UNIVERSITÉ CHEIKH ANTA DIOP



ÉCOLE DOCTORALE PHYSIQUE CHIMIE SCIENCES DE LA TERRE DE L'UNIVERS ET DE L'INGENIEUR

SPECIALITE : Physique de la Matière Condensée

FACULTÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES

Année : 2016

THÈSE DE DOCTORAT

Présentée par

El Hadji Oumar GUEYE

Titre : Modélisation d'une cellule solaire à colorant à base de nanocristaux de TiO_2 -Etude des propriétés optiques et électriques

soutenue le : 28 Novembre 2016

devant le jury composé de :

Pr. Aboubaker Chédikh BEYE Président Pr. Kossi NAPO Dr. Sossé NDIAYE Pr. Bassirou BA Dr. Papa Douta TALL

Rapporteur Rapporteur Examinateur Directeur de thèse

remerciements

J'exprime ici ma profonde gratitude et mes sincères remerciements :

A Monsieur Aboubaker Chédikh BEYE, Professeur Titulaire à l'Université Cheikh Anta DIOP de Dakar, pour toute l'aide qu'il m'a apportée tout au long de la préparation et de la rédaction de mon mémoire et pour le grand honneur qu'il me fait en acceptant de présider mon jury.

A Monsieur Papa Douta TALL, Maitre de Conférence à l'Université Cheikh Anta DIOP de Dakar, pour avoir accepté d'encadrer ce mémoire, et pour toute l'aide qu'il m'a apportée tout au long de la préparation et de la rédaction du manuscrit.

A Monsieur Sossé NDIAYE, Maitre de Conférence à l'Université Cheikh Anta DIOP de Dakar, pour sa disponibilité ses conseils avisés qui ont été d'un grand apport dans la conduite de ce travail, et pour l'honneur qu'il me fait en acceptant d'être rapporteur de ce travail.

A Monsieur Kossi NAPO, Professeur Titulaire à l'Université de Lomé, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant d'être rapporteur de ce travail.

A Monsieur Bassirou BA, Professeur Titulaire à l'Université Cheikh Anta DIOP de Dakar, pour le grand honneur qu'il me fait en acceptant d'être examinateur de ce travail.

A tous les enseignants qui m'ont aidé tout au long de mon cursus universitaire. Aux membres du Groupe de Physique du Solide et Science des Matériaux. A tous les Vacataires du département de Physique.

A ma famille qui n'a cessé de me soutenir tout au long de ce travail.

Table des matières

Introduction

1	Bas	Bases évolutives et états des lieux de la technologie photovoltaïques			4
	1.1	Les ba	es bases de la conversion photovoltaïque		
		1.1.1	Le spect	re solaire	6
		1.1.2	Structur	e de base d'une cellule photovoltaïque	7
		1.1.3	Rendem	ent maximum de conversion photovoltaïque dans une	
			jonction	p-n	9
 jonction p-n		10			
	1.3 Cellule Solaire à Colorant				11
	1.3.1 Présentation de la cellule			11	
	1.3.2 Electrodéposition \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots			14	
			1.3.2.1	Dépôt par électrodéposition	14
			1.3.2.2	Résultats	15
		1.3.3	Principe	e de fonctionnement	18
			1.3.3.1	Les différents processus de transfert d'électrons dans	
				une cellule solaire à colorant	18
			1.3.3.2	Principe de fonctionnement de la cellule de Grätzel .	19
	1.4	Conch	usion		21

1

2	Mo	délisat	ion optiq	ue et électrique d'une Cellule solaire à colorant	22
	2.1	Rappels théoriques			
		2.1.1	Théorie	des milieux efficaces	25
		2.1.2	Théorie	de Mie	26
		2.1.3	Introduc	tion aux transferts radiatifs	27
			2.1.3.1	Équation de Transfert Radiatif (ETR) \ldots	27
			2.1.3.2	Méthodes de résolution	28
			2.1.3.3	Résolution de l'ETR par la méthode 4-flux	29
		2.1.4	Formula	tion de la réflectance, de la transmittance et de l'ab-	
			sorbance		30
		2.1.5	Formulat	tion du taux de génération	31
		2.1.6	Détermin	nation de la fraction volumique	31
			2.1.6.1	Calcul de la surface spécifique	31
			2.1.6.2	Détermination de la porosité	32
	2.2	Modèl	e optoélec	etronique	34
		2.2.1	Le modè	le optique	34
			2.2.1.1	Bruggeman/Mie/ETR/Bruggeman	34
			2.2.1.2	Mie/ETR/Bruggeman	36
	2.3	Modèl	e électriqu	1e	39
3	Rés	ultats	et Discu	ssions	43
	2 1	Valida	tion du m	vedèle	11
3.1 Validation du modèle			44		
	5.2	3.2 Influence du rayon de la nanoparticule de dioxyde de titane		on de la hanoparticule de dioxyde de titale	40
	3.3	.3 Influence de l'épaisseur de la couche photoactive			50
	3.4	Influer	nce de la	distance de recouvrement entre deux nanoparticules	
		de Dic	xyde de 7	Titane	53
	3.5	Influer	nce distan	ce de recouvrement et épaisseur de la couche photoactive	60

Conclusion générale	64
References	67
Liste des tableaux	75
Liste des figures	78
Publications	78

Introduction

L'énergie solaire constitue la source d'énergie la plus abondante de notre planète. Avant la révolution industrielle, la seule forme d'énergie utilisée par l'homme provenait de l'énergie solaire, de façon directe ou indirecte (biomasse, vent, soleil). Avec l'accroissement de la population, cette dernière ne pouvait plus satisfaire seule la demande énergétique. Ce qui entraina l'utilisation d'autre forme d'énergie, les énergies fossiles (pétrole, gaz, charbon, etc...) [1].

Contrairement aux énergies issues du Soleil, les énergies fossiles possèdent une grande densité énergétique et peuvent facilement être conservées et transportées. Cependant, elles ne sont pas renouvelables et sont la source de nombreuses crises géopolitique et environnementaux (polluante, participent au réchauffement climatique) [2]. Ainsi, un retour vers les premières formes d'énergie (solaire), pour trouver une alternative aux énergies fossiles est devenu crucial.

Notre planète reçoit environ 174.103 TW de radiation solaire, alors que l'énergie mondiale consommée tourne autour de 15TW [1]. Malgré cela, les sources d'énergie renouvelables (biomasse, hydro-électrique, vent, solaire, géothermique) représentent actuellement 13% de la consommation mondiale d'énergie. La plus grande partie provenant de la transformation de la biomasse traditionnelle (charbon de bois). Si nous prenons seulement la consommation d'énergie électrique, près de 20% est couvert par l'énergie renouvelable, plus précisément l'hydro-électrique [3,4].

Cependant, le photovoltaïque connait depuis quelques années un développement assez rapide, un taux annuel de 40% entre 2009 et 2010 [5]. Cette croissance, est due à la combinaison de plusieurs facteurs. La miniaturisation des cellules (couche mince) et la réduction des prix entre autre. Pour un réel impact du photovoltaïque sur notre futur énergique, il faudrait des cellules avec un bon rapport qualité prix, fabriquées avec des matériaux abondants et non toxiques et utilisant des techniques de synthèse simples.

La cellule solaire à colorant qui a été inventée par Michael Grätzel de l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne en 1991 constitue un bon candidat. En effet, La cellule de Grätzel est facile à mettre en œuvre et n'utilise que des matériaux non toxiques. Cependant, son rendement ne dépasse encore pas les 11%. A cause notamment d'une mauvaise compréhension des processus physiques.

Dans cette optique, nous proposons une modélisation d'une cellule solaire à colorant à base de nanocristaux de TiO_2 en nous focalisant sur une étude de propriétés optiques et électriques. La majeure partie de notre étude portant sur la couche photoactive de la cellule à colorant. La couche photoactive est constitué du dioxyde de titane, du colorant (Z907) et du couple électrolyte (acétonitrile)/médiateur (couple Iodure/tri-iodure).

Le manuscrit sera structuré en trois chapitres : Bases évolutives et états des lieux de la technologie photovoltaïques, Modélisation optique et électrique d'une Cellule solaire à colorant et Résultats et Discussions.

La première partie présente une vue d'ensemble du photovoltaïque. Nous présentons les bases de conversion de l'énergie photovoltaïque, le rendement maximum pour une simple jonction ce qui permettra de voir les limites des cellules au silicium avant de parler des différents types de cellules présents dans le marché photovoltaïque. Puis, nous parlerons de la cellule solaire à colorant. En faisant une présentation des différents composants de la cellule. Ensuite, nous montrerons certains dépôts de nanostructures de dioxyde de titane qui ont été faite grâce à un dispositif d'électrodéposition mise en place au sein de notre laboratoire. Nous verrons ensuite le principe de fonctionnement de la cellule en mettant en exergue les différents processus de transfert d'électrons.

La seconde partie présente une modélisation unidimensionnelle de la couche photoactive. Les différentes théories (Bruggeman, Mie et Equation des Transferts Radiatifs) qui sont utilisées dans notre modèle seront présentées en premier. Le modèle optique ainsi que le modèle électrique sont ensuite donnés.

Puis, dans la dernière partie nous parlerons des résultats. L'influence de divers

paramètres (taille, distance de recouvrement, épaisseur) sur les performances de la cellule sera étudiée après avoir comparé nos résultats avec ceux de la littérature.

Chapitre 1

Bases évolutives et états des lieux de la technologie photovoltaïques

Sommaire

1.1 Les	bases de la conversion photovoltaïque 5
1.1.1	Le spectre solaire
1.1.2	Structure de base d'une cellule photovoltaïque 7
1.1.3	Rendement maximum de conversion photovoltaïque dans
	une jonction p-n
1.2 Rev	ue de la technologie et du marché photovoltaïque . 10
1.3 Cell	ule Solaire à Colorant 11
1.3.1	Présentation de la cellule 11
1.3.2	Electrodéposition
	1.3.2.1 Dépôt par électrodéposition
	1.3.2.2 Résultats
1.3.3	Principe de fonctionnement
	1.3.3.1 Les différents processus de transfert d'électrons
	dans une cellule solaire à colorant $\ldots \ldots 18$
	1.3.3.2 Principe de fonctionnement de la cellule de Grätzel 19
1.4 Con	clusion

1.1 Les bases de la conversion photovoltaïque

La radiation solaire peut être transformée en divers autres formes d'énergie comme la chaleur ou l'électricité. Un appareil photovoltaïque ou cellule photovoltaïque, contient deux électrodes, une anode et une cathode prenant en sandwich un absorbeur comme illustré dans la Figure 1.1. Lorsqu'une lumière irradie la cellule, une différence de potentiel se crée entre les deux électrodes.



FIGURE 1.1 - Schéma simplifié d'une cellule photovoltaïque.

L'effet photovoltaïque a été découvert en 1839 par Edmond Becquerel. [6] Un demi-siècle plus tard, en 1883, la première cellule solaire est fabriquée par Fritts, à partir d'une jonction Sélénium/Or avec un rendement de 1%. L'effet photovoltaïque a été expliqué en 1905 par Albert Einstein (Prix Nobel sur l'effet photoélectrique 1921) [7]. Aujourd'hui, la physique de la conversion photovoltaïque dans les semi-conducteurs classiques, plus précisément les jonctions au silicium cristallin et poly-cristallin est bien comprise. Ce sont actuellement les cellules dominantes sur le marché du photovoltaïque, même si, la part de marché de la technologie des couches minces (CdTe, $Cu(In, Ga)Se_2$ etc...) est en train d'augmenter. Ainsi, dans cette première partie, nous allons présenter brièvement la conversion photovoltaïque dans ce type de cellules au silicium cristallin.

1.1.1 Le spectre solaire

L'émission d'un corps noir (loi Planck 1900) permet d'expliquer la radiation solaire [8]. Dans la Figure 1.2 on montre le profil de l'intensité rayonnée par un corps noir, en comparaison de la radiation solaire en dehors de l'atmosphère (AM 0) et du spectre standard de référence (AM 1.5G).



FIGURE 1.2 – Spectre du corps noir à T=5900K, radiation extraterrestre AM 0 et ra-. diation standard AM 1.5G [9]

Le spectre à la surface de la terre est atténué par les phénomènes d'absorption, de réflexion et de diffusion. La lumière est absorbée dans la région du visible et de l'ultraviolet par l'oxygène (O_2) , l'ozone (O_3) , l'oxyde nitreux (N_2O) , le méthane (CH_4) , dans le moyen infrarouge par la vapeur d'eau (H_20) et dans l'infrarouge lointain par le dioxyde de carbone (CO_2) . L'absorption augmente avec la longueur traversée par la lumière dans l'atmosphère. Pour une épaisseur l_0 de l'atmosphère, la longueur traversée l est $l = l_{0/\cos\alpha}$. Le rapport l/l_0 est appelé air-mass (AM) coefficient. Le spectre en dehors de l'atmosphère est désigné par AM0 et le spectre à la surface de la terre pour une incidence normale est appelé AM 1. Le spectre de référence dans le photovoltaïque est le AM 1.5G, qui correspond à la radiation globale sous une condition atmosphérique spécifique pour un angle d'incidence de 48° [7]. Le spectre AM 1.5G a été défini et modélisé par la Société Américaine de Test et Matériaux (ASTM en Anglais) [10]. Dans notre travail de modélisation, nous avons utilisé le spectre de référence AM 1.5G.

1.1.2 Structure de base d'une cellule photovoltaïque

L'élément clé d'une cellule solaire est l'absorbeur qui permet l'absorption des photons ayant une énergie égale ou supérieure à sa bande interdite, ce qui permet de produire des paires électron-trou (exciton). La faible liaison excitonique peut être séparée grâce à une disposition favorable des constituants de la cellule, de telle sorte que l'électron se dirigera vers l'anode et le trou vers la cathode. Grâce à l'accumulation des charges au niveau des électrodes, une photo-tension est créée. Lorsque les contacts sont connectés à un circuit électrique, la cellule peut produire de l'électricité.

Les jonctions p-n sont les cellules solaires les plus répandues et les plus étudiées. Ce système sera utilisé pour discuter du rendement de conversion maximum de la lumière en électricité d'un dispositif photovoltaïque.

Propriétés de la jonction p-n : Les cellules solaires conventionnelles sont à base de jonction p-n. Dans une jonction p-n, deux semi-conducteurs avec des charges majoritaires différentes et des concentrations de dopage différents (un dopé p et un dopé n) sont en contact. A cause de l'inter-diffusion et des recombinaisons des trous et électrons libres au niveau des contacts, une zone de déplétion ou zone de charge d'espace se forme. Dans cette région, donneurs et accepteurs d'ions créent un champ électrique. La force de dérive causée par le champ électrique s'oppose à la force de diffusion de sorte qu'il n'y ait pas de flux de courant à l'équilibre, comme illustré sur la Figure 1.3.

Sous illumination, une paire électron-trou est créée, si l'énergie du photon est supérieure ou égale à la bande interdite (E_g) . Les paires électron-trous sont séparées grâce à la différence du potentiel électrochimique entre les régions de types p et de type n, ce qui entraine une différence de concentrations de charge [9]. Les électrons et les trous qui ne sont pas extraits au niveau des contacts recombinent par émission de photons ou phonons. La différence de potentiel qui est mesurée entre les deux





En haut : Schéma d'une jonction p-n à l'équilibre. En bas : Diagramme d'énergie d'une jonction p-n à l'équilibre sous illumination. Les photons avec une énergie supérieure à la bande interdite créent une paire électrontrou. L'existence d'une différence de potentiel entraine l'apparition d'un champ électrique. La photo-tension est donnée par la différence de niveau de Fermi des électrons dans la bande de conduction E_{Fc} et dans la bande de valence E_{Fv} .

contacts, la photo-tension en circuit ouvert V_{co} , est donnée par :

$$eV_{co} = E_{FC} - E_{FV}$$

Où *e* correspond à la charge élémentaire de l'électron, E_{FC} au quasi niveau de Fermi pour la distribution d'électron dans la bande de conduction et E_{FV} au quasi niveau de Fermi pour la distribution d'électron dans la bande de valence. La Figure 1.3 montre le diagramme d'énergie de bande d'une jonction p-n sous illumination.

1.1.3 Rendement maximum de conversion photovoltaïque dans une jonction p-n

Le rendement maximum de conversion obtenu pour un dispositif photovoltaïque classique a été calculé pour la première fois par Shockley et Queisser en 1961 [10]. La limite de rendement de Shockley-Queisser pour une seule jonction p-n irradié par un corps noir à la température de 6000 K est d'environ 30% pour une bande interdite de 1.1 eV. [11] Une grande partie de l'énergie solaire est ainsi perdue à cause de la faible absorption. Pour une illumination AM 1.5G, la bande interdite idéale se trouve entre 1.1 eV et 1.4 eV, comme le montre la Figure 1.4 [12]. Le silicium avec une bande interdite environ égale à 1.12 eV et l'arséniure de gallium (1.42 eV) ont presque atteint leur rendement maximal. Le rendement actuel de ces cellules est très proche des rendements maximum reportés pour une seule jonction (25% - 26.4% pour le GaAs [11]) comme le montre la Figure 1.4.



FIGURE 1.4 – Rendement de conversion calculé pour une illumination AM 1.5G pour une jonction p-n en fonction de la bande interdite E_g .

Les pertes dans les dispositifs réels sont principalement dues à la réflexion, les recombinaisons des paires électron-trous et les pertes ohmiques. Les valeurs de bande

Structure	Bande Interdite
C (Diamant)	$5.3 \mathrm{eV}$
GaAs	1.42 eV
CdTe	1.6 eV
Si	1.12 eV
Ge	0.72 eV

interdite de quelques matériaux sont données dans le tableau 1.1 [11].

Tableau 1.1 – Bande interdite de quelques matériaux.

Pour dépasser le rendement limite d'une simple jonction un empilement de différentes cellules solaires en augmentant la bande interdite de la cellule supérieure peut être fait. Les photons de hautes énergies sont absorbés par la cellule du dessus, qui transmet les photons de faibles énergies qui sont absorbés par les cellules situées en dessous de l'empilement. De telles cellules sont appelées multi-jonctions ou cellules solaires tandems [13, 14].

Ainsi, des recherches sont faites pour dépasser le rendement limites des cellules au Silicium cristallin. Mais pour aussi, réduire le cout de fabrication des cellules solaires.

1.2 Revue de la technologie et du marché photovoltaïque

On peut distinguer trois générations : les cellules solaires à base de silicium, les couches minces et les technologies émergentes. Les derniers records sont régulièrement mis à jour par Green et al [11].

La technologie prépondérante dans le marché du photovoltaïque reste le silicium mono et poly cristallin (c-Si et p-Si). Les cellules au silicium c-Si atteignent un record de 25% de rendement de conversion, ce qui est très proche de la limite de la simple jonction comme nous l'avons vue. Les c-Si sont extraits de lingots de cristal en utilisant la technique de croissance Czochralski, une technique assez couteuse. Les siliciums poly cristallins sont produites de façon moins couteuse, de larges blocs d'un mélange de silicium sont refroidis puis solidifiés. Cependant, leur rendement record est plus faible (20.4%) à cause de l'augmentation de la recombinaison au niveau des défauts tels que les joints de grains, les dislocations, ou même des défauts ponctuels et des impuretés. Le principal inconvénient de ces deux technologies est une perte substantielle de matériels durant le processus et un cout de fabrication élevé.

Pour pallier à ce problème d'autres types de cellules ont été mises en place. La technologie des couches minces ou cellules de seconde génération et les cellules de troisième génération (organique, hybride, nanocristalline). Ces technologies émergentes doivent permettre d'avoir un bon rendement avec des coûts de fabrication moins onéreux [15]. L'élaboration de cellules solaires à colorant, ne nécessite pas une grande quantité de matière ni un vide très poussé (screen-printing, electrospraying) et donne un rendement de 11% [16, 17]. Ainsi, elle présente une bonne alternative au Silicium cristallin. Cependant, la bonne compréhension des processus physico-chimiques et l'élaboration de modèles devrait permettre d'améliorer le rendement de ces cellules ainsi que leur durée de vie.

1.3 Cellule Solaire à Colorant

La Cellule Solaire Nanocristalline à Colorant (DSSC : Dye Sensitized Solar Cell) a été mise au point en 1991 par Michael Grätzel et Brian O'Regan de l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne en Suisse. Comme nous l'avons dit, cette cellule offre par sa simplicité de fabrication, l'espoir d'une réduction significative du prix des panneaux solaires.

1.3.1 Présentation de la cellule

La cellule solaire à colorant est constituée d'un transporteur d'électron, d'un transporteur de trou et d'un absorbeur. Le tout prix en sandwich entre deux électrodes.

1. Une anode ou oxyde conducteur transparent (OCT) qui permet le transport des électrons vers le circuit extérieur. Les OCT actuels sont constitués



FIGURE 1.5 – Schéma d'une cellule solaire à colorant.

d'un substrat rigide sur lequel on dépose du dioxyde d'étain dopé au fluor $(SnO_2 - F)$. L'oxyde conducteur transparent peut aussi être un substrat souple (polymères conducteurs ou feuillets métalliques). [18]

- Une cathode ou contre électrode qui permet le transport des trous. Communément, on utilise le dioxyde d'étain dopé au fluor (FTO) sur lequel on dépose des micros cristaux de platine.
- 3. L'absorbeur est généralement un colorant. Il permet de générer des paires électron-trou après absorption de la lumière. Pour être efficace le colorant doit avoir une grande absorption dans le visible. Ce sont les complexes polypyridyl qui donnent actuellement les meilleurs rendements. Des recherches sont faites pour trouver d'autres types de colorants organiques ce qui permettrait de réduire le cout des cellules. Jusqu'à présent les meilleurs rendements dans les cellules nanocristallines ont été obtenus avec des complexes polypyridyl de Ruthénium ou d'Osmium. Les complexes ont une structure générale de

la forme ML_2X_2 , où L correspond au : 2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate, M au Ruthénium ou à l'osmium, et X est soit un halogénure, un cyanate ou un thiocyanate. Les colorants organiques possèdent l'avantage de ne pas contenir de métal. Ils sont donc a priori moins chers et plus facilement recyclables.

- 4. Le transporteur de trous est constitué d'un couple électrolyte/médiateur. L'électrolyte est responsable du transfert des charges positives vers le film nanostructuré. L'électrolyte doit être dans un état amorphe pour assurer un meilleur remplissage des pores. Un bon contact ohmique avec la contre électrode permet de réduire la résistance interne du dispositif [19]. Les électrolytes qui sont le plus souvent utilisés sont les solvants organiques (acétonitrile), mais ces derniers présentent des problèmes d'inflammabilité et de fuite, ce qui a poussé à des recherches sur d'autres formes d'électrolytes quasi solides ou solides. Le médiateur permet de régénérer le sensibilisateur après l'injection de l'électron dans le semi-conducteur. Par conséquent, son potentiel redox est supérieur à celui du sensibilisateur, il doit être stable et transparent dans le visible. Le couple redox I^-/I_3^- (iodure/tri-iodure) est le plus fréquemment utilisé [18].
- 5. Le transporteur d'électron ou film nanostructuré est le composé responsable du transfert des électrons vers l'oxyde conducteur transparent. Le matériau nanostructuré doit impérativement avoir une bande de conduction inférieure au niveau excité du sensibilisateur. Dans la cellule solaire à colorant contrairement aux cellules classiques, on a des nanoparticules d'un semi-conducteur qui sont reliées entre elles. Par conséquent on augmente la surface d'absorption de la lumière. Le dioxyde de titane (TiO_2) donne un bon rendement, mais l'origine de son efficacité reste encore mal connue [18].

Les différents constituants de la cellule sont schématisés dans la Figure 1.5. Nous remarquons dans la figure une couche composée d'un mélange de plusieurs constituants. Le film nanostructuré, entouré par le colorant et le mélange électrolyte/médiateur, cette couche est appelée couche photoactive.

Comme nous l'avons vue, le film nanostructuré fait partie d'un des constituants les plus importants de la cellule. Comme dit précédemment, le film nanostructuré est généralement constitué de nanoparticules de dioxyde de titane (TiO_2) . Ces nanoparticules sont en général synthétisées par voie sol-gel, puis déposées sur le substrat par divers techniques : sérigraphie, électrodéposition (electronébulisation, d'électrofilage) [20, 21]. Dans notre groupe, nous avons réussi à mettre en place un dispositif d'électrodéposition. Ce qui nous a permis de faire des dépôts de nanosphères (électronébulisation ou electrospraying en Anglais) et de nanofils (électrofilage ou electrospinning en Anglais) de TiO_2 .

1.3.2 Electrodéposition

1.3.2.1 Dépôt par électrodéposition

L'électrodéposition, une technologie largement utilisée pour la formation de particules sphériques (électronébulisation) ou de fibres (électrofilage) de manière électrostatique. Elle a connu une augmentation considérable de l'attention des chercheurs et industriels au cours de la dernière décennie [22–25].

L'électrodéposition, est une approche unique utilisant des forces électrostatiques afin de produire des nanostructures à partir de solutions d'oxyde, de polymère ou de masses fondues. Une tension continue dans la plage de plusieurs dizaines de kVs est nécessaire pour générer le processus d'électrodéposition. Différentes techniques telles que des électrofiltres et des pulvérisateurs de pesticides fonctionnent de la même manière que le processus d'électrodéposition, principalement basée sur le principe que de forces mutuelles électriques et répulsives dépassent les forces de tension superficielle du liquide chargé [26]. Fondamentalement, un système d'électrodéposition se compose de trois éléments principaux : une alimentation à haute tension, une pointe fine et une plaque conductrice de collecte reliée à la terre (en général un écran métallique), comme schémtisé sur la Figure 1.6. La source de haute tension est utilisée pour injecter des charges d'une certaine polarité dans une solution de polymère ou d'oxyde, qui est ensuite accélérée vers un collecteur de polarité opposée [27,28]. La plupart des polymères (pour la formation de fibres) ou des oxydes (pour la formation de sphères) sont dissous dans des solvants avant l'électrodéposition. La solution est ensuite introduite dans le tube capillaire pour l'électrodéposition. Dans le procédé d'électrodéposition, la solution est soumise à un champ électrique à l'extrémité d'un tube capillaire et une charge électrique est induite sur la surface du liquide en raison de ce champ électrique. Lorsque le champ électrique appliqué atteint une valeur critique, les forces de répulsion électriques surmontent les forces de tension superficielle. Éventuellement, un jet chargé de la solution est éjectée de la pointe du cône de Taylor et un jet instable et rapide est produit dans l'espace entre l'extrémité du capillaire et le collecteur [29–31]. Ce jet se dépose sur la grille métallique, permettant ainsi la collecte des nanostructures.



FIGURE 1.6 – Dispositif d'électrodéposition

1.3.2.2 Résultats

Il a été vue en littérature qu'un dépôt par électrofilage et électronébulisation de TiO_2 pouvait être utilisés pour une application dans les cellules de Grätzel. En effet Hwang et al [32] ont réussi à déposer un film nanostructuré de TiO_2 par la technique d'électrospraying avec des tailles variant entre 260 nm et 640 nm. Ils ont réussi à obtenir un rendement compris entre 7.61% et 8.54%. De même Duchoslav et al [33] ainsi que Seong Mu Jo et al [34], ont réussi à déposer des films de nanofils de TiO_2 pour utilisation dans des cellules de Grätzel. Le diamètre des fibres étant compris

respectivement entre 50-500 nm et entre et 300-500 nm. Avec un rendement respectif de 1.51% et 4.01%.

Après avoir réussi à mettre en place notre dispositif d'électrodéposition, nous avons fait des tests pour étudier la fiabilité de notre dispositif. Le TiO_2 P25 Degusa, la cellulose d'acétate utilisés lors de nos dépôts ont été commandés à Sigma Aldrich. L'alcool utilisé est un alcool pur à 90%. Pour préparer les nanostructures de TiO_2 , une tension de 15kV a été appliquée entre la pointe et la plaque dont la distance a été fixée à 15cm. La vitesse du jet est contrôlée par une pompe automatique. Un ratio volumique de 10% de TiO_2 pour 90% de solvant a été utilisé avec un temps de dépôt de 60secondes.

Pour préparer les nanofils d'acétate, la même distance et le même débit sont utilisés. Cependant, ici nous utilisons un champ de 5kV puis une tension de 10kVavec une même concentration d'acétate de 5% et un temps de dépôt de 60secondes. Pour préparer les nanofils de composite d'un mélange de cellulose d'acétate et de dioxyde de titane une tension de 15kV a été appliquée entre la pointe et la plaque dont la distance a été fixée à 15cm. La concentration du mélange (*cellulose* + TiO_2) étant de 16% avec un temps de dépôt de 60secondes.



FIGURE 1.7 – Cellulose d'Acétate [a) 5%-5 kV-15 cm, b) 5%-10 kV-15 cm]

La Figure 1.7 montre une observation au microscope optique d'un dépôt par electrospinning d'un mélange de cellulose d'acétate et d'alcool (5% - 95%). La distance pointe collecteur est fixée à 15cm. Ici, nous avons utilisé différentes tension

(5kV, 10kV). Nous voyons nettement, que lorsque la tension augmente, la taille des fils augmente. En effet certains auteurs ont suggéré que lorsque la tension augmente, la densité de polymère éjectée est plus importante entrainant ainsi une augmentation du diamètre de la fibre [35,36]. Cependant, d'autres auteurs ont reporté que l'augmentation du champ favorisait un rétrécissement du diamètre de la fibre. En effet, un plus grand champ cause une plus grande élongation des fibres à causes des forces coulombienne dans le jet et ce qui entraine une réduction du diamètre [37,38]. Yordem et al [39] ont constaté que le champ influençait le diamètre, mais son influence varie avec la concentration du polymère et la distance pointe collecteur. Ainsi, nous voyons qu'une bonne explication est assez difficile à donner. Cependant, nous voyons que pour une concentration de 5% et une distance de 15*cm*, nous assistons à une augmentation du diamètre lorsque la tension appliquée augmente.



FIGURE 1.8 – a) Dioxyde de Titane (TiO_2) 10% -15 kV-15 cm, b) composite (Cellulose d'Acétate+ TiO_2) 16% -15 kV-15 cm

La Figure 1.8-a) montre une observation au microscope optique d'un dépôt par electrospinning de TiO_2 (10 %, 15 kV, 15 cm). Dans cette figure, nous voyons une distribution assez homogène (en taille) d'agrégats, malgré la présence de certains grands agrégats. En effet, il a été vu en littérature que cette configuration (10 %, 15 kV) donnait une assez bonne distribution d'agrégats [32].

La figure 1.8-b) montre dépôt de composite (Cellulose d'Acétate $+TiO_2$ 16%-15 kV-15 cm). Nous voyons ici que le TiO_2 s'est mélangé à la cellulose ce qui permet l'obtention de composite.

Grâce au dispositif d'électrodéposition, nous avons réussi à déposer des nanofils et des nanosphères de dioxyde de titane (TiO_2) . Nos observations ont montré que lorsqu'on dépose de la cellulose d'acétate avec comme solvant l'alcool, l'augmentation de la tension entraine l'augmentation du diamètre des fils. Nous avons aussi réussi à avoir une distribution homogène de nanostructures TiO_2 . De même, avec notre dispositif, nous avons réussi un dépôt de composite de TiO_2 + cellulose d'acétate.

Nous allons maintenant, pour mieux comprendre notre cellule, présenter les principaux processus de transport d'électrons qui ont lieu en son sein.

1.3.3 Principe de fonctionnement

1.3.3.1 Les différents processus de transfert d'électrons dans une cellule solaire à colorant

Les cellules solaires à colorant sont des dispositifs photo-électrochimiques régies par des processus de transfert d'électrons et des phénomènes de relaxation. Le film TiO_2 constitué de nanoparticules est utilisé pour le transfert d'électron vers l'électrode. Les réactions qui ont lieu dans la cellule peuvent être décrites comme suit :

$S/TiO_2 + hv \rightarrow S^*/TiO_2$	photoexcitation	(1)	femtoseconde	
$S^*/TiO_2 \to S^+/TiO_2 + e_{(TiO_2)}$	injection	(2)	femtoseconde	
$S^*/TiO_2 \rightarrow S/TiO_2$	relaxation	(3)	nanoseconde	
$S^+/TiO_2 + M \rightarrow S/TiO_2 + M^+$	régénération	(4)	microseconde	
$\overline{S^+/TiO_2 + e_{(TiO_2)}^- \to S/TiO_2}$	recombinaison	(5)	milliseconde	
$e^{(TiO_2)} + M^+ \to M$	réaction arrière	(6)	milliseconde	

Tableau 1.2 – Les différents processus de transfert d'électrons dans la cellule.

Dans la Figure 1.9 on montre les différents processus qui peuvent intervenir dans la cellule de Grätzel. Sous l'effet de la lumière, le sensibilisateur est excité (1). La désexcitation du sensibilisateur peut être par injection ou relaxation (2) et (3). Dans le processus d'injection, le colorant devient déficitaire en électron (S^+) . On observe alors un processus de régénération ou de recombinaison (4) et (5). La réaction inverse ayant lieu entre l'électron dans la bande de conduction du TiO_2 et le médiateur est à minimiser.



FIGURE 1.9 – schéma général des différents processus de transfert d'électrons dans la cellule.

1.3.3.2 Principe de fonctionnement de la cellule de Grätzel

Le sensibilisateur (S) est greffé à la surface d'un oxyde semi-conducteur. Il absorbe les rayons solaires incidents qui le promeuvent en un état électroniquement excité S^* , d'où il est à même de transférer un électron dans la bande de conduction du dioxyde de titane (ce processus est appelé injection). L'électron dans le semiconducteur est ensuite recueilli par un collecteur de courant qui permet de le diriger vers un circuit externe où son passage produit de l'énergie électrique. Le sensibilisateur S* retrouve son état original grâce à un électron provenant de l'électrolyte qui est le plus souvent un système organique contenant un couple rédox (iode/iodure en général). Ce processus est appelé régénération. Grâce à la réduction du sensibilisateur par l'iode le retour de l'électron de la bande de conduction du dioxyde de titane vers le sensibilisateur est évité. L'iode est régénéré en permanence par la réduction de la triodure par la contre électrode. Ainsi le cycle des réactions d'oxydation et



FIGURE 1.10 – Principe de fonctionnement d'une cellule à colorant [18]

de réduction est bouclé, transformant ainsi l'énergie solaire absorbée en un courant électrique. La tension maximale débitée correspond à la différence entre le potentiel d'oxydoréduction du médiateur et le niveau de Fermi du semi-conducteur [40]. L'ensemble du processus est schématisé sur la Figure 1.10. L'absorption de la lumière par une monocouche de colorant est toutefois très faible. Un rendement photovoltaïque appréciable ne peut donc pas être obtenu au moyen d'une surface de semi-conducteur plane mais uniquement par l'emploi d'un film nanostructuré poreux de très haute rugosité. Lorsque la lumière pénètre dans le semi-conducteur poreux, du fait de sa nanostructure, elle traverse des centaines de monocouches de colorants adsorbés. La structure nanocristalline permet également une certaine diffusion de la radiation. Il en résulte donc une forte absorption de la lumière et une efficience de sa conversion en électricité. Ce processus de photo génération, contrairement aux cellules classiques (type jonction p-n) est complexe, à cause principalement du mélange hétérogène. Nous constatons aussi que la majeure partie du processus de transport d'électron se déroule au niveau de la couche photoactive. Ainsi une bonne compréhension de l'influence de certains paramètres sur cette couche est cruciale.

1.4 Conclusion

Le rendement des cellules aux Silicium, leader dans le marché photovoltaïque est très proche du rendement maximum reporté. De même, le coût de fabrication de la cellule au Silicium est assez couteux. Une perte substantielle de matériels est aussi notée lors de la fabrication. Pour pallier à ces problèmes, d'autres types de cellules ont été étudiées. C'est dans cette optique que les cellules solaires à colorant ont été développées en 1991 par Michaël Grätzel. Cette cellule présente de nombreux avantages. Cependant une bonne compréhension des processus se déroulant au sein de sa couche photoactive permettra d'améliorer son efficacité.

C'est dans cette optique que nous avons décidé de mettre en place un modèle de la cellule solaire à colorant à base de nanocristaux de TiO_2 .

Chapitre 2

Modélisation optique et électrique d'une Cellule solaire à colorant

Sommaire

2.1 R	appels thé	oriques	25	
2.1	.1 Théorie	des milieux efficaces	25	
2.1	.2 Théorie	de Mie	26	
2.1	1.3 Introduction aux transferts radiatifs			
	2.1.3.1	Équation de Transfert Radiatif (ETR)	27	
	2.1.3.2	Méthodes de résolution	28	
	2.1.3.3	Résolution de l'ETR par la méthode 4-flux	29	
2.1	.4 Formula	Formulation de la réflectance, de la transmittance et de		
	l'absorbance			
2.1	2.1.5 Formulation du taux de génération			
2.1	2.1.6 Détermination de la fraction volumique		31	
	2.1.6.1	Calcul de la surface spécifique	31	
	2.1.6.2	Détermination de la porosité	32	
2.2 Modèle optoélectronique				
2.2	.1 Le mod	èle optique	34	
	2.2.1.1	$Bruggeman/Mie/ETR/Bruggeman \ldots \ldots$	34	
	2.2.1.2	Mie/ETR/Bruggeman	36	
2.3 N	Iodèle élec	trique	39	

L'élaboration d'un modèle doit tenir compte de plusieurs paramètres. En effet, la couche photoactive étant un mélange de trois matériaux absorbant (le dioxyde de titane, les molécules de colorant et les ions tri-iodure qui sont à l'intérieur de l'électrolyte) un problème d'homogénéité de la cellule se pose [41]. De nombreux auteurs ont établi des modèles, optiques [42,43]; électriques [41,44–52] et optoélectroniques [53,54].

Sondergren et al [41] en autre, présentent un modèle électrique simple, lequel implique le calcul à l'état statique de la caractéristique courant-tension et du rendement quantique. Ces auteurs négligent l'action du champ électrique. Berginc et al [55], utilisent le même principe, mais ne négligent pas l'action du champ électrique sur la diffusion des charges. Ferber et al [42] eux mettent en place un modèle optique pour calculer le taux d'absorption des photons. Ils utilisent la théorie de Mie pour les systèmes cœur-écorce : le dioxyde de titane constitue le cœur et le colorant est l'écorce. Ils utilisent une résolution numérique de l'équation des transferts radiatifs pour calculer les coefficients de diffusion, d'absorption et le taux de génération des porteurs. Rothenberger et al [43], mettent en place un modèle optique permettant le calcul du taux d'absorption en utilisant la théorie de Mie et celle des transferts radiatifs. Dans leur modèle, les coefficients d'absorption et de diffusion sont extraits de façon expérimentale. Wenger et al [53], mettent en place un modèle optoélectronique. Les sections efficaces d'absorption et de diffusion sont aussi déterminées expérimentalement. De même que les densités des particules responsables de la diffusion et de l'absorption. Le modèle électrique est en grande partie inspiré de ceux utilisés pour les cellules solaires. Le taux de recombinaison utilisé, suppose que les recombinaisons ne sont que du premier ordre. Bisquert et al [56] s'intéressent à la compréhension de la durée de vie.

Dans les modèles optiques précédents la théorie de Mie a été utilisée ainsi que la méthode des transferts radiatifs pour déterminer les coefficients de diffusion, d'absorption et le taux de génération des porteurs. Pour tenir en compte de l'hétérogénéité des systèmes obtenus, la théorie des milieux effectifs de Bruggemen a été utilisée pour déterminer la permittivité effective du milieu.

Dans l'objectif d'une bonne compréhension de cette cellule, nous avons décidé de

mettre en place un modèle optoélectronique. Un modèle permettant la compréhension de l'influence de paramètres tels que la taille du rayon de la nanoparticule de TiO_2 , la distance de recouvrement entre deux nanoparticules de TiO_2 et l'épaisseur de la couche photoactive sur l'efficacité de la cellule. De même, nous présenterons un modèle optoélectronique permettant de tenir compte de l'hétérogénéité du milieu et dans lequel la majeure partie des données utilisées dans l'Equation des Transferts Radiatifs seront considérées comme non phénoménologique (et donc déterminées grâce à la théorie de Mie) contrairement aux modèles optoélectroniques utilisés actuellement.

Dans notre approche, nous nous intéressons à la couche photoactive. En effet, comme nous l'avons vu précédemment, les différents processus se déroulent presque tous au sein de la couche photoactive. Nous supposons de même, que la couche photoactive est unidimensionnelle et est délimitée par un système d'axes unidimensionnel comme schématisé dans la Figure 2.1, x représentant la profondeur de la couche photoactive.



 $FIGURE \ 2.1-Couche\ photoactive$

Avant de présenter le modèle, nous allons mettre en exergue les différentes théories utilisées. Nous présenterons la théorie de Bruggeman, la théorie de Mie et l'équation des transferts radiatifs. La théorie de Bruggeman qui permet de déterminer la permittivité effective d'un milieu hétérogène. Tandis que, la théorie de Mie pour des particules sphériques est utilisée pour déterminer les coefficients macroscopiques d'absorption et de diffusion de notre cellule. On utilisera l'équation des transferts radiatifs pour déduire le taux d'absorption de la cellule. Ensuite, un modèle optoélectronique sera présenté.

2.1 Rappels théoriques

2.1.1 Théorie des milieux efficaces

Pour un milieu inhomogène constitué de petites particules dans une matrice diélectrique, la permittivité effective peut être déduite des permittivités des constituants homogènes. La concentration relative de chaque constituant étant définie par le coefficient volumique de remplissage X, qui est donné par le rapport entre le volume du constituant considéré et le volume total [57]. Le champ électrique moyen $\overrightarrow{E_M}$ peut ainsi être défini dans un milieu inhomogène comme la moyenne volumique entre les champs à l'intérieur des différents constituants. Dans un milieu constitué d'un mélange de deux matériaux, $\overrightarrow{E_M}$ sera donné par la relation suivante :

$$\vec{E}_M = X_a \vec{E}_a + X_b \vec{E}_b \tag{2.1}$$

Le champ électrique $\overrightarrow{E_i}$ vu par chaque particule est donné par le champ moyen, qui constitue ici le champ influençant et le champ de dépolarisation $\overrightarrow{E_p}$. Ainsi, $\overrightarrow{E_i} = \overrightarrow{E_M} + \overrightarrow{E_p}$. Pour des inclusions sphériques, le champ de dépolarisation est proportionnel à la polarisation. La polarisation et le champ dépolarisant sont reliés par la relation :

$$\vec{E}_p = -g \frac{1}{\varepsilon_M} \vec{P} \tag{2.2}$$

Avec g le facteur de dépolarisation, qui vaut 1/3 pour des inclusions sphériques

[58] et ϵ_M la permittivité effective ou moyenne du milieu. La polarisation étant :

$$\vec{P} = (\varepsilon_i - \varepsilon_M) \vec{E}_i \tag{2.3}$$

De ces trois dernières équations on tire :

$$\vec{E}_i = \frac{\varepsilon_M}{g\varepsilon_i + (1-g)\,\varepsilon_M}\,\vec{E}_M \tag{2.4}$$

Pour le calcul de la permittivité diélectrique d'un mélange de deux constituants, la théorie de Bruggeman peut être utilisée. Cette théorie, qui a été développée par Bruggeman [59] s'applique à des milieux hétérogènes où tous les constituants sont des grains. Ces grains étant modélisés par des sphères ou des ellipsoïdes de révolution qui sont supposées occuper tout le volume du milieu. En appliquant la relation (2.3) dans l'équation 2.1, on aboutit :

$$\vec{E}_{Br} = \left\{ X \frac{\varepsilon_{Br}}{g\varepsilon_a + (1-g)\varepsilon_{Br}} + (1-X) \frac{\varepsilon_{Br}}{g\varepsilon_b + (1-g)\varepsilon_{Br}} \right\} \vec{E}_{Br}$$
(2.5)

Avec $\vec{E_{Br}} = \vec{E_M}$ et $\varepsilon_{Br} = \varepsilon_M$ Une réécriture de l'équation 2.5 pour deux inclusions sphériques, donne :

$$X\frac{\varepsilon_a - \varepsilon_{Br}}{\varepsilon_a + 2\varepsilon_{Br}} + (1 - X)\frac{\varepsilon_b - \varepsilon_{Br}}{\varepsilon_b + 2\varepsilon_{Br}} = 0$$
(2.6)

2.1.2 Théorie de Mie

Fondée sur la théorie électromagnétique, la théorie de Mie, publiée en 1908 [60], donne une solution rigoureuse au problème de la diffusion d'une onde plane monochromatique par une particule sphérique, homogène et isotrope. La théorie est extrêmement complexe et implique l'indice de réfraction de la particule, le paramètre de taille, la longueur d'onde de la lumière et l'indice de réfraction du milieu hôte en combinaison avec les fonctions de Bessel. La diffusion de la lumière par de petites et de larges particules a été largement étudiée par Kerker [61], van de Hulst [62] et Bohren-Huffmann [63]. A l'aide des conditions aux limites, en considérant une diffusion pour champ lointain et après des calculs longs et complexes les sections efficaces d'extinction et de diffusion sont déterminées :

$$\sigma_{ext} = \frac{2\pi}{k} \sum_{l=1}^{\infty} (2n+1) \operatorname{Re}(a_n^2 + b_n^2)$$
(2.7)

$$\sigma_{diff} = \frac{2\pi}{k} \sum_{l=1}^{\infty} (2n+1)(|a_n|^2 + |b_n|^2)$$
(2.8)

Où a_n et b_n sont des coefficients contenant les fonctions de Bessel et leurs dérivées. La section efficace d'extinction est la somme de la section efficace de diffusion et de la section efficace d'absorption.

$$\sigma_{ext} = \sigma_{diff} + \sigma_{abs} \tag{2.9}$$

Les sections efficaces dépendent de la taille de la particule, de sa forme, de la longueur d'onde de la lumière incidente, des indices optiques de la particule et du milieu hôte. Le facteur d'efficacité est défini comme le rapport de la section efficace à la section géométrique de l'inclusion, πa^2 dans le cas de la sphère.

$$Q = \frac{\sigma}{\pi a^2} \tag{2.10}$$

2.1.3 Introduction aux transferts radiatifs

2.1.3.1 Équation de Transfert Radiatif (ETR)

Lorsqu'il s'agit de modéliser l'interaction de la lumière avec un milieu diffusant, la théorie de transport du flux lumineux se révèle un outil très efficace. Cette méthode, exprimant le bilan des flux lumineux se propageant à l'intérieur d'un volume élémentaire du milieu diffusant, permet de définir une équation de transport appelée Équation de Transfert Radiatif (ETR). L'équation de transfert radiatif a été développée, pour la première fois, par Chandrasekhar en 1960 afin de décrire la propagation du rayonnement dans les milieux interstellaires ainsi que pour décrire la propagation de neutrons dans des réacteurs [64]. On considère des centres diffuseurs sphériques dispersés en faible concentration dans un milieu non absorbant. Ces particules sont caractérisées par un coefficient de diffusion, S, et un coefficient d'absorption, K. Dans le cas d'une granulométrie mono-disperse, ces deux coefficients sont directement proportionnels aux sections efficaces de diffusion et d'absorption, calculées grâce à la théorie de Mie :

$$S = N_{diff}\sigma_{diff} \tag{2.11}$$

$$K = N_{abs}\sigma_{abs} \tag{2.12}$$

Les sections efficaces de diffusion et d'absorption ont été déduites de la théorie précédente. Les densités de particules diffusées et absorbées (N_{diff}, N_{abs}) dépendant du milieu.

2.1.3.2 Méthodes de résolution

Plusieurs méthodes de résolution de l'ETR ont été développées, avec divers degrés de simplicité et de précision au niveau des flux modélisés, afin de simplifier la mise en équation. Les méthodes existantes pour obtenir une solution quasi-analytique sont :

- La méthode du 2-flux qui considère uniquement la propagation d'un ensemble de 2-flux diffus dans deux directions opposées; donc négligeant les flux spéculaires.
- la méthode du 4-flux qui considère deux flux spéculaires et deux flux diffus intégrés se propageant dans des directions opposées.
- La méthode du N-flux des ordonnées discrètes qui fait appel à une discrétisation angulaire de l'espace sous forme de N canaux.

Dans cette section, nous insisterons plus particulièrement sur la méthode 4-flux qui est la méthode que nous avons sélectionnée pour décrire et simuler les échanges de flux dans un milieu où sont dispersés des pigments.

* Méthode 4-flux Le modèle 4-flux tient compte à la fois des flux diffus et des flux spéculaires se propageant au sein du milieu diffusant, contrairement à la méthode de résolution 2-flux ne tenant compte que des flux diffus. Elle a été introduite par Silbertstein en 1927 [65].Cette méthode considère la propagation des flux diffus et spéculaires dans deux directions : la direction de propagation de la lumière incidente et sa direction opposée [65]. La méthode 4-Flux est plus versatile sur la diffusion et est plus apte à approcher la solution exacte.

2.1.3.3 Résolution de l'ETR par la méthode 4-flux

La résolution des équations des transferts radiatifs pour quatre flux, a été bien détaillée par Maheu et al [66]. Il considère un milieu rempli de particules sphériques et limité par deux plaques. Avec une surface arrière parallèle aux plaques.



FIGURE 2.2 – Schéma des différents flux à l'intérieur de la cellule.

La lumière incidente est constituée d'un faisceau spéculaire dont la direction est perpendiculaire à la plaque et d'une radiation diffuse. La radiation à l'intérieur de la plaque est modélisée comme constituée de quatre parties : un faisceau spéculaire d'intensité $I_s(x)$ se propageant vers les x négatifs, parallèle à l'axe xx'; (2) un flux spéculaire d'intensité $J_s(x)$ se propageant vers les x positifs; (3) une radiation diffuse d'intensité $I_d(x)$ se propageant vers les x négatifs et (4) une radiation diffuse d'intensité $J_d(x)$ se propageant vers les x positifs. La variation de ces flux est donnée par :

$$\frac{dI_s(x)}{dx} = (K+S)I_s(x)$$
(2.13)

$$\frac{dJ_s(x)}{dx} = -(K+S)J_s(x)$$
(2.14)

$$\frac{dI_d(x)}{dx} = \gamma K I_d(x) + \gamma (1-\zeta) S I_d(x) - \gamma (1-\zeta) S J_d(x) - \zeta S I_s(x) - (1-\zeta) S J_s(x) \quad (2.15)$$

$$\frac{dJ_d(x)}{dx} = -\gamma K J_d(x) - \gamma (1-\zeta) S J_d(x) + \gamma (1-\zeta) S I_d(x) + (1-\zeta) S I_s(x) + \zeta x I_s(x)$$
(2.16)

Le facteur γ correspond au libre parcours moyen pour les flux diffus. ζ au taux d'énergie diffusé vers l'avant, K au coefficient macroscopique d'absorption et S au coefficient macroscopique de diffusion. Les quatre flux $I_s(x)$, $J_s(x)$, $I_d(x)$ et $J_d(x)$ ont été déterminés par Maheu et al, en tenant compte des conditions aux limites adéquates [66].

2.1.4 Formulation de la réflectance, de la transmittance et de l'absorbance

Les coefficients de réflexion et de transmission spéculaires et diffus $(R_{cc}, R_{cd}, T_{cc}, T_{cd})$ sont déterminés en premier, à l'aide de l'équation des transferts radiatifs.

$$R_{cc} = r_c \frac{1 + (1 - 2r_c) \exp\left[-2\left(K + S\right)d\right]}{1 - r_c^2 \exp\left[-2\left(K + S\right)d\right]}$$
(2.17)

$$T_{cc} = \frac{(1 - r_c)^2 \exp\left[-2\left(K + S\right)d\right]}{1 - r_c^2 \left[-2\left(K + S\right)d\right]}$$
(2.18)

$$R_{cd} = \frac{(1 - r_d) (1 - r_c) \exp\left[-(K + S) d\right]}{\left[A_1 - (K + S)^2\right] \left[1 - r_c^2 \exp\left[-2(K + S) d\right]\right]} \times \frac{N_R}{D}$$
(2.19)

$$T_{cd} = \frac{(1 - r_d) (1 - r_c) \exp\left[-\left(K_{eff} + S_{eff}\right)d\right]}{\left[A_1 - \left(K_{eff} + S_{eff}\right)^2\right] \left[1 - r_c^2 \exp\left[-2\left(K_{eff} + S_{eff}\right)d\right]\right]} \times \frac{N_T}{D}$$
(2.20)

Où, r_c , r_d les coefficient de réflexion du flux collimaté, du flux diffus. $N_R, N_T, Det A_1$

sont des coefficients déterminés grâce à l'équation des transferts radiatifs par la méthode des 4 flux [62, 63]. Ces résultats nous permettront de déduire l'absorbance Ade la couche photoactive.

$$A = 1 - (R + T) \tag{2.21}$$

Où

$$R = R_{cc} + R_{cd} \tag{2.22}$$

$$T = T_{cc} + T_{cd} \tag{2.23}$$

2.1.5 Formulation du taux de génération

Après la détermination des différents flux, nous pouvons calculer le taux local d'absorption par unité de volume g(x) [43].

$$g(x) = KI_s(x) + KJ_s(x) + \varepsilon KI_d(x) + \varepsilon KJ_d(x)$$
(2.24)

A partir de g(x), nous pouvons déduire le taux d'absorption du milieu, donnée par la relation [67] :

$$G_{medium}(x) = \frac{g(x)}{\frac{hc}{\lambda}}$$
(2.25)

Le taux d'absorption des colorants seule est donnée par la formule qui suit :

$$G_{colorant}\left(\lambda,x\right) = \frac{\alpha_{dye}}{\alpha_{medium}} G_{medium}\left(\lambda,x\right)$$
(2.26)

2.1.6 Détermination de la fraction volumique

2.1.6.1 Calcul de la surface spécifique

La surface spécifique de dépôt du colorant est donnée par la surface spécifique d'une sphère moins la surface de recouvrement [68].

$$S_{colorant} = 4\pi r^2 - CN\Delta S \tag{2.27}$$
Avec ΔS la surface de recouvrement.

2.1.6.2 Détermination de la porosité

Tout d'abord, pour décrire la géométrie du film nanostructuré, nous définissons le système comme suit : en premier les rayons de toutes les nanoparticules sont égaux, en second, nous considérons les colloïdes comme étant parfaitement sphérique. Finalement, la distance de pénétration de deux particules voisines est donnée par :

$$d_p = 2r\,(1-h) \tag{2.28}$$

Avec d_p : distance entre deux nanoparticules, r: rayon de la sphère, h: la distance de couverture Si d_p est très faible, la signification physique est que les sphères ne se couvrent pas. En augmentant d_p , on augmente la densité de paquetage et ainsi on diminue la porosité. Le résultat de l'équation 2.28 peut être visualisée par la Figure 2.3.



FIGURE 2.3 – Recouvrement entre deux particules.

Dans le cas du mélange $[TiO_2 + colorant] / [lectrolyte/mdiateur]$, la porosité

déterminée par la méthode de Taylor [69, 70] : La méthode de Taylor consiste à déterminer la porosité, en considérant une cellule de forme cubique, à l'intérieur de laquelle se trouvent une ou plusieurs particules de formes sphérique. Ainsi, le volume du cube et des solides sont en premiers calculés [69, 70]. Pour calculer le volume du cube, il considère que ce volume est fonction du facteur d'empilement et du diamètre de la sphère :

$$V = \alpha_m d^3 \tag{2.29}$$

 α_m : coefficient d'empilement; d: diamètre de la sphère

Avec le volume de la cellule unique connu, le calcul de la porosité requiert le calcul du volume total du solide dans la cellule unique. Taylor se base sur un calcul fait par Deb [71]. Dans ce calcul, le volume total de la partie libre de la sphère est :

$$V_{sphere} = \frac{4\pi}{3}r^3 - CN\frac{\pi}{3}h^2\left[3r - h\right]$$
(2.30)

h: distance de pénétration; CN: nombre de coordination

Le premier terme sur la droite correspond au volume total de la sphère. Le second terme correspond à la somme des volumes de chaque cape sphérique. En utilisant l'équation pour le volume du cube (équation 2.29), le volume de(s) la sphère(s) (équation 2.30), l'équation suivante pour le calcul de la porosité est donnée par Taylor (1990) pour une cellule contenant une sphère :

$$P = 1 - \frac{n\pi}{\alpha_m} \left[\frac{2-m}{12} \left(\frac{2h}{d}\right)^3 + \frac{4-m}{8} \left(\frac{2h}{d}\right)^2 \frac{1}{2} \left(\frac{2h}{d}\right) + \frac{1}{6} \right]$$
(2.31)

n : nombre de sphère dans une cellule unique

Nous ferons nous le calcul de la porosité pour une structure de type diamant en utilisant l'équation 2.31 et le Tableau 2.1.

Structure	Nombre de coordina-	Nombre de sphères	Packing factor α_m
	tion (CN)	par cellule unique (n)	
Diamant	4	8	12.35

Tableau 2.1 – Valeurs.

2.2 Modèle optoélectronique

2.2.1 Le modèle optique

2.2.1.1 Bruggeman/Mie/ETR/Bruggeman

En résolvant l'équation des milieux efficaces (équation 2.32), une expression analytique est obtenue (équations 2.33, 2.34 et 2.35) :

$$X\frac{\varepsilon_a - \varepsilon_{Br}}{\varepsilon_a + 2\varepsilon_{Br}} + (1 - X)\frac{\varepsilon_b - \varepsilon_{Br}}{\varepsilon_b + 2\varepsilon_{Br}} = 0$$
(2.32)

$$n_{Br} = \sqrt{\frac{m(\varepsilon_a, \varepsilon_b, X) + \sqrt{m(\varepsilon_a, \varepsilon_b, X) + n(\varepsilon_a, \varepsilon_b, X)}}{2}}$$
(2.33)

$$k_{extBr} = \frac{n(\varepsilon_a, \varepsilon_b, X)}{2n_{Br}} \tag{2.34}$$

$$\varepsilon_{Br} = n_{Br}^2 - k_{Br,ext}^2 + 2ik_{Br,ext}n_{Br} \tag{2.35}$$

Où ε_a et ε_b sont respectivement les permittivités de a et b, ε_{Br} la permittivité effective et X la fraction volumique de la particule a.

Dans le but d'appliquer la théorie de Bruggeman [59], les particules de TiO_2 sont supposées sphériques, de même que les molécules de colorants et le mélange électrolyte + médiateur. La précédente théorie est utilisée deux fois. Une première fois pour le mélange TiO_2 et colorant et une seconde fois pour le mélange $[TiO_2 +$ colorant] / [electrolyte/mediateur].

La fraction volumique de chaque composé est déterminée. Pour le mélange TiO_2 + colorant la fraction volumique du colorant est déterminée en utilisant l'équation 2.27.

Dans le cas du mélange $(TiO_2 + \text{colorant}) / (\text{electrolyte} + \text{mediateur})$, la fraction volumique du couple électrolyte médiateur est supposée égale à la porosité. Donc, nous utilisons l'équation 2.31.

Ainsi, la permittivité effective de la couche photoactive est déduite en utilisant les équations 2.33, 2.34 et 2.35.

Après avoir déterminé la permittivité effective du mélange, les coefficients de diffusion et d'absorption sont calculés en utilisant la théorie de Mie [60].

Ces résultats sont utilisés pour calculer le coefficient macroscopique de diffusion et le coefficient macroscopique d'absorption (équations 2.36, 2.37). Dans cette approche, nous supposons que seules les molécules de colorants sont impliquées dans le processus d'absorption. En effet, le couple electrolyte + médiateur n'absorbe que dans les faibles longueurs d'onde (UV). Les particules de TiO_2 elles n'absorbant que faiblement dans le visible [59]. Dans le processus de diffusion, seul les particules de TiO_2 et le couple électrolyte + médiateur participent. La taille des molécules de colorant étant très faible par rapport aux longueurs d'onde considérées [42], elles ne participent que faiblement.

$$K = \sigma_{abs} \times N_{abs} \tag{2.36}$$

$$S = \sigma_{diff} \times N_{diff} \tag{2.37}$$

Ces résultats sont insérés dans l'équation des transferts radiatifs (méthodes des 4flux) [66] pour déterminer l'expression des différents flux (équations 2.17, 2.18, 2.19, 2.20, 2.21, 2.22, 2.23) en utilisant les conditions aux limites suivantes : A l'interface Anode/ Couche photoactive : x=d

$$I_c(d) = (1 - r_c) I_c^d + r_c J_c(d)$$
(2.38)

$$I_d(d) = (1 - r_d) I_d^d + r_d J_d(d)$$
(2.39)

$$I_c^d = \frac{(1 - r_c^b)}{1 - (r_c^b r_c)} I_0 \tag{2.40}$$

où r_c, r_d, r_c^b, r_d^b les coefficient de réflexion du flux collimaté, du flux diffus, du flux

collimaté à l'arrière et de la radiation diffuse à l'arrière respectivement. I_c^d et I_d^d sont le flux incident collimaté et le flux incident diffuse à l'interface x=a. I_c^a est déterminé en tenant compte des effet d'interférence à l'interface glass/zone mixte et air/glass. I_0 correspondant à l'intensité de la lumière incidente. A l'interface Couche photoactive/cathode : x=0 En considérant les effets de réflexion aux interfaces air/glass et glass/zone mixte, les conditions suivantes sont données :

$$J_c(0) = \left[\frac{r_c \left(1 - 2r_c^b\right) + r_c^b}{1 - r_c r_c^b}\right] I_c(0)$$
(2.41)

$$J_d(0) = \left[\frac{r_d^b \left(1 - 2r_d\right) + r_d^i}{1 - r_d^b r_d}\right] I_d(0)$$
(2.42)

Où

$$r_c = r_d = \left| \frac{\widetilde{n}_{milieu} - \widetilde{n}_{air}}{\widetilde{n}_{milieu} + \widetilde{n}_{air}} \right|^2 \tag{2.43}$$

$$r_c^b = r_d^b = \left| \frac{\widetilde{n}_{electrolyte} - \widetilde{n}_{air}}{\widetilde{n}_{electrolyte} + \widetilde{n}_{air}} \right|^2$$
(2.44)

Avec \tilde{n}_{milieu} déterminé grâce à l'équation des milieux efficaces (équation 2.33).

Ces résultats sont insérés dans les équations 2.24, 2.25 et 2.26 pour déduire le taux d'absorption.

2.2.1.2 Mie/ETR/Bruggeman

En premier, nous calculons les sections efficaces de diffusion et d'absorption grâce à la théorie de Mie, dans le cas d'une granulométrie mono-disperse. Notre milieu étant composé de trois matériaux, nous calculons les sections efficaces de diffusion pour le film nanostructuré (TiO_2 ici) et le couple electrolyte/mediateur. En effet, la taille des particules de colorants étant faible [45], ils ne participent pas au processus de diffusion. Ensuite, les coefficients macroscopiques de diffusion et d'absorption set k seront calculés pour chaque composé.

$$k_i = \sigma_{abs,i} \times N_{abs,i} \tag{2.45}$$

$$s_j = \sigma_{diff,j} \times N_{diff,j} \tag{2.46}$$

Où i = colorant ou electrolyte/mediateur $j = TiO_2$ ou electrolyte/mediateur La densité des particules du couple electrolyte/mediateur sera donnée par la relation :

$$N_{electrolyte/mediateur} = N_{TiO_2} \times \frac{p}{1-p}$$
(2.47)

Avec p la porosité de la couche photoactive. Ici nous faisons l'hypothèse d'avoir une particule $TiO_2/colorant$. Comme les particules de colorant sont assez faibles pour diffuser, dans le processus de diffusion la particule a les mêmes caractéristiques que la particule de TiO_2 [42]. De même, comme la particule de TiO_2 , n'absorbent que faiblement, dans le processus d'absorption la particule à les mêmes caractéristiques que la molécule de colorants. Ainsi, dans nos calculs, la densité de particules de colorants sera la même que la densité des nanoparticules de TiO_2 pour $P \ge 0.41$. La densité des molécules de colorants est : $N_{colorant} = N_{TiO_2}$ pour $p \ge 0.41$

Cependant, lorsque $p \prec 0.41$, la densité des molécules de colorant est différente de la celle des particules de TiO_2 . En effet, il a été trouvé que lorsque $P \prec 0.41$, la surface spécifique disponible pour le colorant est proportionnelle au carré de la porosité $S \propto p^2$ [68]. Le coefficient macroscopique de diffusion (S) et le coefficient macroscopique d'absorption (K) pour un diamètre seront déduits en utilisant les équations (2.45-2.46).

$$K = k_{colorant} + k_{electrolyte/mediateur}$$
(2.48)

$$S = s_{TiO_2} + s_{electrolyte/mediateur} \tag{2.49}$$

Ces résultats sont insérés dans l'équation des transferts radiatifs (méthodes des 4flux) [66] pour déterminer l'expression des différents flux (équations 2.17, 2.18, 2.19, 2.20, 2.21, 2.22, 2.23) en utilisant les conditions aux limites suivantes : A l'interface Anode/ Couche photoactive : x=d

$$I_c(d) = (1 - r_c) I_c^d + r_c J_c(d)$$
(2.50)

$$I_d(d) = (1 - r_d) I_d^d + r_d J_d(d)$$
(2.51)

$$I_c^d = \frac{\left(1 - r_c^b\right)}{1 - \left(r_c^b r_c\right)} I_0 \tag{2.52}$$

où r_c, r_d, r_c^b, r_d^b les coefficient de réflexion du flux collimaté, du flux diffus, du flux collimaté à l'arrière et de la radiation diffuse à l'arrière respectivement. I_c^d et I_d^d sont le flux incident collimaté et le flux incident diffuse à l'interface x=a. I_c^a est déterminé en tenant compte des effet d'interférence à l'interface glass/zone mixte et air/glass. I_0 correspondant à l'intensité de la lumière incidente. A l'interface Couche photoactive/cathode : x=0 En considérant les effets de réflexion aux interfaces air/glass et glass/zone mixte, les conditions suivantes sont données :

$$J_{c}(0) = \left[\frac{r_{c}\left(1 - 2r_{c}^{b}\right) + r_{c}^{b}}{1 - r_{c}r_{c}^{b}}\right]I_{c}(0)$$
(2.53)

$$J_d(0) = \left[\frac{r_d^b \left(1 - 2r_d\right) + r_d^i}{1 - r_d^b r_d}\right] I_d(0)$$
(2.54)

Où

$$r_c = r_d = \left| \frac{\widetilde{n}_{milieu} - \widetilde{n}_{air}}{\widetilde{n}_{milieu} + \widetilde{n}_{air}} \right|^2 \tag{2.55}$$

$$r_c^b = r_d^b = \left| \frac{\widetilde{n}_{electrolyte} - \widetilde{n}_{air}}{\widetilde{n}_{electrolyte} + \widetilde{n}_{air}} \right|^2$$
(2.56)

Avec \tilde{n}_{milieu} déterminé grâce à l'équation des milieux efficaces (équation 2.33).

Les quatre flux sont utilisés pour déterminer l'absorbance de notre mélange (équations 2.17, 2.18, 2.19, 2.20, 2.21, 2.22, 2.23) et pour déduire le taux d'absorption (équations 2.24, 2.25 et 2.26).

2.3 Modèle électrique

Le résultat du modèle optique, le taux de génération $G_e(x) = \eta_{inj}G_{col}(x)$ est couplé à un modèle électrique. Le modèle électrique est basé sur une équation de continuité à une dimension sur la densité du nombre d'électron n(x,t), et une équation de transport purement diffusive pour la densité de courant électrique J [41] :

$$\frac{\partial n(x,t)}{\partial t} = -\frac{1}{e} \frac{\partial J(x,t)}{\partial x} + G_e(x,t) - U(x,t)$$
(2.57)

$$J(x,t) = -eD_0 \frac{\partial n(x,t)}{\partial x}$$
(2.58)

U est le taux de recombinaison, D_0 est le coefficient de diffusion pour les électrons. Ici, le transport ionique dans l'électrolyte, la réduction du tri-iodure à la contre électrode, la recombinaison et le transport dans les états de piégeage et les résistances en série ne sont pas incluses. Ces simplifications sont acceptables puisque les dispositifs expérimentaux contiennent une grande concentration d'iodure dans l'électrolyte, du platine à la contre électrode (faible potentiel dans la contre électrode), une faible réaction arrière à l'interface FTO/électrolyte (traitement TCO par le $TiCl_4$) et faible dimension de la cellule (faible résistance en série). Dans le cas simple (conditions quasi-statique $\frac{\partial n(x,t)}{\partial t} = 0$) et en assumant une recombinaison de premier ordre (dans la bande de condition seulement), ces équations (2.57, 2.58) peuvent être résolue analytiquement.

$$U(x) = \frac{n(x) - n_0}{\tau_0}$$
(2.59)

Ici τ_0 correspond à la durée de vie des électrons dans la bande de conduction et n_0 correspond à la densité électronique à l'équilibre sans illumination. En combinant ces équations nous avons une équation linéaire différentielle pour n(x):

$$L^{2} \frac{d^{2} n(x)}{dx^{2}} - [n(x) - n_{0}] + \tau_{0} G_{e}(x) = 0$$
(2.60)

Où $L = \sqrt{\tau_0 D_0}$ correspond à la longueur de diffusion des électrons [72, 73]. Comme, la porosité de l'électrode influence le transport des électrons, l'expression de la porosité sur le coefficient de diffusion des électrons D_0 peut s'exprimer sous la forme [74] :

$$D_0 = a|p - p_c|^{\mu} pourp \ge 0.41 \tag{2.61}$$

$$D_0 = 1.69 \times 10^{-4} \left(-17.48p^3 + 7.39p^2 - 2.89P + 2.15 \right) pourp \prec 0.41$$
 (2.62)

Où $a = 4.10^{-4} cm^2 . s^{-1}, \mu = 0.82, P_c = 0.76$ Où les constantes a, μ et la porosité critique P_c , sont $4.10^{-4} cm^2 . s^{-1}, 0.82, et 0.76$ respectivement. n_0 la densité électronique à l'équilibre sans illumination est donnée par [75] :

$$n_0 = N_c \exp\left(\frac{(E_{F0} - Ec)}{k_B T}\right) \tag{2.63}$$

Où N_C correspond à la densité d'états dans la bande de conduction du TiO_2 , E_c à l'énergie de la bande de conduction du TiO_2 , E_{F0} le niveau de Fermi à l'obscurité, k_B la constante de Boltzmann et T la température. En assumant comme Bisquert et al [75] que le niveau d'énergie du couple rédox reste inchangé lorsque la densité de charge augmente, nous avons :

$$E_{F0} = E_{\text{Redox}} \tag{2.64}$$

Où E_Redox représente le niveau d'énergie du médiateur. En utilisant la relation de Ferber et al [48], nous avons la relation suivante entre E_c et E_{Redox} :

$$E_{\text{Redox}} = E_C - 0.93$$
 (2.65)

La densité d'états dans la bande de conduction N_C est donnée par :

$$N_C = 2 \left(\frac{2\pi m_e^* kT}{h^2}\right)^{3/2}$$
(2.66)

Où m_e^* représente la masse effective et h la constante de Planck. [54] Les condi-

tions aux limites sont :

$$n(x=d) = n_0 e^{qV_{/k_B}T}$$
(2.67)

$$\left. \frac{dn(x)}{dx} \right|_{x=0} = 0 \tag{2.68}$$

Où V représente la photo tension et e la charge de l'électron. V est donné par la relation suivante :

$$V = \frac{1}{e} \left(E_{Fn} \left(d \right) - E_{F0} \right)$$
 (2.69)

Où $E_{Fn}(d)$ correspond au quasi niveau de Fermi à x=0. La solution de l'équation est :

$$n(x) = \tilde{n} + n_h(x) + n_p(x) \tag{2.70}$$

$$n_h(x) = E \exp\left(\frac{x}{L}\right) + F \exp\left(-\frac{x}{L}\right)$$
(2.71)

$$n_p(x) = Ie^{ax} + Je^{-ax} + Ke^{bx} + Me^{-bx}$$
(2.72)

Où I, J, K et M sont fonction du taux de génération :

$$K = -\frac{C}{\left(A_1 - \frac{1}{L^2}\right)D_0}$$
(2.73)

$$M = -\frac{D}{\left(A_1 - \frac{1}{L^2}\right)D_0}$$
(2.74)

$$I = -\frac{A}{\left((K+S)^2 - \frac{1}{L^2}\right)D_0}$$
(2.75)

$$J = -\frac{B}{\left((K+S)^2 - \frac{1}{L^2}\right)D_0}$$
(2.76)

Où A, B, C et D sont donné par la résolution de l'équation des quatre flux :

$$A = \eta_{inj} \frac{kC_1 + \varepsilon kC_5 + \varepsilon kC_9}{h\upsilon}$$
(2.77)

$$B = \eta_{inj} \frac{\varepsilon k C_6 + \varepsilon k C_{10} + k C_2}{h\upsilon}$$
(2.78)

$$C = \eta_{inj} \frac{\varepsilon k C_3 + \varepsilon k C_7}{h\upsilon} \tag{2.79}$$

$$D = \eta_{inj} \frac{\varepsilon k C_4 + \varepsilon k C_8}{h \upsilon} \tag{2.80}$$

Et E et F sont des constantes déterminées par les conditions aux limites. A partir de la solution complète pour V = 0, la densité de courant en court-circuit est donnée par :

$$J_{cc} = -eD_0 \frac{dn}{dx} \bigg|_{x=d} pourV = 0$$
(2.81)

Le modèle mis en place nous a permis de regarder l'influence de divers paramètres sur l'efficacité de notre cellule.

Chapitre 3

Résultats et Discussions

Sommaire

3.1	Validation du modèle 44
3.2	Influence du rayon de la nanoparticule de dioxyde de
	titane
3.3	Influence de l'épaisseur de la couche photoactive 50
3.4	Influence de la distance de recouvrement entre deux
	nanoparticules de Dioxyde de Titane
3.5	Influence distance de recouvrement et épaisseur de la
	couche photoactive

Après avoir calculé les expressions analytiques présentées dans la section précédentes, un code numérique implémenté avec Matlab est établi. Les résultats numériques sont présentés et discutés dans cette section. Ainsi, les paramètres macroscopiques tels que le taux de génération, la densité de courant de court-circuit des électrons et la puissance maximale de sortie des électrons d'une d'une cellule solaire nanocristalline à colorant en fonction de plusieurs paramètres sont étudiés : longueurs d'onde de la lumière incidente, distance de recouvrement entre deux particules de TiO_2 , la profondeur de la couche photoactive.

La composition de le couche photoactive est donnée dans le tableau 3.1.

Film nanostructuré	Colorant	Electrolyte	Médiateur
Dioxyde de Titane (TiO_2)	Z907	Acétonitrile	Iodure/Tri-iodure

Tableau 3.1 – Les différents constituants de la couche photoactive.

3.1 Validation du modèle

Les résultats de Wenger et al [53]sont tracés avec le modèle pour l'absorbance (Figures 3.1). Les résultats du modèle concordent raisonnablement bien avec les mesures expérimentales.

Dans la Figure 3.2 nous traçons le taux de génération en fonction de la couche photoactive. Nous faisons ici une comparaison entre les valeurs obtenues grâce à nos modèles et la loi de Beer-Lambert tracé par Wenger et al [53]. Nous voyons que les résultats sont presque les mêmes si nous comparons avec notre second modèle (Mie/ETR/Bruggeman). Cependant, avec notre premier modèle (Bruggeman/-Mie/ETR/Bruggeman) les résultats sont assez différents. De plus en observant les résultats présentés par Xiong Bi Tao et al [76] nous voyons que malgré la diffusion des particules l'allure de la courbe de l'absorption est presque exponentielle. Ainsi, nous pouvons dire que le second modèle est plus proche des conditions expérimentales et des résultats de la littérature. De ce fait, nous avons choisi la seconde méthode basée sur la théorie de Mie et l'ETR pour avoir une vue plus détaillée sur l'origine des pertes montré dans les paragraphes précédents et ceux qui suivent. Ce que ne



FIGURE 3.1 – Absorbance de la couche photoactive en fonction de la longueur d'onde

permet pas l'utilisation de la loi de Beer-Lambert.

En premier, la modélisation de la densité de photo-courant de court-circuit est comparée avec les résultats expérimentaux de Saito et al (Figure 3.3). [77] Le modèle et les résultats expérimentaux tracés dans la figure montrent un bon agrément.

3.2 Influence du rayon de la nanoparticule de dioxyde de titane

Le profil de la densité de colorant est représenté en fonction du rayon de la nanoparticule de TiO_2 sur la Figure 3.4. La densité de colorant décroit avec les grandes valeurs du rayon. En effet, la surface spécifique disponible pour le colorant se réduit.

La Figure 3.5 représente la variation du coefficient de diffusion S du milieu en



FIGURE 3.2 – Taux de génération de la couche photoactive en fonction de la longueur d'onde

fonction du rayon de la nanoparticule de TiO_2 et pour une longueur d'onde $\lambda = 500nm$. Nous remarquons un coefficient de diffusion faible et pour les rayons de nanoparticules très faibles par rapport à la longueur d'onde de la lumière. Une augmentation puis un maximum avant de se réduire pour les rayons s'approchant des longueurs d'onde de la lumière. En effet, pour les faibles rayons, nous assistons à une diffusion de Rayleigh, cependant lorsque le rayon s'approche de la longueur d'onde de la lumière. Lorsque le rayon devient proche de la longueur d'onde de la lumière, la diminution de la densité de particules diffusantes entraîne la réduction du coefficient de diffusion.

La détermination de la section efficace de diffusion nous a permis de calculer les flux spéculaires (I_s, J_s) et les flux diffus (I_d, J_d) et ainsi de pouvoir regarder l'influence du rayon sur l'absorbance et le taux de génération.

La Figure 3.6 représente l'absorbance de la couche photoactive en fonction de la longueur d'onde pour différentes valeurs du rayon de la nanoparticule de TiO_2



FIGURE 3.3 – Courant de court-circuit en fonction de la porosité

(10 nm, 20 nm, 40 nm, 80 nm). Pour les rayons 10 nm et 20 nm, entre 400 nm et 575 nm nous avons un maximum d'absorption puis une réduction entre 575 nm et 800 nm. Pour les rayons 40 nm et 80 nm, nous avons une réduction de l'absorbance entre 400 nm et 450 nm, une augmentation puis un maximum à 575 nm puis une réduction entre 575 nm et 800 nm. Nous remarquons aussi que lorsque le rayon augmente l'absorbance augmente entre 575 nm et 800 nm. En effet, Lorsque le rayon augmente, la densité de colorant se réduit (Cf Figure 3.4). De même, lorsque le rayon augmente le coefficient de diffusion augmente (Cf Figure 3.5). La réduction de la densité de colorant entraine ainsi une diminution de l'absorbance. cependant, l'augmentation de la diffusion entraine une augmentation du libre parcours moyen de la lumière ce qui a pour effet une augmentation de l'absorbance entre 575 nm et 800 nm.

Le taux de génération de la couche photoactive en fonction de la profondeur de la couche photoactive pour différentes valeurs du rayons des nanoparticules de



FIGURE 3.4 – Densité de colorant en fonction du rayon de la nanoparticule de TiO_2

 TiO_2 est représenté sur la Figure 3.7. Nous remarquons une grande absorption à l'interface anode couche photoactive et une réduction de l'absorption lorsqu'on pénètre à l'intérieur de la couche photoactive. De même, nous constatons, que lorsque le rayon augmente l'absorption à l'interface anode/couche photoactive augmentait, mais diminuait rapidement. En effet, nous assistons à une atténuation du flux incident lorsque la lumière pénètre à l'intérieur de la couche photoactive, ce qui est à l'origine de la réduction de l'absorption lorsqu'on pénétrait à l'intérieur de la couche photoactive. De même, nous avons vu que lorsque le rayon augmente (Cf Figure 3.5) le coefficient de diffusion augmentait, entrainant un libre parcours moyen de la lumière plus importante. Et, ce qui est responsable de l'augmentation de l'absorption à l'interface anode/couche photoactive lorsque le rayon augmente. Cependant, comme vue dans la Figure 3.4, lorsque le rayon augmente la densité de colorants se réduit, ce qui entraine donc une réduction rapide de l'absorption lorsqu'on pénètre à l'intérieur de la couche photoactive quand le rayon augmente.



FIGURE 3.5 – Coefficient de diffusion en fonction du rayon pour la longueur d'onde $\lambda=500nm$

Ainsi, grâce au modèle établit, nous avons pu mettre en évidence la faible diffusion pour des rayons de nanoparticules de TiO_2 faibles par rapport à la longueur d'onde de la lumière et une grande diffusion pour des rayons proche de la longueur d'onde de la lumière. De même, nous avons remarqué que lorsque le rayon augmente, la densité de colorants se réduit. Aussi, l'absorbance se réduit pour les longueurs d'onde de la lumière comprise entre 400 nm et 575 nm, lorsque le rayon augmente. Cependant, elle augmente, lorsque le rayon croit pour les longueurs d'onde de la lumière comprise entre 575 nm et 800 nm. En plus, nous constatons un taux de génération qui augmente à l'interface anode/ couche photoactive lorsque le rayon augmente.



FIGURE 3.6 – Absorbance en fonction de la longueur d'onde de la lumière pour différente valeur du rayon de la nanoparticule de TiO_2

3.3 Influence de l'épaisseur de la couche photoactive

La Figure 3.8 représente la variation de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde pour différentes valeurs de l'épaisseur de la couche photoactive. Pour une faible épaisseur $(5\mu m, 8\mu m)$, nous avons une faible absorbance pour les longueurs d'ondes comprises entre 400 nm et 450 nm, une augmentation de l'absorbance puis un maximum à 550 nm et une réduction de l'absorbance entre 550 nm et 800 nm. Lorsque l'épaisseur de la couche augmente, nous assistons à une absorbance qui augmente pour être constant entre 400 nm et 600 nm puis se réduit. Avec un élargissement de la bande d'absorbance lorsque l'épaisseur de la couche augmente. En effet, lorsque l'épaisseur de la couche augmente, la densité de colorant augmente alors que la transmittance se réduit. Ainsi, nous assistons à une augmentation de



FIGURE 3.7 – Taux de génération de la couche photo active en fonction de la profondeur

l'absorbance de la couche photoactive.

La Figure 3.9 représente le taux de génération de la couche photoactive en fonction de l'épaisseur de la couche photoactive pour un rayon de la nanoparticule de TiO_2 égale à 10 nm. Nous remarquons que l'absorption augmente lorsque l'épaisseur de la couche augmente. En effet, lorsque l'épaisseur de la couche augmente, la densité de colorant augmente entrainant une augmentation de l'absorption.

Le calcul du taux de génération nous a permis de déduire la densité de courant de court-circuit et la puissance maximale de sortie des électrons.

La densité de courant de court-circuit des électrons est donnée dans la Figure 3.10 en fonction de l'épaisseur de la couche photoactive pour un rayon de la nanoparticule de TiO_2 égal à 10 nm. Nous remarquons que lorsque l'épaisseur de la couche augmente, la densité de courant de court-circuit augmente avant d'atteindre un maximum pour une épaisseur comprise entre $8\mu m$ et $10\mu m$ puis de se réduire. Lorsque l'épaisseur de la couche photoactive augmente, le taux de génération aug-



FIGURE 3.8 – Absorbance de la couche photoactive en fonction de la longueur d'onde pour différente valeur de l'épaisseur de la couche photoactive

mente, entrainant une croissance de la densité de courant de court-circuit. Cependant, comme la longueur de diffusion des électrons est constante, une augmentation de l'épaisseur entraine une réduction de la collecte des électrons à l'interface entrainant ainsi la réduction pour lorsque l'épaisseur continue à augmenter. Ainsi, nous remarquons, qu'il existe une épaisseur adéquate pour une bonne densité de courant de court-circuit, comprise entre $8\mu m$ et $12\mu m$.

De même, la Figure 3.11 montre le profil de la puissance maximale de sortie des électrons en fonction de l'épaisseur de la couche photoactive pour un rayon de la nanoparticule de TiO_2 égal à 10nm. Nous remarquons ainsi, qu'il existe une épaisseur optimale comprise entre $8\mu m$ et $12\mu m$ pour une puissance maximale de sortie adéquate.

Ainsi, d'après le modèle, nous avons vu que lorsque l'épaisseur de la couche photoactive augmente, l'absorbance et le taux de génération augmentent. De même,



3.4. Influence de la distance de recouvrement entre deux nanoparticules de Dioxyde de Titane

FIGURE 3.9 – Taux de génération de la couche photoactive en fonction de l'épaisseur

nous avons mis en évidence une épaisseur de couche optimale pour une densité de courant et une puissance maximale de sortie adéquate.

3.4 Influence de la distance de recouvrement entre deux nanoparticules de Dioxyde de Titane

La Figure 3.12 montre la variation de la porosité en fonction de la distance de couverture h pour un rayon de 10 nm. Nous voyons, que lorsque h augmente, la porosité diminue. En effet, lorsque h augmente la densité de paquetage augmente ce qui a tendance à diminuer la porosité. Nous pouvons constater que les valeurs de porosité sont presque dans la gamme de celles trouvée dans la littérature pour le film nanostructuré de TiO_2 utilisé dans les DSSC [78]. Ainsi, nous voyons qu'il existe un lien direct entre la porosité et la distance de recouvrement entre les nanoparticules



3.4. Influence de la distance de recouvrement entre deux nanoparticules de Dioxyde de Titane

FIGURE 3.10 – Densité de courant de court-circuit des électrons en fonction de l'épaisseur de la couche photoactive

de TiO_2 .

Les Figure 3.13 et 3.14 représentent le profil de la densité de colorant en fonction du rayon de la nanoparticule de TiO_2 pour différentes valeurs de la distance de recouvrement entre deux nanoparticules de TiO_2 . Nous remarquons que comme pour la Figure 3.4 lorsque le rayon de la nanoparticule augmente la densité de colorant se réduit. Nous constatons aussi que pour une distance de recouvrement inférieur à 2nm (Cf Figure 3.13), la densité de colorant est presque la même. Cependant, lorsque la distance de recouvrement est supérieur à 2nm (Cf Figure 3.14), la densité de colorant se réduit. En effet, lorsque la distance de recouvrement est inférieur à 2nm, la surface spécifique est directement proportionnelle à la distance de recouvrement. Cependant, l'augmentation de la distance de recouvrement n'entraine qu'une faible réduction de la surface spécifique. Ainsi, la variation de la densité de colorant est très faible. Cependant, lorsque la distance de recouvrement est supérieur à 2nm, la surface spécifique est directement proportionnelle au carré de la porosité. Ainsi, une





FIGURE 3.11 – Densité de courant de court-circuit des électrons en fonction de l'épaisseur de la couche photoactive

réduction de la porosité entraine une plus grande diminution de la surface spécifique donc de la densité de colorant.

Les Figures 3.15 et 3.16 représentent l'absorbance en fonction de la longueur d'onde pour différente valeur de la distance de recouvrement h pour un rayon de la nanoparticule égal à 10 nm. Nous voyons que comme pour la Figure 3.6, pour une distance de recouvrement h inférieur à 2,22nm entre 400 nm et 575 nm nous avons un maximum d'absorption puis une réduction entre 575 nm et 800 nm. Lorsque hest supérieur à 2,22nm (Cf Figure 3.16) nous remarquons nous avons une réduction de l'absorbance entre 400 nm et 450 nm, une augmentation puis un maximum à 575 nm puis une réduction entre 575 nm et 800 nm. Nous constatons aussi que lorsque la distance de recouvrement est inférieur à 2nm (Cf Figure 3.15) nous avons presque la même absorbance. Cependant, lorsque la distance de recouvrement est supérieur à 2nm (Cf Figure 3.16), l'absorbance se réduit lorsque la distance de recouvrement augmente. En effet, la densité de colorant se réduisant pour une distance



3.4. Influence de la distance de recouvrement entre deux nanoparticules de Dioxyde de Titane

FIGURE 3.12 – Porosité en fonction de la distance de couverture h

de recouvrement supérieur à 2nm, l'absorbance se réduit.

Sur les Figures 3.17 et 3.18 est représenté le taux de génération en fonction de la profondeur de la couche photoactive pour différentes valeurs de la distance de recouvrement h et pour une épaisseur égale à $12\mu m$. Comme pour la Figure 3.7, nous remarquons une forte absorption à l'interface Anode/ Couche photoactive et une diminution en profondeur de la couche photoactive. De même, comme pour la Figure 3.15, pour une distance de recouvrement inférieur à 2nm (Cf Figure 3.17), lorsque la distance de recouvrement augmente le taux de génération est presque constant. Cependant, lorsque la distance de recouvrement est supérieur à 2nm (Cf Figure 3.18), lorsque cette dernière augmente, le taux de génération se réduit. En effet, comme le montre la Figure3.14, lorsque la distance de recouvrement est supérieur à 2nm, quand la distance de recouvrement augmente la densité de colorant se réduit. Ceci, entraine donc une réduction du taux de génération lorsque la distance de recouvrement augmente.



3.4. Influence de la distance de recouvrement entre deux nanoparticules de Dioxyde de Titane

FIGURE3.13-Densité de colorant en fonction du
rayon de la nanoparticule de TiO_2 pour
la distance de recouvrement entre deux
nanoparticules de TiO_2 inférieur à 2nm

FIGURE3.14-Densité de colorant en fonction du rayon de
la nanoparticule de TiO_2 pour la distance de
recouvrement entre deux nanoparticules de
 TiO_2 supérieur à 2nm



FIGURE 3.15 – Absorbance en fonction de la longueur d'onde pour la distance de recouvrement entre deux nanoparticules de TiO_2 inférieur à 2nm

FIGURE 3.16 – Absorbance en fonction de la longueur d'onde pour la distance de recouvrement entre deux nanoparticules de TiO_2 supérieur à 2nm



3.4. Influence de la distance de recouvrement entre deux nanoparticules de Dioxyde de Titane

FIGURE 3.17 – Taux de génération en fonction de la profondeur de la couche photoactive pour la distance de recouvrement entre deux nanoparticules de TiO_2 inférieur à 2nm



FIGURE 3.18 – Taux de génération en fonction de la profondeur de la couche photoactive pour la distance de recouvrement entre deux nanoparticules de TiO_2 supérieur à 2nm

Ainsi, d'après le modèle, nous pouvons voir que pour une distance de recouvrement inférieur à 2nm la densité de colorant, l'absorbance ainsi que le taux de génération sont presque les mêmes. Cependant, lorsque la distance de recouvrement est supérieur à 2nm, quand la distance de recouvrement augmente, la densité de colorant, l'absorbance de même que le taux de génération se réduisent.

La Figure 3.19 présente le coefficient de diffusion des électrons en fonction de la distance de recouvrement entre deux nanoparticules de TiO_2 pour un rayon de 10nm. Nous remarquons que lorsque la distance de recouvrement augmente, le coefficient de diffusion croit. Cependant nous remarquons un changement d'allure pour la distance de recouvrement h = 2nm. En effet, lorsque la distance de recouvrement augmente, le coefficient de diffusion augmente. Le changement d'allure, s'explique par le fait que le coefficient de diffusion obéit à deux équations comme nous l'avons vue dans le chapitre précédent.

Sur la Figure 3.20 est représentée la densité de courant de court-circuit en fonction de la distance de recouvrement, pour une épaisseur de $12\mu m$. Nous remarquons que lorsque la distance de recouvrement augmente la densité de courant de courtcircuit augmente, jusqu'à atteindre un maximum pour h = 2nm avant de décroitre. En effet pour h inférieur à 2nm, lorsque la distance de recouvrement augmente, la

3.4. Influence de la distance de recouvrement entre deux nanoparticules de Dioxyde de Titane



FIGURE 3.19 – Coefficient de diffusion en fonction de la distance de couverture

réduction du taux de génération est faible (Cf Figure 3.17) alors que le coefficient de diffusion croit (Figure 3.19). Ainsi, la densité de courant de court-circuit augmente. Cependant, lorsque h est supérieur à 2nm, lorsque la distance de recouvrement augmente, la diminution est du taux de génération est plus importante. Ce qui entraine une réduction de la densité de courant, même si le coefficient de diffusion augmente. Nous remarquons qu'il existe une distance de recouvrement adéquate qui donne une densité de courant de court-circuit optimale.

De même, sur la Figure 3.21, nous voyons le même comportement que pour la Figure 3.20. Nous voyons ainsi, qu'il existe une distance de couverture optimale égale à 2nm pour un rayon de la nanoparticule de TiO_2 correspondant à 10nm.



FIGURE 3.20 – Densité de courant de court-circuit en fonction de la distance de recouvrement , pour une épaisseur de $12 \mu m$

3.5 Influence distance de recouvrement et épaisseur de la couche photoactive

Cependant, la compréhension de l'influence combiné des deux paramètres précédents serait un bon apport pour une cellule efficace.

Sur les Figures 3.22 et 3.23 est représenté le taux de génération en fonction de la profondeur de la couche photoactive pour différentes valeurs de la distance de recouvrement h et pour une épaisseur égale à $3\mu m$. Nous constatons que lorsque haugmente le taux de génération se réduit, une réduction faible pour h inférieur à 2nmet une diminution plus marquée pour h supérieur à 2nm. En effet comme dit dans la section précédente lorsque h supérieur à 2nm, la surface spécifique est seulement proportionnelle à la porosité au carré, ainsi comme lorsque h croit la porosité se réduit la réduction de la surface spécifique est plus importante entraînant une plus



FIGURE 3.21 – Puissance maximale de sortie en fonction de la distance de recouvrement , pour une épaisseur de $12 \mu m$

grande diminution.

Ainsi en comparant le taux de génération pour une épaisseur de $3\mu m$ avec le taux de génération pour une épaisseur de $12\mu m$ donné sur les Figures 3.17 et 3.18, nous remarquons ainsi, que l'augmentation de l'épaisseur n'a presque aucun n'impact sur l'influence de la distance de recouvrement.

La Figure 3.24 donne le profil de la puissance maximale de sortie des électrons en fonction de la distance de recouvrement h pour différente valeur de l'épaisseur de la couche photoactive. Nous remarquons que pour toutes les courbes nous avons la même allure que pour la Figure 3.21. La puissance augmente lorsque la distance de recouvrement augmente, pour une distance de recouvrement inférieure à 2nm. Elle atteint son maximum lorsque la distance de recouvrement est égale à 2nmpuis décroit. Cependant, nous voyons que pour h inférieur à 0.5nm, une épaisseur de $6\mu m$ donne une meilleure puissance maximale. Pour h compris entre 0.5nm et





FIGURE3.22-Taux de génération en fonction de laprofondeur de la couche photoactivepour la distance de recouvrement entredeux nanoparticules de TiO_2 inférieur à2nm et pour une épaisseur égale à $3\mu m$

FIGURE 3.23 – Taux de génération en fonction de la profondeur de la couche photoactive pour la distance de recouvrement entre deux nanoparticules de TiO_2 supérieur à 2nm et pour une épaisseur égale à $3\mu m$



FIGURE 3.24 – Puissance maximale de sortie en fonction de la distance de recrouvrement h pour différente valeur de l'épaisseur



FIGURE 3.25 – Puissance maximale de sortie en fonction de l'épaisseur de la couche photoactive pour la distance de recouvrement entre deux nanoparticules de TiO_2 inférieur à 2nm



FIGURE 3.26 – Puissance maximale de sortie en fonction de l'épaisseur de la couche photoactive pour la distance de recouvrement entre deux nanoparticules de TiO_2 supérieur à 2nm

3.3nm, c'est la couche avec une épaisseur de $12\mu m$ qui donne la meilleure efficacité. Pour *h* supérieur à 3.3nm, la couche avec une épaisseur de $24\mu m$ donne la meilleure puissance maximale. Nous constatons aussi que la meilleure puissance maximale de sortie est donnée par la couche d'épaisseur $12\mu m$ pour h = 2nm.

Sur les Figures 3.25 et 3.26 est représentée la puissance maximale de sortie P_{max} en fonction de l'épaisseur de la couche photoactive pour différente valeur de la distance de recouvrement h. Nous voyons ici que lorsque h augmente, le maximum de P_{max} tend vers les grandes épaisseurs. Entre $5\mu m$ et $7\mu m$ pour h inférieur à 2.22nm, $10\mu m$ pour h = 3.33n et $22.5\mu m$ pour h = 4nm.

Conclusion générale

Le cout de fabrication élevé des cellules solaires au Silicium cristallin, ainsi qu'un rendement maximum atteint, a entrainé la recherche de cellules alternatives. Les cellules solaires à colorant, constitue grâce à leur simplicité de fabrication constitue une bonne alternative. La plupart des travaux effectués dans ce domaine de la filière des cellules à colorant s'intéressent aux problèmes liés aux nouvelles techniques de caractérisation et d'élaboration de ce types de système photovoltaïques. En effet, même si certains travaux ont permis de mieux comprendre les différents processus qui sont mis en jeu pour augmenter le rendement de conversion des cellules à colorant, d'autres ont orienté leurs recherches sur la mise au point de nouvelles techniques de synthèse [79] de nouveaux matériaux susceptibles d'augmenter le rendement de la cellule [80].

Aujourd'hui, la perspective réelle est d'aboutir à mettre sur pied des cellules utilisables par tous, ayant un bon ratio qualité/prix. Cependant, toute démarche dans ce sens nécessite de disposer des outils prévisionnels permettant de fournir le maximum d'informations fiables qui aiderons à optimiser l'efficacité de conversion des cellules solaires à colorant.

C'est dans ce contexte que se situe l'essentiel de notre travail de thèse. En effet, nous présentons une technique de modélisation qui permet de voir l'influence de différents paramètres (taille des nanoparticules, distance de recouvrement, épaisseur de la couche) sur l'efficacité de la cellule solaire à colorant.

La majeure partie de notre étude a porté sur la couche photoactive de la cellule à colorant. La couche photoactive est constitué du dioxyde de titane, du colorant (Z907) et du couple électrolyte (acétonitrile)/médiateur (couple Iodure/tri-iodure). Dans la première partie de notre travail nous avons présenté les bases de conversion de l'énergie photovoltaïque, puis le rendement maximum de conversion pour une cellule à jonction p-n. Grâce à cela, nous avons pu dégager les limites des cellules solaires au Silicium cristallin. Ensuite, nous avons présenté la cellule solaire à colorant. Ce qui nous a permis de montrer certains dépôts de nanostructures de dioxyde de titane qui ont été faite grâce à un dispositif d'électrodéposition mise en place au sein de notre laboratoire. Avant de voir les différents processus de transferts d'électrons qui ont lieu au sein de la cellule à colorant ainsi que son principe de fonctionnement. Ceci nous a permis de voir l'importance de la couche photoactive dans ce processus.

Dans la seconde partie, nous avons présentation une technique de modélisation de la couche photoactive. Un bref rappel est d'abord fait sur les différentes théories (Bruggeman, Mie et Equation des Transferts Radiatifs) que nous avons utilisées. Ensuite le modèle optoélectronique que nous avons utilisé est présenté.

Dans la troisième partie, nous avons présenté les résultats obtenus grâce au modèle. Ainsi, l'influence de différents paramètres (taille des nanoparticules, distance de recouvrement, épaisseur de la couche) sur les paramètres optiques et électriques a été étudiée. Le modèle optoélectronique mis en place a été validé grâce aux résultats de la littérature. Ce modèle nous a permis de voir l'influence de la taille, de la distance de recouvrement et de l'épaisseur de la couche photoactive sur les performances de la cellule.

Il a été noté qu'on assistait à une faible diffusion de la lumière, lorsque le rayon de la nanoparticule de TiO_2 est très faible par rapport à la longueur d'onde de la lumière. Cependant, la diffusion est forte lorsque le rayon de la nanoparticule de TiO_2 est proche de la longueur d'onde de la lumière. De même, il a été observé que lorsque le rayon de la nanoparticule de TiO_2 augmente, l'absorbance et le taux de génération deviennent plus faible. Cependant, la largeur de la bande d'absorbance augmente, et le taux génération augmente à l'interface anode/couche photoactive.

Il a été observé que lorsque l'épaisseur de la couche photoactive augmente l'absorbance ainsi que le taux de génération augmente. Cependant, il a été noté que le courant de court-circuit ainsi que la puissance maximale de sortie, augmentaient avant de se stabiliser puis de commencer à se réduire. Ainsi, nous avons remarqué qu'il existait une épaisseur a déquate comprise entre $8\mu met 12\mu m$ de la couche photo active.

L'influence de la distance de recouvrement a aussi été étudiée. Lorsque la distance de recouvrement est inférieur à 2nm, il a été noté qu'une augmentation de la distance de recouvrement n'avait presque aucun effet sur l'absorbance et le taux de génération. Mais en revanche, cette augmentation (de la distance de recouvrement) entrainait une augmentation de la densité de courant de court-circuit et de la puissance maximale de sortie, grâce notamment à l'augmentation du coefficient de diffusion des électrons. Cependant, lorsque la distance de recouvrement est supérieur à 2nm, son augmentation entraine une réduction de l'absorbance et du taux de génération. Ce qui amène une réduction de la densité de courant de court-circuit et de la puissance maximale de sortie. Ainsi, il a été noté qu'il existe une distance de recouvrement optimale, correspondant à 2nm (une porosité de 0.41)

Le modèle optoélectronique élaboré permet d'optimiser une cellule de Grätzel en nous donnant une puissance optimale. Cependant, La réalisation de cellule de Grätzel pour étudier expérimentalement l'influence des différents paramètres (taille, épaisseur, distance de recouvrement) serai intéressant. De même, l'extension du modèle à l'étude de l'influence de la forme des nanostructures (nanofil, nanopoint, mélange, ...) sur les performances de la cellule. En plus, l'influence de la nature des composés $(ZnO, SnO_2$ au le de TiO_2 et électrolyte solide ou quasi-solide en lieu et place de l'électrolyte liquide) pourrai être étudié pour une meilleur compréhension des pertes et un meilleur choix des matériaux constituant la cellule.

Bibliographie

- [1] BP : Statistical Review of World Energy. 2007.
- [2] Solomon S, Qin D, Manning M, Chen Z, Marquis M, Averyt K. B, Tignor M et Miller H. L: Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. 2007.
- [3] RE: Renewables global status report: Update 2009. In Renewable Energy Policy Network for the 21st Century, 2007.
- [4] Erneuerbare Energie in ZAHLEN : Renewables global status report : Update 2009. In Nationale und internationale Entwicklung. Bundesministerium four Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, 2007.
- [5] International Energy AGENCY : Trends in photovoltaic applications : Survey report of selected iea countries between 1992 and 2008. In Photovoltaic Power Systems Programme 2009., 2007.
- [6] Bequerel E : Recherche sur les effets de la radiation chimique de la lumière solaire, au moyen des courants électriques. Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des Sciences, 9:145–149, 1839.
- [7] Einstein A : Über einen die erzeugung und verwandlung des lichts betre enden heuristischen gesichtspunkt. Annalen der Physik, 17:132–148, 1905.
- [8] ASTM : Standard tables for reference solar spectral irradiances : Direct normal and hemispherical on 37° tilted surface. Rapport technique, ASTM, 2010.
- [9] Wurfel P : Physics of Solar Cells : From Basic Principles to Advanced Concepts.
 WILEY-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA Weinheim, 2009.
- [10] Shockley W et Queisser H. J : Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells. *Journal of Applied Physics*, 32:510–519, 1961.
- [11] Green M. A, Emery K, Hishikawa Y et Warta W : Solar cell efficiency tables (version 36). Progress in Photovoltaics : Research and Applications, 2010.
- [12] Henry C. H : Limiting efficiencies of ideal single and multiple energy gap terrestrial solar cells. *Journal of Applied Physics*, 51:4494–4500, 1980.
- [13] Mart A et Araujo G. L : Limiting efficiencies for photovoltaic energy conversion in multigap systems. Solar Energy Materials and Solar Cells, 43:203–222, 1996.
- [14] Brown A. S et Green M. A : Detailed balance limit for the series constrained two terminal tandem solar cell. *Physica E : Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 14:96–100, 2002.
- [15] Lewis N. S: Toward cost-effective solar energy use. *Science*, 315:798–801, 2007.
- [16] Chiba Y, Islam A, Watanabe Y, Komiya R, Koide N et Han L : Dye-sensitized solar cells with conversion efficiency of 11.1 %. Japanese Journal of Applied Physics, 45:L638–L640, 2006.
- [17] Nazeeruddin M. K, De Angelis F, Fantacci S, Selloni A, Viscardi G, Liska P, Ito S, Takeru B et Gratzel M : Combined experimental and dft-tddft computational study of photoelectrochemical cell ruthenium sensitizers. *Journal of the American Chemical Society*, 127:16835–16847, 2005.
- [18] Tebby ZOE : Cellules solaires hybrides organiques inorganiques sur support souple, cellules solaires à base d'oxyde semi-conducteur photosensibilisé. Thèse de doctorat, Université Bordeaux I, Ecole doctorale des sciences chimiques, 2008.
- [19] Plass ROBERT : Nanoparticle sensitisation of solid state nanocrystalline solar cell. Thèse de doctorat, Ecole polytechnique fédérale de Lausanne, Laboratoire photonique et interfaces, 2004.
- [20] Daesub HWANG, Horim LEE, Sung-Yeon JANG, Seong Mu JO, Dongho KIM, Yongsok SEO et Dong Young KIM : Electrospray preparation of hierarchicallystructured mesoporous tio2 spheres for use in highly efficient dye-sensitized solar cells. ACS applied materials & interfaces, 3(7):2719–2725, 2011.

- [21] Athanassios I KONTOS, Athanassios G KONTOS, Dimitrios S TSOUKLERIS, Marie-Claude BERNARD, Nicolaos SPYRELLIS et Polycarpos FALARAS : Nanostructured tio 2 films for dsscs prepared by combining doctor-blade and sol-gel techniques. Journal of materials processing technology, 196(1):243-248, 2008.
- [22] YC AHN, SK PARK, GT KIM, YJ HWANG, CG LEE, HS SHIN et JK LEE : Development of high efficiency nanofilters made of nanofibers. *Current Applied Physics*, 6(6):1030–1035, 2006.
- [23] J LANNUTTI, Darrell RENEKER, Tea MA, D TOMASKO et D FARSON : Electrospinning for tissue engineering scaffolds. *Materials Science and Engineering :* C, 27(3):504–509, 2007.
- [24] Matthew T HUNLEY et Timothy E LONG : Electrospinning functional nanoscale fibers : a perspective for the future. *Polymer International*, 57(3):385–389, 2008.
- [25] Darrell H RENEKER et Alexander L YARIN : Electrospinning jets and polymer nanofibers. *Polymer*, 49(10):2387–2425, 2008.
- [26] SY CHEW, Y WEN, YURIS DZENIS et Kam W LEONG : The role of electrospinning in the emerging field of nanomedicine. *Current pharmaceutical design*, 12(36):4751–4770, 2006.
- [27] CP BARNES, SA SELL, DC KNAPP, BH WALPOTH, DD BRAND et GL BOW-LIN : Preliminary investigation of electrospun collagen and polydioxanone for vascular tissue engineering applications. *International Journal of Electrospun Nanofibers and Applications*, 1(1):73–87, 2007.
- [28] Travis J SILL et Horst A von RECUM : Electrospinning : applications in drug delivery and tissue engineering. *Biomaterials*, 29(13):1989–2006, 2008.
- [29] Pooja AGARWAL et Pradeep SRIVASTAVA : Electrospun biomaterial for biomedical application. International Journal of Biomedical Research, 2(3):181–191, 2011.
- [30] Alexander L YARIN, S KOOMBHONGSE et Darrell Hyson RENEKER : Bending instability in electrospinning of nanofibers. *Journal of Applied Physics*, 89(5): 3018–3026, 2001.

- [31] Erika ADOMAVIČIŪTĖ et Rimvydas MILAŠIUS : The influence of applied voltage on poly (vinyl alcohol)(pva) nanofibre diameter. Fibres & Textiles in Eastern Europe, 15(5-6):63, 2007.
- [32] Daesub HWANG, Horim LEE, Sung-Yeon JANG, Seong Mu JO, Dongho KIM, Yongsok SEO et Dong Young KIM : Electrospray preparation of hierarchicallystructured mesoporous tio2 spheres for use in highly efficient dye-sensitized solar cells. ACS applied materials & interfaces, 3(7):2719–2725, 2011.
- [33] J DUCHOSLAV, L RUBACEK, L KAVAN, M ZUKALOVÁ et J PROCHÁZKA : Electrospun tio2 fibers as a material for dye sensitizied solar cells. In Proc. of NSTI Nanotech Conference, Boston, MA, 2008.
- [34] Seong MU JO, Mi YEON SONG, Young RACK AHN, Chong RAE PARK et Dong YOUNG KIM : Nanofibril formation of electrospun tio2 fibers and its application to dye-sensitized solar cells. *Journal of Macromolecular Science Part A : Pure* and Applied Chemistry, 42(11):1529–1540, 2005.
- [35] Chunxue ZHANG, Xiaoyan YUAN, Lili WU, Yue HAN et Jing SHENG : Study on morphology of electrospun poly (vinyl alcohol) mats. *European polymer journal*, 41(3):423–432, 2005.
- [36] Mustafa Muammer DEMIR, I YILGOR, EEA YILGOR et Burak ERMAN : Electrospinning of polyurethane fibers. *Polymer*, 43(11):3303–3309, 2002.
- [37] Christopher J BUCHKO, Loui C CHEN, Yu SHEN et David C MARTIN : Processing and microstructural characterization of porous biocompatible protein polymer thin films. *Polymer*, 40(26):7397–7407, 1999.
- [38] Joseph M DEITZEL, James KLEINMEYER, DEA HARRIS et NC Beck TAN : The effect of processing variables on the morphology of electrospun nanofibers and textiles. *Polymer*, 42(1):261–272, 2001.
- [39] OS YÖRDEM, Melih PAPILA et Yusuf Z MENCELOĞLU : Effects of electrospinning parameters on polyacrylonitrile nanofiber diameter : An investigation by response surface methodology. *Materials & design*, 29(1):34–44, 2008.
- [40] Grätzel MICHAEL : Développement d'un nouveau type de cellules solaires basées sur des films semiconducteurs nanocristallins, 1995.

- [41] Sven SOEDERGREN, Anders HAGFELDT, Joergen OLSSON et Sten-Eric LIND-QUIST : Theoretical models for the action spectrum and the current-voltage characteristics of microporous semiconductor films in photoelectrochemical cells. *The Journal of Physical Chemistry*, 98(21):5552–5556, 1994.
- [42] Jorg FERBER et Joachim LUTHER : Computer simulations of light scattering and absorption in dye-sensitized solar cells. Solar Energy Materials and Solar Cells, 54(1):265–275, 1998.
- [43] Guido ROTHENBERGER, Pascal COMTE et Michael GRATZEL : A contribution to the optical design of dye-sensitized nanocrystalline solar cells. Solar Energy Materials and Solar Cells, 58(3):321–336, 1999.
- [44] Dennis MATTHEWS, Pierre INFELTA et Michael GRATZEL : Calculation of the photocurrent-potential characteristic for regenerative, sensitized semiconductor electrodes. Solar Energy Materials and Solar Cells, 44(2):119–155, 1996.
- [45] Jorg FERBER, Rolf STANGL et Joachim LUTHER : An electrical model of the dye-sensitized solar cell. Solar Energy Materials and Solar Cells, 53(1):29–54, 1998.
- [46] Akira USAMI : Theoretical study of application of multiple scattering of light to a dye-sensitized nanocrystalline photoelectrichemical cell. *Chemical Physics Letters*, 277(1):105–108, 1997.
- [47] Akira USAMI : Theoretical study of charge transportation in dye-sensitized nanocrystalline tio2 electrodes. *Chemical physics letters*, 292(1):223–228, 1998.
- [48] Jorg FERBER, Rolf STANGL et Joachim LUTHER : An electrical model of the dye-sensitized solar cell. Solar Energy Materials and Solar Cells, 53(1):29–54, 1998.
- [49] R STANGL, J FERBER et J LUTHER : On the modeling of the dye-sensitized solar cell. Solar Energy Materials and Solar Cells, 54(1):255–264, 1998.
- [50] Akira USAMI et Hajime OZAKI : Computer simulations of charge transport in dye-sensitized nanocrystalline photovoltaic cells. The Journal of Physical Chemistry B, 105(20):4577–4583, 2001.
- [51] Juan BISQUERT, David CAHEN, Gary HODES, Sven RUHLE et Arie ZABAN : Physical chemical principles of photovoltaic conversion with nanoparticulate,

mesoporous dye-sensitized solar cells. The Journal of Physical Chemistry B, 108(24):8106–8118, 2004.

- [52] Miha FILIPIC, Marko BERGINC, Franc SMOLE et Marko TOPIC : Analysis of electron recombination in dye-sensitized solar cell. *Current Applied Physics*, 12(1):238–246, 2012.
- [53] Sophie WENGER, Matthias SCHMID, Guido ROTHENBERGER, Adrian GENTSCH, Michael GRATZEL et Jurgen O SCHUMACHER : Coupled optical and electronic modeling of dye-sensitized solar cells for steady-state parameter extraction. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(20):10218–10229, 2011.
- [54] Marko TOPIC, Andrej CAMPA, Miha FILIPIC, Marko BERGINC, Ursa Opara KRASOVEC et Franc SMOLE : Optical and electrical modelling and characterization of dye-sensitized solar cells. *Current Applied Physics*, 10(3):S425–S430, 2010.
- [55] Berginc M : Electrical model of dssc. no defined, 2006.
- [56] Juan BISQUERT, Francisco FABREGAT. SANTIAGO, Ivan MORA. SERO, Germa GARCIA. BELMONTE et Sixto GIMENEZ : Electron lifetime in dye-sensitized solar cells : theory and interpretation of measurements. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(40):17278–17290, 2009.
- [57] Tuquabo TESFAMICHAEL : Characterization of selective solar absorbers : Experimental and theoretical modeling. 2000.
- [58] Serge BERTHIER et J LAFAIT : Modelisation des proprietes optiques des milieux inhomogenes a structure complexe. Le Journal de Physique Colloques, 42(C1): C1–285, 1981.
- [59] Von DAG BRUGGEMAN : Berechnung verschiedener physikalischer konstanten von heterogenen substanzen. i. dielektrizitatskonstanten und leitfahigkeiten der mischkorper aus isotropen substanzen. Annalen der physik, 416(7):636–664, 1935.
- [60] Gustav MIE : Beitrage zur optik truber medien, speziell kolloidaler metallosungen. Annalen der physik, 330(3):377–445, 1908.
- [61] Milton KERKER : The scattering of light. 1969.

- [62] H C Van de HULST : Multiple light scattering : tables, formulas, and applications. 2012.
- [63] Craig F BOHREN et Donald R HUFFMAN : Absorption and scattering of light by small particles. John Wiley & Sons, 2008.
- [64] Subrahmanyan CHANDRASEKHAR : Radiative heat transfer. Dover Publications, New York, 11:11–12, 1960.
- [65] Ludwik SILBERSTEIN : The transparency of turbid media. The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, 4(26):1291– 1296, 1927.
- [66] Bruno MAHEU, Jean-Noel LETOULOUZAN et Gerard GOUESBET : Four-flux models to solve the scattering transfer equation in terms of lorenz-mie parameters. Applied Optics, 23(19):3353–3362, 1984.
- [67] Allé DIOUM : Etude en 3D de cellules photovoltaïques organiques bicouche de Phthalocyanine de Cuivre (CuPc) et de Fullerène (C60) : Influence de la dissociation des excitons aux interfaces actives. Thèse de doctorat, Université Cheikh Anta Diop, 2010.
- [68] Meng NI, Michael KH LEUNG, Dennis YC LEUNG et K SUMATHY : An analytical study of the porosity effect on dye-sensitized solar cell performance. Solar Energy Materials and Solar Cells, 90(9):1331–1344, 2006.
- [69] Taylor S. W : Transport of substrate and biomass in porous media with application to in situ bioremediation of organic contaminants in groundwater. Thèse de doctorat, Department of Civil Engineering, Princeton, 1990.
- [70] Stewart W TAYLOR et Peter R JAFFE : Biofilm growth and the related changes in the physical properties of a porous medium : 3. dispersivity and model verification. Water Resources Research, 26(9):2171–2180, 1990.
- [71] Arun K DEB : Theory of sand filtration. Journal of the Sanitary Engineering Division-ASCE, 95(SA3):399–422, 1969.
- [72] Juan BISQUERT et Vyacheslav S VIKHRENKO : Interpretation of the time constants measured by kinetic techniques in nanostructured semiconductor electrodes and dye-sensitized solar cells. The Journal of Physical Chemistry B, 108(7):2313–2322, 2004.

- [73] Sven SOEDERGREN, Anders HAGFELDT, Joergen OLSSON et Sten-Eric LIND-QUIST : Theoretical models for the action spectrum and the current-voltage characteristics of microporous semiconductor films in photoelectrochemical cells. *The Journal of Physical Chemistry*, 98(21):5552–5556, 1994.
- [74] Kurt D BENKSTEIN, N KOPIDAKIS, J Van de LAGEMAAT et AJ FRANK : Influence of the percolation network geometry on electron transport in dyesensitized titanium dioxide solar cells. *The Journal of Physical Chemistry B*, 107(31):7759–7767, 2003.
- [75] Juan BISQUERT et Rudolph A MARCUS : Device modeling of dye-sensitized solar cells. In Multiscale Modelling of Organic and Hybrid Photovoltaics, pages 325–395. Springer, 2013.
- [76] Xiong BI-TAO, Zhou BAO-XUE, Bai JING, Zheng QING, Liu YAN-BIAO, Cai WEI-MIN et Cai JUN : Light scattering of nanocrystalline tio2 film used in dye-sensitized solar cells. *Chinese Physics B*, 17(10):3713, 2008.
- [77] Yasuteru SAITO, Shingo KAMBE, Takayuki KITAMURA, Yuji WADA et Shozo YANAGIDA : Morphology control of mesoporous tio 2 nanocrystalline films for performance of dye-sensitized solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 83(1):1–13, 2004.
- [78] Kristofer FREDIN, Jarl NISSFOLK et Anders HAGFELDT : Brownian dynamics simulations of electrons and ions in mesoporous films. *Solar energy materials* and solar cells, 86(2):283–297, 2005.
- [79] Ladislav KAVAN, Paul LISKA, Shaik M ZAKEERUDDIN et Michael GRÄTZEL : Low-temperature fabrication of highly-efficient, optically-transparent (fto-free) graphene cathode for co-mediated dye-sensitized solar cells with acetonitrilefree electrolyte solution. *Electrochimica Acta*, 195:34–42, 2016.
- [80] Kensaku AKIMOTO, Yohei AOYAMA et Kenji KAKIAGE : Dye sensitized solar cell, mai 26 2016. US Patent 20,160,148,758.

Liste des tableaux

1.1	Bande interdite de quelques matériaux	10
1.2	Les différents processus de transfert d'électrons dans la cellule	18
2.1	Valeurs.	33
3.1	Les différents constituants de la couche photoactive	44

Table des figures

1.1	Schéma simplifié d'une cellule photovoltaïque	5
1.2	Spectre du corps noir à T=5900K, radiation extra terrestre AM 0 et	
	radiation standard AM 1.5G. [9]	6
1.3	Jonction p-n	8
1.4	Rendement de conversion	9
1.5	Schéma d'une cellule solaire à colorant	12
1.6	Dispositif d'électrodéposition	15
1.7	Cellulose d'Acétate [a) 5%-5 kV-15 cm, b) 5%-10 kV-15 cm	16
1.8	a) Dioxyde de Titane (TiO_2) 10%t-15 kV-15 cm, b) composite (Cel- lulose d'Acétate+ TiO_2) 16% -15 kV-15 cm	17
1.9	schéma général des différents processus de transfert d'électrons dans	
	la cellule	19
1.10	Principe de fonctionnement	20
2.1	Couche photoactive	24
2.2	Schéma des différents flux à l'intérieur de la cellule	29
2.3	Recouvrement entre deux particules	32
3.1	Validation absorbance	45
3.2	Validation génération	46
3.3	Validation courant	47
3.4	Densité de colorant en fonction du rayon de la nanoparticule de TiO_2	48

3.5	Coefficient de diffusion en fonction du rayon pour la longueur d'onde	49
3.6	Absorbance en fonction de la longueur d'onde de la lumière pour différente valeur du rayon	50
3.7	Taux de génération de la couche photo active en fonction de la pro-	
	fondeur	51
3.8	Absorbance épaisseur	52
3.9	Taux de génération de la couche photoactive en fonction de l'épaisseur	53
3.10	Densité de courant de court-circuit des électrons en fonction de l'épais-	
	seur de la couche photoactive	54
3.11	Puissance maximale de sortie des électrons en fonction de l'épaisseur	
	de la couche photoactive	55
3.12	Porosité	56
3.13	Densité de colorant en fonction du rayon de la nanoparticule de TiO_2 pour la distance de recouvrement entre deux nanoparticules de TiO_2	
	inférieur à $2nm$	57
3.14	Densité de colorant en fonction du rayon de la nanoparticule de TiO_2	
	pour la distance de recouvrement entre deux nanoparticules de TiO_2 supérieur à $2nm$	57
3.15	Absorbance en fonction de la longueur d'onde pour la distance de recouvrement entre deux nanoparticules de TiO_2 inférieur à $2nm$	57
3.16	Absorbance en fonction de la longueur d'onde pour la distance de recouvrement entre deux nanoparticules de TiQ_2 supérieur à $2nm$	57
2 17	Teux de génération en fonction de la profondeur de la couche pho	01
5.17	toactive pour la distance de recouvrement entre deux nanoparticules	
	de TiO_2 inférieur à $2nm$	58
3.18	Taux de génération en fonction de la profondeur de la couche pho- toactive pour la distance de recouvrement entre deux nanoparticules	
	de TiO_2 supérieur à $2nm$	58
3.19	Coefficient de diffusion en fonction de la distance de couverture	59

3.20	Densité de courant de court-circuit en fonction de la distance de re-	
	couvrement , pour une épaisseur de $12\mu m$	60
3.21	Puissance maximale de sortie en fonction de la distance de recouvre-	
	ment , pour une épaisseur de $12\mu m$	61
3.22	Taux de génération en fonction de la profondeur de la couche pho-	
	toactive pour la distance de recouvrement entre deux nanoparticules	
	de TiO_2 inférieur à $2nm$ et pour une épaisseur égale à $3\mu m$	62
3.23	Taux de génération en fonction de la profondeur de la couche pho-	
	toactive pour la distance de recouvrement entre deux nanoparticules	
	de TiO_2 supérieur à $2nm$ et pour une épaisseur égale à $3\mu m$	62
3.24	Puissance maximale de sortie en fonction de la distance de recrouvre-	
	ment h pour différente valeur de l'épaisseur	62
3.25	Puissance maximale de sortie en fonction de l'épaisseur de la couche	
	photoactive pour la distance de recouvrement entre deux nanoparti-	
	cules de TiO_2 inférieur à $2nm$	63
3.26	Puissance maximale de sortie en fonction de l'épaisseur de la couche	
	photoactive pour la distance de recouvrement entre deux nanoparti-	
	cules de TiO_2 supérieur à $2nm$	63

publications

1- E. H. O. Gueye, P. D. Tall, O. Sakho, C. B. Ndao, M. B. Gaye, N. M. Ndiaye, B. D. Ngom, A.C. Beye. Modeling of the Scattering Process and the Optical Photo-generation Rate of a Dye Sensitized Solar Cell : Influence of the TiO2 Radius. American Journal of Nanomaterials. Vol. 4, No. 3, 2016, pp 58-62. http://pubs.sciepub.com/ajn/4/3/2

2- An Optical and Electrical Modeling of Dye Sensitized Solar Cell : Influence of the Thickness of the Photoactive Layer. E. H.O. Gueye, P. D. Tall, C. B. Ndao, A. Dioum, A. N. Dione, A. C. Beye. American Journal of Modeling and Optimization. 2016; 4(1) :13-18. doi : 10.12691/ajmo-4-1-2.

3- 3-D modelling of a bilayer heterojunction organic solar cell based on copper phthalocyanine and fullerene (CuPc/C60) : Evidence of total excitons dissociation at the donor-acceptor interface. Dioum, A., Ndiaye, S., Guèye, E. H. O., Gaye, M. B., Faye, D. N., Sakho, O., Faye, M., and Beye, A. C. Global J. Pure and Applied Sciences, Ref : GJPAS/2012/002, 23 April 2012.

4- Structural and Optical Properties and Relaxation Process of Pulsed Laser Grown and Annealed Mo-doped ZnO Nanostructures. M. Bachir Gaye, C. B. Ndao, E. H. O. Gueye, NM Ndiaye, I Ngom, BD Ngom, B. Lo, P. D. Tall, AC Beye. Physics and Materials Chemistry; Vol. 4, No. 1, 2016, pp 1-5. doi : 10.12691/pmc-4-1-1

5- Morphological, Structural and Optical Properties of W Doped-ZnO
Films Grown by Pulsed Laser Deposition onto Different Glass Substrates.
A.O. Kane, C. B. Ndao, E. H. O. Gueye, M. B. Gaye, N. M. Ndiaye, I. Ngom, B.
D. Ngom, P. D. Tall, A.C. Beye. American Journal of Nanomaterials. Vol. 4, No. 1,

2016, pp 20-26. doi : 10.12691/pmc-4-1-1

6- Influence of the exciton dissociation on the photocurrent density of a bilayer heterojunction organic solar cell based on copper phthalocyanine (CuPc) and fullerene (C60). A. Dioum, S. Ndiaye, M. Faye, E. H. O. Guèye, O. A. Niasse, O. Sakho and A. C. Beye. AMSE Journal, Ref : 10 567 (2A), 22 April 2012.

7- Using of Hec-ras Model for Hydraulic Analysis of a River with Agricultural Vocation : A Case Study of the Kayanga River Basin, Senegal. Vieux Boukhaly Traore, Mamadou Bop, Moustapha Faye, Giovani Malomar, El Hadj Oumar Gueye, Hyacinthe Sambou, Abdoulaye Ndiaye Dione, Sidy Fall, Amadou Tahirou Diaw, Joseph Sarr, Aboubaker Chedikh Beye. American Journal of Water Resources. Vol. 3, No. 5, 2015, pp 147-154. http://pubs.sciepub.com/ajwr/3/5/2

Résumé

Les cellules solaires à colorant (Dsscs) constituent une nouvelle classe de cellules solaires hybrides organiques-inorganiques. Au cœur de la cellule il y a une couche méso-poreuse de nanoparticules dioxyde de titane, laquelle est recouverte d'une couche de colorant absorbant le plus souvent dans le spectre du visible. Le rôle du colorant est similaire à celui de la chlorophylle dans la photosynthèse des plantes; il absorbe la lumière du soleil puis transfert l'énergie (les électrons) vers un matériau nanostructuré en TiO_2 pour produire l'électricité. Les cellules solaires sont fabriquées à partir de matériaux abondants et peu couteux.

Dans ce mémoire de thèse nous avons mis en place un modèle optoélectronique permettant de déterminer les caractéristiques de la cellule nanocristalline à colorant.

Grâce au modèle élaboré, les propriétés optiques et électriques de la cellule ont été analysées. Les paramètres tels que : l'influence de la taille des particules de TiO_2 , la distance de recouvrement entre deux particules, l'épaisseur de la couche photoactive sur les performances de la cellule, notamment l'absorbance, le taux de génération, puissance maximale de sortie ont été étudiés.

Nous avons observé une augmentation de l'absorbance et du taux de génération lorsque la taille des particules diminue. La puissance maximale de sortie a été déterminée en fonction de la distance de recouvrement et de l'épaisseur de la couche photoactive. On constate que lorsque la distance de recouvrement augmente, la puissance maximale de sortie croit jusqu'à la taille critique de 2 nm avant de décroitre à nouveau. Une épaisseur optimale de la couche photoactive qui donne une puissance maximale de sortie adéquate a été ainsi déterminée.

Dans ce modèle les propriétés optiques et électriques ont été optimisées. Cepen-

dant il peut être amélioré en tenant compte de l'influence de la nature des composés $(ZnO, SnO_2 \text{ au lieu de } TiO_2 \text{ et électrolyte solide ou quasi-solide en lieu et place de l'électrolyte liquide}).$

Mots clés : Cellule Solaire, Grätzel, nanocristaux, TiO2, Théorie de Mie, Equations Transferts Radiatifs, Théorie de Mie, Electrospinning

UNIVERSITÉ CHEIKH ANTA DIOP DE DAKAR

ECOLE DOCTORALE PHYSIQUE CHIMIE SCIENCES DE LA TERRE DE L'UNIVERS ET DE L'INGENIEUR FACULTE (OU ECOLE) : FACULTE DES SCIENCES ET TECHNIQUES

> THESE DE DOCTORAT Spécialité : Physique de la Matière Condensée

<u>Résumé</u>

Nom et prénoms du Candidat : GUEYE El Hadji Oumar

<u>Titre de la thèse</u> : Modélisation d'une cellule solaire à colorant à base de nanocristaux de TIO₂ : Etude des propriétés optiques et électriques

Date et lieu de soutenance : 28 Novembre 2016 à Dakar

Jury : Président : Pr. Aboubaker Chédikh BEYE Membres : Pr. Kossi NAPO Rapporteur Dr. Sossé NDIAYE Rapporteur Pr Bassirou BA Examinateur Dr Papa Douta TALL Directeur de Thèse

Résumé : Les cellules solaires à colorant (Dsscs) constituent une nouvelle classe de cellules solaires hybrides organiques-inorganiques. Au cœur de la cellule il y a une couche mésoporeuse de nanoparticules dioxyde de titane, laquelle est recouverte d'une couche de colorant absorbant le plus souvent dans le spectre du visible. Le rôle du colorant est similaire à celui de la chlorophylle dans la photosynthèse des plantes ; il absorbe la lumière du soleil puis transfert l'énergie (les électrons) vers un matériau nanostructuré en TiO₂ pour produire l'électricité. Les cellules solaires sont fabriquées à partir de matériaux abondants et peu couteux.

Dans ce mémoire de thèse nous avons mis en place un modèle optoélectronique permettant de déterminer les caractéristiques de la cellule nanocristalline à colorant.

Grâce au modèle élaboré, les propriétés optiques et électriques de la cellule ont été analysées. Les paramètres tels que : l'influence de la taille des particules de TiO₂, la distance de recouvrement entre deux particules, l'épaisseur de la couche photoactive sur les performances de la cellule, notamment l'absorbance, le taux de génération, puissance maximale de sortie ont été étudiés.

Nous avons observé une augmentation de l'absorbance et du taux de génération lorsque la taille des particules diminue.

La puissance maximale de sortie a été déterminée en fonction de la distance de recouvrement et de l'épaisseur de la couche photoactive. On constate que lorsque la distance de recouvrement augmente, la puissance maximale de sortie croit jusqu'à la taille critique de 2 nm avant de décroitre à nouveau.

Une épaisseur optimale de la couche photoactive qui donne une puissance maximale de sortie adéquate a été ainsi déterminée.

Dans ce modèle les propriétés optiques et électriques ont été optimisées. Cependant il peut être amélioré en tenant compte de l'influence de la nature des composés (ZnO, SnO₂ au lieu de TiO₂ et électrolyte solide ou quasi-solide en lieu et place de l'électrolyte liquide).

Mots clés : Cellule Solaire, Grätzel, nanocristaux, TiO₂, Théorie de Mie, Equations Transferts Radiatifs, Théorie de Mie, Electrospinning