacement des charges le long des tubes et limite ainsi la recombinaison des électrons-trous. Par ailleurs, leurs propriétés structurales mettent en évidence la présence d'une phase mixte ( $\text{Ti}-\text{TiO}_2$  (Anatase) –  $\text{TiO}_2$ (Rutile)) qui a démontré ces dernières années une bonne efficacité pour leur utilisation dans plusieurs domaines d'application. Les propriétés optiques ont aussi été explorées et ont montré que le réseau nanotubulaire pouvait présenter une très faible réflexion (7 %), qui correspond au gap optique de 2.59 eV, traduisant ainsi une bonne absorption des photons dans le visible.

Ces résultats ont permis d'optimiser les propriétés des nanotubes de  $\text{TiO}_2$  obtenus par anodisation électrochimique dans un électrolyte organique, afin de permettre leur ultérieure exploitation comme photoanode dans les cellules solaires à colorant ou en photocatalyse.

### Références bibliographiques du chapitre III

- [1] A.Ghicov, P. Schmuki, *Self-ordering electrochemistry: a review on growth and functionality of TiO<sub>2</sub> nanotubes and other self-aligned MO<sub>x</sub> structures*. *Chemical Communications*, (2009)2791-2808.
- [2] G. K. Mor, O. K. Varghese, M. Paulose, K. Shankar, C. A. Grimes, *A review on highly ordered, vertically oriented TiO<sub>2</sub> nanotube arrays: Fabrication, material properties, and solar energy applications*. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 90 (2006)2011-2075.
- [3] H.E. Prakasam, K. Shankar, M. Paulose, O. K. Varghese, C. A. Grimes, *A New Benchmark for TiO<sub>2</sub> Nanotube Array Growth by Anodization*. *Journal of Physical Chemistry C* 111(2007)7235-7241.
- [4] O.F - P, M. Varghese, M.F – L. Paulose, T. J. Latempa, Tj Fau - Grimes, C. A. Grimes, C. A, *High-rate solar photocatalytic conversion of CO<sub>2</sub> and water vapor to hydrocarbon fuels*.
- [5] R.P. Lynch, A. Ghicov, P. Schmuki, *A photo-electrochemical investigation of selforganized, TiO<sub>2</sub> nanotubes*, *J. Electrochem.Soc.*,157 (2010) G76-G84.
- [6] K. Zhu, T.B. Vinzant, N.R. Neale, A.J. Frank, *removing structural disorder from oriented TiO<sub>2</sub> nanotubes arrays: reducing the dimensionality of transport and recombination in dyesensitized solar cells*, *Nano Lett.* 7 (2007) 3739-3746.
- [7] J. M. Macak, H. Tsuchiya, A. Ghicov, K. Yasuda, R. Hahn, S. Bauer, P. Schmuki, *TiO<sub>2</sub> nanotubes: Self-organized electrochemical formation, properties and applications*. *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 11(2007) 3-18.
- [8] V. P. Parkhutik, V. I. Shershulsky, *Theoretical modelling of porous oxide growth on aluminium*. *Journal of Physics D: Applied Physics* 25 (1992) 1258.
- [9] C.Ruan, M. Paulose, O. K. Varghese, G. K. Mor, C. A. Grimes, *Fabrication of Highly Ordered TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays Using an Organic Electrolyte*. *Journal of Physical Chemistry B*, 109(2005)15754-15759.
- [10] D.Regonini, C.R. Bowen, A. Jaroenworaluck, R. Stevens, *A review of growth mechanism, structure and crystallinity of anodized TiO<sub>2</sub> nanotubes*, *Mater. Sci. Eng. R Reports.* 74 (2013) 377–406.
- [11] D.Regonini, C.R. Bowen, A. Jaroenworaluck, R. Stevens, *A review of growth mechanism, structure and crystallinity of anodized TiO<sub>2</sub> nanotubes*, *Mater. Sci. Eng. R Reports.* 74 (2013) 377–406.
- [12] D. LeClere, A. Velota, P. Skeldon et al, *Tracer investigation of pore formation in anodic titania*. *J Electrochem Soc* 155, 9(2008) 487–C494.
- [13] A.Valota, D. LeClere, T Hashimoto et al *The efficiency of nanotube formation on titanium anodized under voltage and current control in fluoride/glycerol electrolyte*. *Nanotechnology* 19, 35 (2008) 355701.
- [14] T. Tenzin, S.M. Sahaya, B. Praveen, K. Pugazhendhi, D.J. Sharmila, J. Merline Shyla, *Structural modulation and band gap optimisation of electrochemically anodised TiO<sub>2</sub> nanotubes*, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 83 (2018) 150–158.
- [15] Q.Lianjie, C. Qijing, L. Ruijun, J. Runqian, Q. Xiao, X.Bin, Z Feng, J. Yongmin, *Effect of Anodization Parameters on Morphology and Photocatalysis Properties of TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays*, *materials sciences and technology*, 31(2015)6.
- [16] H.Weizhen, P.Se-Jeong, H.S.Dong and Y.Su-Jong, *Effect of Annealing Ti Foil on The Structural Properties of Anodic TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays*, *Journal of the Korean Physical Society*, 58 ( 2011)575-579.
- [17] G.X.Xiang, S.Y. Li, H. Song, Y. G. Nan, “*Fabrication of modifier-free superhydrophobic surfaces with anti-icing and self cleaning properties on Ti substrate by anodization method*”, *Microelectronic Engineering*, Vol. 233 (2020) 111430.
- [18] N. Masahashi, Y. Mori, H.Tanaka, A. Kogure, H. Inoue, K. Ohmura, Y. Kodamaa, M. Nishijima, E. Itoi, S. Hanada, “*Bioactive TiNbSn alloy prepared by anodization in sulfuric acid electrolytes*”, *Materials Science and Engineering: C*, Vol. 98 (2019) 753-763.
- [19] A. Kumar, “*Anodization of Titanium Alloy (Grade 5) to Obtain Nanoporous Surface Using Sulfuric Acid Electrolyte*”, *IETE Journal of Research*, 68 (2020) 3855-3861.
- [20] S. Bauer, S.Kleber, P.Schmuki, *TiO<sub>2</sub> nanotubes: tailoring the geometry in H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/HF electrolytes*, *ElectrochemCommun* , 8(8) (2006)1321–1325.
- [21] Z. Lockman, S. Sreekantan, S. Ismail et al, *Influence of anodization voltage on the dimension of titania nanotubes*, *J. Alloys and Compd* 503 (2010) 359–364.
- [22] H.Xuelan , D.L. Peter , L.Yongdan , *Controlling anodization time to monitor film thickness, phase composition and crystal orientation during anodic growth of TiO<sub>2</sub> nanotubes*, *Electrochemistry Communications*, 134 (2022) 107168.
- [23] J.M. Macak, H. Hildebrand, U. M. Jahns, P. Schmuk., *Mechanistic aspects and growth of large diameter selforganized TiO<sub>2</sub> nanotubes*. *J Electroanal Chem* 621(2008)254e66.
- [24] Y.Ku, Z. Fan, Y. Chou, W.Y. Wang. *Characterization and induced photocurrent of TiO<sub>2</sub> nanotube arrays fabricated by anodization*. *J Electrochem Soc* 157(2010) H671e5.
- [25] Wang H, Li HY, Wang JS, Wu JS, Liu M. *Influence of applied voltage on anodized TiO<sub>2</sub> nanotube arrays and their performance on dye sensitized solar cells*. *J Nanosci , Nanotechno*,13 (2013)4183e8.
- [26] Ainun Rahmahwati Ainuddin; Mohammad Syazwan Sulaiman, *Effect of anodizing voltage and annealing*

- temperature on the growth of titanium dioxide nanotube, AIP Conference Proceedings 1831 (2017)020035
- [27] A. Khuzaimah, M.Y.Rozan, J.M.Lorna, B. Kassim, Improvement of TiO<sub>2</sub> nanotubes for photoelectrochemical water splitting: international journal of hydrogen energy, 2020.
- [28] M. Farrokh, M. Alitabar, and T. Gheiratmand, Effect of Temperature and Anodizing Potential on the Photocatalytic Activity of TiO<sub>2</sub> Nanotubes, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 20 (2020) 1922–1927.
- [29] J.K.Kapusta, K. Syrek, A. Pawlik, M. Jarosz, O. Tynkevychand Sulka, Effects of anodizing potential and temperature on the growth of anodic TiO<sub>2</sub> and its photoelectrochemical properties. *Applied Surface Science*, 396(2017)1119–1129.
- [30] K.Mukta, A.M.P. Schmuki, and A. Iglic, Influence of anodization parameters on morphology of TiO<sub>2</sub> nanostructured surfaces. *Advance Matter Letter*, 7 (2016)23–28.
- [31] Q. Lianjie, C.Qijing, L. Ruijun, J.Runqian, Q. Xiao, X. Bin, Z. Feng, J.Yongmin, Effect of Anodization Parameters on Morphology and Photocatalysis Properties of TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays, *Journal of Materials Science & Technology*, 0302 (2015)00117-6
- [32] S. Bauer, S. Kleber, P. Schmuki, *Electrochem. Commun.* 8 (2006) 1321–1325.
- [33] D. Gong, C.A. Grimes, O.K. Varghese, W. Hu, R.S. Singh, Z. Chen, E.C. Dickey, *J. Mater. Res.* 16 (2001) 3331–3334.
- [34] J.W. Schultze, M.M. Lohrengel, *Electrochim. Acta* 45 (2000) 2499–2513.
- [35] W. Krengvirat et al. Carbon-incorporated TiO<sub>2</sub> photoelectrodes prepared via rapid-anodic oxidation for efficient visible-light hydrogen generation. *Int. J. Hydrog. Energy*, 37(2012)10046–10056.
- [36] D. Regonini, F. J. Clemens, Anodized TiO<sub>2</sub> nanotubes: Effect of anodizing time on film length, morphology and photoelectrochemical properties. *Mater. Lett.* 142 (2015)97–101.
- [37] C. B. D. Marien, T.Cottineau, D. Robert, P.Drogui, TiO<sub>2</sub> Nanotube arrays: Influence of tube length on the photocatalytic degradation of Paraquat. *Appl. Catal. B* 194(2016) 1–6.
- [38] E. Montakhab, F.Rashchi, S. Sheibani, Modification and photocatalytic activity of open channel TiO<sub>2</sub> nanotubes array synthesized by anodization process. *Appl. Surf. Sci.* 534 (2020)147581.
- [39] O. Zakir, A. AitKarra, R. Idouhli, M. Khadiri, B. Dikici, A. Aityoub, A. Abouelfida, A. Outzourhit, Effect of anodization time on the morphological, structural, electrochemical, and photocatalytic properties of anodic TiO<sub>2</sub> NTs, *Journal of Solid State Chemistry*322(2023) 123939
- [40] S.P. Albu, P. Schmuki, Highly defined and ordered top-openings in TiO<sub>2</sub> nanotube arrays. *Phys Status Solidi (RRL)* 4(2010)151–3.
- [41] S. Berger, R. Hahn, P. Roy, P. Schmuki, Self-organized TiO<sub>2</sub> nanotubes: factors affecting their morphology and properties. *Phys Status Solidi B* 247(2010)2424–35.
- [42] D. Gong, C.A.Grimes,O.K. Varghese, W. Hu, R.S. Singh, Z. Chen, E.C. Dickey, Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation. *Journal of Materials Research* 16 (2001) 3331-3334.
- [43] E. Y. Kim, J. H. Park, G. Y. Han, Design of TiO<sub>2</sub> nanotube array-based water-splitting reactor for hydrogen generation, *Journal of Power Sources*, 184 (2008) 284–287
- [44] J.M. Macak, P. Schmuki, Anodic growth of self-organized anodic TiO<sub>2</sub> nanotubes in viscous electrolytes, *Electrochimica Acta* 52 (2006) 1258–1264.
- [45] G.A. Crawford, N. Chawla, K. Das, S. Bose et A. Bandyopadhyay, *Acta. Biomater.*, 3(2007)359
- [46] M. Li, X. Xiao, R. Liu, *Appl. Surf. Sci.* 255 (2008) 365–367
- [47] H. Li, L. Cao, W. Liu, G. Su, B. Dong, *Ceram. Int.* 38 (2012) 5791–5797
- [48] Y. Lai, C. Lin, H. Wang, J. Huang, H. Zhuang, L. Sun, *Electrochem. Commun.* 10(2008) 387–391.
- [49] Y. Li, H. Yu, C. Zhang, W. Song, G. Li, Z. Shao, B. Yi, *Electrochim. Acta*, 107 (2013)313–319.
- [50] D. Fang, Z. Luo, K. Huang, D.C. Lagoudas, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011)6451–6461.
- [51] A.C. C. Almeida Fontes, L. Sopchenski, C. A. H. Laurindo, R.D. Torres, K. C. Popat, Annealing Temperature Effect on Tribocorrosion and Biocompatibility Properties of TiO<sub>2</sub>Nanotubes, *Journal of Bio- and Tribo-Corrosion* 6 (2020)64
- [52] H.Li, J.Qu, Q.Cui, H. Xu, H.Luo, M.Chi, R.A.Meisner, W.Wang, D.Sheng, *Journal of Materials Chemistry*, 21 (2011) 9487.
- [53] N.Liu, K.Lee, P.Schmuki, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 52 (2013) 12381–12384.
- [54] D.Fang, Z.Luo, K.Huang, D.C.Lagoudas, *Applied Surface Science*, 257 (2011) 6451–6461.
- [55] A.Changzhi, X.Pengcheng, Z.Xidong, Z.Xusheng, L.Jin, K. Andreas, L.Shiwei, *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 7(2019) 5274-5282.
- [56] S.Anish, B.Susmita, B.Amit, *Applied Surface Science*, 317 (2014) 573–580.
- [57] A.Jaroenworarluck, D.Regonini, C.R.Bowen, R.Stevens, *Applied Surface Science*, 256 (2010) 2672-2677.
- [58] A. Aeimbhua, Effect of calcination temperature on morphology, wettability and anatase/rutile phase ratio of titanium dioxide nanotube arrays, *Materials Today: Proceedings* 5 (2018) 14950–14954
- [59] J.A. Fernandes, E.C. Kohlrausch, S. Khan, R.C. Brito, G.J. Machado, S.R. Teixeira, J.Dupont, M. J. L.Santos, Effect of anodisation time and thermal treatment temperature on the structural and photoelectrochemical properties of TiO<sub>2</sub> nanotubes
- [60] D. Fang, Z. Luo, K. Huang, D.C. Lagoudas, Effect of heat treatment on morphology, crystalline structure and

- photocatalysis properties of TiO<sub>2</sub> nanotubes on Ti substrate and freestanding membrane. *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 6451-6461
- [61] K. Zhu, N.R. Neale, A.F. Halverson, J.Y. Kim, A.J. Frank, Effects of Annealing Temperature on the Charge-Collection and Light-Harvesting Properties of TiO<sub>2</sub> Nanotube- Based Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Phys. Chem. C* 114(2010) 13433-13441.
- [62] V.V.Pham, D.P.Duong, D.P.Bui, L.V.Hieu, and M.T.Cao, Superlattices and Microstructures, 117(2018) 305-316.
- [63] K. P. Deborah, L. Passoni, P. Maddalena, F. D. Fonzo, and S. Lettieri, Photoluminescence mechanisms in anatase and rutile TiO<sub>2</sub> *J. Phys. Chem. C* (2017)
- [64] R. Brüninghoff et al. Time-dependent photoluminescence of nanostructured anatase TiO<sub>2</sub> and the role of bulk and surface processes *J. Phys. Chem. C* 43 (2019) 26653–26661.
- [65] GUPTA Shipra Mital & TRIPATHI Manoj, A review of TiO<sub>2</sub> nanoparticles *Chin. Sci. Bull*, 56 (2011)1639-1657.
- [66] D.P.Agatino, M. Bellardita And L. Palmisano, the least known TiO<sub>2</sub> photocatalyst *Catal*, 3(2013) 36-73
- [67] M. Gallart, T. C. B. Hönerlage, V. Keller, N. Keller, P. Gilliot, Temperature dependent photoluminescence of anatase and rutile TiO<sub>2</sub> single crystals: polaron and self-trapped exciton formation *J. Appl. Phys.*, 124 (2018) 133104.
- [68] Y. Yamada et al. *Cite as Appl. Phys. Lett*, 101 (2012) 14240.
- [69] K.S. Jeon, S.D. Oh, Y. D. Suh, H. Yoshikawa, H. Masuhara and M.Yoon, Blinking photoluminescence properties of single TiO<sub>2</sub> nanodiscs, interfacial electron transfer dynamics, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 11 (2009) 534-542.
- [70] V.B. Dmitry, N.G. Sergey, V.M. Andriy, A.L. Alexei, and C.W. Walsh, Apparent two-dimensional behavior of TiO<sub>2</sub> nanotubes revealed by light absorption and luminescence *J. Phys. Chem. B*, 109 (2005)8565–8569
- [71] A. Talla, N.J. Suliali, W.E. Goosen, Z.N. Urgessa, S.V. Motloun, J.R. Botha, Effect of annealing temperature and atmosphere on the structural, morphological and luminescent properties of TiO<sub>2</sub> nanotubes, *Physica B: Condensed Matter*, 640(2022) 414026.
- [72] R. Beranek, H. Tsuchiya, T. Sugishima, J.M. Macak, L. Tavieria, S. Fujimoto, H. Kisch, P. Schmuki, *Applied Physical Letters*, 87 (2005) 243114-243116.
- [73] H. Tsuchiya, J.M. Macak, A. Ghicov, A.S. Rader, L. Taveira, P. Schmuki, *Corrosion Science*, 49 (2007) 203-210.
- [74] D. Regonini, A. Jaroenworarluck, R. Stevens, C.R. Bowen, *Surface Interface Analysis*, 42 (2010) 139-144.
- [75] J. M. Macak, S. Aldabergerova, A. Ghicov, P. Schmuki, *Physica Status Solidi*, 203 (2006) 67-69.
- [76] A. Ghicov, H. Tsuchiya, J.M. Macak, P. Schmuki, *Physica Status Solidi*, 203 (2006) 28-30.
- [77] A. Tighineanu, S.P. Albu, P. Schmuki, *Physica Status Solidi*, 8 (2014) 158-164.
- [78] A. Tighineanu, T. Ruff, S.P. Albu, R. Hahn, P. Schmuki, *Chemical Physics Letters*. 494 (2010)260-263.
- [79] D. Khudhair et al., “Anodization parameters influencing the morphology and electrical properties of TiO<sub>2</sub> nanotubes for living cell interfacing and investigations,” *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 59(2016) 1125–1142.
- [80] M. Kulkarni, A. Mazare, P. Schmuki, A. Iglc, Influence of anodization parameters on morphology of TiO<sub>2</sub> nanostructured surfaces, *Adv. Mater. Lett.* 7 (2016) 23–28.
- [81] S.P. Albu, A. Ghicov, S. Aldabergenova, P. Drechsel, D. LeClere, G.E. Thompson, J.M. Macak, P. Schmuki, Formation of double-walled TiO<sub>2</sub> nanotubes and robust anatase membranes, *Adv. Mater.* 20 (2008)4135–4139.
- [82] M. Motola, L. Hromadko, J. Prikryl, H. Sopha, M. Krbal, J.M. Macak, Intrinsic properties of high-aspect ratio single- and double-wall anodic TiO<sub>2</sub> nanotube layers annealed at different temperatures, *Electrochimica Acta*, *Electrochimica Acta*.(2020)136479.
- [83] O. Zakir, E. E- Mouchtari, M. Elyaagoubi, E. Lekbira, R. Idouhli, A. Aityoub, Khadiri Rafqah A. Abouelfida & A. Outzourhit, *Journal of the Australian Ceramic Society*, 58 (2022) 1389–1397.
- [84] S. Bakardjieva, J. Šubrt, V. Štengl, M. J. Dianez, and M. J. Sayagues, Photoactivity of anatase–rutile TiO<sub>2</sub> nanocrystalline mixtures obtained by heat treatment of homogeneously precipitated anatase, *Appl. Catal. B Environ.* 58 (2005)193–202.
- [85] D. C. Hurum, A. G. Agrios, K. A. Gray, T. Rajh, and M. C. Thurnauer, “Explaining the Enhanced Photocatalytic Activity of Degussa P25 Mixed-Phase TiO<sub>2</sub> Using EPR,” *J. Phys. Chem. B*, 107(2003)4545–4549.
- [86] T. Ohno, K. Sarukawa, K. Tokieda, and M. Matsumura, “Morphology of a TiO<sub>2</sub> Photocatalyst (Degussa, P-25) Consisting of Anatase and Rutile Crystalline Phases,” *J. Catal.* 203 (2001)82–86.
- [87] E.R. Eddy, M.D. Permana, L.K. Sakti, G.A. N-Sheha, S.S. Hidayat, T. Takei, N. Kumada, and I. Rahayu, Heterophase Polymorph of TiO<sub>2</sub> (Anatase, Rutile, Brookite, TiO<sub>2</sub> (B)) for Efficient Photocatalyst: Fabrication and Activity, *Nanomaterials (Basel)*. ; 13 (2023) 704.
- [88] Y. Tsujimoto, M. Isobe, H. Ogata, C. Zhang and D. Hao, Enhanced visible-light photocatalytic activity of anatase-rutile mixed-phase nano-size powder given by high-temperature heat treatment, *Royal Society of chemistry*, 7 (2020)191539
- [89] F. Weiwei, L. Guode, Y. Wang, Z. Shangjing, Y. Zhuojun, W. Junwei, X. Shigang, L. Zhang, w. Shiwei and Z. Zongtao, Facile formation of mesoporous structured mixed-phase (anatase/rutile) TiO<sub>2</sub> with enhanced

- visible light photocatalytic activity, *Journal of Chemical Communications*, 54 (2018) 58- 61.
- [90] D.O. Scanlon, C. W. Dunnill, J. Buckeridge, S. Shevlin, A. J. Logsdail, S. M. Woodley, C. R. Catlow, M. J. Powell, R. G. Palgrave, I. P. Parkin, G. W. Watson, T. W. Keal, P. Sherwood, A. Walsh, and A. Sokol, "Band alignment of rutile and anatase TiO<sub>2</sub>, *Nat. Mater.*, 12 (2013)798–801.
- [91] T.B.Ghosh, S.Dhabal, A.K.Datta, *J.Applied Physics*, 94(2003)4577
- [92] J.Zhang, Q.Xu, Z.Feng, M.Li, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 47(2008) 1766.
- [93] W.Yang, Q.Peng, R.Chen, Y.Wen, B.Shan, *Physics. Procedia*, 48 (2013) 220–227.
- [94] A.C.C.Almeida Fontes, L. Sopchenski, C. A. H. Laurindo, R. D. Torres, K.C. Popat, P.Soaes , *Annealing Temperature Effect on Tribocorrosion and Biocompatibility Properties of TiO<sub>2</sub> Nanotubes*, *Journal of Bio- and Tribo-Corrosion*, 6 (2020)64
- [95] O.K.Varghese, D.W.Gong, M.Paulose, C.A.Grimes, E.C.Dickey, *Journal of Materials Reserch*, 18(2003)156–165.
- [96] Y.Lei, Z.Miao, S.Shiwei, L.Jianguo, S.Xueping, H.Gang and S.Zhaoqi, *Nanoscale Research Letters*, 9 (2014) 621.
- [97] G.K.Mor, O.K.Varghese, M.Paulose, K.Shankar, C.A.Grimes, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 90 (2006) 2011–2075.
- [98] C. Yung Fang, L. Chi Young, Y. Ming Yu, and C. Hsin Tien. *The eect of calcination temperature on the crystallinity of TiO<sub>2</sub> nanopowders. Journal of Crystal Growth*, 247(3-4) :363370, 2003.
- [99] A. Matthews. *The crystallization of anatase and rutile from amorphous titanium dioxide under hydrothermal conditions. American Mineralogist*, 61 :419424, 1976.
- [100] G.K.Mor, K.O.Varghese, M.Paulose, K.Shankar, C.A.Grimes, *Solar Energy Materials*, 9 (2006) 2011–2075.
- [101] C.Dumitriu, C.Pîrvu, *UPB Scientific Bulletin, Series B*, 3(2012) 74.
- [102] D.Regonini, A.Jaroenworarluck, R.Stevens, C.R.Bowen, *Surface and Interface Analysis*, 42 (2010) 139–144.
- [103] M.Y.Lan, C.P.Liu, H.H. Huang, J.K.Chang, S.W.Lee, *Nanoscale Research Letters*, 8 (2013) 150.
- [104] A.Monshi, M.F.Reza, M.M.Reza, *WJNSE*, 2 (2012) 154–160.
- [105] O. Harizanov, A. Harizanova, *Solar Energy Materials and Solar Cells* .63 (2000) 185.
- [106] Y. Sun, E. D. Liu, L. Zhu, Y. Wen, Q. W. Tan , W. Feng, *Journal of Nanomaterials and Biostructures*, 14 (2019) 463 – 470.
- [107] K.M.Chahrour, F.K.Yam and R.Abdalrheem, *Materials Letters*, 248(2019) 161-4.
- [108] M.Pal, U.Pal, Y.Justo, M.Gracia, F.Jiménez, P.Rodríguez, *Nanoscale Research Letters*, 7 (2012) 1–12.
- [109] L.Shijie , C.Mingjie, L.Yanping, W.Chunchun, Y.Ruyu, C.Xiaobo, *Advanced Powder Materials*, 2 (2023)
- [110] M.Chahrour, F.K.Yam, H.S.Lim, Raed Abdalrheem, *Journal of Physics: Conference Series*, 1535 (2020) 012012
- [111] A.H.Abdulsada, A.K.Mishjil, N.Ahmad, *IOP Conferance, Series: Journal of Physics: Conference Series*, 1032 (2018) 012037.
- [112] S.Das, R. Zazpe, J.Prikryl, P.Knotek, M.Krbal, H.Sopha, V.Podzemna, J.M.Macak, *Electrochimica Acta*, 20 (2016) 452-459.
- [113] A.Jesum, C.Fernandes, E.Kohlrausch, C.SherdilKhan, R. Brito, J. M. Guilherme, R.S.Teixeira, D.Jairton,J M.L.Santos, *Journal of Solid State Chemistry*, 316 (2017) 04-25.
- [114] G.Li, Z.Q.Liu , J.Lu, L.Wang, Z.Zhang, *Journal of Applied Surface Science*, 255 (2009) 7323–7328.
- [115] Z.Lockman, C.H.Kit and S.Sreekantan, *Special Edition*, 6(2009)1- 07.
- [116] J.Yu , B.Wang, *Journal of Applied Catalysis B: Environmental*, 94 (2010) 295–302.
- [117] Y.C.lim, Z.Zainal, M.Z.Hussein,W.T.Tan, *Journal of Nanomaterials and Biostructures*, 8(2013) 167 – 176.
- [118] M.I. Khan a, S. Imran a, Shahnawaz a, Muhammad Saleem b, Saif Ur Rehman c *Annealing effect on the structural, morphological and electrical properties of TiO<sub>2</sub>/ZnO bilayer thin films*,8 (2018) 249–252
- [119] C. M. Firdaus; M. Rusop; S. R. M. S. Baki; R. H. Salimin, *Optical and electrical properties of ZnO and ZnO: TiO<sub>2</sub> thin films prepared by sol-gel spray-spin coating technique in Semiconductor Electronics (ICSE). 10th IEEE International Conference on. 2012. IEEE.*
- [120] Y.Ammaih et al. *Structural, optical and electrical properties of ZnO: Al thin films for optoelectronic applications. Opt Quantum Electr*46 (2014)229–34.
- [121] Alexei Tighineanu, Tobias Ruff, Sergiu Albu, Robert Hahn, Patrik Schmuki ,*Conductivity of TiO<sub>2</sub> nanotubes: Influence of annealing time and temperature*, *Chemical Physics Letters* 494 (2010) 260–263
- [122] Sayantan Das, Raul Zazpe, Jan Prikryl, Petr Knotek, Milos Krbal, Hanna Sopha, Veronika Podzemna, Jan M. Macak, *Influence of annealing temperatures on the properties of low aspect-ratio TiO<sub>2</sub> nanotube layers*, *Journal of electrochimica Acta*, 07 (2016)135.
- [123] M. Motola, L. Hromadkoa, J.Prikryl , H.Sopha, M. Krbal, J. M. Macak ,*Intrinsic properties of high-aspect ratio single- and double-wall anodic TiO<sub>2</sub> nanotube layers annealed at different temperatures*, *Electrochimica Acta*, (2020)136479.

# **Chapitre IV**

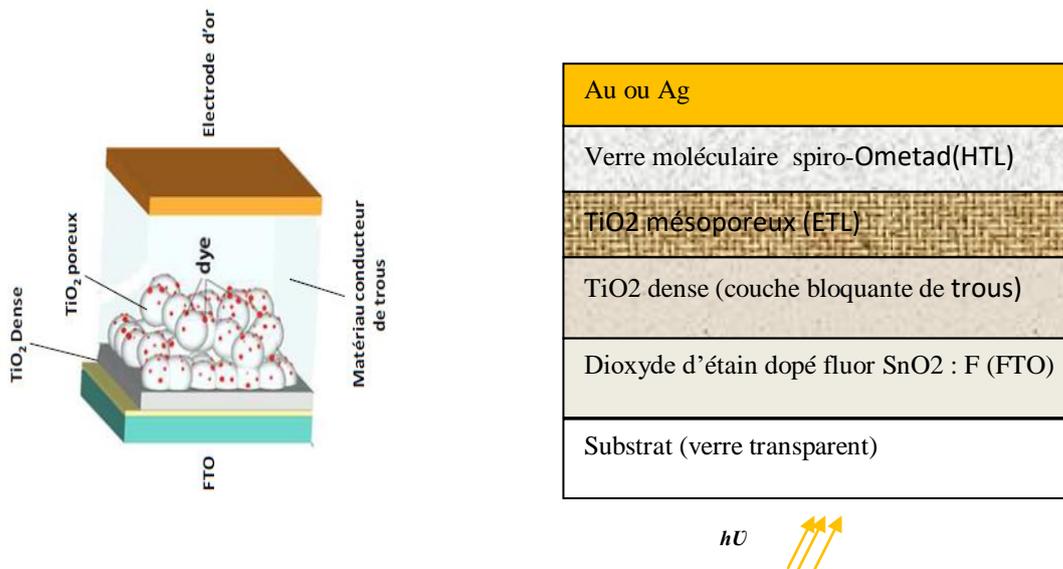
**Elaboration des cellules solaires à  
colorant de type hybride**

## **Chapitre IV : *Élaboration des cellules solaires à colorant de type hybride***

Les cellules solaires de type hybride à base de nanomatériaux ont démontré depuis les dernières années (depuis 2012) des avancées significatives, avec des rendements de conversion qui ont pu atteindre récemment 20 %. Des efforts restent pourtant encore à fournir pour améliorer la photogénération et la collecte des charges aux électrodes, en jouant notamment sur les propriétés de l'électrode nanostructurée qui assure le transport des électrons. Dans ce chapitre, nous allons donner en premier lieu les différentes étapes de réalisation des électrodes poreuses de TiO<sub>2</sub>, l'élaboration et la réalisation des cellules photovoltaïques hybrides de type FTO/TiO<sub>2</sub> dense/TiO<sub>2</sub> poreux/contre électrode en argent, utilisant un semi-conducteur organique solide (Spiro-OMeTAD). On y décrit brièvement toutes les étapes de préparation des substrats de FTO ainsi que les techniques et les conditions expérimentales de dépôts de couche mince de TiO<sub>2</sub> dense, de TiO<sub>2</sub> poreux et de la couche de Spiro, en s'appuyant sur un protocole expérimental des DSSC réalisé à l'institut XLIM de l'université de Limoges sous la direction de Monsieur J. Bouclé. La deuxième partie de ce chapitre présente les résultats obtenus par les différentes techniques de caractérisation afin d'évaluer les performances des dispositifs photovoltaïques élaborés.

### **IV.1. Architecture de la cellule solaire hybride élaborée**

L'élaboration et la caractérisation de toutes les cellules solaires élaborées dans le cadre de ce travail ont été réalisées au sein du laboratoire XLIM (Université de Limoges) à l'aide d'un protocole expérimental défini dans ce laboratoire. Les cellules solaires à élaborer sont des cellules ssDSSC (solid-state dye-sensitized solar cells) de structure: verre/FTO/TiO<sub>2</sub>dense/TiO<sub>2</sub>poreux/colorant/verre moléculaire (spiro-OMeTAD)/électrode Ag. La figure (IV.1) représente l'empilement des couches des différents matériaux qui constituent les cellules hybrides élaborées. L'électrode de collecte de charges transparente est constituée d'une fine couche de dioxyde d'étain dopé au fluor (FTO), déposée sur le substrat de verre. Le matériau transporteur d'électrons est quant à lui constitué de dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>) et est déposé sous forme d'une couche dense et d'une couche poreuse, tandis que le Spiro-OMeTAD, verre moléculaire, est utilisé comme matériau transporteur de trous. La contre-électrode est en or ou en argent.



**Figure(IV.1):** Structure de la cellule photovoltaïque hybride sensibilisée (ssDSSC) à élaborer.

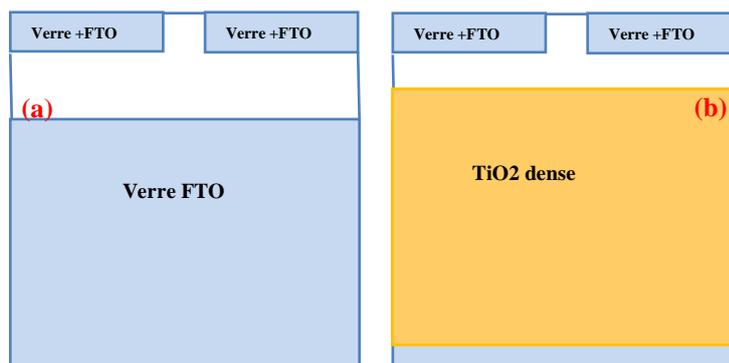
**IV.2. Procédé de fabrication d’une cellule solaire hybride à base de TiO<sub>2</sub>**

Les performances photovoltaïques des cellules solaires à colorant de type hybride dépendent fortement de plusieurs paramètres, notamment la procédure de fabrication, les conditions d’élaboration, les matériaux utilisés et leur structure électronique ainsi que leur microstructure. Pour ces raisons, le choix des matériaux ainsi que les techniques de dépôt s’avère indispensable.

Dans cette partie de chapitre, nous détaillons les étapes de préparation des cellules; le dépôt des différentes couches qui constituent le dispositif solaire hybride élaboré, allant de la gravure des électrodes transparentes de FTO jusqu’au dépôt de la contre-électrode d’or ou d’argent.

**IV.2.1. Dépôt de la couche bloquante de TiO<sub>2</sub> dense**

La couche bloquante de TiO<sub>2</sub> est déposée au moyen de la technique Spray pyrolyse (décrite dans le chapitre II). Elle est déposée sur les substrats FTO, gravés et nettoyés, au moyen de la technique de pyrolyse en spray à l’aide d’une solution préparée avec 0,25 g d’acétyl acétone, 0,355 g de Titanium IV isopropoxide et 5 ml d’éthanol absolu. Les conditions expérimentales employées permettent la synthèse des couches de l’ordre de 150 nm d’épaisseur. Cette opération est suivie d’un recuit à T=450 C° pendant 20 min. La figure IV.2 montre le substrat FTO gravé, avant et après le dépôt de la couche de TiO<sub>2</sub> dense.

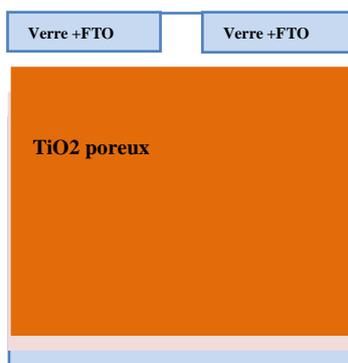


**Figure(IV.2):** substrat FTO gravé : a) avant, b) après le dépôt de  $TiO_2$  dense.

#### IV.2.2. Dépôt de la couche poreuse de $TiO_2$

La couche poreuse de  $TiO_2$  est déposée sur la couche de  $TiO_2$  dense par la technique de spin-coting (décrite dans le chapitre II), cette technique est disponible au laboratoire XLIM de l'université de Limoges. La couche de  $TiO_2$  est préparée à l'aide d'une colle commerciale composée d'une pâte de nanoparticules d'anatase de  $TiO_2$  de taille 20 nm, fournie par Solaronix, diluée dans la même masse d'éthanol. Le tout est agité pendant 4 jours au minimum à l'aide d'un agitateur magnétique. A l'aide d'une micropipette, on prélève 80  $\mu$ l de la solution et on la dépose sur la plaque de FTO recouverte de la couche dense préalablement déposée sur le spin-coater. Comme nous l'avons évoqué dans le chapitre II, l'épaisseur du dépôt dépend de plusieurs paramètres, principalement de l'accélération et de la vitesse de rotation du substrat. Les paramètres du dépôt du spin-coater, utilisés pour la couche poreuse de  $TiO_2$ , permettent d'avoir une épaisseur (2  $\mu$ m) et ils sont :

- Volume dispensé : 80 $\mu$ l.
- Vitesse de rotation : 1200 tr/min.
- Accélération : 1000 tr/min/s.
- Durée de la rotation : 40 s.



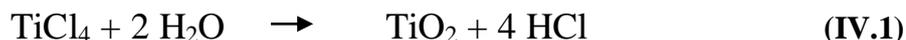
**Figure(IV.3):** Substrat (FTO+couche dense) après le dépôt de  $TiO_2$  poreux.

Après l'étape de dépôt, les substrats sont ensuite nettoyés sur 2 mm de chaque côté à l'aide d'un coton-tige imbibé d'éthanol (il ne doit y avoir de TiO<sub>2</sub> poreux que sur le TiO<sub>2</sub> dense), les substrats doivent subir un traitement thermique graduel afin d'éliminer les solvants d'une part et d'autre part de cristalliser le TiO<sub>2</sub> en phase anatase. Les substrats sont déposés sur une plaque chauffante préalablement chauffée à 250 °C pour être amenés progressivement à 500 °C:

- À 250 °C pendant 5 min
- À 350°C pendant 5 min
- À 450°C pendant 15 min
- À 500 °C pendant 1 heure

#### IV.2.3. Traitement au TiCl<sub>4</sub>

Le traitement au TiCl<sub>4</sub> est réalisé sur l'électrode après le dépôt de la couche poreuse [1]. Il permet l'hydrolyse de TiCl<sub>4</sub> selon la réaction chimique de (IV.1). Ce traitement permet de former une fine couche interfaciale de TiO<sub>2</sub> entre le TiO<sub>2</sub> poreux et le colorant et le conducteur de trous (spiro). Ceci permet de passiver les surfaces de TiO<sub>2</sub> poreux, de réduire les centres de piégeages, ce qui réduit les recombinaisons des charges photo-générées à l'interface TiO<sub>2</sub>/colorant/électrolyte, et améliore conséquemment le rendement de ces cellules. Beaucoup de travaux de la littérature ont démontré l'efficacité du traitement au TiCl<sub>4</sub> [2-4] grâce à l'augmentation significative du courant de court-circuit des cellules.



Cette couche fine de TiO<sub>2</sub> permet aussi d'augmenter la rugosité de la couche mince et donc l'adsorption de colorant [5,6]; par ailleurs, elle améliore la cohésion du film et augmente la diffusion [7], ce qui accélère le transfert de charge entre le colorant et le TiO<sub>2</sub> [6]. L'épaisseur de cette couche dépend de la concentration de TiCl<sub>4</sub>. Les études menées par Mesguich et al [8] ont montré que la concentration de 0,04 M de TiCl<sub>4</sub> chauffé à 70 °C pendant 30 min, mène à une épaisseur de 15 nm (déterminée avec l'ellipsométrie) et que l'augmentation de cette concentration de dix fois conduit à une épaisseur de 100 nm. Le temps d'immersion est un autre paramètre qui influe sur les particules de TiO<sub>2</sub>. Les études menées par Arifin et al [9] ont montré que l'exposition des électrodes pendant 60 min améliore la connectivité entre les particules libres de TiO<sub>2</sub>, ce qui a amélioré les performances des cellules.

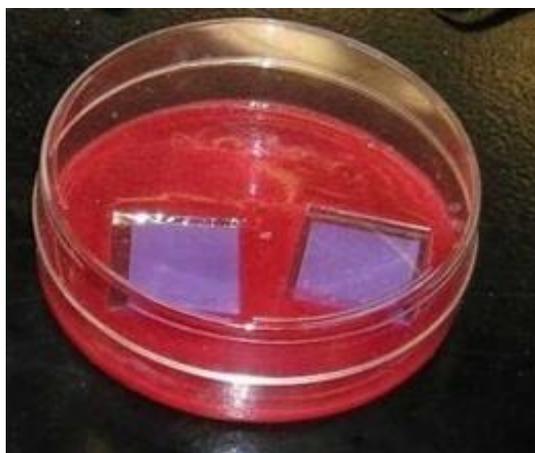
Dans notre travail, les substrats sont baignés, dans la solution contenant 0.66 ml de TiCl<sub>4</sub> diluée dans 10 ml d'eau distillée, pendant deux heures de temps à température ambiante. La réaction est

exothermique, ce qui nécessite de déposer la solution dans un autre flacon contenant des glaçons ou d'utiliser l'eau distillée froide. À la fin de cette opération, un traitement thermique est nécessaire. Ce dernier est réalisé sur une plaque chauffante à la température de 500 °C pendant une heure.

#### IV.2.4. Sensibilisation des électrodes

Comme nous l'avons évoqué dans le chapitre I (section I.10.4.4), le colorant est l'élément clé dans ce type de cellules. Il doit posséder un spectre d'absorption le plus large possible, être capable à l'état excité d'injecter un électron dans la bande de conduction du semiconducteur et surtout présenter une excellente stabilité afin d'augmenter sa durée de vie au plus long possible. Trois colorants utilisés dans le cadre de ce travail pour la sensibilisation des électrodes de TiO<sub>2</sub> : le DJ 118, le D102, le D149. Les deux derniers sont des colorants organiques qui sont des dérivés d'indoline, très utilisés dans les cellules solaires à colorant. Leurs structures chimiques sont représentées dans le chapitre I (section I.10.4.1.4).

La sensibilisation des cellules est réalisée dans un flacon ambré et fermé afin d'éviter l'évaporation du solvant et la dégradation du colorant. La solution de sensibilisation est préparée avec 0,3 mM dans un mélange de solvants contenant de l'acétonitrile et du tert-butanol (1 :1 en rapport volumique). Afin de faciliter la dissolution du colorant, la solution est agitée sous une température de 80 °C sur une plaque chauffante pendant environ 10 min. Après le refroidissement de la solution, les électrodes sont ensuite immergées dans cette solution pendant une nuit. Après la sensibilisation, les électrodes sont rincées avec un solvant (acétonitrile) afin de retirer l'excédent du colorant non griffé, puis les laisser sécher à l'air libre. La figure IV.4 montre la sensibilisation des cellules dans le colorant D102.

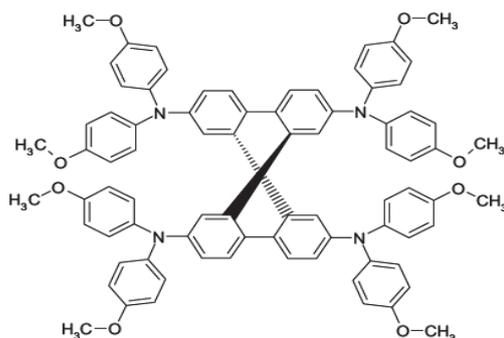


**Figure(IV.4):** Sensibilisation des cellules dans le colorant D102.

### IV.2.5. Préparation et dépôt de la couche de Spiro-OMeTAD

Le verre moléculaire spiro-OMeTAD est utilisé pour la première fois en 1998, par Bach et al., comme transporteur de trous dans une cellule sensibilisée avec un colorant au ruthénium [10]. Le spiro-OMeTAD est le matériau transporteur de trous (semiconducteur organique de type *p*) le plus utilisé dans les cellules électrochimiques à l'état solide. [11-21]. Son succès se justifie par la stabilité thermique des cellules hybrides. De plus, en raison de sa forte solubilité, l'infiltration du spiro-OMeTAD dans les couches poreuses sensibilisées s'effectue à température ambiante par imprégnation directe, souvent effectuée à la tournette [22 ,23].

La couche de Spiro est déposée avec la technique de spin-coating à l'aide d'une solution préparée à partir du verre moléculaire Spiro-OMeTAD. En utilisant une concentration de 200 mg/ml dans le chlorobenzène, la tert-butylpyridine est ajoutée dans cette solution (le rapport volumique entre la tert-butylpyridine (TBP) et le chlorobenzène est 1:57). En parallèle, une autre solution de  $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}(\text{Li-TSFI})$  est préparée dans l'acétonitrile, La concentration en (Li-TSFI) dans la solution finale est de 0,022 M. Cette solution est ensuite ajoutée à la solution de Spiro-OMeTAD. Le (Li-TSFI) et le (TBP) jouent le rôle de dopants, ils permettent d'augmenter la mobilité du spiro-OMeTAD [24,25]. La figure (IV.5) donne la structure chimique de spiro-OMeTAD.



**Figure (IV.5) :** Structure chimique du verre moléculaire spiro-OMeTAD.

La solution est ensuite laissée sous agitation plusieurs jours (4 jours au minimum) avant son utilisation. Avant de déposer cette solution, un traitement UV- ozone des électrodes pendant 10 min est conseillé. Pour chaque cellule, 40 $\mu$ L de la solution sont répartis sur toute la surface du substrat, puis le spin-coater est mis en route. Les paramètres utilisés pour le spin-coater sont :

- Volume de la solution 40  $\mu$ l
- Vitesse de rotation : 2000 rpm
- Vitesse d'accélération : 7500 rpm/s
- Temps de rotation : 25 s

Ces paramètres permettent de synthétiser une couche d'environ 2  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. L'épaisseur optimale pour la couche de spiro d'après la littérature [26,27] se situe entre 1,9 et 2,2  $\mu\text{m}$  pour les cellules hybrides à l'état solide, car il est difficile d'infiltrer des électrodes poreuses de  $\text{TiO}_2$  pour les grandes épaisseurs [28,29].

#### IV.2.6. Assemblage de la structure de la cellule : dépôt de la contre-électrode

Le dépôt de la contre-électrode est la dernière étape de la fabrication de la cellule, elle consiste en un dépôt d'une fine couche d'or ou d'argent sur la couche active qui servira de contact pour les trous. Le choix de ces matériaux revient à leur très bonne conductivité électrique et ils forment un contact ohmique avec le spiro, ce qui facilite la collecte des charges photogénérées. Cette couche est réalisée à l'aide d'un évaporateur sous vide secondaire, pour cela un très fin fil d'argent de longueur d'environ 1 m est introduit dans un creuset porté à la température d'évaporation. La vitesse de dépôt est d'environ 3  $\text{\AA}/\text{s}$  dans un vide d'environ  $10^{-6}$  mbar, atteint après plus de 6 h de pompage. L'épaisseur de la couche est contrôlée par quartz et la valeur visée est de 200 nm, elle est atteinte au bout d'environ 10 min. Le support des cellules présente deux ouvertures par cellule qui présentent deux pixels de surface  $0.18 \text{ cm}^2$  chacun, par échantillon. Une fois que la température de la cellule est redescendue à la valeur ambiante, ses caractéristiques et ses performances peuvent être déterminées par les différentes caractérisations [30]. La figure IV.5 montre les différentes étapes de préparation de la cellule élaborée.

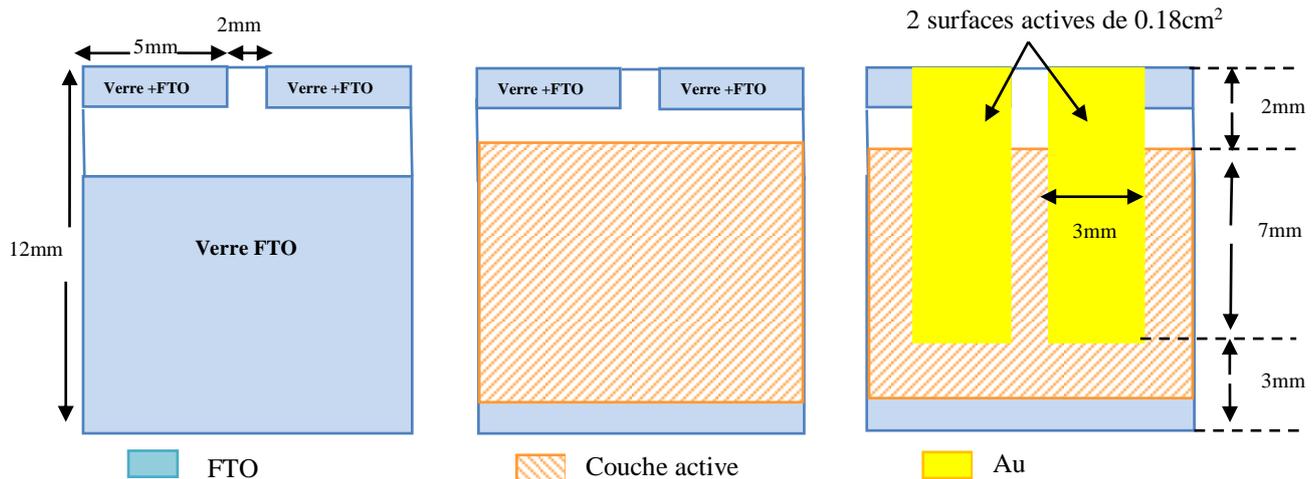


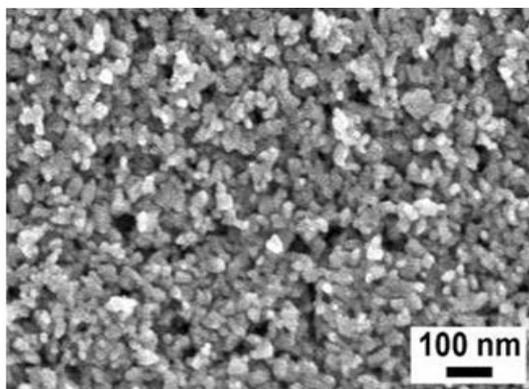
Figure (IV.5) : Les différentes étapes de réalisation de la cellule ss-DSSC.

### VI.3. Caractérisation des cellules élaborées

Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous décrivons tous les résultats obtenus par différentes techniques de caractérisation. Les techniques exploitées dans cette partie sont la caractérisation physicochimique à l'aide de la microscopie électronique à balayage (MEB), de la diffraction des rayons X (DRX), la caractérisation optique à l'aide de la spectroscopie UV-visible et la caractérisation électrique I(V) pour déterminer les performances des dispositifs.

#### IV.3.1. Caractérisation morphologique de la couche de TiO<sub>2</sub> poreuse

La couche poreuse de TiO<sub>2</sub> a été élaborée à partir d'une colle commerciale de TiO<sub>2</sub> (visqueuse) fournie par la compagnie DyeSol. Elle est composée de nanoparticules d'anatase d'environ 20 nm de diamètre. L'épaisseur de cette couche est d'environ 2 µm, déposée sur une couche dense de TiO<sub>2</sub>/ FTO. La figure IV.6 montre la micrographie MEB de cette couche poreuse de TiO<sub>2</sub> après le traitement thermique. L'analyse morphologique de cette couche met en évidence une couche homogène et poreuse, comparable aux résultats des travaux de la littérature [31-36]. Cette couche est composée de nanoparticules de taille d'approximativement 20 à 30 nm et la taille moyenne des pores étant de l'ordre nanométrique, cette grande porosité permet aux électrodes d'absorber une quantité importante du colorant d'une part et d'autre part, elle permet un bon remplissage et une bonne infiltration du verre moléculaire Spiro-OMeTAD.

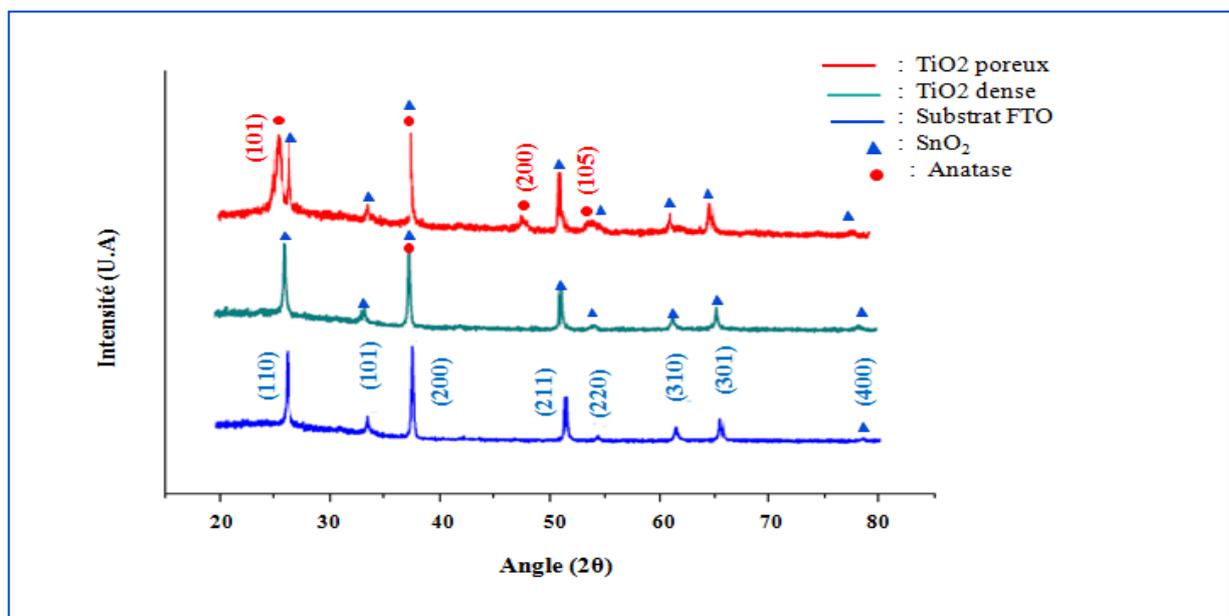


**Figure (IV.6) :** Images MEB de l'électrode poreuse de TiO<sub>2</sub> élaborées de la colle commerciale Dyesol [30].

#### IV.3.2. Caractérisation structurale des couches dense et poreuse de TiO<sub>2</sub>

Les propriétés structurales des différentes couches qui constituent l'électrode de TiO<sub>2</sub> a été déterminé grâce à un diffractomètre de type BRUKER D2-Phaser en géométrie Bragg-Brentano, qui possède une cathode en cuivre ( $\lambda = 0,154184$  nm). Les mesures ont été réalisées de 20 à 80°. La caractérisation structurale est réalisée en premier lieu sur le substrat FTO, puis sur la couche TiO<sub>2</sub> dense /substrat FTO recuit à 450°C et sur la couche de TiO<sub>2</sub> poreuse d /TiO<sub>2</sub>

dense/substrat FTO recuit à 500°C. La figure IV.7 montre le spectre de diffraction des rayons X obtenu pour ces différentes couches. D'après cette figure, on remarque que le diffractogramme des rayons X relatif au substrat FTO montre la présence de plusieurs raies fines et intenses associées à l'oxyde d'étain: ces raies correspondent à la famille de plans suivant : (110), (101), (200), (211), (220), (310), (301) et (400) [37, 30]. Le diffractogramme des rayons X réalisé pour la couche TiO<sub>2</sub> dense/FTO, marque la présence des pics relatifs à l'oxyde d'étain et un seul pic relatif à la phase anatase qui coïncide parfaitement avec le pic de SnO<sub>2</sub> qui se situe à  $2\theta = 37,7^\circ$ . Par contre, dans le diffractogramme associé à la couche poreuse de TiO<sub>2</sub>, on remarque bien la présence en plus des pics relatif à l'oxyde d'étain, plusieurs autres pics associés à la phase anatase conformément à la fiche JCPDS (JCPDS 21-1272); deux des plus intenses sont situés en  $2\theta = 25,4^\circ$  et  $47,9^\circ$ , ils sont attribués aux familles de plans (101) et (200), respectivement. La taille des cristallites de la couche poreuse est estimée en utilisant la loi de Scherrer à partir de la raie la plus intense de l'anatase qui se situe à un angle  $2\theta = 25,4^\circ$  et elle est de l'ordre de 15 nm [30].



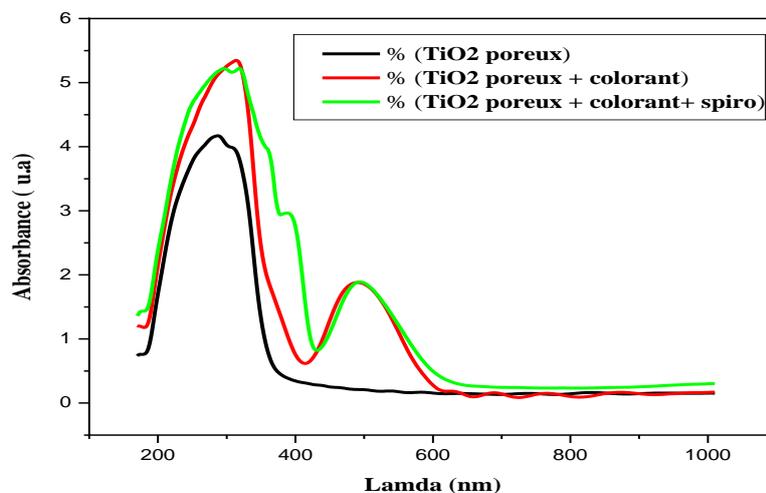
**Figure(IV.7):** *Diffractogramme des rayons X du substrat FTO, de la couche de TiO<sub>2</sub>-dense/substrat FTO et de la couche de TiO<sub>2</sub>-poreux/TiO<sub>2</sub>-dense /substrat FTO.*

### IV.3.3.Spectroscopie d'absorption UV-visible des films de TiO<sub>2</sub>

Les propriétés optiques des films poreux avant et après la sensibilisation et après le dépôt de la couche de Spiro-OMeTAD ont été caractérisées expérimentalement par des mesures d'absorption à l'aide de la spectroscopie UV-visible, à des longueurs d'ondes comprises entre 200 nm et 900 nm. Les spectres utilisent comme ligne de base un substrat de verre nu, de

manière à ce que ces spectres reflètent uniquement les propriétés des films déposés. La figure (IV.8) montre le spectre d'absorption du  $\text{TiO}_2$ -poreux/ $\text{TiO}_2$ -dense/substrat FTO. Ce spectre met en évidence l'absorption de  $\text{TiO}_2$  dans les UV, par contre le  $\text{TiO}_2$  est transparent dans le visible. Après la sensibilisation avec le colorant D102, une bande d'absorption dans le domaine du visible est observée, s'étendant de 400 jusqu'à 600 nm, elle est liée à l'absorbance du colorant D102 dans la région du visible; ceci permet d'envisager une photo-génération de charges relativement élevée pour les cellules solaires sensibilisées avec ce colorant.

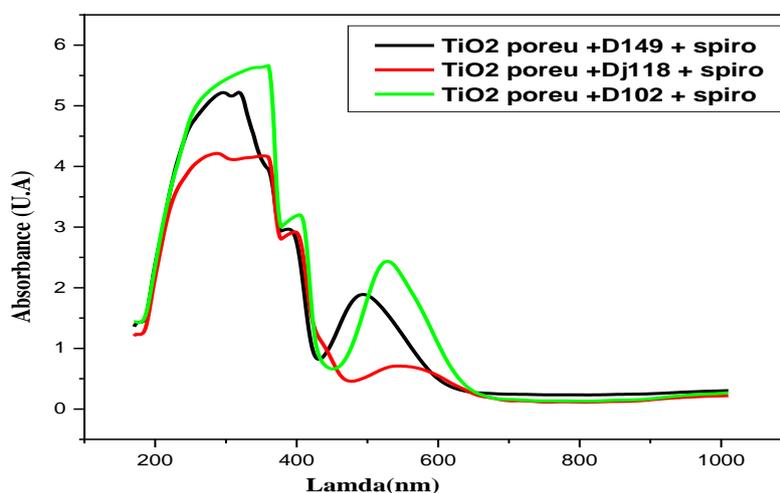
Après le dépôt de la couche spiro-Ometad, le spectre d'absorption des cellules montre un élargissement du pic dans le domaine des UV. Aucune absorption supplémentaire dans le visible due à la couche de spiro n'est observée; ce résultat est en accord avec le résultat obtenu par Bach et al [38], qui montre que le verre moléculaire absorbe uniquement dans le domaine ultraviolet, mais quasiment pas dans le domaine visible. Cette bonne transparence du spiro dans le visible est une caractéristique importante pour le bon fonctionnement des cellules sensibilisées à l'état solide. Cette propriété de transparence pour le verre moléculaire est fortement requise dans la zone d'absorption du colorant afin que ce dernier puisse absorber le maximum de photons possible [39–41].



**Figure (IV.8):** spectres d'absorption de  $\text{TiO}_2$  poreux avant et après la sensibilisation avec le colorant D102.

La figure (IV.9) compare les spectres d'absorption des trois colorants utilisés: le D102, le D149 et le Dj118, après le dépôt de la couche du verre moléculaire (Spiro-OMeTAD). Les trois colorants montrent des bandes d'absorption dans le domaine du visible avec des intensités et des largeurs spectrales différentes. D'après cette figure, on remarque que la quantité de rayonnement visible absorbée par les cellules à base de D102 est supérieure aux dispositifs utilisant le colorant D149 et le Dj118. Ce résultat est en accord avec les résultats obtenus par Schlur [42] concernant les colorants D102 et le D149. En effet, plus le nombre de photons absorbés est grand, plus le

nombre de porteurs de charges générées est important. Le colorant D102 absorbe plus de rayonnement incident entre 455 et 654 nm avec une intensité importante relativement au D149; ce dernier, absorbe dans le domaine spectral entre 428 et 616 nm, alors que le Dj118 marque une moindre absorption qui s'étale entre 475 et 654 nm. Ces résultats sont en bon accord avec les résultats de la littérature [43,44] qui montrent que le colorant D102 présente les meilleures propriétés d'absorption relativement au D149.



**Figure (IV.9):** Spectres d'absorption de  $TiO_2$  poreux après la sensibilisation avec les colorants D102, D149 et le Dj118.

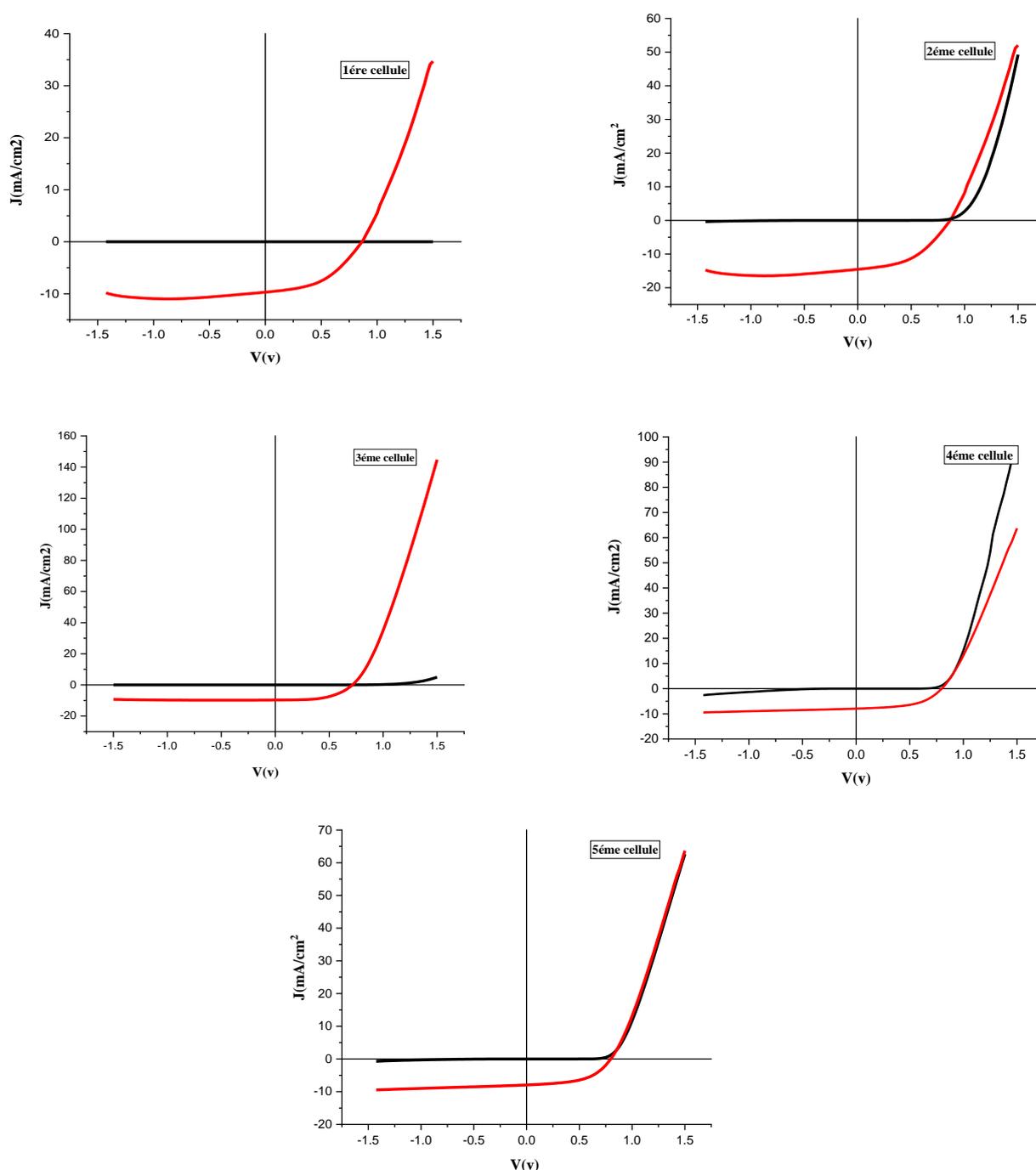
#### IV.3.4. Caractérisation électrique-mesure des performances des dispositifs photovoltaïques

Les performances des dispositifs photovoltaïques sont évaluées à partir de leurs caractéristiques  $I(V)$  ou  $J(V)$ . Ces caractéristiques sont déterminées à l'aide d'un simulateur solaire AM1.5G, calibré avant chaque mesure afin de se placer dans les conditions standard d'illumination ( $100 \text{ mW.cm}^{-2}$ ) qui dépendent fortement de l'altitude et c'est ainsi en 1982 et après révision en 2003, l'ASTM (American Society for Testing and Materials) promulgue le standard ASTM G173-03, devenu la norme IEC 60904-3 Ed. 2 en 2008, correspondant à la norme internationale ISO 9845-1. Ce standard correspond à une illumination sous un spectre AM 1.5 (*Air Mass 1.5*) à une densité de puissance de  $1 \text{ kW/m}^2$  (ou *1 soleil*) [45]. Ces caractéristiques sont réalisées juste après le dépôt de la contre-électrode d'Ag. La cellule de référence de calibration est une cellule de silicium monocristallin, certifiée et fournie par Newport. Les facteurs de mismatch associés aux composants réalisés ont été évalués de façon régulière et utilisés pour calibrer le simulateur solaire de sorte à aboutir à une irradiance standard de type AM1,5G (conformément à la norme IEC). Les caractéristiques  $I(V)$  sont effectuées généralement entre  $+1.5 \text{ V}$  et  $-1.5 \text{ V}$  avec un pas de  $0.01 \text{ V}$  à l'air libre et à température ambiante. Ces mesures sont réalisées sur des cellules de dimensions d'environ  $12 \text{ mm}^2$ . Une série

de 5 cellules est préparée pour chaque colorant dans les mêmes conditions expérimentales. Trois types de colorants sont testés dans ce travail : le D102, le D149 et le Dj118.

#### IV.3.4.1. Caractérisation électrique des cellules sensibilisées avec le colorant D102

La figure (IV.9) représente la caractéristique courant-tension dans le noir et sous éclairage de la première série de cellules sensibilisées avec le colorant D102. Cette série de cellules a été obtenue avec un spectre d'émission calibré sur le spectre AM 1.5, pour une irradiance de  $100 \text{ mW.cm}^{-2}$ .



Figure(IV.9): Caractéristique  $J(V)$  des cellules ss-DSSC sensibilisées avec le colorant D102.

La figure(IV.9) représente la caractéristique courant-tension dans le noir et sous éclairage pour les cinq cellules sensibilisées avec le colorant D102. Dans l'obscurité, toutes les cellules photovoltaïques se comportent comme des diodes (jonction PN) et présentent une rectification caractéristique à facteur de forme élevé. Quand les cellules solaires sont éclairées, des photons sont absorbés au sein de la couche active de la cellule et il y a génération de paires électrons-trous. Ces porteurs sont responsables d'un courant électrique aux bornes des cellules. Le balayage en tension de la cellule solaire sous éclairage permet à travers la caractéristique courant/tension  $I(V)$ , d'accéder à plusieurs paramètres photovoltaïques: le rendement  $\eta$  de conversion de puissance PCE, la tension de circuit-ouvert  $V_{oc}$ , le courant de court-circuit  $I_{cc}$ , le facteur de forme  $FF$ , la résistance série  $R_s$  et la résistance parallèle  $R_{sh}$ . Ces dernières modélisent les pertes électriques de différentes natures, du fait de la présence de défauts au sein des matériaux et des interfaces. L'ensemble de ces paramètres sont regroupés dans le tableau ci-dessous (tableau (IV.1)).

**Tableau (IV.1) :** Paramètres photovoltaïques des cellules sensibilisées avec le colorant D102.

Colorant	cellule	$V_{oc}$ (V)	$J_{cc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	FF	$\eta$ %	R séries ( $\Omega$ )	R// (k $\Omega$ )
D102	1 <sup>ère</sup>	0.85	9.65	0.45	<b>3.81</b>	162.59	2.67
	2 <sup>ème</sup>	0.84	9.59	0.47	<b>3.79</b>	161.54	2.56
	3 <sup>ème</sup>	0.70	9.70	0.55	<b>3.75</b>	0.08	11.41
	4 <sup>ème</sup>	0.74	9.43	0.53	<b>3.69</b>	88.98	0.96
	5 <sup>ème</sup>	0.71	9.34	0.54	<b>3.65</b>	3.65	78.98

D'après ce tableau, on remarque que la plupart des paramètres photovoltaïques sont très proches pour toutes les cellules, ce qui justifie la reproductibilité et l'uniformité des résultats. Le rendement de conversion pour toutes les cellules varie entre 3,81 % et 3,65 %. Le meilleur rendement de conversion est rapporté pour la première cellule (3,81%), comparable au résultat rapporté dans la littérature (avoisinant les 4%) pour des cellules similaires à base de monocristaux de TiO<sub>2</sub>, sensibilisées avec le même chromophore [46-48]. Les travaux réalisés par Benhattab [49] sur les cellules DSSC sensibilisées avec le colorant D102 ont montré un rendement de conversion de 2,47 %. Zhaosheng et al [50] ont utilisé des substrats de Ti à la place de FTO et ils ont obtenu un rendement de 1,2 % avec des cellules sensibilisées aussi avec le colorant D102.

Le courant de court-circuit est presque le même pour toutes les cellules et est supérieur à 9 mA/cm<sup>2</sup> et la tension de circuit ouvert est aux alentours de 750mV. Ce résultat est très proche

des résultats obtenus par Fattori [51], qui a trouvé une tension de circuit ouvert  $V_{oc} = 700$  mV et une densité de courant de court-circuit  $J_{sc} = 7,8$  mA/cm<sup>2</sup>. Les performances photovoltaïques de la cellule donnent un rendement  $\eta = 3,5\%$  avec un FF = 0,63. Des cellules solaires de type perovskite sensibilisées avec le colorant D102 ont pu avoir un rendement de conversion de 4,23 % [52]. Horiuchia et al ont obtenu un rendement de 6,1 % [53] avec ce colorant en utilisant un électrolyte liquide. Schmidt-Mende et al. ont, de leur côté, utilisé une cellule DSSC à électrolyte solide (Spiro-OMeTAD) et ont obtenu un rendement de 4,1 % [54]. Ces résultats nous permettent de déduire que l'efficacité des cellules solaires à colorant ne dépend pas seulement du colorant, mais elle dépend aussi de la nature de la photo anode, de la nature de l'électrolyte, etc.

Le facteur de forme est aussi une grandeur importante pour caractériser une cellule solaire, il permet de connaître la qualité de la courbe J (V). Il varie théoriquement entre 0,25 pour un comportement résistif, à 1 pour un comportement Schottky. Les valeurs obtenues dans nos mesures sont supérieures à 0,50, illustrant un bon fonctionnement des cellules élaborées. Les résistances séries sont presque dans le même ordre de grandeur pour toutes les cellules, de quelques dizaines à quelques centaines d'Ohm. Par contre, la résistance parallèle est de l'ordre de quelques kilo-Ohm pour la plupart des cellules.

#### **IV.3.4.2. Caractérisation électrique des cellules sensibilisées avec le colorant D149**

La figure (IV.10) montre la caractéristique J(V) pour une autre série de cinq cellules. Cette série est préparée dans les mêmes conditions expérimentales que précédemment, mais sensibilisée avec le colorant D 149. Les mesures sont réalisées avec une intensité d'éclairement AM 1,5 G simulée de 100 mW/cm<sup>2</sup>. Ces courbes montrent une assez bonne rectification.

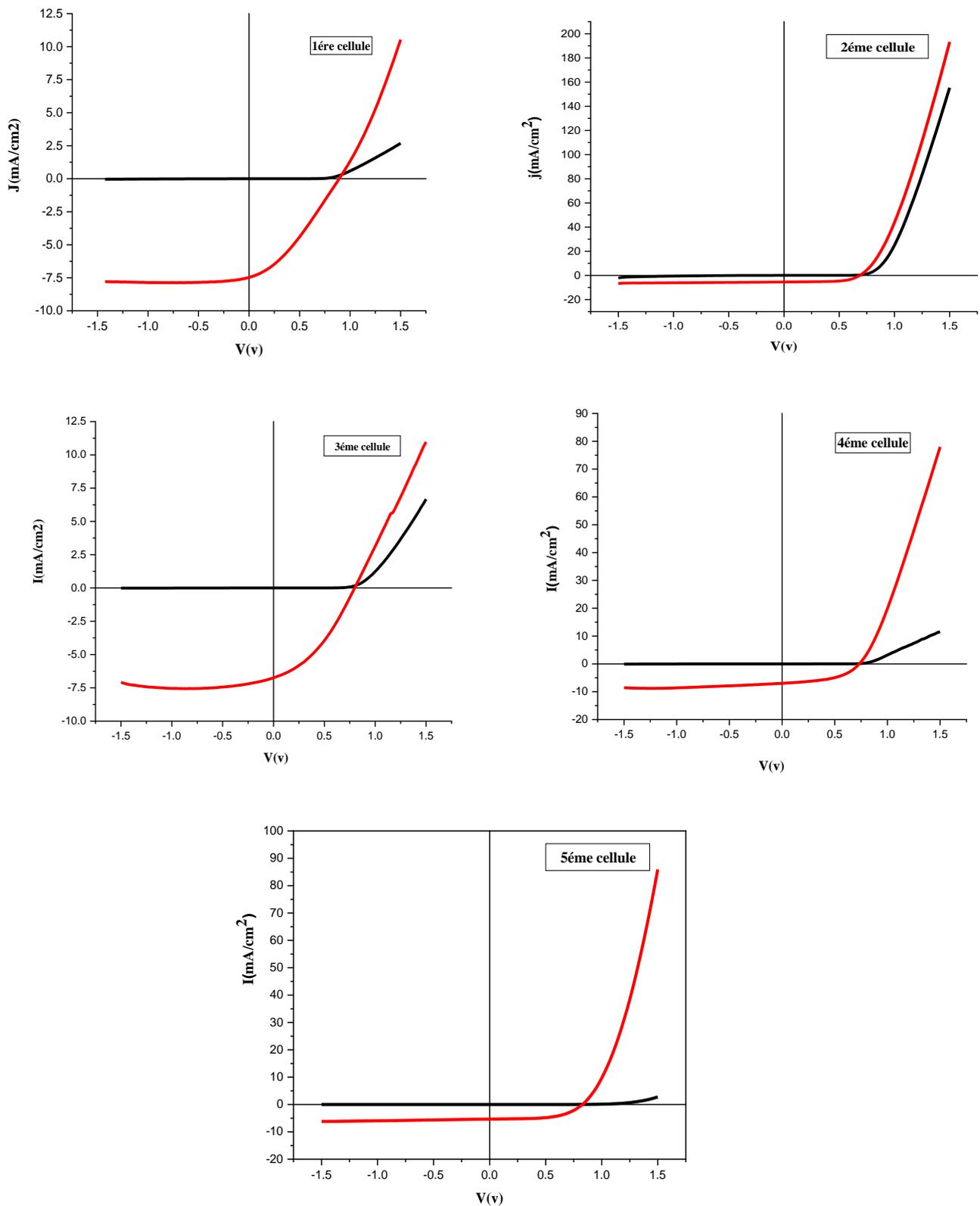


Figure (IV.10): Caractéristique  $J(V)$  des cellules  $ss$ -DSSC sensibilisées avec le colorant D149.

Les performances photovoltaïques des dispositifs photovoltaïques élaborés à base de  $\text{TiO}_2$  poreux et un électrolyte solide (Spiro-OMeTAD), sensibilisées avec le colorant D149, sont évaluées à travers la caractéristique  $J(V)$ . Le tableau (IV.2) récapitule les paramètres photovoltaïques extraits de ces caractéristiques tels que la tension de circuit-ouvert ( $V_{oc}$ ), la densité de courant de court-circuit ( $J_{sc}$ ), le facteur de remplissage (FF) et le rendement de conversion ( $\eta$ ).

**Tableau (IV.2):** Paramètres photovoltaïques des cellules sensibilisées avec le colorant D149.

colorant	cellule	$V_{oc}$ (V)	$J_{cc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	FF	$\eta$ %	R séries ( $\Omega$ )	R// (k $\Omega$ )
D149	1 <sup>ère</sup>	0.89	7.40	0.33	<b>2.20</b>	472.765	2.43
	2 <sup>ème</sup>	0.67	5.47	0.63	<b>2.36</b>	0.12	7.57
	3 <sup>ème</sup>	0.79	6.70	0.37	<b>2</b>	0.37	2.16
	4 <sup>ème</sup>	0.72	6.96	0.48	<b>2.46</b>	0.14	2.51
	5 <sup>ème</sup>	0.82	5.34	0.58	<b>2.55</b>	0.16	10.82

Comme on peut le voir sur le tableau (IV.2), le rendement de conversion est supérieur à 2% pour la plupart des cellules, le plus grand rendement est rapporté pour la dernière cellule, 2.55%. Ces valeurs sont éloignées par rapport à celles retrouvées dans la littérature qui sont de l'ordre de 4%. Snaith et al. ont mesuré les performances du colorant D149 en cellule DSSC solide et ont obtenu un rendement de conversion photovoltaïque de 4,2 %. Fatori [51] a obtenu un rendement de conversion  $\eta = 4,5\%$ , ce qui est comparable au colorant D102 [55]. Un rendement très intéressant de 6% a été aussi démontré pour le colorant D149 en utilisant le PEDOT comme conducteur de trous (électrolyte solide) [56]. Un rendement de 8 % est trouvé en cellule DSSC à électrolyte liquide [53]. Les faibles rendements trouvés dans nos résultats sont peut-être dus à une forte recombinaison des charges photogénérées ou à une mauvaise infiltration du Spiro-OMeTAD dans la photoanode de  $\text{TiO}_2$ . Les valeurs de la tension de circuit ouvert sont de l'ordre de 800 mV. Ces valeurs sont comparables aux valeurs trouvées pour les cellules sensibilisées avec le colorant D102. Le courant de court-circuit  $I_{cc}$  varie entre 5.34 mA/cm<sup>2</sup> et 7.44 mA/cm<sup>2</sup>. Ces valeurs sont inférieures aux valeurs trouvées dans la première série sensibilisée avec le colorant D102, en revanche, les valeurs des résistances série et parallèles sont faibles, comparativement à celles trouvées dans la première série de cellules.

## IV.3.4.3. Caractérisation électrique des cellules sensibilisées avec le colorant Dj118

La figure (IV.11) montre les caractéristiques  $J(V)$  des cinq cellules sensibilisées avec le colorant Dj118, dans le noir et sous éclairage.

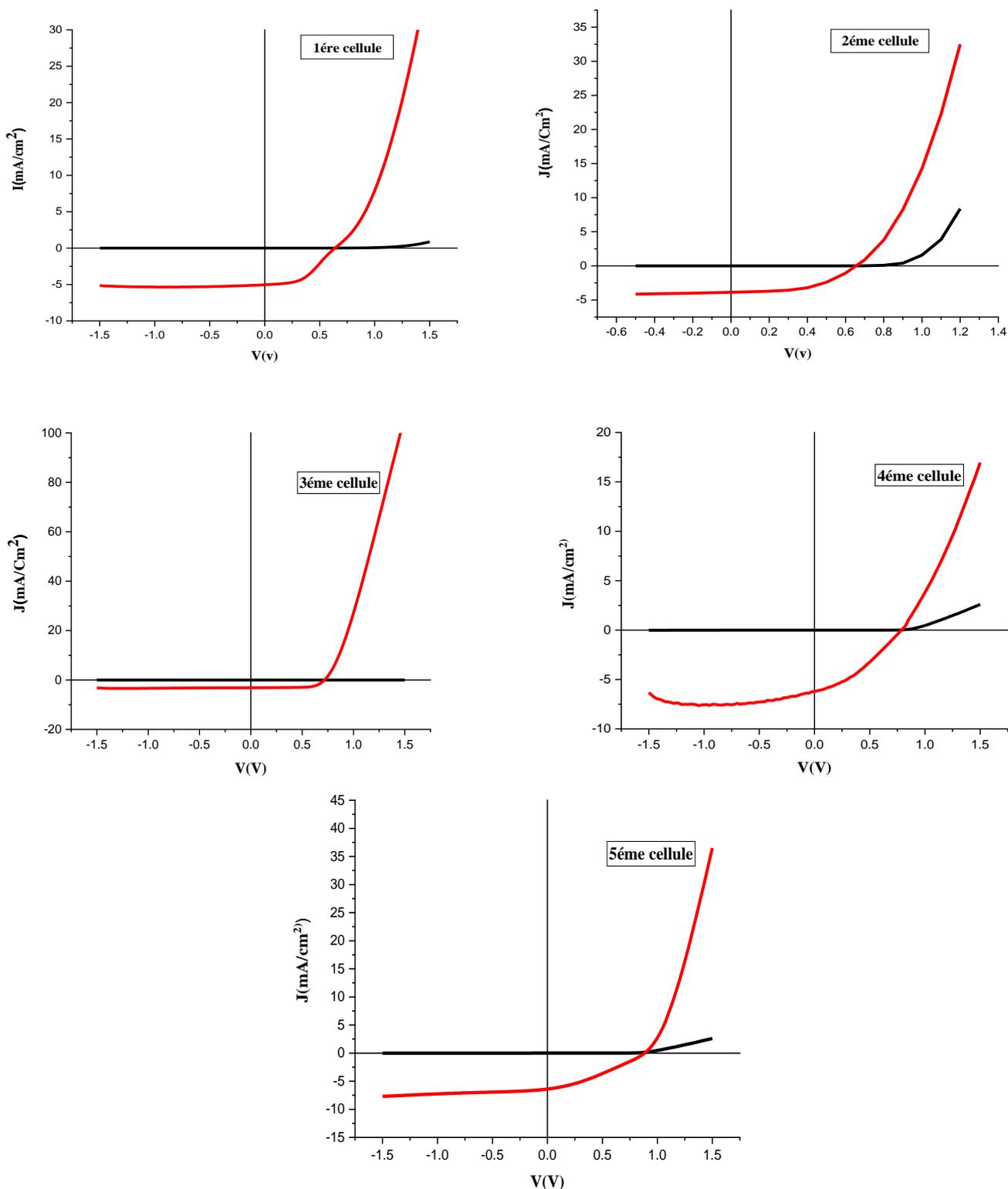


Figure (IV.11): caractéristique  $J(V)$  des cellules ss-DSSC sensibilisées avec le colorant Dj118

Les paramètres photovoltaïques déduits des caractéristiques J(V) sont regroupés dans le tableau(IV.3).

**Tableau(IV.3): Paramètres photovoltaïques des cellules ss-DSSC sensibilisées avec le colorant Dj118.**

colorant	cellule	V <sub>oc</sub> (V)	J <sub>cc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	FF	η %	R séries (Ω)	R// (kΩ)
Dj118	1 <sup>ère</sup>	0.64	5.03	0.46	<b>1.48</b>	0.43	6.80
	2 <sup>ème</sup>	0.74	4.53	0.39	<b>1.32</b>	1.32	0.51
	3 <sup>ème</sup>	0.82	3.93	0.45	<b>1.47</b>	433.65	4.52
	4 <sup>ème</sup>	0.78	6.18	0.34	<b>1.68</b>	387.45	1.91
	5 <sup>ème</sup>	0.87	6.34	0.32	<b>1.72</b>	365.55	2.22

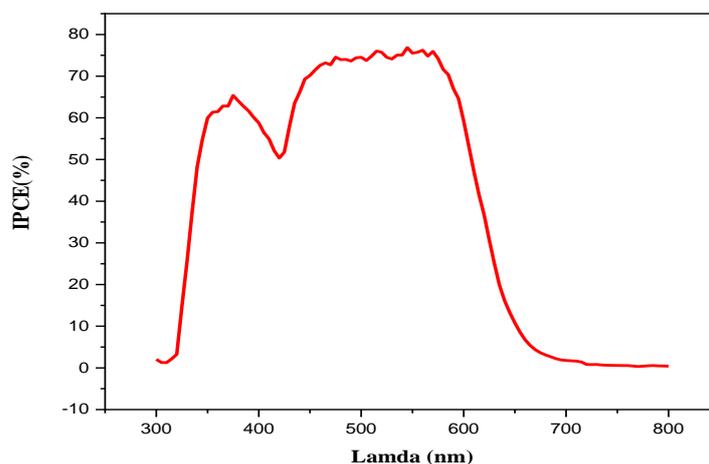
Dans l'obscurité, toutes les cellules photovoltaïques se comportent comme une diode (jonction PN) et présentent une rectification caractéristique. Le rendement de puissance pour la plupart des cellules est faible relativement au colorant D102 et D149 et il se situe à environ 1.50 % ; le meilleur rendement est rapporté pour la 5<sup>ème</sup> cellule avec une valeur de 1.72 %. Ce résultat est en cohérence avec le spectre d'absorption des cellules sensibilisées avec ce colorant qui montre une faible absorption dans la région du visible comparée aux autres colorants. La tension de circuit ouvert est presque la même pour toutes les cellules et les valeurs obtenues sont comparables aux valeurs trouvées avec les autres colorants, par contre le courant de court-circuit varie entre 3.93mA et 6.34 mA. Le facteur de forme ou de remplissage (FF) est très faible pour la plus part des cellules; ceci est probablement due à de fortes recombinaisons des porteurs de charge, à des courants de fuite ou à des problèmes de mobilité des charges.

Ces observations montrent que le fonctionnement des cellules est fortement limité par plusieurs facteurs, comme: les fuites importantes de courant (révélées au travers de la forme de la caractéristique et la résistance parallèle associée), de la forte résistance au transport des charges, se répercutant au travers d'une résistance série très élevée, intense recombinaisons dues à un transport limité dans un des deux constituant; soit la couche poreuse de TiO<sub>2</sub> ou du verre moléculaire spiro-OMeTAD, notamment si ce dernier n'infiltré pas parfaitement les pores. Ces limitations devront être levées pour l'obtention de cellules plus performantes.

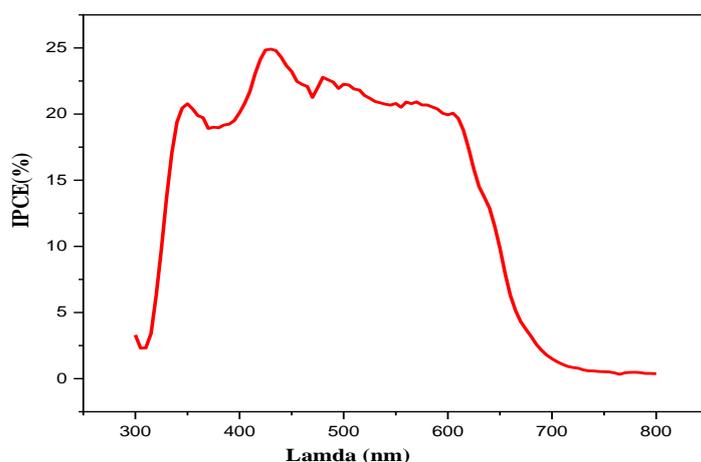
### IV.3.5. Efficacité de la conversion d'un photon en électron en fonction de la longueur d'onde (mesure d'IPCE)

Comme nous l'avons rappelé au chapitre II, l'IPCE (ou Incident Photon to Current Efficiency) permet de caractériser l'efficacité d'un chromophore à convertir l'énergie lumineuse en énergie électrique pour une longueur d'onde donnée. Il représente le rapport entre le flux d'électrons générés dans le circuit extérieur de la cellule solaire et le flux de photons incidents. Ainsi, une valeur d'IPCE de 100 % signifie que 100 % des photons incidents ont généré des électrons. L'IPCE permet aussi de déterminer l'influence sur l'efficacité des phénomènes de recombinaison proches de la surface qui la réduisent aux faibles longueurs d'ondes ou bien l'effet de passivation de la surface arrière qui, affectant la génération des porteurs de charges, diminue l'IPCE aux hautes longueurs d'onde. Une faible longueur de diffusion influe sur la probabilité de collecte de charges dans la couche active, ce qui réduit le rendement aux longueurs d'onde intermédiaires. Dans le cas idéal, le graphique devrait être un rectangle [45].

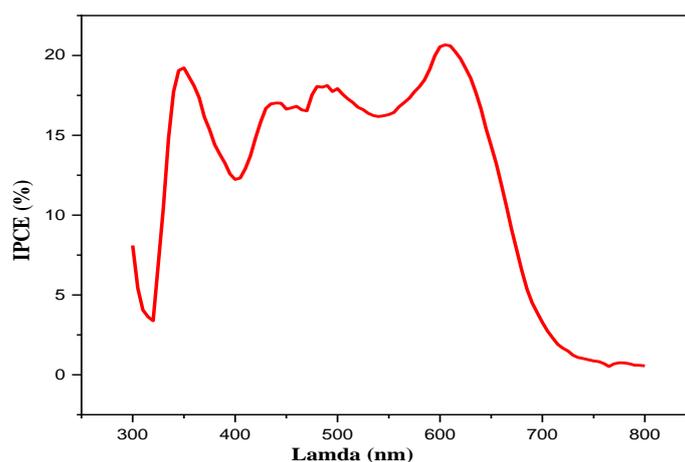
Les figures (IV.12, IV.13 et IV.13) présentent les IPCE moyenne des cellules sensibilisées avec les trois colorants ; le D102, le D149 et le Dj118. Les mesures d'IPCE ont été effectuées dans un intervalle de longueur d'onde qui varie de 300 à 800 nm, à l'aide d'un banc de mesure décrit dans le chapitre II appartenant au laboratoire XLIM de l'Université de Limoges.



**Figure (IV.12):** Conversion des photons en électrons en fonction de la longueur d'onde (IPCE) pour les cellules ss-DSSC sensibilisées avec le colorant D102.



**Figure (IV.13):** Conversion des photons en électrons en fonction de la longueur d'onde (IPCE) pour les cellules ss-DSSC sensibilisées avec le colorant D149.



**Figure(IV.14):** Conversion des photons en électrons en fonction de la longueur d'onde (IPCE) pour les cellules ss-DSSC sensibilisées avec le colorant Dj118.

D'après ces trois figures (IV.12, IV.13 et IV.14), on remarque, une augmentation de l'IPCE sur presque toute la gamme d'analyse (350 nm à 650 nm) pour toutes les courbes, ceci démontre une augmentation du courant qui provient d'une meilleure collecte des charges photogénérées par l'électrode ou d'une réduction des recombinaisons de charge. L'augmentation du rendement quantique dans la gamme des longueurs d'onde  $\lambda \leq 400$  nm est due à la contribution de l'électrode de TiO<sub>2</sub> qui absorbe la lumière uniquement dans le domaine UV. À partir de cette longueur d'onde, on remarque une contribution nette du colorant qui absorbe la lumière dans la région du visible. Par ailleurs, on peut noter une décroissance de l'IPCE vers les plus grandes longueurs d'ondes.

Sur la courbe IV.12, on remarque que les cellules sensibilisées avec le colorant D102 ont le meilleur rendement quantique, plus de 70% [30] qui correspond au maximum d'absorption du colorant et qui s'étale sur une bonne largeur spectrale du visible, presque de 455 à 654 nm [57] (même largeur spectrale trouvée dans les résultats de spectroscopie d'absorption du colorant D102 ; figure IV.8). Vient ensuite les cellules sensibilisées avec le colorant D149 avec un rendement quantique aux alentours de 25%. Ce spectre présente un pic maximal correspond à un rendement quantique de 24.77 % qui coïncide avec la longueur d'onde 431 nm et un domaine d'activation qui s'étale sur une bonne largeur spectrale du visible, entre 431 nm et 611 nm, avec un rendement quantique de 22%. Quant au colorant Dj118, il possède une largeur spectrale d'activation supérieure au deux autres colorants et présente un rendement quantique faible relativement au colorant D102 et D149, environ 16% en moyenne; le spectre correspondant (figure IV.14) présente un pic à 607 nm qui correspond à un rendement quantique de 21%. Les études réalisées par Fattori [51] ont montré que le rendement quantique de conversion des cellules sensibilisées avec le colorant D102 est d'environ 78%, par contre celui des cellules sensibilisées avec le colorant D149 est d'environ 60%.

On peut ainsi constater que ces résultats sont parfaitement cohérents avec les données obtenues par la spectroscopie d'absorption, présentée en section IV.3.3 (figure (IV.8)). Ces résultats suivent aussi les tendances révélées au travers les caractéristiques J(V) présentées en section IV.3.4, qui ont démontré un bon rendement de conversion du colorant D102 relativement aux deux autres colorants.

#### **IV. 4. Conclusion**

L'élaboration de cellules solaires hybrides basées sur des semi-conducteurs nanostructurés constitue un problème complexe qui implique de disposer de compétences très diverses. Ce travail a permis d'acquérir les connaissances et le savoir-faire pour élaborer des cellules solaires hybrides à l'état solide, ss-DSSC, en laboratoire avec des performances comparables à l'état de l'art. Nous avons dans un premier temps rappelé les principales techniques de mise en oeuvre des couches minces qui compose la cellule. Ensuite, nous avons donné l'architecture générale du dispositif photovoltaïque. En deuxième lieu nous avons discuté des résultats obtenus par différentes techniques de caractérisation notamment le rendement de conversion de toutes les cellules sensibilisées avec les trois types de colorant. La mesure des performances photovoltaïques des cellules sensibilisées avec le colorant D102 a montré les meilleures performances, relativement aux autres cellules sensibilisées avec les colorants D149 et Dj118.

## Références bibliographiques du chapitre IV

- [1] F. J. Knorr, D. Zhang, and J. L. Mchale, *Influence of TiCl<sub>4</sub> Treatment on Surface Defect Photoluminescence in Pure and Mixed-Phase Nanocrystalline TiO<sub>2</sub>*, (2007)8686–8690,
- [2] M.K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Mueller, P. Liska, N. Vlachopoulos, and M. Graetzel, *Conversion of light to electricity by cis-X<sub>2</sub>bis(2,2'-bipyridyl)4,4'-dicarboxylate)ruthenium(II) charge-transfer sensitizers (X = Cl-, Br-, I-, CN-, and SCN-) on nanocrystalline titanium dioxide electrodes*, *J. Am. Chem. Soc.*, 115(1993) 6382– 6390.
- [3] B. Kim, C. IlSo, S. G. Ko, J. H. Ri, G. I. Ryu, G. S. Sonu, *Effects of TiCl<sub>4</sub> post-treatment on the performance of hole transport material-free, screen printable mesoscopic perovskite solar cells with carbon electrode*, *Thin Solid Films*, 31 (2019) 137627.
- [4] W. Sun , K.L. Choy, W. Mingqing, *The Role of Thickness Control and Interface Modification in Assembling Efficient Planar Perovskite Solar Cells*, *Molecules*, 24(2019)3466
- [5] S. Ito, et al. *Fabrication of thin film dye sensitized solar cells with solar to electric power conversion efficiency over 10%*. *Thin Solid Films* 516(2008)4613–4619.
- [6] J. Wang, Z. Lin, *Dye-Sensitized TiO<sub>2</sub> Nanotube Solar Cells with Markedly Enhanced Performance via Rational Surface Engineering*. *Chem. Mater.* 22(2010)579–584.
- [7] N.-G. Park. et al. *Dye-Sensitized TiO<sub>2</sub> Solar Cells: Structural and Photoelectrochemical Characterization of Nanocrystalline Electrodes Formed from the Hydrolysis of TiCl<sub>4</sub>*. *J. Phys. Chem. B* 103 (1999)3308–3314.
- [8] F. Mesguich, *Stratégie innovante pour la mise en forme de nanostructures TiO<sub>2</sub>/Au à propriétés synergétiques pour le photovoltaïque*, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, (2014).
- [9] Z. Arifin , Suyitno , S. Hadi , S. D. Prasetyo , M. Hasbi, *Promoting Effect of TiCl<sub>4</sub> Pre-Coating Time on TiO<sub>2</sub> Semiconductors on Double Layer Dye-Sensitized Solar Cell* *Journal of Sustainability for Energy*, 1 (2022) 18-26.
- [10] H. Snaith, L. Schmidt-Mende, M. Grätzel, and M. Chiesa, “Light intensity, temperature, and thickness dependence of the open-circuit voltage in solid-state dye-sensitized solar cells,” *Phys. Rev. B*, 74(2006) 045306.
- [11] U. Bach et al., “Solid-state dye-sensitized mesoporous TiO<sub>2</sub> solar cells with high photon-to-electron conversion efficiencies” *Nature*, 395 (1998) 583-585.
- [12] H. J. Snaith, et al., “Efficiency Enhancements in Solid-State Hybrid Solar Cells via Reduced Charge Recombination and Increased Light Capture” *Nano. Lett.*, no. 11 (2007) 3372-3376.
- [13] L. Schmidt-Mende, et al., “Organic Dye for Highly Efficient Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells” *Adv. Mater.*, 17 (2005): 813-815.
- [14] M. Wang, et al., “High efficiency solid-state sensitized heterojunction photovoltaic device” *Nanotoday*, vol.5 (J2010): 169-174.
- [15] M. Wank, et al., “Efficient and stable solid-state dye-sensitized solar cells based on a high-molar-extinction-coefficient sensitizer” *Small*, 6 (2010): 319-324.
- [16] Wang, M.Moon, S.-J. Zhou, D. Le Formal, F. Cevey-Ha, N.-L. Humphry-Baker, R.Grätzel, C.Wang, P. Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M. *Adv. Funct. Mater.* 2010, 20 (11), 1821–1826.
- [17] Cai, N.; Moon, S.-J.; Cevey-Ha, L.; Moehl, T.; Humphry-Baker, R.; Wang, P.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M. *Nano Lett.* 2011, 11 (4), 1452–1456.
- [18] Bach, B. U.; Cloedt, K. De; Spreitzer, H. *Adv. Mater.*, 12 (2000) 1060–1063.
- [19] Krüger, J. Plass, R. Cevey, L. Piccirelli, M. Grätzel, M.Bach, *U. Appl. Phys. Lett.* 79 (2001) 2085– 2087.
- [20] Schmidt-Mende, L.; Bach, U.; Humphry-Baker, R.; Horiuchi, T.; Miura, H.; Ito, S.; Uchida, S.; Grätzel, M. *Adv. Mater.*, 17 (2005)813–815.
- [21] Wang, M. Xu, M. Shi, D.Li, R.Gao, F.Zhang, G.Yi, Z. Humphry-Baker, R.Wang, P.Zakeeruddin, S. M. Grätzel, M. *Adv. Mater.*, 20 (2008)4460–4463.
- [22] H. J. Snaith et al., “Charge collection and pore filling in solid-state dye-sensitized solar cells” *Nanotechnology*, 6 (2008): 424003 +12.
- [23] I. K. Ding, et al., “Deposition of hole-transport materials in solid-state dye-sensitized solar cells by doctor-blading” *Organic Electronics*, 11 (2010)1217-1222.
- [24] J. Krüger, R. Plass, L. Cevey, M. Piccirelli, M. Grätzel, and U. Bach, “High efficiency solidstate photovoltaic device due to inhibition of interface charge recombination,” *Appl. Phys.Lett.*,79 (2001).2085.
- [25] U. Bach, *Solid-state dye-sensitized mesoporous TiO<sub>2</sub> solar cells*, these, no. 2187 (2000).
- [26] J. Krueger, *Interface engineering in solid-state dye-sensitized solar cells*, these, no. 2793 (2003).
- [27] I. K. Ding, et al., *Deposition of hole-transport materials in solid-state dye-sensitized solar cells by doctor-blading*, *Organic Electronics*, 11 (2010) 1217-1222.
- [28] H. J. Snaith et al., *Charge collection and pore filling in solid-state dye-sensitized solar cells*, *Nanotechnology*, 19 ( 2008) 424003.
- [29] Laurent Schlur, *Élaboration de cellules photovoltaïques hybrides solides à base d'oxyde de zinc*

- nanostructuré, II.4. Caractérisations des cellules hybrides, these de doctorat, Université de Strasbourg, (2012).
- [30] M. Hussein MELHEM, *Nouvelles électrodes poreuses de TiO<sub>2</sub> à base de nanocristaux synthétisés par pyrolyse laser pour cellules solaires sensibilisées à colorant à l'état solide*, thèse de doctorat, université de Limoges, (2011)
- [31] N. Cai et al., "An Organic D- $\pi$ -A Dye for Record Efficiency Solid-State Sensitized Heterojunction Solar Cells" *Nano Lett.*, 4 (2011) 1452- 1456.
- [32] S. ITO, et al., "Fabrication of thin film dye sensitized solar cells with solar to electric power conversion efficiency over 10%" *Thin Solid Films*, 516 (2008) 4613-4619.
- [33] C.Fangyuan , L.Guoming, H.Xiuli, X.Shaobo, X. Kui, *Porous single-crystalline titanium dioxide at 2 cm scale delivering enhanced photoelectrochemical performance*, *Nature Communications*, 10 (2019) 3618.
- [34] L.Xiaoping , L.Ziwei, Z.Jing , M.Kuo, W.Feng, *The preparation and properties of TiO<sub>2</sub> nano-porous layers for perovskite solar cells*, *AIP Advances*, 10 (2020) 015058.
- [35] C. J. Barbé, et al., "Nanocrystalline Titanium Oxide Electrodes for Photovoltaic Applications" *J. Am. Ceram. Soc.*, 80 (1997) 3157-3171.
- [36] X.D.Li, D.W.Zhang, Z.Sun, Y.W.Chen, S.M.Huang, *Metal-free indoline-dye-sensitized TiO<sub>2</sub> nanotube solar cells*, *J. Microelectronics*, 40 (2009) 108– 114.
- [37] K. S. Ramaiah et V. S. Raja, "Structural and electrical properties of fluorine doped tin oxide films prepared by spray-pyrolysis technique" *Applied Surface Science*, 253 (2006) 1451-1458.
- [38] U. Bach, "Solid-state dye-sensitized mesoporous TiO<sub>2</sub> solar cells" *Thèse de doctorat de l'Ecole Polytechnique Fédéral De Lausanne*, (2000).
- [39] Smestad, G. P. Spiekermann, S. Kowalik, J. Grant, C. D. Schwartzberg, A. M. Zhang, J. Tolbert, L. M. Moons, *E. Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 76 (2003) 85–105.
- [40] Tennakone, K. Kumara, G. R. R.A. Kumarasinghe, A.R. Wijayantha, K. G. U.Sirimanne, P. M. Semicond. *Sci. Technol.*, 10 (1995) 1689–1693.
- [41] Gebeyehu, D. Brabec, C. J. Sariciftci, N. S. Vangeneugden, D. Kiebooms, R. Vanderzande, D. 196 Kienberger, F. Schindler, *H. Synth. Met.*, 125 (2001), 279–287.
- [42] Laurent Schlur, *elaboration des cellules photovoltaïques hybrides Solides à base d'oxyde de Zinc nanostructuré*, thèse de doctorat, université de strasbourg, (2012).
- [43] Ahmed M. El-Zohry, Lars Kloo, Lanlan He, *Understanding Charge Dynamics in TiO<sub>2</sub> Using Ultrafast Mid-infrared Spectroscopy: Trapping versus Recombination*, *The Journal of Physical Chemistry C*, 128(2024)4192– 4199
- [44] Monti, S. Pastore, M. Li, C. De Angelis, F. Carravetta, V. J. *Phys. Chem. C*, 120 (2016), 2787–2796.
- [45] Camille Bertrand, *Synthèse et étude de chromophores organométalliques pour cellules solaires hybrides à colorant et à hétérojonction volumique*, thèse de doctorat, Université de Bordeaux, France, (2018).
- [46] H. Melhem, P. Simon, L. Beouch, F. Goubard, M. Boucharef, C. Di Bin, Y. Leconte, B. Ratier, N. Herlin-Boime, and J. Bouclé, "TiO<sub>2</sub> Nanocrystals Synthesized by Laser Pyrolysis for the Up-Scaling of Efficient Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells," *Adv. Energy Mater.*, 1 (2011) 908–916.
- [47] L. Schmidt-Mende, U. Bach, R. Humphry-Baker, T. Horiuchi, H. Miura, S. Ito, S. Uchida, and M. Grätzel, "Organic Dye for Highly Efficient Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells," *Adv. Mater.*, 17 (2005) 813–815.
- [48] N.O.V. Plank, I. Howard, A. Rao, M.W.B. Wilson, C. Ducati, R.S. Mane, J.S. Bendall, R.R.M. Louca, N.C. Greenham, H. Miura, R.H. Friend, H. J. Snaith and M.E. Welland, *Efficient ZnO Nanowire Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells Using Organic Dyes and Core-shell Nanostructures* *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 18515- 18522.
- [49] Safia BENHATTAB, *Synthèse et caractérisation de matériaux organiques transporteurs de trous à base de carbazole. Application aux cellules solaires DSSC solides et pérovskite*, these de doctorat de l'université de Tours, (2018).
- [50] X.Zhaosheng , W. Long, L. Wei, L. Bin, *Solid-state D102 dye sensitized/poly(3-hexylthiophene) hybrid solar cells on flexible Ti substrate*, *J of Renewable Energy*, 72 (2014) 22-28.
- [51] Alberto Fattori, *Electrochemical and Spectroelectrochemical Studies of Dyes used in Dye-sensitized Solar Cells* A thesis submitted for the degree of Doctor of Philosophy, University of Bath (2010).
- [52] W. Baoning, L. Na, Y. Lin , D.A. Chunxiang, J.K. Ajay , M. Tsutomu, W. Xiao-Feng, *Organic Dye/Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6</sub> Double Perovskite Heterojunction Solar Cells*, *Journal of the American Chemical Society*, 143(2021) 14877–14883
- [53] T. Horiuchi,.; Miura, H.; Sumioka, K.; Uchida, S. *J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126 (39), 12218–12219.
- [54] S. L. Schmidt-Mende,.; Bach, U.; Humphry-Baker, R.; Horiuchi, T.; Miura, H.; Ito, S.; Uchida, S.; Grätzel, M. *Adv. Mater.* 2005, 17 (7), 813–815.
- [55] H. J. Snaith, A. Petrozza, S. Ito, H. Miura, M. Grätzel, *Adv. Funct. Mater.* 19(2009) 1810–1818.
- [56] X. Liu, et al., "An Efficient Organic-Dye-Sensitized Solar Cell with in situ Polymerized Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) as a Hole-Transporting Material" *Adv. Mater.*, 22 (2010) 50- 55.
- [57] Jin Wang, *Nanoparticules à base d'oxyde de titane par pyrolyse laser : synthèse, propriétés et application au photovoltaïque*, thèse de doctorat de l'université Paris Sud, (2014).

# **Conclusion générale**

## Conclusion générale et perspectives

Le travail entrepris, dans le cadre de cette thèse a pour objectif principal d'améliorer les propriétés des photoanodes à base de nanostructures de TiO<sub>2</sub> pour application en cellules solaires à colorant à l'état solide. Nous avons choisi le TiO<sub>2</sub> comme photoanode, du fait de ses bonnes propriétés photoélectrochimiques, et de son excellente stabilité face à la photo-corrosion. Néanmoins, son absorption lumineuse est restreinte au domaine de l'UV à cause de sa large bande interdite (~3 eV). Nous avons présenté dans le premier chapitre plusieurs stratégies permettant d'étendre le spectre d'absorption dans le visible. Cette thèse vise à développer une stratégie simple, permettant d'étendre son absorption lumineuse au domaine du visible afin d'améliorer les performances photovoltaïques.

Nous avons choisi dans la première fois de nanostructurer le TiO<sub>2</sub> en nanotubes, synthétisés par le procédé d'anodisation électrochimique, une technique simple et qui n'est pas coûteuse, elle permet d'avoir des nanotubes homogène et verticalement alignés. Cette configuration a l'avantage le déplacement unidirectionnel des charges, ce qui augmente leur durée de vie et une séparation spatiale efficace des charges photogénérées, permettant ainsi de réduire leurs probabilités de recombinaison d'une part et d'autre part, la grande surface développée permet d'absorber une grande quantité de colorant et ouvre la possibilité d'obtenir de larges interfaces de transfert de charges entre l'oxyde de TiO<sub>2</sub> et le spiro-OMeTAD ou un autre semiconducteur. En deuxième lieu, il s'agissait d'élaborer une cellule solaire de type hybride à base de nanoparticules de TiO<sub>2</sub> sous forme d'une colle commerciale (nanoparticules de TiO<sub>2</sub> mélanger avec un solvant organique) sensibilisée avec trois types de colorants le D102, le D149 et le Dj118.

Des réseaux de nanotubes de TiO<sub>2</sub> bien ordonnés ont été synthétisés par anodisation de feuilles minces de Ti dans une solution organique (éthylène glycol) contenant le NH<sub>4</sub>F contenant une faible quantité d'eau et nous avons optimisé les conditions d'élaboration des nanotubes par variation de la tension et le temps de maintien. Les résultats obtenus ont montré une forte dépendance du diamètre et de la longueur des nanotubes avec la tension d'anodisation. Les diamètres obtenus varient de 109 à 181 nm et leur longueur augmente de 2.34 à 5.35 µm pour des tensions variant de 10 à 60 V. L'épaisseur des parois, par contre, ne montre aucune dépendance. Les paramètres géométriques des nanotubes de TiO<sub>2</sub> dépendent aussi du temps de maintien ; en effet, le diamètre interne et la longueur des nanotubes augmentent progressivement durant les premières 4 heures de maintien, et atteignent respectivement 182 nm et 2.15 µm. Pour 5 h du temps, le diamètre intérieur et la longueur des nanotubes montrent une nette décroissance

et atteignent 175 nm et 1.51  $\mu\text{m}$ , respectivement. Par ailleurs, l'épaisseur des parois est inversement proportionnelle au temps d'anodisation ; elle varie de 77 nm pour 1 h de temps à 31 nm pour 5 h. À partir de 5 h du temps, la couche nanotubulaire de  $\text{TiO}_2$  est attaquée de nouveau par les ions de  $\text{F}^-$ ; les nanotubes commencent alors à se déformer suite à la dissolution excessive de leurs sommets, et à former des clusters de nanotubes, ce qui engendre une augmentation de la distance intertubulaire, ce qui a engendré la réduction de leur longueur. On peut dire donc que la longueur finale des nanotubes ne peut pas être reliée directement au temps d'anodisation, en effet le  $\text{TiO}_2$  peut s'attaquer de nouveau rapidement par les ions de fluor même en absence du champ électrique.

Afin d'obtenir des phases cristallines de  $\text{TiO}_2$  nanotube à caractère semi-conductrices et avec des propriétés bien spécifiques, nous avons opté pour des traitements thermiques appropriés. Cette étude a été entreprise par différentes techniques de caractérisation physicochimique. L'ensemble des résultats obtenus a permis de tirer certaines conclusions :

L'analyse morphologique des nanotubes de  $\text{TiO}_2$  en fonction de la température a montré que ces derniers sont fortement influencés par les traitements thermiques, en effet pour les températures  $\leq 700^\circ\text{C}$ , les nanotubes gardent presque leurs morphologies et ils sont stables relativement aux résultats des travaux de la littérature qui montre une stabilité jusqu'à  $500^\circ\text{C}$ . Une température de recuit plus élevée ( $\geq 800^\circ\text{C}$ ), génère des contraintes internes, plus importantes entraînerait l'effondrement des nanotubes, ces contraintes sont liées au changement de phase de l'anatase vers le rutile ou directement du Ti vers le rutile indiquant ainsi la limite de la stabilité thermique à cette température. Lorsque la température de recuit atteint  $900^\circ\text{C}$ , les nanotubes se transforment en nanoparticules dont la taille est environ 80 nm qui diminue au fur et à mesure qu'on augmente la température pour atteindre environ 60 nm à  $1000^\circ\text{C}$ .

L'analyse structurale réalisée sur les nanotubes de  $\text{TiO}_2$  traités aux différentes températures a montré que ces derniers sont amorphes pour des températures de recuit entre 300 et  $400^\circ\text{C}$ , puis à  $500^\circ\text{C}$  seule la phase anatase est détectée. Un mélange de phases anatase-rutile est identifié dans la plage de température allant de 600 à  $700^\circ\text{C}$ . Au-delà de  $700^\circ\text{C}$ , tous les nanotubes de  $\text{TiO}_2$  sont convertis en monophasé de  $\text{TiO}_2$  rutile. Le passage de l'état amorphe à l'état polycristallin se produit dans nos conditions après un recuit à  $500^\circ\text{C}$ . Les échantillons traités thermiquement à  $600^\circ\text{C}$  possèdent un mélange de phases ( $\text{Ti-TiO}_2$  anatase-  $\text{TiO}_2$  rutile).

Les propriétés optoélectroniques des nanotubes traités aux différentes températures ont été observées par spectroscopie UV-Visible. Les résultats ont montré que les nanotubes oxydés à  $600^\circ\text{C}$  montrent une faible réflexion (7 %) et qui s'étend sur une bonne largeur spectrale du visible, ce qui montre que les nanotubes oxydés à cette température absorbent la lumière dans le

visible. L'énergie de la bande interdite a été déterminée par la loi de Tauc. Les résultats montrent que l'énergie du gap décroît en fonction de la température jusqu'à 600 °C qui correspond au plus faible gap (2.59 eV) ceci est justifié peut être par la présence de la phase mixte (Ti, TiO<sub>2</sub> anatase- TiO<sub>2</sub> rutile), au de la 600 °C le gap croit à nouveau pour atteindre 3.26 eV à la température de 900 °C, ce qui est peut-être relié à la disparition de la phase de Ti et la l'augmentation de la portion de rutile. Le gap optique décroît à 1000 °C pour retrouver sa valeur théorique de 3.11 eV. Ce ci est relié à l'augmentation de la taille des grains et à la dégradation de la morphologie des nanotubes qui s'est transformé en nanoparticules.

L'ajustement de la température de recuit permet d'optimiser aussi les performances électriques des nanotubes de TiO<sub>2</sub>. Le traitement thermique améliore efficacement la conductivité des couches de nanotubes TiO<sub>2</sub> et réduit leur résistivité en raison de l'augmentation de la taille des particules. De plus, il a été constaté que la densité électronique déterminée à travers les courbes de Mott-Schottky, diminue avec l'augmentation des températures de recuit et varie de  $2,34 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  à 300 °C à  $3,61 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$  à 900 °C, ce qui est lié à la diminution des défauts présents dans le matériau.

Les résultats obtenus dans cette étude ont montré que la température affecte considérablement les propriétés physique et il a été prouvé que les traitements thermiques est une nouvelle stratégie alternative d'amélioration de la photoactivité de la photoanode de TiO<sub>2</sub> nanotube notamment l'oxydation à 600 °C A cette température, une bonne corrélation entre les différentes propriétés a été rapportée, en effet, les nanotubes sont intacts et présentent une faible réflexion optique de 7% qui s'étale sur une bonne largeur spectrale du visible, et qui correspond au plus faible gap optique de 2,59eV, ce qui révèlent une amélioration de l'efficacité d'absorption dans le domaine du visible, ceci est probablement liée à la présence de la phase mixte (Ti-TiO<sub>2</sub>(A)- TiO<sub>2</sub>(R)) qui a démontré ces dernières années son efficacité relativement aux phases pures. Un effet synergie est donc constaté à cette température.

Sur la base de ces considérations, on peut dire que les structures élaborées de TiO<sub>2</sub> nanotubes ont donc un grand potentiel pour améliorer les performances des cellules solaires sensibilisées aux colorants et d'autres types de cellules photovoltaïques telles que les cellules solaires hybrides, organiques-inorganiques ou pérovskites.

La suite de ce travail a consisté à mettre au point une procédure de fabrication d'une cellule solaire à colorant de type hybride à l'état solide, ss-DSSC. Cette cellule est à hétérojonction de structure: Verre FTO/TiO<sub>2</sub>-dense/TiO<sub>2</sub>-poreux/colorant/Spiro-OMeTAD/Ag. Nous avons choisi ce type de cellules, car il offre la possibilité d'utiliser des matériaux et des procédés de fabrication simple et qui ne sont pas coûteux. De plus, l'efficacité de conversion photovoltaïque

théorique de cette catégorie de cellules peut atteindre 15 %, ce qui représente le rendement cible à atteindre pour que ces cellules soient concurrentielles à toutes les autres sources d'énergie.

Nous avons commencé par présenter la synthèse et la caractérisation des différentes couches qui constituent la cellule solaire élaborée en se basant sur un protocole expérimental des ss-DSSC. Après validation de ce protocole, plusieurs séries de cellules solaires ont été élaborées. La couche de TiO<sub>2</sub> poreux constitue la couche principale de cette structure, elle est préparée à partir d'une colle colloïdale commerciale, composée de nanoparticules de TiO<sub>2</sub> cristallisées en phase anatase, et diluée à l'aide d'un solvant organique formant ainsi une couche poreuse. En deuxième lieu, nous avons procédé à la caractérisation des différentes couches qui constituent la cellule solaire ss-DSSC puis à la caractérisation du dispositif photovoltaïque. La sensibilisation des cellules a été réalisée à l'aide de trois colorants : le D102 servant comme référence, le D149 et le Dj118. Les résultats obtenus montrent que le rendement de conversion des cellules sensibilisées avec le colorant D102 est relativement élevé et est comparable à celui obtenu dans la littérature (avoisinant les 4 %); en revanche, le rendement de conversion du D149 est légèrement supérieur à 2 % et celui du Dj118 est de 1,72 %. Les mesures d'IPCE montrent que les cellules sensibilisées avec le colorant D102 ont un rendement quantique de 70 % ce qui est nettement supérieur à ceux de D149 (25 %) et Dj118 (16 %). Ces résultats sont parfaitement cohérents avec les résultats obtenus par la spectroscopie d'absorption et suivent aussi les tendances révélées au travers les caractéristiques J (V).

Les résultats obtenus dans le cadre de cette thèse s'alignent bien avec ceux trouvés dans la littérature, tout en offrant l'avantage d'adopter des méthodes d'élaboration simples et peu coûteuses. Ces résultats nous semblent apporter une intéressante contribution aux efforts de recherche sur les ss-DSSC et ouvrent la voie à plusieurs perspectives:

- Utiliser une photoanode de TiO<sub>2</sub> nanotubulaire élaborée dans la cellule ss-DSSC.
- Étudier l'effet des paramètres des nanotubes (longueur, diamètre) sur les performances de la cellule ss-DSSC.
- Étudier l'effet de la phase anatase pure et la phase mixte (anatase/rutile) sur les performances de la cellule ss-DSSC.
- Tester d'autres nouveaux colorants possibles.
- Améliorer le rendement de ces cellules ss-DSSC par le dopage.
- Étudier l'effet du vieillissement sur les performances des ss-DSSC ainsi élaborées ainsi que les recommandations pour améliorer leur durée de vie.

## Résumé

Le travail proposé dans cette thèse consiste à optimiser les propriétés de TiO<sub>2</sub> pour des applications en cellules solaires à colorant. Cet objectif sera atteint en combinant pour cette photoanode, les deux objectifs spécifiques suivants: il s'agit dans la première fois de nanostructurer le TiO<sub>2</sub> afin d'augmenter le rapport surface/volume et donc d'augmenter la surface spécifique offrant ainsi au TiO<sub>2</sub> la meilleure réactivité. Pour cela, nous avons choisis la structure nanotubulaire (1D) qui se distingue des autres structures par sa bonne séparation spatiale des charges photogénérées, déplacement unidirectionnelle des charges, augmentant ainsi leur durée de vie et réduisant le taux de recombinaison, comparativement aux agrégats de nanoparticule. En deuxième lieu, il s'agit d'étendre la largeur spectrale de TiO<sub>2</sub> en adoptant une stratégie simple et non coûteuse. Pour cela nous avons choisi les traitements thermiques, une stratégie alternative qui permet non seulement d'améliorer la cristallinité et de réduire le nombre de défauts qui agissent comme centres de recombinaison, mais, aussi, de réduire la largeur de la bande interdite et d'étendre par la suite son spectre d'absorption. Il a été démontré dans ce travail que les traitements thermiques est une autre stratégie alternative qui améliore considérablement la photo activité des TiO<sub>2</sub> nanotubes. En effet la présence de la phase mixte Ti-anatase-rutile dans les nanotubes oxydé à la température de 600°C a un effet synergie manifesté par la réduction du gap optique (2.59 eV) et une réflexion optique d'environ 7%, ce qui nous permis de considérer cette électrode comme photoanode qu'on peut recommander pour les cellules solaires à colorant.

En deuxième lieu, nous avons réalisé des cellules solaires à colorant de type hybride à base de TiO<sub>2</sub> nanostructuré, préparée à partir d'une colle colloïdale commerciale de TiO<sub>2</sub>, diluée à l'aide d'un solvant organique formant ainsi une couche poreuse. La structure de cette cellule est de type : (verre FTO/TiO<sub>2</sub> dense/TiO<sub>2</sub> poreux/colorant/Spiro-OMeTAD/Ag). Nous avons choisi trois colorants : le D102 servant comme référence, le D149 et le Dj118. Ces cellules sont réalisées au niveau du laboratoire XLIM de l'université de Limoges à l'aide d'un protocole expérimental d'élaboration des DSSC. Les rendements obtenus sont comparable à ceux de la littérature avoisinant les 4 % pour le colorant D102 contre 2% et 1,61 % pour les deux autres colorants. L'ensemble des résultats obtenus nous paraissent prometteur, dans ce champ nouvellement exploré des ss-DSSC.

**Mot clé:** Cellule solaire hybride, phase mixte, TiO<sub>2</sub>, nanotube, colorant, électrolyte solide, Spiro-OMeTAD

## Abstract

The work proposed in this thesis consists in optimizing the properties of TiO<sub>2</sub> for applications in dye-sensitized solar cells. As is well known, TiO<sub>2</sub> is limited by its large gap which restricts its absorption of light only in the UV range. To overcome this problem, several strategies exist in the literature, including non-structuring TiO<sub>2</sub>. In this work, we initially chose TiO<sub>2</sub> nanotubes, which are highly advantageous compared with other structures, as they have a large specific surface area that can contain a large quantity of dye, and they allow unidirectional displacement of photogenerated charges, which increases the lifetime of charge carriers and significantly reduces recombination. Another strategy that can be added to nanostructuring is heat treatment at appropriate temperatures. The results obtained have shown that temperature considerably affects the physical properties of nanotubes, and it has been proven that heat treatment is another alternative strategy that considerably improves the photoactivity of TiO<sub>2</sub> nanotubes, enabling us to consider this electrode as a recommended photoanode for dye-sensitized solar cells.

Secondly, we produced hybrid dye-sensitized solar cells based on nanostructured TiO<sub>2</sub> nanoparticles with a porous structure (FTO glass / dense TiO<sub>2</sub> / porous TiO<sub>2</sub> / dye / Spiro / Ag). We chose three dyes: D102 as a reference, D149 and Dj118. We opted for an experimental protocol defined at the XLIM laboratory of the University of Limoges. The results show that solar cells sensitized with D102 (~4%) have the highest conversion efficiency, compared with D149 (2%) and Dj118 (1.6%).

**Keyword:** Hybrid solar cell, mixed phase, TiO<sub>2</sub>, nanotube, dye, solid electrolyte, Spiro-OMeTAD

## ملخص

يتكون العمل المقترح في هذا الأطروحة من تحسين خصائص  $TiO_2$  للتطبيقات في الخلايا الشمسية الصبغية. سيتم تحقيق هذا الهدف من خلال الجمع بين الهدفين المحددين التاليين في هذا الأنود الضوئي: يتضمن الأول البنية النانوية لـ  $TiO_2$  من أجل زيادة نسبة السطح/الحجم وبالتالي زيادة مساحة السطح المحددة، وبالتالي تقديم  $TiO_2$  استجابة أفضل. ولهذا اخترنا البنية الأنبوبية النانوية (D1) التي تتميز عن الهياكل الأخرى بالفصل المكاني الجيد للشحنات المولدة بالصور، والحركة أحادية الاتجاه للشحنات، وبالتالي زيادة عمرها الافتراضي وتقليل معدل إعادة التركيب، مقارنة بمجاميع الجسيمات النانوية. ثانيًا، يتعلق الأمر بتوسيع العرض الطيفي لـ  $TiO_2$  من خلال اعتماد استراتيجية بسيطة وغير مكلفة. لهذا اخترنا المعالجات الحرارية، وهي استراتيجية البديل الذي لا يتيح فقط تحسين التبلور وتقليل عدد العيوب التي تعمل كمراكز إعادة التركيب، ولكن أيضًا تقليل عرض فجوة النطاق وبالتالي إطفاء طيف الامتصاص الخاص بها. لقد أثبتنا في هذا العمل أن المعالجات الحرارية هي استراتيجية بديلة أخرى تعمل على تحسين النشاط الضوئي لأنابيب  $TiO_2$  النانوية بشكل كبير. في الواقع، فإن وجود طور  $Ti$ -anatase-rutile المختلط في الأنابيب النانوية المؤكسدة عند درجة حرارة 600 درجة مئوية له تأثير تآزري يتجلى في تقليل الفجوة البصرية، مما يسمح لنا باعتبار هذا القطب الكهربائي بمثابة قطب ضوئي يوصى به للخلايا الشمسية الحساسة

