

Table des matières

Liste des abréviations et acronymes.....	14
Prélude	17
Chapitre I - Contexte et Etat de l'art.....	21
A. <i>Photovoltaïque</i>	23
1.A.1. Le photovoltaïque dans la transition énergétique	23
1.A.2. La place de la filière pérovskite dans le domaine photovoltaïque	28
1.A.2.1. <i>Emergence de la filière : photovoltaïque de 3^{ème} génération</i>	28
1.A.2.2. <i>Avenir de la filière</i>	33
1.A.3. Le matériau pérovskite comme absorbeur solaire	40
1.A.4. Fonctionnement et architecture des cellules solaires pérovskites	44
B. <i>Architectures à base de nanostructures de carbone et de TiO₂</i>	47
1.B.1. Le TiO₂ pour le photovoltaïque	48
1.B.2. Nanostructures carbonées : des nanotubes de carbone au graphène	53
1.B.3. Etat de l'art du TiO₂/graphène	58
1.B.3.1. <i>Les procédés de fabrication des nanocomposites TiO₂/graphène</i>	58
1.B.3.2. <i>Les nanocomposites TiO₂/graphène dans les cellules pérovskites</i>	59
C. <i>Objectifs de ce travail de thèse</i>	64
Chapitre II - Techniques expérimentales	65
2.1. Synthèse de graphènes	67
2.2. La synthèse de nanocomposites TiO₂/graphène par pyrolyse laser	70
2.2.1. <i>Principe de la Pyrolyse Laser</i>	70
2.2.2. <i>Synthèse de nanoparticules de TiO₂</i>	73
2.2.3. <i>Synthèse de nanocomposites TiO₂/graphène</i>	76

2.2.4. Traitement thermique post-synthèse	77
2.3. Elaboration des cellules photovoltaïques pérovskites (PSCs)	79
2.3.1. Electrode de collecte transparente ► FTO	80
2.3.2. Couche bloqueuse de trous ► TiO ₂ dense	81
2.3.3. Transporteur d'électrons (ETL) ► TiO ₂ ou TiO ₂ /graphène mésoporeux	83
2.3.4. Absorbeur solaire ► Pérovskite	85
2.3.5. Transporteur de trous ► Spiro-OMeTAD	89
2.3.6. Contre-électrode ► Au	90
2.4. Techniques de caractérisation : du matériau au dispositif	92
2.4.1. Diffraction des rayons X (DRX) ► Propriétés structurales	92
2.4.2. Spectroscopie Raman ► Propriétés structurales	93
2.4.3. Microscopie ► Propriétés morphologiques	95
2.4.4. Spectroscopie de Photoluminescence (PL) ► Propriétés Physiques	97
2.4.5. Mesures Courant-Tension (JV) ► Performances photovoltaïques	98
 Chapitre III - Du matériau au dispositif : Nanocomposites TiO ₂ /Graphène	 105
3.1. Choix des matériaux	107
3.1.1. Choix du graphène	107
3.1.1.1. Graphènes « maison »	107
3.1.1.2. Graphènes commerciaux	111
3.1.2. Conditions de synthèse par pyrolyse laser & Matériaux produits	115
3.1.2.1. Nanopoudres par Pyrolyse Laser	115
3.1.2.2. Recuits post-synthèses	117
3.2. Propriétés des nanocomposites obtenus par pyrolyse laser	122
3.2.1. Le TiO ₂ au sein des nanocomposites	122
3.2.1.1. Différents TiO ₂ de référence synthétisés par pyrolyse laser	122
3.2.1.2. TiO ₂ synthétisés par pyrolyse laser en présence de graphène	126
3.2.2. Le graphène au sein des nanocomposites	133
3.2.3. Interaction TiO ₂ /graphène	142
3.3. Conclusion du Chapitre III	146
 Récapitulatif des matériaux synthétisés	 147

Chapitre IV - Du matériau au dispositif : Cellules solaires pérovskites.....	149
4.1. Du matériau à la couche mince mésoporeuse	151
4.1.1. Propriétés optiques	151
4.1.2. Propriétés photo-physiques.....	158
4.2. De la couche mince au dispositif : Performances photovoltaïques	162
4.2.1. Effet du graphène sur des cellules non optimales.....	163
4.2.2. Effet du graphène sur des cellules de bonne qualité.....	170
4.2.2.1. Graphène rGO (oxyde de graphène réduit)	170
4.2.2.2. Graphène GNP (nanoplaquettes de graphène).....	174
4.2.3. Discussion	178
4.3. Conclusion du Chapitre IV.....	183
Conclusion & Perspectives autour des nanocomposites TiO ₂ /graphène pour le photovoltaïque pérovskite	185
Chapitre V (Interlude) - Architecture Innovante à base de nanotubes de carbone alignés verticalement (VACNTs)	191
5.1. Motivations	193
5.2. Synthèse des VACNTs	195
5.2.1. Synthèse de VACNTs de faible densité sur Silicium	195
5.2.2. Synthèse de VACNTs de forte densité sur Aluminium	199
5.3. Infiltration de la pérovskite.....	200
5.3.1. Tapis de VACNTs de faible densité sur silicium	200
5.3.1.1. Infiltration de pérovskite sur Si/NTCs (3 µm).....	201
5.3.1.2. Infiltration de pérovskite sur Si/VACNTs (40 µm).....	205
5.3.1.3. Récapitulatif.....	209
5.3.2. Tapis de VACNTs de forte densité sur aluminium	213
5.3.2.1. Electrodeposition de ZnO sur VACNTs	214
5.3.2.2. Dépôt de pérovskite	218
5.3.2.3. Stabilité de la pérovskite	225
5.4. De l'électrode au dispositif	230
5.5. Conclusion & Perspectives du Chapitre V.....	241

Conclusion Générale & Perspectives.....	245
Annexes	249
A.1 Synthèses	251
A.1.1. Synthèse avec séparation des précurseurs de titane et de graphène	251
A.1.2. Synthèse à partir de Tyzor TE [®]	255
A.2 Caractérisations.....	256
A.2.1 Méthode Brunauer-Emmett-Teller (BET) ► Surface spécifique.....	256
A.2.2 Analyse Chimique Élémentaire ► Pourcentage massique de carbone.....	257
A.2.3 Spectroscopie UV-Visible (UV-Vis) ► Propriétés Optiques.....	257
A.2.4 Rendement quantique externe (IPCE) ► Performances photovoltaïques.....	259
A.3 Résultats	260
A.3.1. Valorisation du TiO ₂ enrobé carbone (TiO ₂ @C) pour les batteries	260
A.3.2. Diagramme DRX du graphène GNP.....	262
A.3.3. Surface spécifique des nanocomposites TiO ₂ /graphène	262
A.3.4. Spectroscopie UV-Visible	263
A.3.5. Caractéristiques des poudres S1bTiO ₂ R430 et 0,04rGO/S1bTiO ₂ R430	263
A.3.6. IPCE.....	266
A.3.7. Evolution du % d'amélioration du rendement à partir des mesures FW	267
A.3.8. Electrodeposition sur VACNTs de faible densité sur silicium.....	268
A.3.9. Tapis de VACNTs de forte densité sur silicium	272
A.3.10. Mesures sous illumination du dispositif Al/VACNTs/Pérovskite/Spiro-OMeTAD/EGa:In	275
Références.....	276

Liste des abréviations et acronymes

ATG	<i>Analyse Thermogravimétrique</i>
BET	<i>Brunauer-Emmett-Teller</i>
BW	<i>Backward (Balayage inverse)</i>
CCVD	<i>Catalytic Chemical Vapor Deposition (Dépôt chimique en phase vapeur assisté catalytiquement)</i>
CEA	<i>Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives</i>
CVD	<i>Chemical Vapor Deposition (Dépôt chimique en phase vapeur)</i>
DMF	<i>N,N diméthylformamide</i>
DRX	<i>Diffraction des Rayons X</i>
DSSCs	<i>Dye-Sensitized Solar Cells (Cellules Solaires Sensibilisées à Colorant)</i>
EDX	<i>Energy Dispersive X-rays spectrometry</i>
EPBT	<i>Energy Payback Time (Temps de retour énergétique)</i>
EPFL	<i>Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne</i>
EROI	<i>Energy of Return of Investment (Taux de retour énergétique TRE)</i>
ETL	<i>Electron Transport Layer (Matériau transporteur d'électrons)</i>
FF	<i>Facteur de Forme</i>
FTO	<i>Fluorine-doped Tin Oxide (Dioxyde d'étain dopé au fluor)</i>
FW	<i>Forward (balayage direct)</i>
GES	<i>Gaz à Effet de Serre</i>
GIEC	<i>Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat</i>
GNP	<i>Graphene Nanoplatelets (Nanoplaquettes de graphène)</i>
GO	<i>Graphene Oxide (Oxyde de graphène)</i>
HIU	<i>Helmholtz Institute Ulm</i>
HTL	<i>Hole Transport Layer (Matériau transporteur de trous)</i>
IEA	<i>International Energy Agency (Agence Internationale de l'Energie)</i>
IPCE	<i>Incident Photon-to-electron Conversion Efficiency (Rendement quantique externe EQE)</i>
ITO	<i>Tin-doped Indium Oxide (Oxyde d'indium dopé à l'étain)</i>
JRC	<i>Joint Research Center - of European Commission - (Centre Commun de Recherche - de la commission européenne-)</i>
Jsc	<i>Courant de court-circuit</i>
KIT	<i>Karlsruhe Institute of Technology (Institut technologique de Karlsruhe)</i>
KRICT	<i>Korea Research Institute of Chemical Technology</i>
LASER	<i>Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation (Amplification de la lumière par émission stimulée de radiation)</i>
LCOE	<i>Levelized Cost of Electricity (Critère standard du coût moyen de l'électricité)</i>
MAI	<i>Iodure de méthylammonium</i>
MAPI	<i>Iodure de plomb de méthylammonium</i>
MEB	<i>Microscopie Electronique à Balayage</i>
MET	<i>Microscopie Electronique en Transmission</i>
MIT	<i>Massachusetts Institute of Technology (Institut Technologique du Massachusetts)</i>

MWCNTs	<i>Multi-Walled Carbon Nanotubes (Nanotubes de carbone multi-feuillets)</i>
NREL	<i>National Renewable Energy Laboratory (Laboratoire national des énergies renouvelables des Etats-Unis)</i>
NTC	<i>Nanotube de carbone</i>
OPV	<i>Photovoltaïque Organique</i>
PCE	<i>Power Conversion Efficiency (Rendement de conversion de puissance)</i>
PL	<i>Photoluminescence</i>
PSC	<i>Perovskite Solar Cell (Cellule solaire pérovskite)</i>
PV	<i>Photovoltaïque</i>
PV Mono-Si	<i>Photovoltaïque à base de silicium monocristallin</i>
PV Poly-Si	<i>Photovoltaïque à base de silicium polycristallin</i>
R&D	<i>Recherche et Développement</i>
rGO	<i>reduced Graphene Oxide (Oxyde de graphène réduit)</i>
Rs	<i>Résistance série</i>
Rsh	<i>Résistance parallèle</i>
TTIP	<i>Titanium Tetraisopropoxide (Tétraisopropoxyde de titane)</i>
UNISA	<i>University of South Africa (Université d'Afrique du Sud)</i>
UV	<i>Ultraviolets</i>
VACNTs	<i>Vertically Aligned Carbon Nanotubes (Tapis de nanotubes de carbone alignés verticalement)</i>
Vis	<i>Visible</i>
Voc	<i>Tension de circuit-ouvert</i>

Prélude

Prélude

Le développement des énergies renouvelables est aujourd'hui indispensable pour pouvoir répondre de façon durable aux besoins énergétiques croissants à l'échelle mondiale, ainsi que pour réduire les émissions de gaz à effet de serre responsables du réchauffement climatique.

Parmi ces énergies, la technologie photovoltaïque, qui permet de convertir la puissance lumineuse du soleil (source renouvelable) en puissance électrique, est un acteur majeur de la transition énergétique. Cependant, il est aujourd'hui nécessaire de développer des technologies photovoltaïques efficaces, compétitives et moins polluantes, permettant de produire plus d'énergie et à moindre coût.

Bien que la filière à base de silicium domine le marché actuel du photovoltaïque, la filière émergente à base de matériaux pérovskites, qui fait partie du photovoltaïque de 3^{ème} génération, est très prometteuse car elle utilise des matériaux abondants et faciles à mettre en œuvre, permettant d'aller vers une technologie bas-coût. Depuis 2012, les cellules photovoltaïques pérovskites ont démontré des avancées significatives, avec des rendements de conversion de puissance proches de la technologie à base de silicium, suscitant un grand intérêt au sein de la communauté scientifique.

Afin de développer cette filière très dynamique, des efforts restent pourtant encore à fournir, en particulier pour améliorer leurs performances électriques et leur stabilité, tout en réduisant l'utilisation d'éléments toxiques (plomb). Pour améliorer les performances, une des stratégies consiste à jouer sur les propriétés de l'électrode nano-structurée, traditionnellement à base de TiO_2 , utilisée pour collecter le courant produit par la cellule en fonctionnement. Du fait de leurs excellentes propriétés physiques, l'utilisation de nano-objets de carbone, tels que les nanotubes de carbone ou le graphène, semble être une stratégie prometteuse pour améliorer l'efficacité du transfert de charges aux électrodes.

Ainsi, dans le but de développer des matériaux efficaces et stables, ce projet de recherche s'est porté principalement sur la synthèse de nanocomposites à base de TiO_2 et de graphène par pyrolyse laser et leur intégration comme matériau transporteur d'électrons au sein de cellules solaires pérovskites. De plus, une stratégie originale qui intègre au sein des cellules pérovskites une électrode formée par un réseau de nanotubes de carbone alignés verticalement a également été explorée. Pour cela, ce projet a bénéficié de la mise en commun du savoir-faire du NIMBE (*Nanosciences et Innovation pour les Matériaux, la Biomédecine et l'Energie*) du CEA de Saclay, et de l'institut XLIM (CNRS/Université de Limoges).

Ce manuscrit s'articule autour de cinq chapitres :

Le **Chapitre I** a pour vocation, dans un premier temps, de situer la filière photovoltaïque à base de matériaux pérovskites dans le contexte actuel de la transition énergétique et d'en préciser les enjeux et les verrous à lever pour l'avenir. Dans un second temps, une description plus précise des cellules photovoltaïques pérovskites et des architectures à base de nanostructures de carbone et TiO_2 sera apportée. Une attention particulière sera portée à l'état de l'art autour de la synthèse et des propriétés des nanocomposites TiO_2 /graphène, et de leur intérêt pour une application dans les cellules pérovskites.

Le **Chapitre II** présente une description détaillée de la technique singulière de pyrolyse laser, adaptée pour ce travail à la synthèse en continu de nanocomposites TiO_2 /graphène aux propriétés contrôlées. Les étapes de fabrication des cellules photovoltaïques pérovskites réalisées lors de ce travail de thèse sont également décrites. Enfin, les principales caractérisations des matériaux et dispositifs élaborés y seront présentées.

Le **Chapitre III** est consacré à la présentation des différentes synthèses de nanocomposites TiO_2 /graphène par pyrolyse laser et aux propriétés morphologiques et structurales de ces matériaux.

Le **Chapitre IV** est quant à lui dédié à l'étude de l'influence des propriétés des nanocomposites, plus précisément l'influence de la présence de graphène, sur les propriétés physiques et les performances photovoltaïques des cellules solaires pérovskites.

Enfin, le **Chapitre V** est consacré à une étude préliminaire visant à élaborer une électrode à base de nanotubes de carbone alignés verticalement et à l'intégrer au sein d'une architecture innovante de cellule photovoltaïque à base de pérovskite. Plus précisément, il présente une description des motivations, des problèmes rencontrés et des solutions proposées lors de cette recherche.

Chapitre I - Contexte et Etat de l'art

Chapitre I - Contexte et Etat de l'art

A. Photovoltaïque

- 1.A.1. Le photovoltaïque dans la transition énergétique
- 1.A.2. La place de la filière pérovskite dans le domaine photovoltaïque
 - 1.A.2.1. *Emergence de la filière : photovoltaïque de 3^{ème} génération*
 - 1.A.2.2. *Avenir de la filière*
- 1.A.3. Le matériau pérovskite comme absorbeur solaire
- 1.A.4. Fonctionnement et architecture des cellules solaires pérovskites

B. Architectures à base de nanostructures de carbone et de TiO_2

- 1.B.1. Le TiO_2 pour le photovoltaïque
- 1.B.2. Nanostructures carbonées : des nanotubes de carbone au graphène
- 1.B.3. Etat de l'art du TiO_2 /graphène
 - 1.B.3.1. *Les procédés de fabrication des nanocomposites TiO_2 /graphène*
 - 1.B.3.2. *Les nanocomposites TiO_2 /graphène dans les cellules pérovskites*

C. Objectifs de ce travail de thèse

A. Photovoltaïque

1.A.1. Le photovoltaïque dans la transition énergétique

Energie Renouvelable

Tout comme l'accès à l'eau potable ou bien la nourriture, l'accès à l'énergie est indispensable aux sociétés d'aujourd'hui et est étroitement lié à tout autre besoin. Comme nous pouvons le voir en Figure I-1, la consommation mondiale en énergie est passée de 9000 Mtep (millions de tonnes équivalent pétrole) en 1992 à 14000 Mtep en 2017. Elle augmente continuellement et est estimée à plus de 30000 Mtep en 2050^{1,2}.

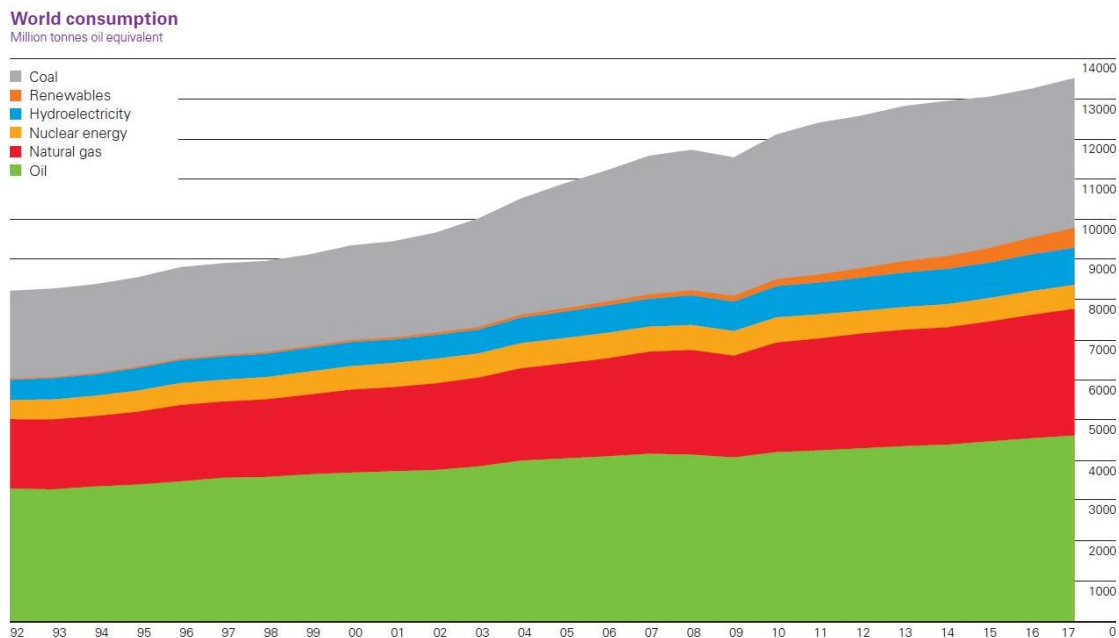


Figure I-1 Evolution de la consommation mondiale en énergie primaire pour chaque type d'énergie au fil des ans
BP Statistical review of world energy 2018 ¹

Pour pouvoir répondre de façon pérenne à cette demande croissante en énergie, il paraît donc incontournable de se tourner vers des énergies qui ne sont pas fossiles, c'est-à-dire renouvelables. Pourtant, la part des énergies renouvelables reste à ce jour encore mineure comparée aux autres sources d'énergie primaire telles que le pétrole, le charbon ou encore le gaz naturel.

Sans compter les considérations politiques de production et de distribution d'énergie qui rentrent en jeu, il s'agit donc d'un défi scientifique de taille : rendre le renouvelable suffisamment compétitif pour parvenir à réaliser une transition énergétique à l'échelle mondiale. En 2016, les énergies renouvelables représentaient en effet seulement 13,7 % du mix énergétique primaire produit dans le monde (Figure I-2) dont moins de 1,6 % correspondent à l'énergie solaire³.

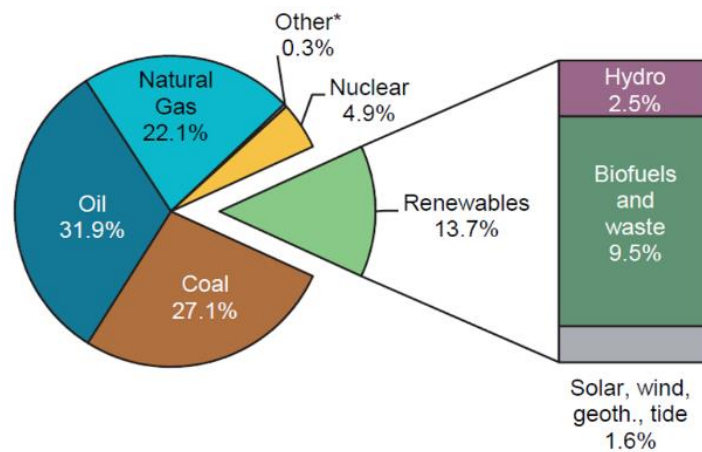
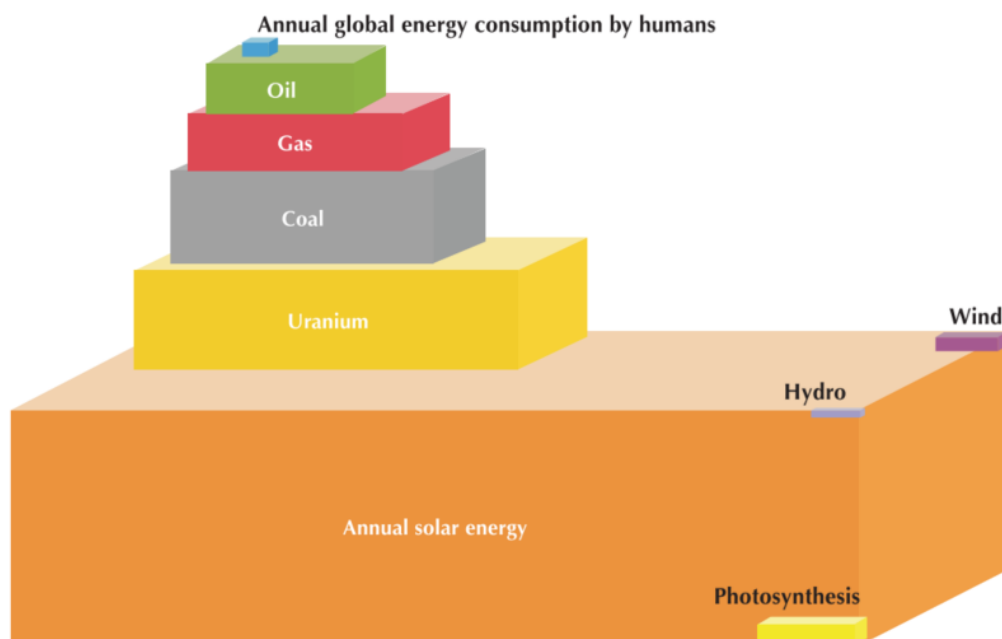


Figure I-2 Part des énergies primaires produites dans le monde en 2016 ³

Pourtant le soleil est une source d'énergie inépuisable à notre échelle et qui pourrait subvenir à nos besoins si nous sommes capables de la transformer et de la stocker. En effet, la puissance lumineuse qui parvient jusqu'à notre planète est d'environ 1000 W/m² lorsque le soleil est au zénith. En moyenne sur une année et sur le globe terrestre, l'énergie incidente que l'on reçoit est estimée à 342 W/m² dont une partie est réfléchiée ou absorbée par l'atmosphère. Seuls 198 W/m² parviennent jusqu'à la surface de la Terre. Au total, le soleil offre ainsi sur Terre une puissance de 885 millions de TWh en une année, soit 6200 fois l'énergie primaire consommée par l'humanité en 2008 et 4200 fois l'énergie consommée estimée pour 2035 selon le scénario de l'agence internationale de l'énergie (IEA)⁴.



Source: National Petroleum Council, 2007, after Craig, Cunningham and Saigo (republished from IEA, 2008b).

Figure I-3 Proportions des ressources totales en énergie primaire – comparaison avec la consommation annuelle globale ⁴

La quantité annuelle d'énergie reçue du soleil surpasse largement celle estimée par les ressources fossiles, y compris la fission de l'uranium (Figure I-3). A la vitesse de consommation en énergie en 2010, les réserves totales de pétrole sont estimées à environ 50 ans, celles de gaz naturel à 60 ans et celles de charbon à 150 ans.

C'est pourquoi, des efforts sont réalisés pour développer la production d'énergie à partir de l'énergie du soleil. Parmi les sources d'origine solaire, nous pouvons notamment compter sur le photovoltaïque (PV) qui convertit directement l'énergie lumineuse en énergie électrique. Il s'agit de l'énergie renouvelable dont la vitesse de croissance est la plus élevée, d'après l'agence internationale de l'énergie (IEA) et le Centre Commun de Recherche (JRC) de la commission européenne^{4,5}. Une croissance de 37,3 % entre 1990 et 2016 a été observée pour le solaire photovoltaïque (Figure I-4)³.

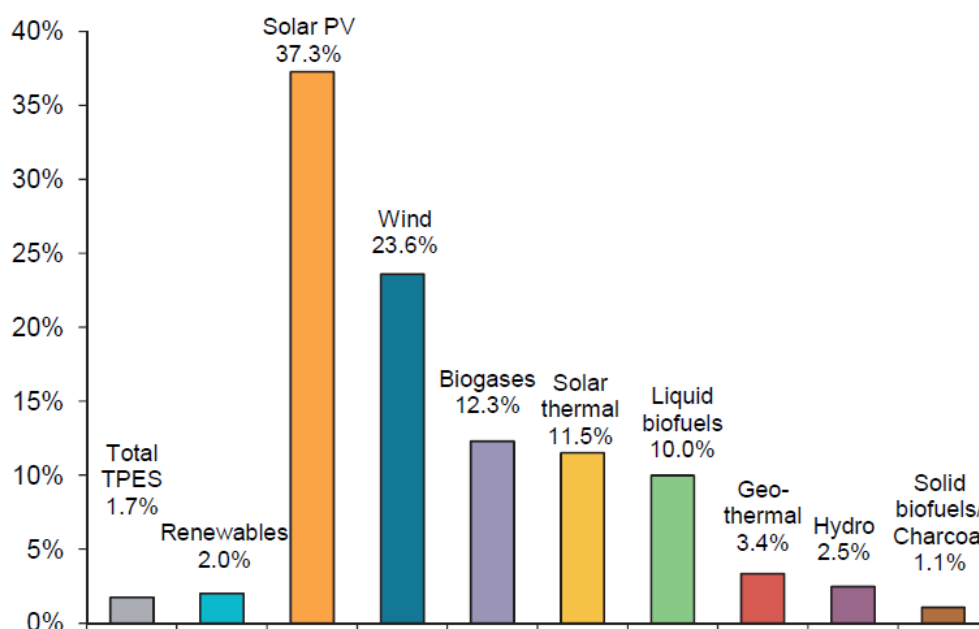


Figure I-4 Taux de croissance moyen annuel de la production d'énergies renouvelables dans le monde de 1990 à 2016³

On peut par ailleurs s'attendre à voir encore augmenter ce taux de croissance du photovoltaïque dans les années à venir, notamment sur le continent africain où l'énergie solaire est en plein essor. En effet, l'irradiation solaire reçue par un pays d'Afrique est jusqu'à deux fois plus importante que celle d'un pays européen. La puissance PV installée en Afrique était d'environ 500 MW en 2013 et est passé à 2100 MW en 2015 : elle a donc quadruplé en l'espace de 2 ans. Elle se concentre en Afrique du Sud qui représente 65 % de la capacité installée (soit 1361 MW)⁶. (A titre de comparaison, la capacité du parc solaire photovoltaïque installé en France métropolitaine était de 7660 MW en 2017⁷.)

Energie Propre

En parallèle de cette nécessité de basculer efficacement vers les énergies renouvelables, la lutte contre le dérèglement climatique est également un enjeu de ce XXI^{ème} siècle. D'après le rapport du GIEC (Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat) d'octobre 2018, les activités humaines ont d'ores et déjà provoqué un réchauffement planétaire de $1 \pm 0,2^{\circ}\text{C}$ par rapport à l'époque préindustrielle (1861-1880). Si le réchauffement continue au même rythme qu'actuellement (soit $0,2 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$ par décennie) le réchauffement dépassera $1,5^{\circ}\text{C}$ vers 2040 (cf. Figure I-5)⁸. Or un réchauffement de $1,5^{\circ}\text{C}$ conduira à un changement climatique significatif dont de nombreux impacts négatifs sur l'environnement en découleront⁹. Cette hausse de température va notamment entraîner une montée des eaux, l'extinction d'espèces, la perte des récifs coralliens (de 70 à 90 %), un dérèglement climatique régional qui va causer la baisse de rendements agricoles et une réduction de la prise de poissons. Ce réchauffement planétaire va donc pousser des millions de personnes à migrer.

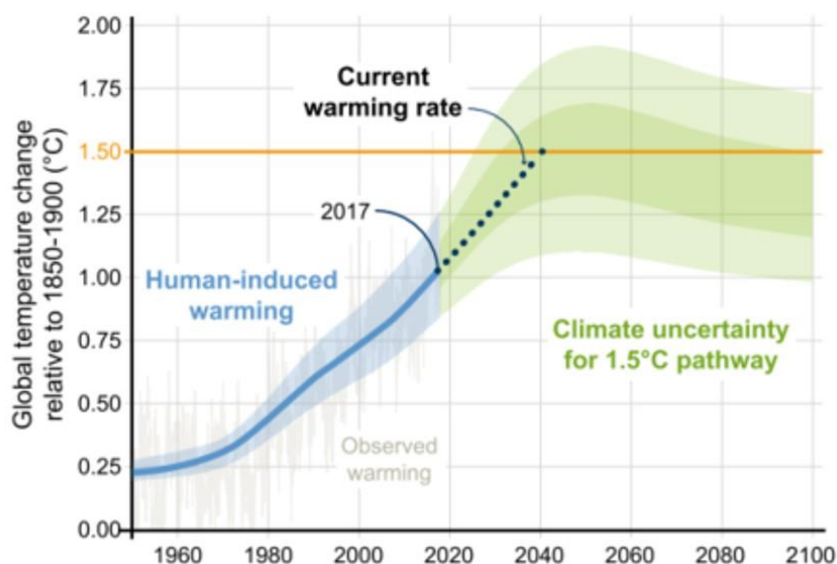


Figure I-5 Evolution de la variation de température de la période pré-industrielle à 2018 et prédictions jusqu'en 2100⁸

S'il l'on veut limiter la hausse de température à $1,5^{\circ}\text{C}$, il faut, d'après le GIEC, réduire nos émissions de CO_2 (un des principaux gaz à effet de serre, responsable du réchauffement) de 45 % d'ici 2030 et atteindre une neutralité carbone pour 2050, c'est-à-dire ne pas rejeter plus de CO_2 dans l'atmosphère qu'il n'en est absorbé¹⁰.

C'est dans ce contexte qu'intervient la transition énergétique dont l'objectif est de basculer vers un mix énergétique basé sur les énergies renouvelables en augmentant leurs capacités installées tout en réduisant les émissions de gaz à effet de serre (GES). En effet, la production d'énergie est également très fortement liée à l'émission de gaz à effet de serre, responsables du réchauffement climatique.

Les émissions de CO₂ liées à l'énergie représentent 65 % des GES dans le monde, et la production d'électricité est à l'origine de la plus grande part d'émissions de CO₂ liées à l'énergie (39 %) comme le montre la Figure I-6 (a)^{11,12}. Réduire les émissions de CO₂ lors de la production d'électricité permettrait donc de lutter significativement contre le dérèglement climatique.

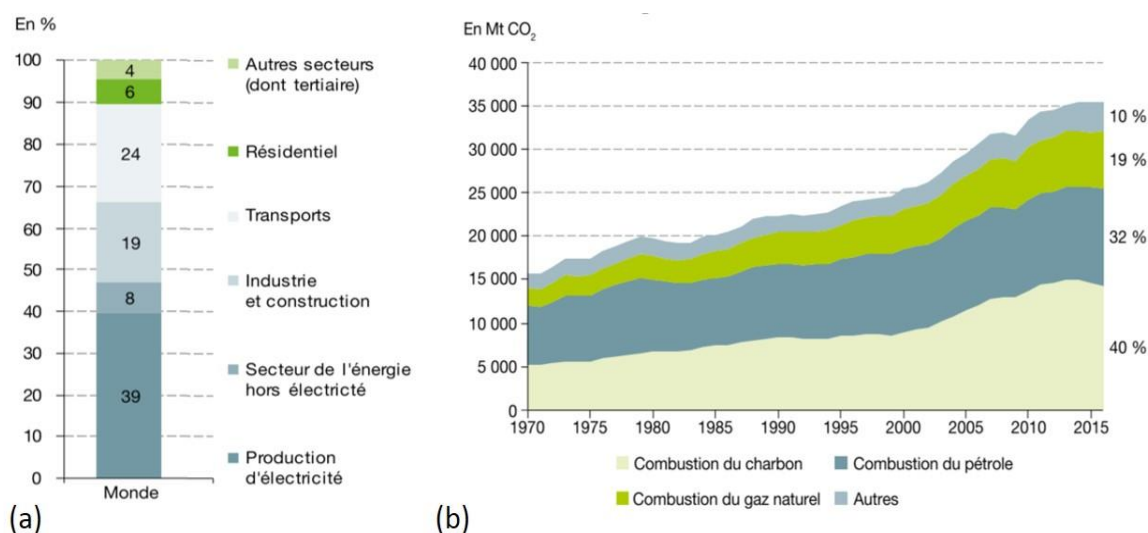


Figure I-6 (a) Origine des émissions de CO₂ dues à la combustion d'énergie parmi les principaux émetteurs en 2015
(b) Emissions de CO₂ par combustible dans le monde^{11,12}

Comme nous pouvons le voir en Figure I-6 (b), les émissions de CO₂ par combustion dans le monde ne cessent d'augmenter au fil des années, augmentation que l'on peut corréliser à la hausse de production d'énergie (Figure I-1). Actuellement, elles sont dues à 90 % à la combustion d'énergie fossile carbonée (charbon, pétrole, gaz naturel). Plus précisément, il a été estimé à l'échelle du cycle de vie des filières de production d'électricité que la filière du charbon rejette environ 1000 gCO₂eq/(kW.h), celle du pétrole environ 780 gCO₂eq/(kW.h) et celle du gaz naturel environ 440 gCO₂eq/(kW.h) tandis que la filière photovoltaïque dresse un bilan de seulement 30 gCO₂eq/(kW.h)¹³.

L'énergie solaire photovoltaïque semble donc être un bon candidat pour faire partie du mix énergétique optimal pour réussir la transition énergétique. L'enjeu est d'une part de développer une technologie efficace qui permet de limiter l'épuisement des ressources naturelles grâce à une source renouvelable, mais aussi de limiter les impacts environnementaux pour aller vers une énergie plus propre. Or la demande en énergie s'accroît, il faut donc développer des technologies qui permettent de produire de l'énergie PV de façon compétitive : moins chère et toujours moins polluante. La partie suivante est consacrée à l'état de l'art de la filière photovoltaïque et plus particulièrement à la filière émergente à base de matériaux pérovskites.

1.A.2. La place de la filière pérovskite dans le domaine photovoltaïque

1.A.2.1. Emergence de la filière : photovoltaïque de 3^{ème} génération

Il existe plusieurs types de technologies photovoltaïques mais actuellement le marché est dominé à plus de 90 % par la filière photovoltaïque à base de silicium : les cellules polycristallines (« Multi-Si » ou « Poly-Si ») et les cellules monocristallines (« Mono-Si »). L'évolution au cours du temps de la production de ces deux technologies est représentée en bleu (foncé et clair, respectivement) en Figure I-7¹⁴. Alors qu'en 1980 c'est le PV Mono-Si qui domine, on peut constater que c'est le PV Poly-Si qui est majoritairement produit depuis les années 2000 car un peu moins coûteux à fabriquer et moins énergivore. La troisième technologie produite concerne le photovoltaïque de type « couches minces » et représente désormais moins de 5 % de la production globale.

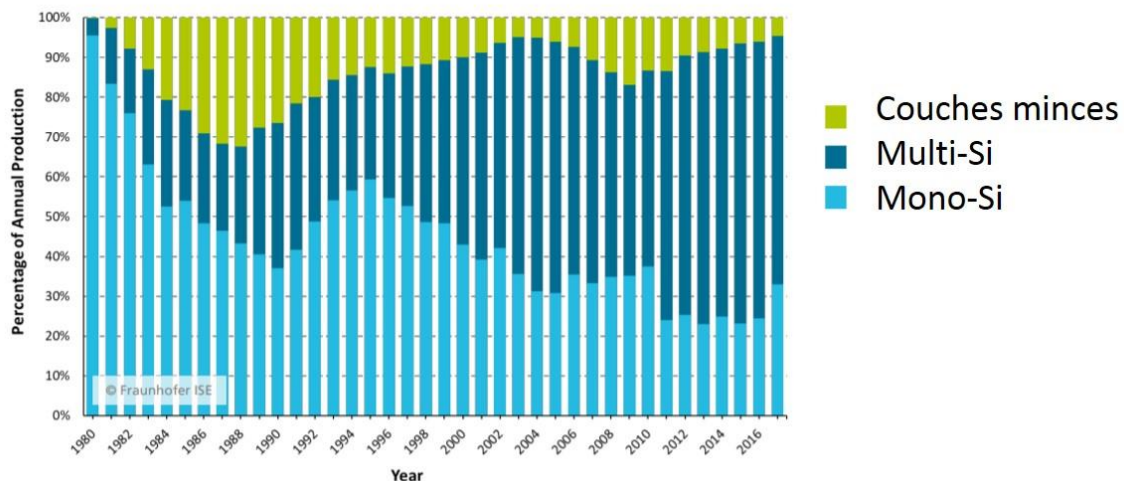


Figure I-7 Proportion de chaque type de photovoltaïque produit industriellement et annuellement dans le monde de 1980 à 2017¹⁴

Les performances des cellules photovoltaïques peuvent être reliées à différents paramètres décrits dans le Chapitre II : le courant de court-circuit J_{sc} , la tension de circuit-ouvert V_{oc} , le facteur de forme FF, les résistances série R_s et parallèle R_{sh} . L'ensemble de ces paramètres régissent le rendement de la cellule photovoltaïque, qui correspond à la puissance qu'elle délivre par rapport à la puissance lumineuse incidente. Le rendement d'une cellule photovoltaïque est donc la grandeur utilisée pour évaluer la performance d'un dispositif photovoltaïque.

Dans le cadre de cette thèse, nous nous intéressons au photovoltaïque à base de matériaux pérovskites. Pour mieux comprendre le positionnement de cette filière émergente, il est intéressant de revenir à l'historique des développements photovoltaïques à l'échelle laboratoire.

La Figure I-8 représente l'évolution des rendements record de chaque type de cellules photovoltaïques au cours du temps. Ces rendements record ont été établis à partir de cellules photovoltaïques certifiées par le laboratoire national des énergies renouvelables des Etats-Unis, le NREL (*National Renewable Energy Laboratory*)¹⁵, qui sert de référence mondiale de l'état de l'art du PV. Quatre catégories se distinguent : les cellules multi-jonctions et simple jonction GaAs (violet), les cellules à base de silicium cristallin (bleu), les technologies couches-minces (vert) et enfin le PV émergent (rouge).

La catégorie des cellules multi-jonctions et simple jonction est un peu à part. Les cellules simple-jonction GaAs sont les cellules simple-jonction possédant les meilleurs rendements record. Cette haute technologie est très coûteuse et utilise des métaux rares (Gallium) et toxiques (Arsenic). Les cellules multi-jonctions, quant à elles, se basent sur l'association de plusieurs cellules photovoltaïques et sont les plus performantes puis qu'elles permettent de dépasser la limite théorique d'une simple jonction qui est d'environ 33 % (limite de Shockley-Queisser¹⁶). Ces architectures complexes, qui peuvent allier par exemple une cellule GaAs et une cellule silicium, ne sont produites que pour le domaine du spatial, tout comme les simples-jonctions GaAs.

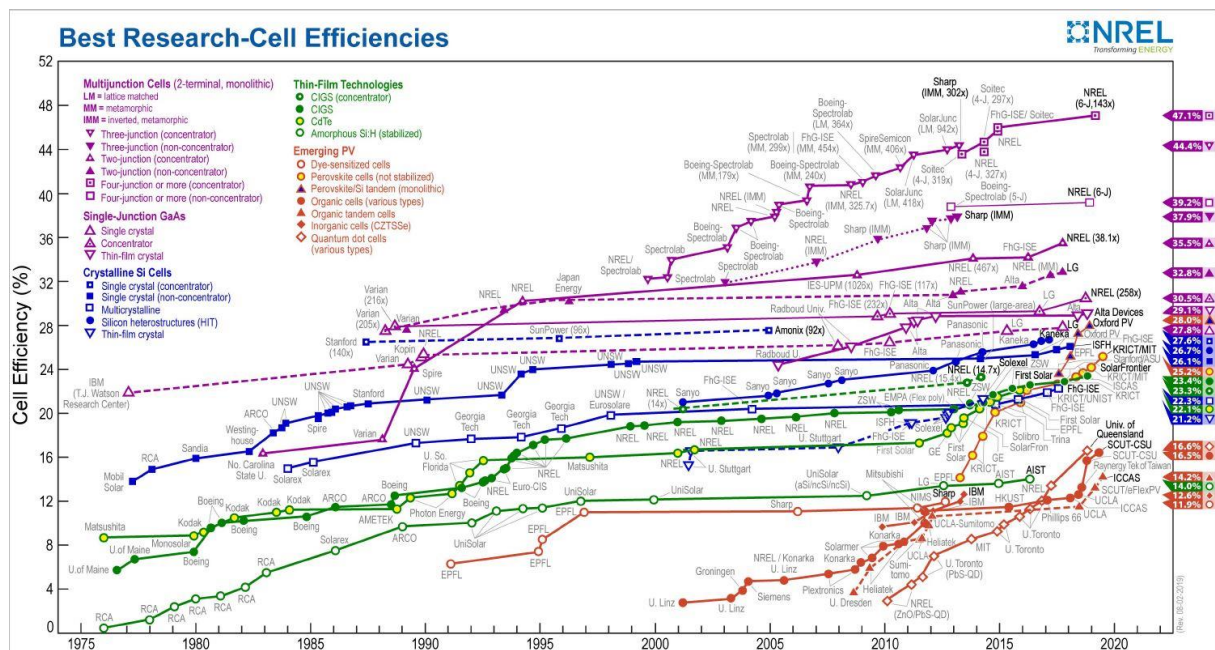


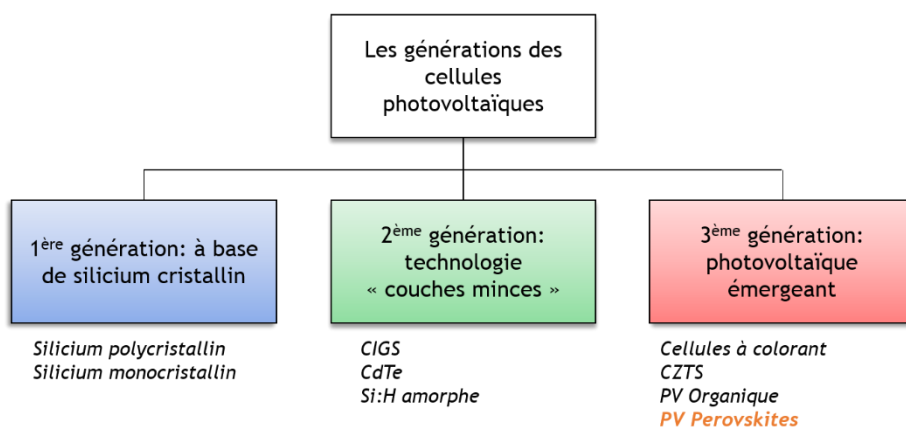
Figure I-8 NREL Chart - Evolution des rendements record pour chaque type de cellules photovoltaïques au cours du temps - cellules certifiées¹⁵

Les trois autres catégories, qui correspondent à différentes « générations » de cellules photovoltaïques sont également reprises dans le tableau ci-après (Tableau I-1), avec un code couleur identique au diagramme NREL. La filière à base de silicium correspond à la 1^{ère} génération de photovoltaïque, dont les premières cellules certifiées, avoisinant les 15 % de rendement, datent de la fin des années 70 (Figure I-8), soit 20 ans après la fabrication de la première cellule photovoltaïque (1954, rendement de 6 %, BELL labs).

Aujourd'hui, le record s'élève à 27,6 % pour une cellule à silicium monocristallin et a été atteint en 2018. Mais bien que très performant, son processus de fabrication reste complexe. Il nécessite en effet plusieurs étapes dont un frittage à 3000°C qui demande beaucoup d'énergie et est source de pollution. Cette technologie reste donc plus coûteuse que les autres productions conventionnelles d'énergie.

La deuxième génération de photovoltaïque, dite « couches minces », a évolué en parallèle de cette dernière. Non seulement elle peut être fabriquée à partir de procédés à plus basse température, mais elle possède aussi l'avantage d'utiliser moins de matière « active » puisque la cellule photovoltaïque se présente sous forme d'un revêtement, pour un rendement record actuel de 23,3 %. Cependant, cette technologie reste toute de même coûteuse à cause des procédés de dépôt des couches (souvent un dépôt sous vide) et de l'utilisation d'éléments rares tels que le gallium, l'indium, le cadmium ou encore le tellure. L'utilisation de tels matériaux, dont les ressources seront bientôt épuisées (< 50 ans si l'on poursuit l'extraction à ce rythme), ne peut donc pas être envisageable pour assurer une production de panneaux photovoltaïques sur le long terme.

Tableau I-1 Organigramme représentant les différentes générations de cellules photovoltaïques



C'est donc avec l'**objectif** de développer un **photovoltaïque bas-coût** utilisant des **matériaux abondants et faciles à mettre en œuvre** que le photovoltaïque de **3^{ème} génération** est né. Il a émergé avec l'apparition des cellules solaires sensibilisées à colorant, ou « cellule de Grätzel », dont la première certifiée avec un rendement avoisinant les 6 % date de 1991. Ces cellules, de leur acronyme anglais DSSCs (*Dye-Sensitized Solar Cells*), exploitent alors l'effet photovoltaïque d'une façon tout à fait nouvelle et constituent une rupture technologique. Il s'agit également d'une technologie de couches minces, utilisant donc peu de matière, principalement sur du verre.

Dans le cas des DSSCs, un colorant absorbe une partie de la lumière du soleil, ce qui permet de réaliser des dispositifs semi-transparents sur du verre, qu'on peut intégrer au bâtiment en tant que vitrage et dont la couleur est modulable. De plus, cette technologie est adaptable à plusieurs types de substrats : il est par exemple possible d'élaborer des cellules DSSCs sur des substrats flexibles. Bien que ces cellules solaires ne dépassent actuellement pas les 15 % de rendement elles peuvent néanmoins être utilisées pour des applications de petites surfaces,

telles qu'intégrées dans ce sac à dos produit par l'EPFL (*Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne*) : le Solar Bag Graeetel¹⁷, qui utilise la technologie des DSSCs combinée à une batterie pour assurer la recharge d'appareils du type téléphones et ordinateurs portables.

C'est en **2009** que l'équipe de Miyasaka de l'université de Tokyo utilise pour la première fois un matériau pérovskite en tant qu'absorbeur solaire dans une architecture basée sur celle des DSSCs et développe ainsi la **première cellule photovoltaïque à base de matériau pérovskite (PSC)**, d'un rendement de **3,8 %**¹⁸. Les pérovskites halogénées, de structure ABX₃, possèdent en effet des propriétés électroniques adaptées aux applications photovoltaïques, qui seront présentées ultérieurement en section 1.A.3. En 2013, l'équipe du professeur Grätzel à l'EPFL signe la première cellule certifiée à 12,3 %, suivie très rapidement par les cellules certifiées à plus de 15 % par le KRICT (*Korea Research Institute of Chemical Technology*). Dès lors s'ensuit une rapide ascension vers des rendements record qui atteignent **25,2 % en août 2019**. Cette croissance des performances des cellules photovoltaïques pérovskites est extrêmement dynamique puisqu'elle a su passer de 15 à 23 % de rendement en l'espace de seulement 5 ans, là où plus de 15 ans ont été nécessaires pour le photovoltaïque de 1^{ère} génération, c'est pourquoi elles suscitent très vivement l'intérêt de la communauté scientifique ces dernières années.

Des exemples de cellules photovoltaïques sont présentés en Figure I-9, ainsi que leur état de développement actuel. Il existe bien-sûr encore des étapes et des obstacles à franchir pour vivre la production industrielle des cellules photovoltaïques à base de matériaux pérovskites.

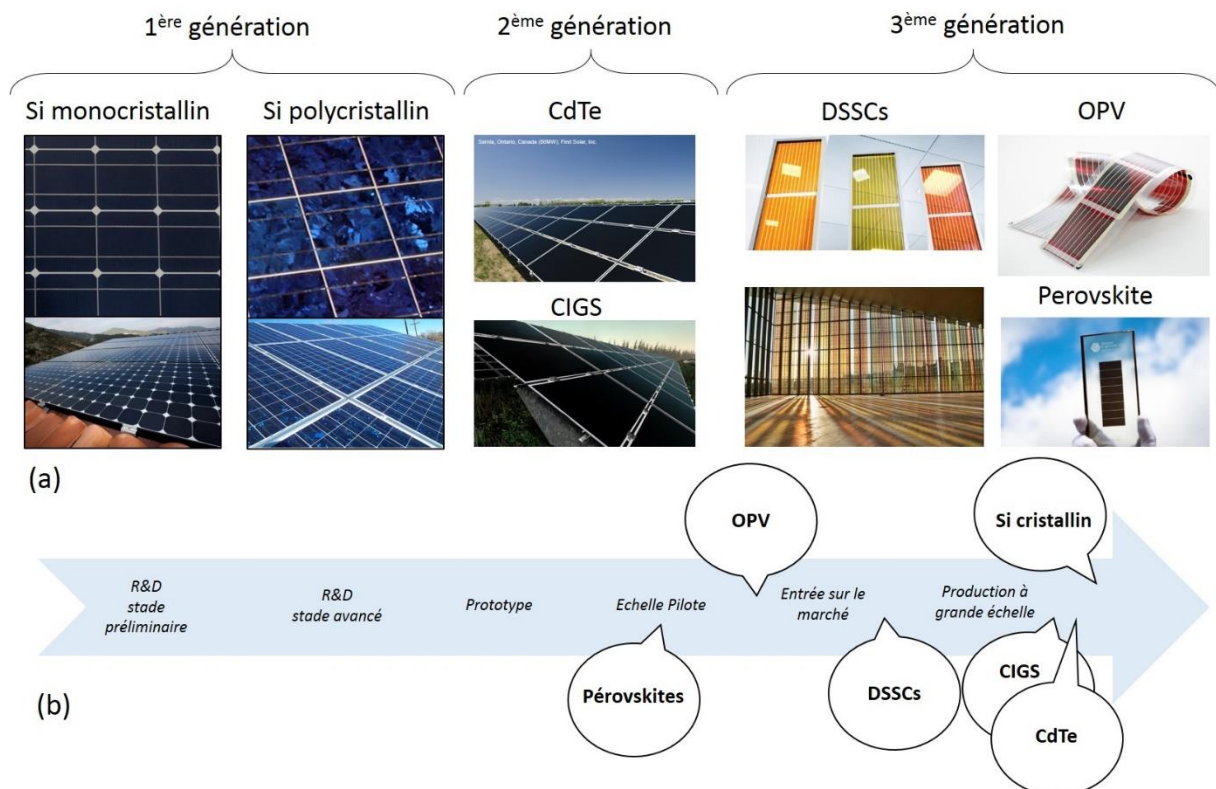


Figure I-9 (a) Exemples de technologies photovoltaïques (b) Etat du développement pour ces technologies photovoltaïques

D'un point de vue technique, le passage de l'échelle laboratoire (cellule) à l'échelle industrielle (module) est particulièrement délicat. En effet, une augmentation de la taille de la surface active photovoltaïque est accompagnée d'une baisse de performance (rendement). Ceci est dû à l'augmentation des résistances, notamment au niveau des électrodes transparentes mais aussi des interfaces entre les différentes parties du module photovoltaïque qui se traduit par des pertes électriques. Cet effet est encore très significatif pour le photovoltaïque pérovskite (Figure I-10).

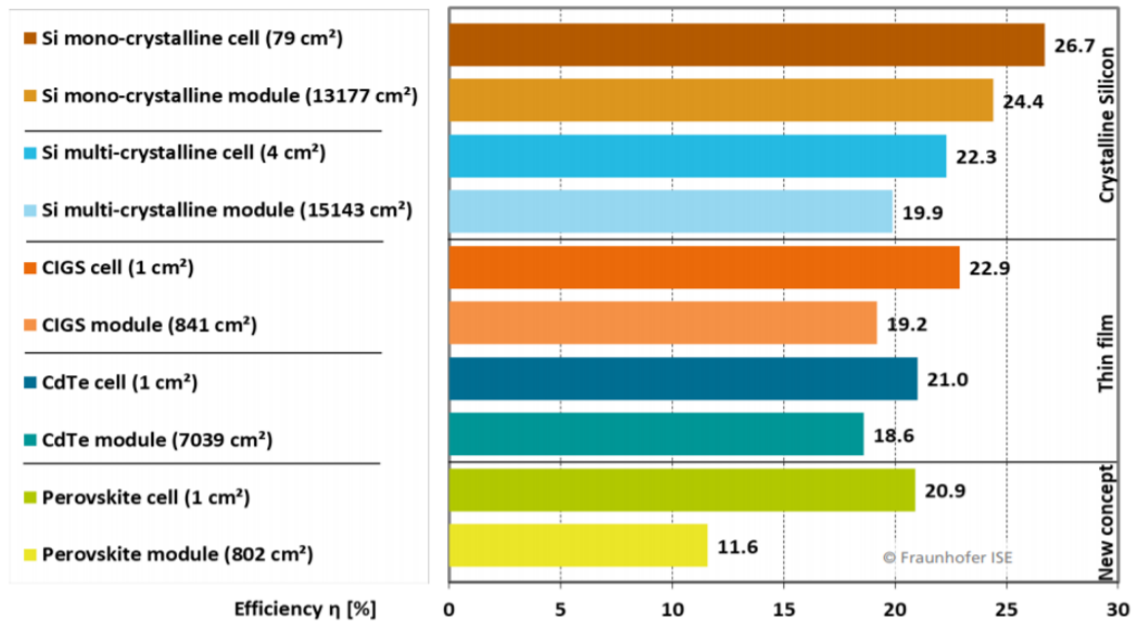
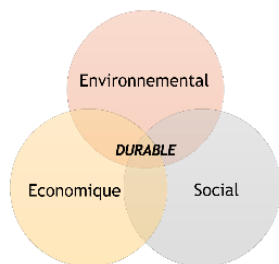


Figure I-10 Efficacité photovoltaïque pour une cellule simple et pour un module pour plusieurs types de photovoltaïque
Data: Green et al.: Solar Cell Efficiency Tables (Version 52), Progress in PV: Research and Applications 2018

En effet, le rendement avoisine les 21 % pour une cellule photovoltaïque pérovskite de 1 cm² mais celui-ci chute actuellement à 11,6 % pour un module de 802 cm². Une performance notable est celle de Microquanta, qui a atteint une efficacité de 17,9 % pour un module de 18 cm²¹⁹. Il faut de plus garder à l'esprit qu'un tel développement technologique en aussi peu de temps est exceptionnel dans le domaine du photovoltaïque. Ceci a été rendu possible grâce à l'activité simultanée de nombreux laboratoires de recherche partout dans le monde, et le fruit de nombreuses collaborations qui ne cessent de croître.

Afin de mieux cerner les défis de la recherche dans le développement d'une énergie durable, l'avenir de la filière PV à base de matériaux pérovskites est discuté plus en détails dans la partie qui suit.

1.A.2.2. Avenir de la filière



Une énergie dite « durable » est le fruit d'un équilibre entre des aspects sociaux, environnementaux et économiques. Elle doit répondre à un développement durable ; c'est-à-dire être viable économiquement, équitable socialement et écologiquement vivable.

Economique

Pour assurer un avenir économique à la filière pérovskite, il est donc nécessaire d'adapter sa technologie de fabrication à une échelle industrielle et par le biais de procédés bas-coût. L'un des aspects primordiaux pour trouver une solution viable économiquement réside dans l'utilisation de matériaux abondants et faciles à mettre en œuvre. Le silicium par exemple fait partie des matériaux les plus abondants (le 2^{ème} plus abondant dans la croûte terrestre à raison de 282 000 mg/kg) mais son procédé de transformation pour être utilisé dans les cellules solaires est très complexe et très coûteux.

La **filiale pérovskite**, en revanche, est une technologie dite « couches minces » c'est-à-dire que la cellule solaire n'est autre qu'un **ensemble de revêtements**. Les principaux avantages d'une telle technologie sont d'une part la réduction de la quantité de matière active utilisée pour élaborer la cellule solaire puisqu'elle est **généralement déposée sur du verre**, et d'autre part la possibilité de basculer vers des procédés de dépôt bas-coût comme des techniques d'impression.

Actuellement, en laboratoire, la plupart des couches d'une cellule pérovskite sont déposées par une méthode dite « à la tournette » ou plus souvent nommée par le terme anglais « spin-coating » qui consiste à déposer sur le verre ou la couche inférieure, quelques gouttes d'une solution qui sera ensuite étalée par centrifugation. Un traitement thermique peut ensuite être requis pour obtenir le film mince final. Il n'est cependant pas envisageable d'utiliser ce procédé à plus grande échelle car il n'est pas le plus adapté pour revêtir de grandes surfaces. Néanmoins, ce procédé s'avère très utile à l'étude et l'élaboration de précurseurs de pérovskite.

Il existe déjà plusieurs méthodes économiques envisageables pour répondre à cette question de développement industriel, et qui ont notamment été développées avec l'avènement du PV organique puis adapté au PV pérovskite^{20,21}. Nous pouvons compter les techniques de déposition par « doctor-blade », « slot-die coating », « spray deposition » (pulvérisation) ou encore par « inkjet printing » (impression jet d'encre) ou « screen printing » (sérigraphie) qui, combinées à un procédé « roll-to-roll » permet d'effectuer un dépôt de façon continue d'une couche sur un substrat flexible²⁰. Ces différentes méthodes de déposition sont illustrées en Figure I-11²².

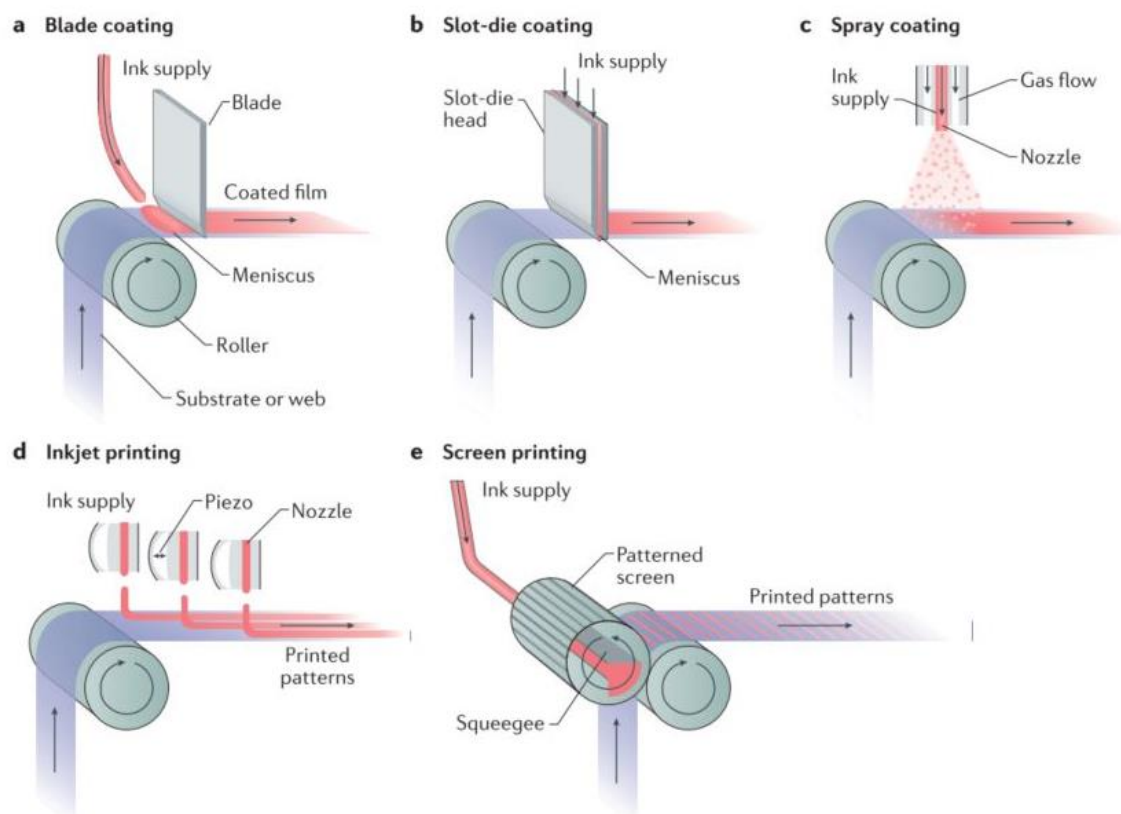


Figure I-11 Méthodes de dépôt adaptables à grande échelle pour une fabrication continue de cellules solaires pérovskites²²

L'adaptabilité de ces technologies aux cellules pérovskites a de plus été démontrée dans la littérature^{23,24}. Le centre de recherche Solliance, notamment, a réalisé un module PV pérovskite d'un rendement moyen de 12 % en déposant la pérovskite par un procédé roll-to-roll de slot die coating^{25,26}. Une autre technologie intéressante est la technique d'impression jet-d'encre. Il s'agit notamment d'une technologie développée au sein de l'équipe « Electronique Imprimée pour les Télécoms et l'Energie » de l'institut XLIM. Cette équipe a démontré la faisabilité d'imprimer une cellule solaire pérovskite à basse température ($< 90^{\circ}\text{C}$) avec un rendement supérieur à 10 %²⁷. De plus, cette technique d'impression de pérovskite par jet d'encre est compatible avec le procédé roll-to-roll sur substrats flexibles^{22,28}.

L'utilisation de procédés de fabrication low-cost a un impact direct sur l'EPBT « Energy Payback Time » qui correspond au **temps de retour énergétique**, c'est-à-dire le temps nécessaire à l'installation photovoltaïque pour produire l'énergie équivalente à celle qui a été utilisée pour sa production²⁹⁻³¹. La Figure I-12 présente les temps de retour énergétique basés sur une analyse de cycle de vie de chaque type de photovoltaïque existant, y compris le solaire pérovskite³⁰. Cette étude montre que l'EPBT calculé pour les technologies à base de silicium est d'au moins 2 ans, tandis que les modules A et B pérovskites (PSCs) présenteraient un temps de retour énergétique de seulement 0,39 et 0,15 an respectivement, soit 143 jours et 58 jours seulement. La différence entre ces deux modules pérovskite réside dans l'architecture des cellules qui ne sera pas détaillée ici.

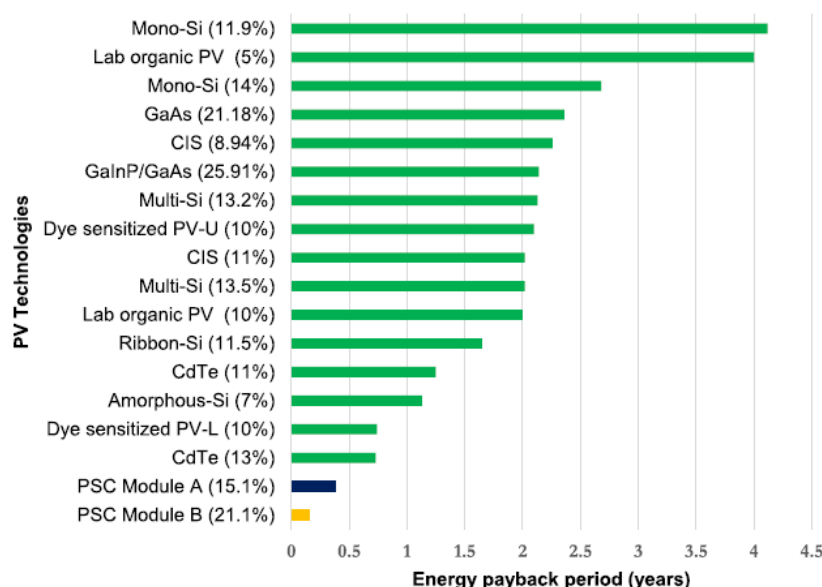


Figure I-12 EPBT des technologies PV existantes avec le photovoltaïque pérovskite ³⁰

Tout comme l'EPBT, l'EROI « Energy Return Of Investment » est un indicateur permettant de comparer les technologies PV entre elles et correspond au **Taux de Retour Energétique** (TRE). Ce critère est économiquement pertinent dans la mesure où il prend en compte la totalité de l'énergie produite par un système au cours de sa vie, c'est-à-dire qu'il prend en compte l'efficacité de l'installation mais aussi la durée de vie. Ces deux indicateurs font l'objet de plusieurs études qui pour l'instant ne sont pas encore en mesure de prendre en compte la filière pérovskite pour calculer l'EROI, puisque leur durée de vie va dépendre de l'avancée de la R&D dans les années à venir^{29,31}. En effet, un des obstacles au développement des cellules photovoltaïques pérovskite est sa faible durée de vie due à une instabilité du matériau pérovskite présenté dans la partie suivante (1.A.3)³²⁻³⁴.

De plus ces considérations ne prennent pas en compte la fin de vie des panneaux photovoltaïques, c'est pourquoi il est primordial d'envisager le développement de la filière photovoltaïque pérovskite comme une écoconception. Pour cela, un outil essentiel est l'analyse de cycle de vie qui prend en compte tous les impacts d'un système depuis l'extraction des ressources jusqu'à sa fin de vie, en passant par les étapes de fabrication, d'installation et d'utilisation. Bien que la filière pérovskite soit très récente, des études ont été menées sur ce sujet dès 2015, ce qui permet d'aborder la question de la fin de vie de cette technologie, ainsi que les questions liées à l'environnement et à la santé.

Environnemental

Le premier résultat à retenir des analyses de cycles de vie est que, pour l'instant, le photovoltaïque pérovskite aurait un fort impact environnemental lors de sa production par rapport aux autres technologies PV. La Figure I-13 ci-après détaille les différents impacts pour

chaque type de cellule PV par rapport à la technologie silicium³⁵. On peut constater que la filière pérovskite présente des impacts environnementaux plus importants que le silicium polycristallin ou les technologiques couches minces qui représentent ensemble environ 65 % du marché actuel. Ceci est expliqué par la faible durée de vie des cellules photovoltaïques pérovskites. En effet, l'impact environnemental a également été évalué par unité d'électricité générée, et pour cette étude, Celik *et al.* ont estimé le rendement des cellules photovoltaïques pérovskites à 15 %, soit 25 % plus bas que le rendement record à l'époque de cette étude (20,1 %) afin de prendre en compte les pertes énergétiques liées au transfert technologique des cellules vers les modules. De plus, ils ont supposé une durée de vie de 30 ans pour toutes les technologies PV, excepté pour la filière pérovskite estimée à 5 ans.

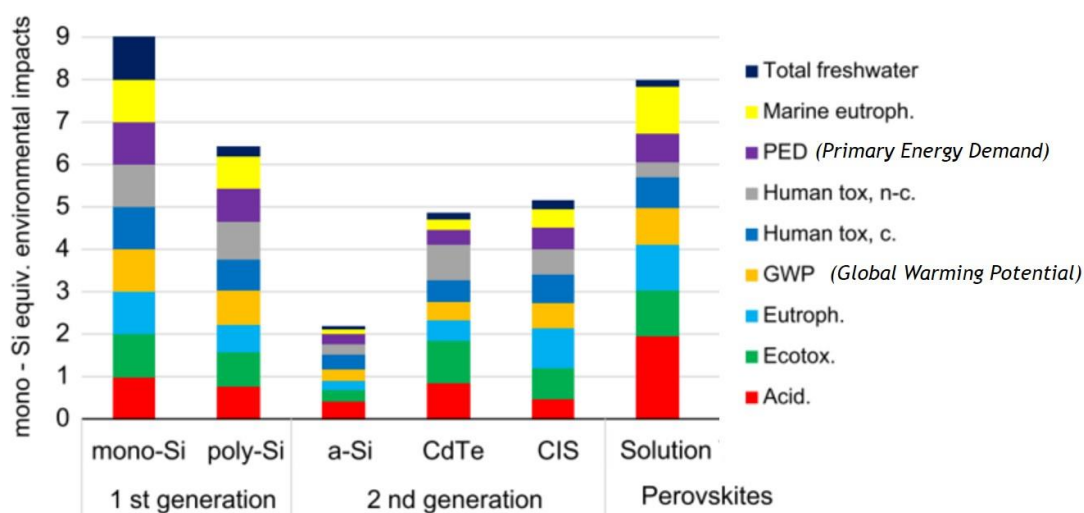


Figure I-13 Répartition des impacts environnementaux pour chaque type de cellule photovoltaïque ³⁵

On peut donc s'attendre à voir les impacts environnementaux des cellules pérovskites diminuer avec l'augmentation de leur efficacité et de leur durée de vie.

Par ailleurs, toutes les études s'accordent pour dire que, la plupart des couches composant la cellule solaire utilisant des matériaux abondants et étant déposée par des techniques moins énergivores, ce qui a le plus fort impact reste l'élaboration de la contre-électrode, qui est généralement une électrode d'or déposée par évaporation sous vide^{30,36}. Son remplacement par de l'argent ou de l'aluminium pourrait par exemple diminuer de façon conséquente les impacts environnementaux. La problématique du plomb, élément toxique pour l'homme et l'environnement, présent dans le matériau pérovskite et dont le remplacement fait également l'objet de nombreuses recherches, sera quant à elle traitée d'un point de vue social.

Un autre challenge d'écoconception de la filière pérovskite est de développer un produit dont le traitement des déchets est totalement contrôlé et qui soit le plus recyclable possible avec un impact environnemental moindre de la fin de vie. Bien que cette filière soit récente et non existante à l'échelle industrielle, des études se consacrent déjà à la fin de vie des cellules solaires pérovskites, essayant d'anticiper les problèmes liés aux matériaux contenus dans les cellules solaires³⁷.

Considérant une cellule photovoltaïque perovskite classique (non encapsulée), le substrat de verre représente plus de 90 % en masse de la cellule photovoltaïque, il est donc primordial de réfléchir et d'anticiper la fin de vie de cette partie de la cellule. Plusieurs travaux ont déjà démontré la possibilité de réutiliser le substrat composé du verre et de la première couche de la cellule solaire (une couche conductrice transparente) pour refaire des cellules solaires pérovskites, tout en conservant les bonnes performances du dispositif³⁸⁻⁴¹. En effet, lorsqu'on évalue l'émission de gaz à effet de serre dans le cycle de vie de la cellule, le système « verre + couche conductrice transparente » en est responsable à 40 %. De plus, son élaboration consomme 36 % de l'énergie primaire requise pour la fabrication de la cellule photovoltaïque. La récupération et la réutilisation de ces substrats permettrait non seulement de réduire la quantité de déchets à traiter, mais également de réduire l'empreinte carbone et l'énergie primaire liées à leur fabrication.

Certaines études sont même allées encore plus loin en montrant la possibilité de réutiliser ce substrat, tout en enlevant séparément chaque couche qui compose la cellule perovskite, permettant ainsi d'isoler chaque matériau de la cellule photovoltaïque. Ces matériaux peuvent ensuite être réutilisés dans la préparation de nouvelles cellules pérovskites, et une attention particulière est portée au recyclage du plomb contenu dans le matériau pérovskite. Les études montrent que les cellules photovoltaïques recyclées possèdent les mêmes performances que les cellules d'origine³⁹⁻⁴².

Social

L'un des principaux axes de recherche autour des matériaux pérovskites pour le photovoltaïque concerne le remplacement du plomb, élément essentiel de la structure du matériau. Ce métal lourd est en effet nocif et toxique et représente un danger pour l'environnement et la santé. Outre la nécessité d'utiliser une quantité de plomb en dessous du seuil établi par les directives européennes, l'acceptation des consommateurs semble être le problème le plus important à surmonter pour la technologie PV pérovskite³⁷. On notera néanmoins que le plomb n'est pas plus toxique ou gênant que d'autres éléments largement utilisés dans l'industrie micro-électronique (Ga, Cd, Te, etc.).

Le monde scientifique s'active pour proposer des solutions et trouver un élément qui puisse substituer au plomb dans le PV pérovskite. Un élément proche du plomb⁴³ et sur lequel la recherche s'est focalisée est l'étain (Sn), cher et peu abondant dans la croûte terrestre. Malgré son potentiel, les performances photovoltaïques sont pour l'instant loin de rivaliser avec celles obtenues grâce au plomb⁴⁴. De plus, bien que l'usage de l'étain ne soit pas aussi régulé que celui du plomb, son écotoxicité et sa pollution lors de son extraction sont bien plus importantes que celles du plomb³⁷.

Actuellement, le plomb contenu dans le solaire pérovskite représente 1 g/m², soit moins de 0,5 % de la masse totale de la cellule tandis que la quantité de plomb utilisée pour souder les cellules à base de silicium est estimée à 43 g/m². Dans les cellules pérovskites, c'est le plomb associé à un halogénure qui présente un risque car il peut être soluble dans l'eau³⁷. Pourtant, les

impacts environnementaux causés lors de la fabrication de matériaux pérovskites à base de plomb pour le photovoltaïque sont davantage liés à l'utilisation de solvants organiques dans la formulation de la pérovskite plutôt qu'à la présence du plomb lui-même⁴⁵. Par ailleurs, l'impact le plus significatif lors de la fabrication globale d'une cellule pérovskite résulte majoritairement de l'élaboration de l'électrode d'or.

Les risques liés au plomb sont en fait particulièrement présents lors du procédé d'extraction de la matière première et lors de la fin de vie⁴⁶. Ces étapes de la fin du plomb, en particulier celle de son recyclage, sont aujourd'hui encadrées et réglementées par la législation européenne et des entreprises de traitement de ces déchets ont été mises en place⁴⁷. Les impacts environnementaux et humains sont conséquents dans les pays en voie de développement où les produits en fin de vie sont envoyés par les entreprises pour lesquelles le recyclage n'est pas rentable, et qui cherchent à contourner ces réglementations car plus contraignantes et coûteuses pour elles. Cela concerne essentiellement l'industrie des batteries au plomb, qui sont utilisées dans les voitures⁴⁸. On peut compter en effet jusqu'à une vingtaine de kilogrammes de plomb dans une batterie de voiture. Par ailleurs, le procédé d'extraction du plomb est source de rejets de vapeurs de plomb et de CO₂ dans l'environnement, c'est pourquoi le recyclage du plomb est d'autant plus important qu'il permettrait également de réduire la quantité issue de ressources minières et les impacts que cela engendre.

Une étude de l'institut technologique du Massachussetts (MIT) a montré la faisabilité de réutiliser le plomb contenu dans les batteries de voitures pour la fabrication de cellules solaires pérovskites⁴⁹.

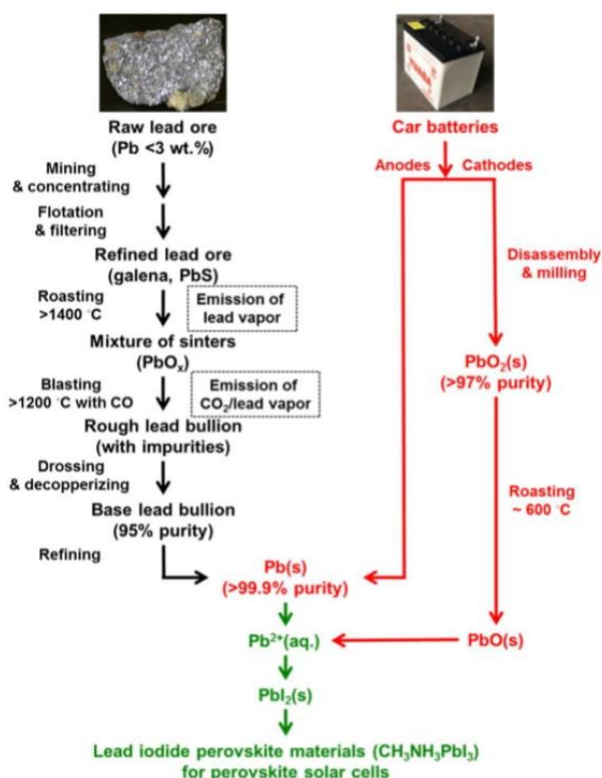


Figure I-14 Illustration des procédés de synthèse des pérovskites à base d'iodure de plomb (MAPI) à partir de Plomb issu du minerai (raw lead ore) ou de batteries de voiture (car batteries)⁴⁹

Le plomb, extrait à la fois de l'anode et de la cathode de la batterie, a pu être récupéré pour synthétiser de l'iodure de plomb, matériau précurseur pour l'élaboration des pérovskites (cf. Figure I-14). Non seulement ce travail propose un processus permettant de valoriser le plomb des batteries de voiture en fin de vie, mais il met également en relief deux résultats notables. D'une part ce procédé d'extraction du plomb nécessite une plus faible température (et donc moins d'énergie) que le procédé traditionnel, mais il montre également que le produit à base de plomb est d'une grande pureté et donne lieu à des performances photovoltaïques similaires à celles obtenues après utilisation de précurseurs de plomb commerciaux. De plus, l'équipe a évalué qu'une batterie de voiture pourrait à elle seule fournir suffisamment de plomb pour fabriquer plus de 700 m² de cellules solaires pérovskites.

Enfin, plusieurs travaux ont démontré la faisabilité de récupérer le plomb des cellules pérovskites pour le réutiliser lors de la fabrication de nouvelles cellules solaires^{39,50}. L'ensemble de ces recherches offrent la perspective de pouvoir développer le photovoltaïque pérovskite tout en maîtrisant et en limitant les impacts négatifs liés au plomb, en attendant de trouver un matériau de substitution convenable pour une vision au long terme de cette filière.

En vue d'un progrès à court/moyen terme, la technologie des cellules tandem qui se base sur l'association d'une cellule silicium avec une cellule pérovskite semble être une stratégie prometteuse et a été étudiée dès 2014 par plusieurs laboratoires, menant ainsi à l'élaboration de dispositifs d'un rendement d'environ 14 % pour les premiers essais, atteignant aujourd'hui plus de 25 %⁵¹⁻⁵⁷. Elles font déjà l'objet de recherche industrielle pour un développement à plus grande échelle^{58,59} et notamment par Oxford PV qui détient aujourd'hui le record d'efficacité qui s'élève à 28 % (certifié par le NREL)⁶⁰⁻⁶². Les impacts environnementaux sont également étudiés pour ce type de cellules et semblent apporter un avis favorable à l'utilisation de cellules tandem^{46,63}. Une analyse de cycle de vie a notamment été réalisée spécifiquement sur la cellule tandem développée par Oxford PV et a montré que le potentiel de réchauffement planétaire est lié à 73 % à la cellule de silicium et que les émissions de plomb ne contribuent qu'à 0,27 % à l'impact sur la santé humaine et l'eau douce⁶⁴.

Cependant, d'une manière générale, pour obtenir un bénéfice environnemental, il est estimé que le PV pérovskite doit être très performant (rendement supérieur à 20 %) et avec une durée de vie supérieure à 20 ans pour être compétitif avec la technologie traditionnelle des cellules à base de silicium^{55,63}. Pour évaluer cette compétitivité, le critère standard du coût moyen de l'énergie (LCOE « levelized cost of electricity ») permet de comparer les différentes technologies de production d'électricité^{24,55}. Ce coût dépend des coûts de la matière première, de l'installation, de la maintenance, de la fabrication, du transport mais aussi du gain d'énergie. Si l'on prend en compte le réseau global, il faut augmenter l'efficacité et la durée de vie des modules photovoltaïques pour baisser ce coût. Ces conditions de durabilité et de haute performance à long terme sont donc des critères incontournables, y compris pour l'élaboration de cellules pérovskites simples.

La filière à base de matériaux pérovskite semble donc être capable de répondre au besoin de développement d'une technologie photovoltaïque performante, bas coût et peu polluante. De plus, elle offre la voie à de nombreuses applications, allant des couches semi-transparentes sur verre, à du photovoltaïque sur substrat flexibles²⁸ ou au domaine du spatial⁶⁵.

Des solutions prometteuses pour l'avenir de la filière pérovskite sont d'ores et déjà proposées. Néanmoins, que ce soit d'un point de vue économique, social ou environnemental, des améliorations scientifiques restent encore nécessaires. En particulier, améliorer les performances d'une cellule photovoltaïque pérovskite reste un objectif de premier plan, aussi bien pour la recherche appliquée que pour la recherche fondamentale, indispensable à la compréhension des phénomènes mis en jeu.

Les parties suivantes sont consacrées à la présentation du matériau pérovskite dans le contexte des cellules photovoltaïques, ainsi qu'aux limitations actuelles de cette technologie.

1.A.3. Le matériau pérovskite comme absorbeur solaire

La rapide progression de la filière photovoltaïque pérovskite est le fruit de l'activité croissante de la recherche sur ce sujet et est corrélée à la quantité de publications produites ces dernières années. Dès 2013, Henry J. Snaith a su en voir le potentiel et prédire l'engouement pour cette nouvelle technologie, basée sur l'utilisation de matériaux pérovskites halogénés aux propriétés électroniques très adaptées à l'application solaire⁶⁶.

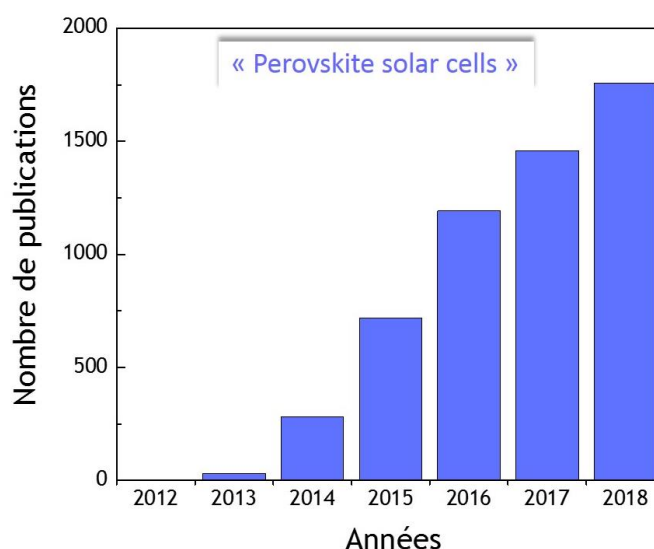


Figure I-15 Nombre d'articles publiés chaque année dont les mots « perovskite » et « solar » et « cells » apparaissent dans le titre d'après une recherche Web Of Science

Pour exemple, la Figure I-15 représente le nombre d'articles publiés chaque année depuis 2012 possédant dans leur titre les mots « perovskite », « solar » et « cells » d'après une recherche sur Web Of Science. Une augmentation fulgurante du nombre de publications est observée ces dernières années, illustrant le dynamisme de cette filière.

Mais qu'est-ce qu'une pérovskite ?

Le mot « **pérovskite** » correspond à une structure de matériau du type ABO_3 et a été pour la première fois employé pour le minéral $CaTiO_3$ découvert en 1839 par Gustav Rose. Il doit son nom au minéralogiste russe L. A. Perovski. Il existe une grande famille de pérovskites. La première structure pérovskite **halogénée** a été observée par Moller en 1958 dans des halogénures de plomb au césium ($CsPbX_3$). Ces structures présentent des propriétés photoconductrices qui se sont révélées modifiables en fonction de l'halogénure employé (iodure I^- , chlorure Cl^- , bromure Br^-). Les premières utilisées pour le photovoltaïque sont dites « **hybrides** » car elles comportent à la fois un élément inorganique et un élément organique. Elles font parties des pérovskites dont la structure est du type ABX_3 où A est un cation organique, B un cation métallique et X un halogénure. Elles présentent des structures stables et variées en fonction de la température, comme une forme tétragonale, orthorhombique ou cubique, souvent celle recherchée pour l'application photovoltaïque (Figure I-16)⁶⁷.

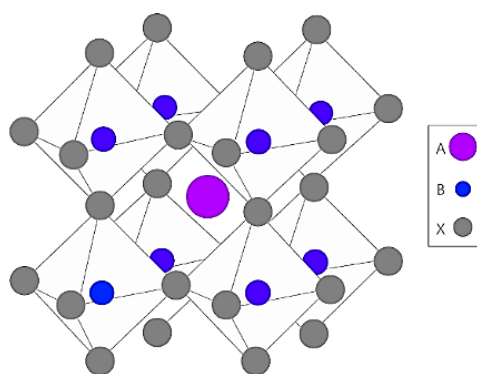


Figure I-16 Structure (cubique) cristalline ABX_3 d'une pérovskite où A est un cation organique, B un cation métallique et X un halogénure.

En 1978, la première **pérovskite halogénée hybride**, possédant comme cation organique le méthylammonium ou MA ($CH_3NH_3^+$), a été synthétisée. Cette pérovskite $CH_3NH_3PbI_3$, nommée aussi **MAPI**, est celle qu'on retrouve dans la première cellule certifiée (3,8 % de rendement) élaborée en 2009. Elle reste à ce jour une pérovskite de référence en tant qu'**absorbeur** solaire dans cette filière photovoltaïque⁶⁸.

En effet, le matériau présente un comportement semi-conducteur dont le gap optique ($\sim 1,55$ eV), associé à une transition directe, lui permet d'absorber efficacement la partie visible du spectre solaire, partie représentée en Figure I-17, tout en présentant des mobilités de charges élevées.

Ces pérovskites ont une structure cubique dont les sommets sont formés par un cation métallique (Pb^{2+} dans le cas de la MAPI). Le centre est occupé par un gros cation organique (ici $CH_3NH_3^+$) et les sites octaédriques sont formés par les halogénures tels que I^- . Une des alternatives à la MAPI est la MAPI chlorée : $CH_3NH_3PbI_{(3-x)}Cl_x$ ou **MAPI-Cl**, où le chlore

occupe certains sommets des octaèdres. Sa concentration est faible ($x < 0,1$) et les propriétés optiques de la pérovskite ne changent pas⁶⁹. L'intérêt majeur de la MAPI-Cl est qu'elle possède une très grande longueur de diffusion (supérieure à 1 μm) comparée à celle de la MAPI qui est d'environ 100 nm⁷⁰. Son utilisation a fait l'objet de plusieurs études qui ont également révélé une diminution des défauts dans la pérovskite⁷¹.

Ce sont ces deux pérovskites qui ont été utilisées dans le cadre de cette thèse. Néanmoins il existe de nombreuses pérovskites halogénées différentes. Il est en effet possible de modifier les propriétés optoélectroniques de la pérovskite en jouant sur les éléments qui la composent, en les substituant ou bien en les mixant⁶⁷.

Les pérovskites hybrides halogénées obéissent à un facteur de tolérance établi par Goldschmidt pour obtenir la symétrie cristalline désirée (cubique dans notre cas), conduisant à un réseau tridimensionnel adapté à l'application^{72,73}. Comme nous pouvons le voir en Figure I-17 (a), la MAPI est très foncée car elle absorbe la totalité des couleurs de la lumière visible.

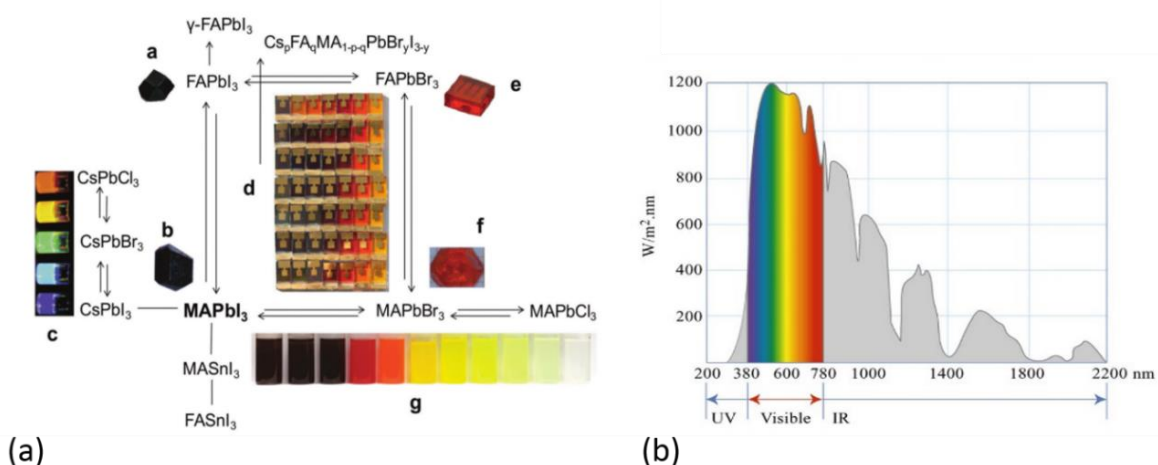


Figure I-17 (a) Propriétés optiques des pérovskites halogénées en fonction de leur composition⁶⁷
 Cette figure illustre la versatilité des matériaux hybrides pérovskites et l'adaptabilité de leurs propriétés d'absorption. Le monocristal de FAPbI est représenté en a, le monocristal de MAPI en b. Les pérovskites CsPbX₃ sont présentées sous leur forme colloïdale en c. Des cellules solaires de différentes compositions MA/FA-Pb-Br/I sont présentées en d. Enfin, e et f présentent des monocristaux de FAPbBr et MAPbBr respectivement, et g des nanocristaux de MAPbX (X= Cl, Br, I) sous forme colloïdale.
 (b) Spectre Solaire

La pérovskite de type MAPI est celle qui compose les premières cellules pérovskites certifiées. Les dernières cellules certifiées les plus performantes sont quant à elles composées de pérovskites mixtes, c'est-à-dire de plusieurs cations (par exemple un mélange de méthylammonium et de formamidinium) et/ou d'un mélange d'halogénures (I, Cl, Br), cf. Figure I-18 (b). En effet, ces nouvelles pérovskites semblent plus stables et mènent à de meilleures performances photovoltaïques⁷⁴. L'utilisation de ces pérovskites ne représentait jusqu'en 2017 qu'une minorité de publications par rapport au nombre global de publication sur le sujet des cellules solaires pérovskites, comme montré en Figure I-18 (a).

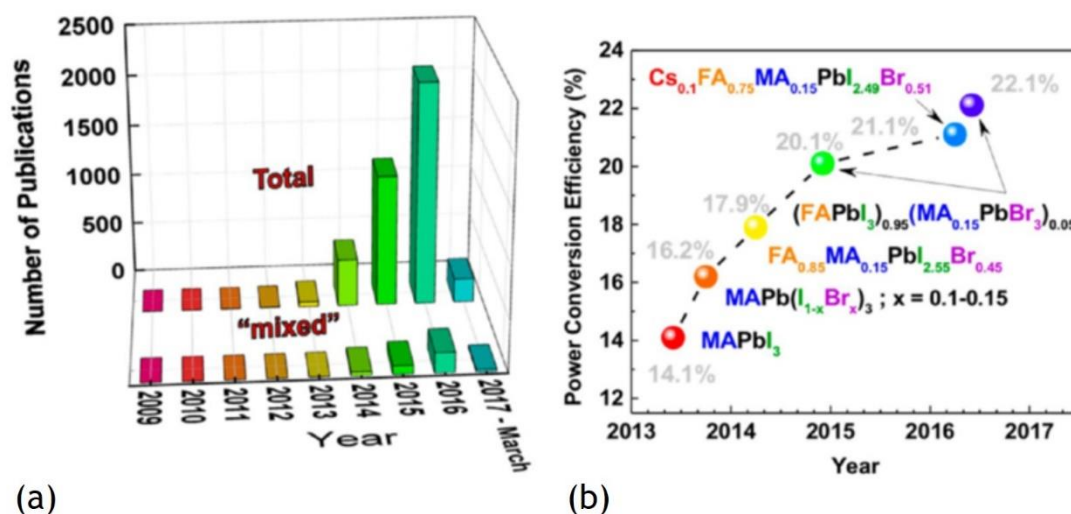


Figure I-18 (a) Nombre de publications d'après Web of Science en fonction des années suivant la recherche : « perovskite » et « solar » et « cell » (et « mixed »). (b) Meilleures cellules solaires pérovskites certifiées par le NREL avec la spécificité des pérovskites qui les composent⁷⁴

De manière générale, les pérovskites hybrides halogénées possèdent une grande mobilité de charges ainsi qu'un gap optique propice à une forte absorption dans le visible grâce à sa valeur de bande interdite et une transition directe. Pour donner un ordre d'idée, quelques grandeurs sont répertoriées en Tableau I-2, pour la pérovskite et pour le silicium⁷⁵. Les propriétés de la pérovskite surpassent celles du silicium en termes de coefficient d'absorption et de mobilité et concentration des charges.

Tableau I-2 Propriétés physiques de la pérovskite et du silicium⁷⁵

	Perovskite	Si
Largueur de bande interdite/Gap (eV)	1,5 (ajustable)	1,1
Coefficient d'absorption (cm ⁻¹)	10 ⁴⁻⁵	10 ³
Mobilité de charges (cm ² /V ⁻¹ /s ⁻¹)	Jusqu'à 2000	1500
Concentration de charges (cm ⁻³)	10 ¹⁶⁻¹⁷	10 ¹⁶
Durée de vie des charges	> 100 ns	ms

Malgré de très bonnes propriétés optoélectroniques, les performances des cellules à base de pérovskite sont contrebalancées par leur faible durée de vie, due à l'instabilité du matériau pérovskite. Plusieurs phénomènes conduisant à une dégradation ont été mis en évidence : l'humidité, l'exposition aux UV et à l'oxygène, l'instabilité thermique^{34,76}. Ces phénomènes sont liés aux propriétés du matériau pérovskite mais dépendent aussi des matériaux qui entourent ce dernier, c'est pourquoi il est primordial d'étudier le fonctionnement et l'architecture de l'ensemble de la cellule solaire pérovskite^{77,78}.

1.A.4. Fonctionnement et architecture des cellules solaires pérovskites

Une cellule photovoltaïque pérovskite se présente sous la forme d'un **ensemble de couches minces** (de la centaine de nanomètres au micron) déposées généralement **sur du verre** (Figure I-19 (a)). Son principe de fonctionnement repose sur l'absorption de la lumière par le matériau pérovskite qui produit des **charges libres** (une paire électron-trou) photo-générées et extraites à l'aide de **contacts sélectifs** (Figure I-19 (b)). En effet, comme représenté schématiquement en Figure I-19, le matériau pérovskite se situe au milieu de la cellule photovoltaïque. En atteignant la couche pérovskite, la lumière visible du soleil permet à des électrons de la bande de valence de la pérovskite d'atteindre sa bande de conduction, créant ainsi des trous. La paire électron-trou (exciton) conduit rapidement à la séparation de charges libres, dans la mesure où l'énergie de liaison des excitons dans la pérovskite référence MAPI est de quelques dizaines de meV à température ambiante⁷⁹. Ces charges sont ensuite extraites grâce à un matériau **transporteur d'électrons** et un matériau **transporteur de trous**, nommés respectivement d'après leurs acronymes anglais **ETL** (*Electron Transport Layer*) et **HTL** (*Hole Transport Layer*), de part et d'autre de la pérovskite. Les charges vont ensuite diffuser pour être collectées aux électrodes de contact de la cellule photovoltaïque (électrode de collecte transparente et contre-électrode).

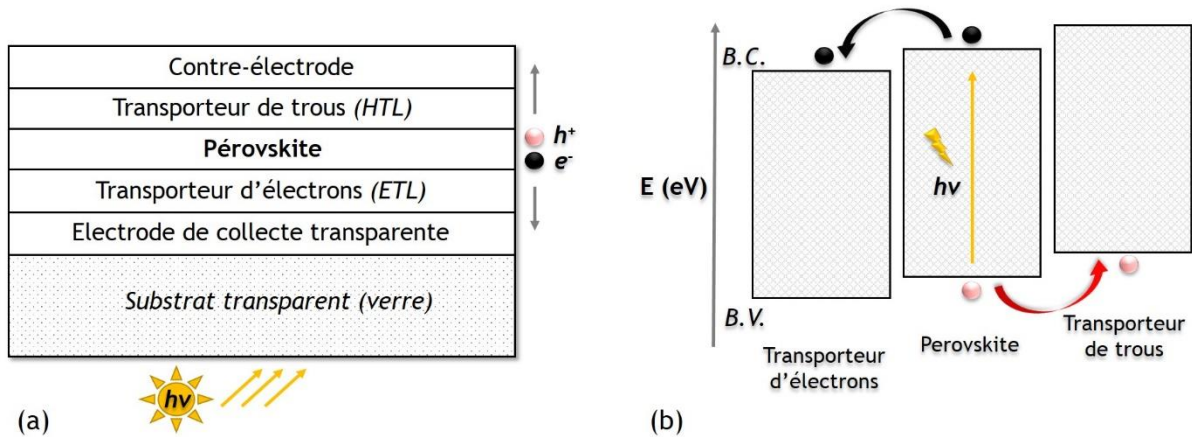


Figure I-19 (a) Ensemble des couches qui composent une cellule photovoltaïque pérovskite (b) Schéma de principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque pérovskite

Tout comme il existe beaucoup de type de pérovskites, il existe beaucoup d'architectures possibles, selon les électrodes utilisées puisque chaque couche peut être modifiée indépendamment des autres⁸⁰. Plusieurs critères sont donc à prendre en compte pour choisir les bons matériaux. Outre la question de la stabilité et de la facilité de fabrication, il faut en effet tenir compte de leurs propriétés électroniques (mobilité des charges, niveaux d'énergie) et optiques (transparence des couches pour que la lumière puisse atteindre la pérovskite). Il existe de nombreuses combinaisons possibles, illustrées en Figure I-20. Le choix de l'architecture de la cellule photovoltaïque pérovskite utilisée pour cette thèse est détaillé au chapitre II.

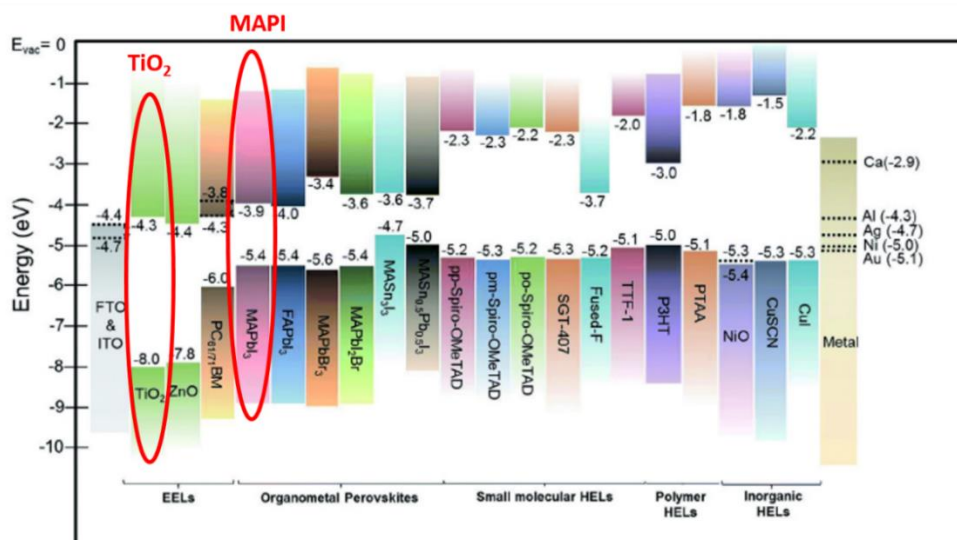


Figure I-20 Niveaux d'énergie des différents matériaux utilisés comme transporteurs d'électrons (EEL/ETM) à gauche, absorbeurs (organometal perovskite) au milieu, et transporteurs de trous à droite (HEL/HTL) dans l'élaboration des cellules photovoltaïques pérovskites⁸⁰

Nous nous intéressons ici en particulier à la **couche transporteuse d'électrons** : le dioxyde de titane, **TiO₂**. Il s'agit historiquement du semi-conducteur utilisé sous la forme d'une **couche mésoporeuse transparente** dans les cellules DSSCs pour collecter les électrons, et reste à ce jour le matériau transporteur d'électrons le plus couramment utilisé dans les cellules pérovskites^{33,81}. En effet, les performances des dispositifs ne sont pas uniquement liées à la pérovskite mais dépendent aussi des autres matériaux qui composent la cellule ainsi que des interfaces entre chaque couche. Parmi les limitations aux bonnes performances des cellules photovoltaïques pérovskite se trouvent les mécanismes qui entrent en concurrence avec la séparation des charges photo-générées et qui limitent l'extraction des charges⁷⁵. Le rendement est donc limité par une mauvaise collecte des charges (des **électrons e⁻** d'un côté et des **trous h⁺** de l'autre). Il peut exister de multiples mécanismes concurrents, tels que le piégeage de charges qui peuvent induire des recombinaisons non-radiatives. Les principaux mécanismes limitants sont ainsi présentés en Figure I-21.

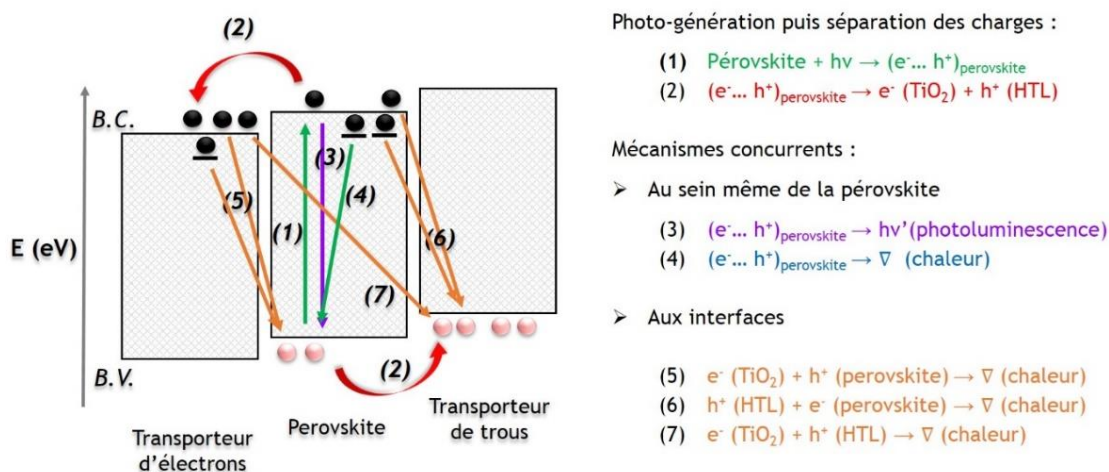


Figure I-21 Principaux mécanismes qui peuvent avoir lieu au sein de la pérovskite et à ses interfaces

Le rôle des **interfaces** est donc primordial, en particulier celui de la pérovskite avec le TiO_2 , collecteur d'électrons. Bien que le TiO_2 soit un semi-conducteur tout à fait adapté pour cette fonction (peu coûteux, facile d'élaboration, nanostructuré, transparent, niveaux d'énergie adéquats), il existe un grand nombre de défauts dans la **couche mésoporeuse de TiO_2** qui piègent les électrons photo-générés ou limitent l'efficacité du transport électronique jusqu'à l'électrode. Ces derniers ne peuvent donc pas être collectés et risquent de se recombiner avec des trous présents dans la pérovskite, limitant ainsi le rendement de la cellule photovoltaïque. Par ailleurs, la pérovskite est un matériau très sensible dont la cristallisation est fortement liée à la couche sur laquelle elle est déposée. Ses performances ainsi que sa durée de vie sont donc étroitement liées à cette couche sous-jacente^{82,83}.

Des recherches sont menées pour trouver un matériau alternatif au TiO_2 . Parmi les matériaux dont les caractéristiques peuvent convenir, le ZnO ainsi que le SnO_2 sont les oxydes les plus étudiés, offrant l'avantage d'une fabrication à plus basse température et donc encore moins coûteuse que celle du TiO_2 ⁸⁴⁻⁸⁶. Le SnO_2 s'avère être un ETL efficace en structure planaire au sein des cellules pérovskites dont des rendements de plus de 20 % ont été reportés dans la littérature⁸⁷. Cependant, ces deux matériaux sont confrontés à d'autres problèmes. En effet, bien que possédant une très grande mobilité des charges, le ZnO par exemple conduit à un fort taux de recombinaison de charges dû à de nombreux défauts à sa surface, et présente un problème de stabilité, réduisant la durée de vie des cellules pérovskites⁸⁸. En parallèle, des études sont également menées afin d'aller vers des structures planaires à base de TiO_2 . Bien que ces systèmes montrent un fort intérêt, des améliorations restent encore à fournir pour égaler les structures mésoporeuses à base de TiO_2 , en termes de performances et de stabilité⁸⁹. A ce jour, les dispositifs les plus stables et les plus performants restent d'une manière générale ceux contenant une électrode mésoporeuse à base de TiO_2 ^{33,90}.

De plus, il semble possible de recycler les cellules photovoltaïques pérovskites sans altérer la couche de TiO_2 . En effet, les équipes de M. Grätzel et A. Hagfeldt *et al.* ont réalisé un recyclage facile de cellules pérovskites tout en conservant la couche mésoporeuse de TiO_2 . Le processus de démantèlement utilisé ne nécessite que 10 minutes, et les cellules photovoltaïques élaborées à partir de ces substrats (une trentaine) ont donné des rendements quasi-identiques aux cellules initiales⁴¹. De même, B. J. Kim *et al.* ont retiré par dissolution les couches supérieures (pérovskite/transporteur de trous/contre-électrode) de la cellule photovoltaïque et ont réutilisé le système « verre + électrode transparente + TiO_2 » pour élaborer de nouvelles cellules photovoltaïques pérovskites. Ils ont obtenus des performances constantes, et ce pour une séquence de 10 recyclages⁴⁰.

Il semble donc pertinent d'investir du temps et des moyens de recherche dans l'élaboration d'une couche mésoporeuse de TiO_2 de meilleure qualité. Dans tous les cas, l'amélioration des dispositifs passe par l'élaboration de nouveaux matériaux. La **stratégie** proposée dans le cadre de cette thèse est de remplacer cette couche mésoporeuse de TiO_2 par une **couche mésoporeuse à base de nanostructures de carbone et de TiO_2** , en utilisant en particulier les matériaux de type **graphène**. L'ensemble de ces matériaux sont discutés dans la partie suivante.

B. Architectures à base de nanostructures de carbone et de TiO_2

La filière photovoltaïque à base de pérovskite fait appel aux nanosciences de par son utilisation de matériaux nanostructurés tels que le TiO_2 , formant la couche mésoporeuse qui collecte les électrons photo-générés.

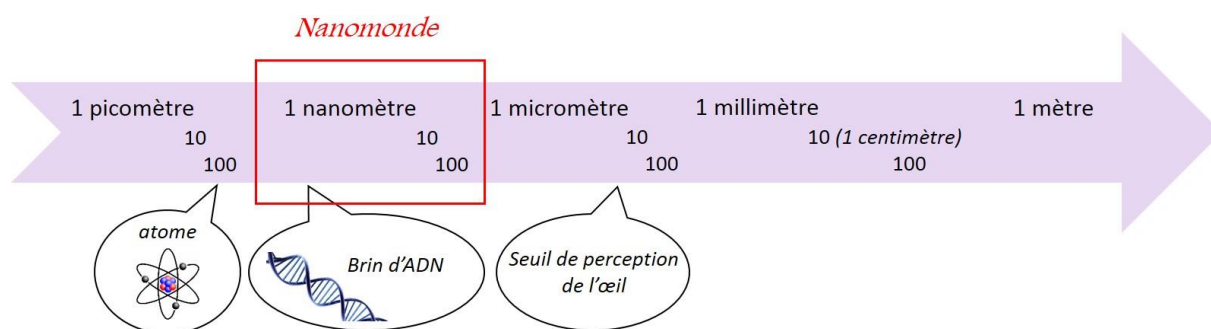


Figure I-22 Positionnement de l'échelle nanomètre parmi les différentes échelles de taille du picomètre au mètre

Le nano est omniprésent dans notre environnement. Il peut être d'origine naturelle, sous la forme de nanoparticules par exemple (embruns, tempêtes de sable, résidus d'éruption volcanique, etc.) ou de matériaux nanostructurés (os, nacre, etc.), mais l'homme en rejette également de façon non intentionnelle (combustion des énergies fossiles, incinération, etc.). De plus, les nano-objets ont également vu le jour de façon intentionnelle, lors de la fabrication de différents dispositifs, et font désormais partie de notre quotidien. On les retrouve notamment dans les cosmétiques, les peintures, mais aussi plus récemment dans les domaines de l'électronique ou de l'énergie.

Les nanomatériaux possèdent des propriétés spécifiques du fait de leur rapport surface/volume élevé. Ils possèdent de ce fait une grande réactivité et présentent donc un fort intérêt dans toutes les applications en lien avec des surfaces ou interfaces. L'utilisation et la fabrication des nano-objets posent des questions éthiques car les particules de taille nanométrique peuvent présenter un danger pour l'environnement et pour la santé. En effet, leur très petite taille leur permet de franchir certaines membranes du corps humain et leur réactivité peut conduire à des effets biologiques néfastes. Néanmoins, ce sont ces mêmes propriétés qui sont d'une grande utilité dans le domaine médical, pour l'imagerie médicale (nanotraceurs) ou la médication (vecteurs de médicaments ciblés sur des cellules malades). Le marché des nanotechnologies s'est considérablement développé depuis le début des années 2000, c'est pourquoi les études de toxicologie se sont renforcées⁹¹ et les réglementations se font de plus en plus strictes pour protéger les travailleurs, le public et l'environnement. Les nanomatériaux ont notamment connu un essor dans le domaine de l'énergie et sont de plus en plus étudiés⁹².

Un nano-objet peut se présenter sous différentes formes, répertoriées dans le tableau ci-dessous :

Tableau I-3 Classification des nano-objets en fonction de leurs dimensions

1 dimension externe < 100 nm	Nanofeuillets (incluant nanoplaquette, nanorevêtement)
2 dimensions externes < 100 nm	Nanofibres (incluant nanotige, nanotube, nanofil)
3 dimensions externes < 100 nm	Nanoparticules

Nous nous intéressons ici à des nano-objets bien spécifiques : les **nanoparticules de TiO₂**, les **nanotubes de carbone** et les nanofeuillets carbonés (**graphène**), ainsi qu'à leur association pour l'obtention de **nanocomposites** pour le photovoltaïque.

1.B.1. Le TiO₂ pour le photovoltaïque

Propriétés

Le TiO₂ est un matériau très largement utilisé dans de nombreux domaines : les peintures, les crèmes solaires, les dentifrices, etc. C'est un matériau attractif car peu coûteux, abondant et stable chimiquement et optiquement. Il suscite par ailleurs un vif intérêt auprès de la communauté scientifique, notamment sous sa forme nanométrique, pour des applications telles que dans la photocatalyse (pour la dépollution ou bien la génération d'hydrogène), les batteries rechargeables et le photovoltaïque de troisième génération. Il est en effet crucial dans notre cas de maximiser la surface spécifique du TiO₂ pour faciliter les réactions qui ont lieu à sa surface, d'où l'intérêt d'utiliser des nanoparticules. De plus, les nanoparticules de TiO₂ offrent une grande mobilité qui permet de collecter les électrons injectés dans sa bande de conduction⁹³. La découverte de Fujishima et Honda en 1972 sur les propriétés photocatalytiques du TiO₂ dans la dissociation de l'eau marque le début de la recherche sur le TiO₂ dans le domaine de la conversion d'énergie solaire^{94,95}.

Semi-conducteur inorganique, le dioxyde de titane existe dans la nature majoritairement sous trois phases cristallines (Figure I-23 (a)) : le **rutile** (quadratique), l'**anatase** (quadratique) et la **brookite** (orthorhombic). Le TiO₂ peut être considéré comme un ensemble d'octaèdres TiO₆ dont l'agencement est différent pour ces trois phases. Quelques-unes de leurs caractéristiques sont présentées en Figure I-23 (b)⁹⁶⁻⁹⁸.

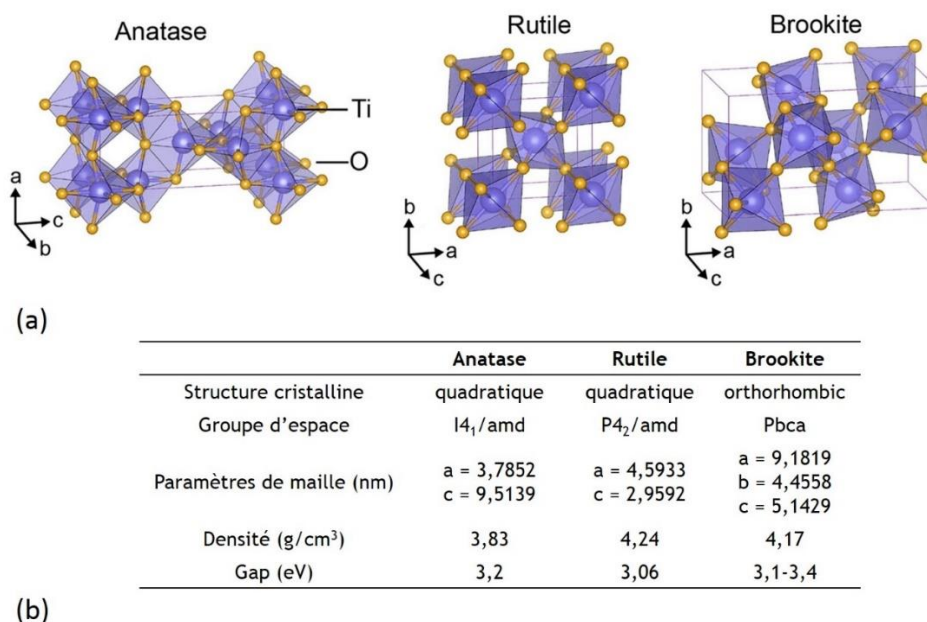


Figure I-23 (a) Structures cristallines des trois phases naturellement présentes de TiO_2 (b) Propriétés associées⁹⁸

Il existe également d'autres phases de TiO_2 , formées dans des conditions de hautes pressions, telles le **TiO_2 -II** (nommée aussi srilankite et columbite) d'une structure orthorhombique de type α - PbO_2 (groupe d'espace $Pbcn$). Tout comme l'anatase et le rutile, le TiO_2 -II est formé d'octaèdres TiO_6 . Dans le cas du rutile, les octaèdres sont alignés selon l'axe c , tandis qu'ils forment des zig-zag dans le cas du TiO_2 -II. Cela rend le TiO_2 -II légèrement plus dense que le rutile⁹⁹. D'après la littérature, le TiO_2 -II peut être formé à partir d'anatase (plutôt par broyage) ou bien le plus souvent à partir de rutile.

Certaines propriétés des polymorphes du TiO_2 , autre que l'anatase, le rutile et la brookite, restent encore aujourd'hui assez méconnues. Zhu *et al.* ont estimé par le calcul théorique les gaps électroniques des polymorphes du TiO_2 , y compris les phases stables à haute pression. D'après eux, le TiO_2 -II posséderait un gap quasi-direct, supérieur à celui de l'anatase et du rutile (~ 4 eV)¹⁰⁰. En termes d'applications, la phase TiO_2 -II a aussi été étudiée pour une application dans les batteries lithium-ion : Mukai et Yamada ont utilisé du TiO_2 de type TiO_2 -II comme électrode négative au sein de batteries lithium-ion et ont obtenu de meilleures propriétés électrochimiques qu'avec l'utilisation d'une électrode à base de TiO_2 anatase ou de TiO_2 rutile^{101,102}.

Parmi toutes ces formes, la phase la plus présente est la phase rutile, car plus stable à température et pression ambiantes pour une taille macroscopique. Cependant, au-dessous d'une taille critique, de l'ordre du nanomètre, la phase anatase devient plus stable que la phase rutile. Ce phénomène a été étudié par Ranade *et al.* qui ont conclu que l'anatase est énergétiquement favorisée pour les plus petites particules (< 40 nm)¹⁰³.

L'anatase, phase métastable, peut néanmoins se transformer facilement en rutile à partir de 500 °C (cf. Figure I-24)^{96,104,105}. La transition de phase anatase-rutile est très étudiée dans la littérature qui a mis en évidence l'influence de la taille des nanoparticules dans ce processus¹⁰⁶⁻¹⁰⁹. Il s'agit des deux formes de TiO₂ les plus étudiées.

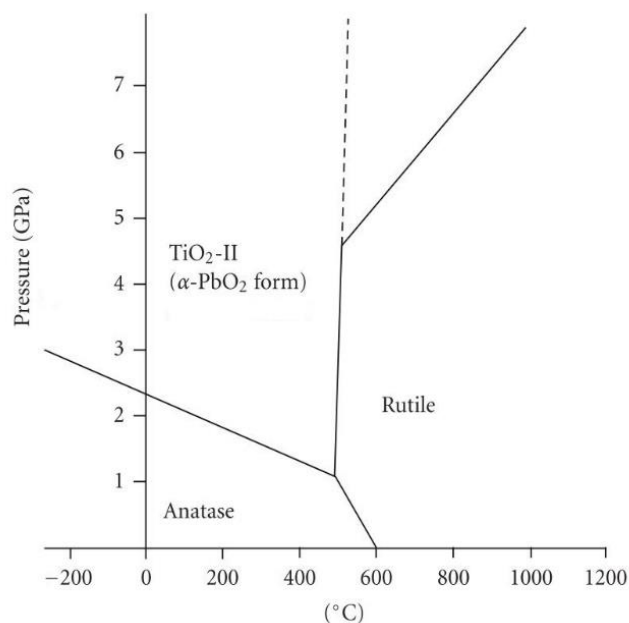


Figure I-24 Diagramme de phase du TiO₂ pour des températures jusqu'à 1200°C et une pression jusqu'à 7 GPa¹⁰⁴

La **phase anatase** est la plus recherchée et la plus utilisée dans le cadre des cellules PV pérovskite du fait de sa transparence et de la grande surface spécifique (rapport surface/masse) offerte par la petite taille de ses nanoparticules. Son **gap de 3,2 eV** est associé à une **forte absorption dans l'UV**.

Synthèses par voie liquide

Il existe de multiples techniques par voie liquide ou gazeuse pour obtenir des **nanoparticules de TiO₂**, donc les principales sont présentées ici de façon non-exhaustive.

Parmi les **voies liquides**, nous pouvons citer le **procédé sol-gel** correspondant à une ou deux étapes qui sont : la formation du « sol » qui est une suspension colloïdale et la transformation du « gel » solide¹¹⁰. Dans notre cas, la synthèse consiste en une hydrolyse de composés à base de titane qui peuvent être inorganiques (tels que le tétrachlorure de titane (TiCl₄)), ou bien organiques (généralement des alkoxydes de titane). Cette technique souple permet d'ajuster les propriétés des nanoparticules formées telles que la taille¹¹¹ ou la forme¹¹². Il est par exemple possible d'élaborer, selon le milieu réactionnel, des nanoparticules de phases différentes (anatase, rutile, brookite) et de différentes morphologies (nanosphères, nanotubes, nanoplaquettes, etc.)¹¹³.

Les alkoxydes de titane, tels que le tétraisopropoxyde de titane (TTIP), sont également les précurseurs utilisés dans la synthèse de nanoparticules par **procédé hydrothermal**¹¹⁴. Ce procédé se base sur une réaction en milieu aqueux et est conduit en autoclave dans des conditions de pression et de température contrôlées. Selon le pH et les précurseurs utilisés, ce procédé peut également mener à différentes cristallisations et morphologies de nanoparticules de TiO₂. Les colles commerciales de TiO₂ utilisées pour l'application photovoltaïque sont très souvent basées sur la méthode hydrothermale.

Une alternative au procédé hydrothermal, est le **procédé solvothermal** qui se déroule dans un milieu non-aqueux (solvant organique). Ici, la cristallinité et la morphologie des nanoparticules de TiO₂ sont étroitement liées au solvant, au pH, à la composition des précurseurs ainsi qu'à la température et au temps de réaction¹¹⁴.

Bien que ces méthodes par voie liquide soient précises et permettent un certain contrôle des propriétés des matériaux obtenus, elles présentent les inconvénients de devoir passer par des étapes de séparation de phases, de rinçage, séchage et calcination qui peuvent être longues, et de ne produire que de petites quantités de matière.

Synthèses en phase gaz

Les **procédés en phase gaz** sont des voies efficaces de production de nanoparticules¹¹⁵. Celui utilisé pour la production industrielle de TiO₂, et en particulier le TiO₂ « P25 » (composé d'environ 20% de rutile et 80% d'anatase) est la **combustion**. Plus précisément, la synthèse par pyrolyse de flamme est actuellement la méthode commerciale de production de nanoparticules la plus prospère. Ce procédé consiste à décomposer les précurseurs de titane dans une flamme de combustion créée par la réaction d'un combustible (air, oxygène) et d'un carburant (méthane, acétylène, éthylène). Le chlorure de titane (TiCl₄) et le tétraisopropoxyde de titane (TTIP) sont les précurseurs les plus utilisés pour cette synthèse. Les radicaux issus de leur décomposition forment des nanoparticules suite à des phénomènes de coagulation et de coalescence et d'un effet de trempe en sortie de flamme. Ce procédé de production en une étape permet de synthétiser de façon continue des nanoparticules, ici des nanoparticules de dioxyde de titane¹¹⁶.

Un autre procédé de **synthèse en phase gaz en une étape et continue** est la **pyrolyse laser**, dont le principe repose sur une interaction entre un laser CO₂ à très haute puissance et des précurseurs gazeux ou liquides, et qui permet de produire des nanoparticules aux propriétés contrôlées¹¹⁷. La pyrolyse laser a été développée en 1982 au *Massachusetts Institute of Technology* (MIT) par Cannon *et al.*, pour la production de céramiques non oxydes (Si₃N₄, SiC)¹¹⁷. Elle a ensuite été introduite en France en 1987 au CEA de Saclay par M. Cauchetier¹¹⁸. Cette technique très souple permet de produire des nanoparticules à grande échelle, grâce à un taux de production élevé^{119,120}. Dans le cas du TiO₂, la synthèse peut être notamment réalisée à partir de TiCl₄ ou de TTIP. La pyrolyse laser présente l'avantage de pouvoir ajuster finement les propriétés des nanoparticules de TiO₂ (taille, cristallinité), selon les paramètres de synthèse. De plus, par rapport au procédé de combustion, la pyrolyse laser permet de synthétiser du TiO₂

dopé (à l'azote par exemple) ou encore des nanocomposites à base de TiO_2 et de nanostructures de carbone^{121,122}.

La pyrolyse laser est le procédé utilisé dans cette thèse ; son principe est détaillé dans le Chapitre II (section 2.2.) où des précisions bibliographiques sont également apportées pour une meilleure compréhension des paramètres utilisés pour la synthèse des nanoparticules de TiO_2 .

Elaboration de TiO_2 sous forme de couche mince

Pour former des **couches minces nanostructurées de TiO_2** , plusieurs technologies sont possibles. Parmi elles, on peut citer les dépôts en phase vapeur tels que la CVD (Chemical Vapor Deposition – Dépôt Chimique en Phase Vapeur), qui se basent sur la décomposition de précurseurs à base de titane suivie d'une condensation directement sur substrat^{123,124}.

Dans le domaine du photovoltaïque pérovskite, la technique de dépôt bas-coût la plus utilisée en laboratoire pour élaborer des couches de TiO_2 est le **spin-coating**. Elle consiste à déposer une petite quantité de solution de précurseur au centre du substrat, qui va être ensuite étalée par centrifugation. Selon la quantité de matière déposée, la nature et viscosité de la solution, la vitesse et le temps de rotation du porte-échantillon, il est possible d'ajuster l'épaisseur et l'homogénéité de la couche mince. Le spin-coating est très facile à mettre en œuvre en laboratoire mais il existe également d'autres techniques comme par exemple la déposition par spray.

Par ailleurs, pour effectuer des dépôts à base de nanoparticules de TiO_2 sur de plus grandes surfaces en vue d'un développement industriel à bas-coût, nous pouvons citer la sérigraphie qui est une technique industrielle d'impression efficace et qui a déjà fait l'objet de nombreuses recherches pour l'adapter à une fabrication de photo-anodes pour les cellules DSSCs^{20,24,125}.

Défauts

Comme mentionné dans la section 1.A.4, il s'avère que le dioxyde de titane à l'échelle nanométrique conduit à des défauts à la surface des particules qui sont responsables d'effets de recombinaison de charge au sein d'une cellule pérovskite, limitant ainsi le rendement photovoltaïque. Les propriétés du TiO_2 sont étroitement liées à la concentration de défauts ponctuels qui peuvent être des lacunes d'oxygène, des lacunes de titane ou bien la présence de titane interstitiel. Ces défauts peuvent s'ioniser et mener à la formation de défauts électroniques impactant sur plusieurs propriétés fonctionnelles des oxydes métalliques : structure électronique, transport de charge, réactivité et photoréactivité⁹⁴. Il est donc essentiel de pouvoir élaborer des matériaux à base de TiO_2 avec des propriétés contrôlées, adaptées à l'application spécifique visée.

Les défauts les plus importants au sein du TiO_2 nanométriques sont les **lacunes d'oxygène** (qui influencent notamment la conductivité). Ces **défauts électroniques se traduisent par le piégeage d'électrons** ou de trous. Ils se trouvent à la surface du TiO_2 et ont donc un impact sur

l'interface avec la pérovskite au sein des cellules photovoltaïques, menant notamment à des **phénomènes de recombinaisons de charges qui limite le rendement des cellules pérovskites**. Pour réduire ces phénomènes et ainsi améliorer l'extraction et la collecte des charges, une stratégie est d'associer le TiO_2 à des espèces permettant un transfert rapide des électrons. Du fait de leurs excellentes propriétés conductrices et de leur stabilité, utiliser des nano-objets carbonés tels que le graphène semble être une stratégie prometteuse.

1.B.2. Nanostructures carbonées : des nanotubes de carbone au graphène

Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes intéressés aux nanostructures carbonées sous forme de graphène. Afin de mieux cerner la pertinence de l'utilisation de ce matériau, il est proposé dans cette partie de débiter par les nanotubes de carbone. Une application innovante des nanotubes de carbone pour le photovoltaïque pérovskite fait l'objet du chapitre V.

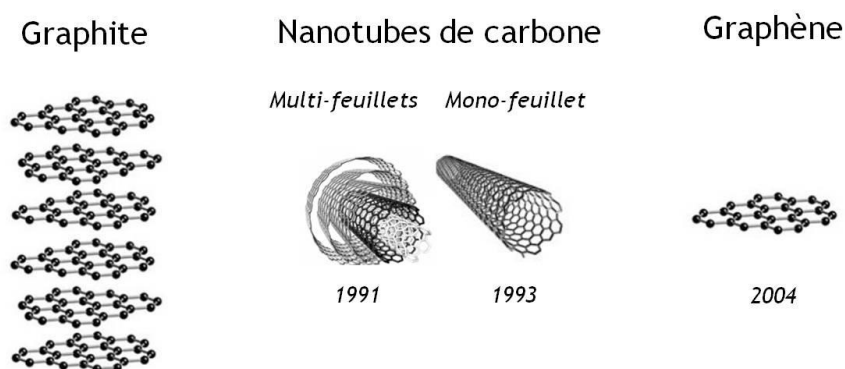


Figure I-25 Structure du graphite, nanotubes de carbone et graphène et les dates associées de leur première synthèse¹²⁶⁻¹²⁸

Synthétisés pour la première fois en 1991 par Iijima¹²⁶, les **nanotubes de carbone (NTCs)** sont des tubes composés d'hexagones d'atomes de carbone et dont le diamètre est de l'ordre de quelques nanomètres. Ils peuvent être multi-feuillets ou mono-feuillet (cf. Figure I-25). Selon l'arrangement des atomes (zig-zag, armchair, chiral) une des caractéristiques est la grande mobilité des charges ($100\,000\text{ cm}^2/\text{Vs}$) qui suscite de l'intérêt notamment pour le photovoltaïque¹²⁹.

En effet, compte tenu de ses propriétés, les nanotubes de carbone ont été incorporés au TiO_2 dans l'élaboration de cellules DSSCs en vue d'améliorer le transport des charges qui peut se faire par les nanotubes de carbone. Pour donner un ordre d'idée, dans une couche mésoporeuse de $10\text{ }\mu\text{m}$ d'épaisseur, le nombre d'interfaces de TiO_2 traversées par les électrons photo-générés est estimé à 10^6 , tandis que leur libre parcours moyen est de seulement 35 nanoparticules lorsque la couche possède 0,1% m. de nanotubes de carbone¹³⁰. Ces trajets ont été schématisés par Chen *et al.* et sont présentés en Figure I-26 (a) et (b)¹³¹.

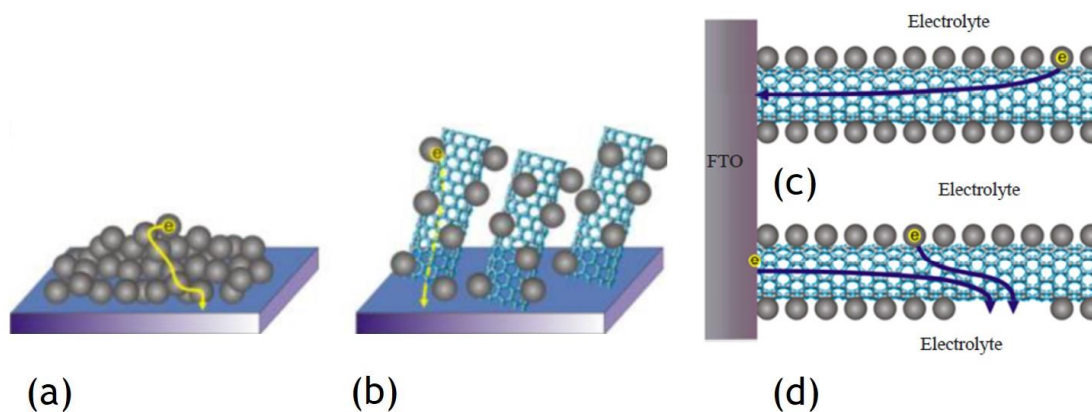


Figure I-26 Schéma du trajet parcouru par un électron photo-généré (a) dans une couche mésoporeuse de TiO_2 (b) dans une couche composite TiO_2 /nanotubes de carbone (c) trajets possibles des électrons selon l'état de recouvrement des NTCs par les nanoparticules de TiO_2 (d) collecte de l'électron (b) courant de fuite¹³¹

Cette réduction du nombre d'interfaces de TiO_2 traversées par les électrons photo-générés fait donc diminuer la probabilité des électrons à rester piéger en surface du TiO_2 ainsi que le taux de recombinaison des charges¹³¹. En 2013, les travaux de Dembele *et al.* ont reporté une amélioration de l'efficacité de leurs cellules DSSCs grâce à la présence de 0,01% de NTCs dans la couche poreuse de TiO_2 . En effet, le rendement mesuré est de 7 % pour une cellule DSSC (à électrolyte liquide) avec du TiO_2 seul et de 9 % avec ce nanocomposite¹³². Néanmoins, l'importance du taux de recouvrement des nanotubes de carbone par le TiO_2 dans l'efficacité de la cellule solaire a été soulignée dans la littérature¹³³. Plus précisément, un mauvais recouvrement mène à des interfaces NTCs/Électrolyte où des recombinaisons de charges ont lieu et se traduisent par un courant de fuite indésirable (cf. Figure I-26 (c) et (d)).

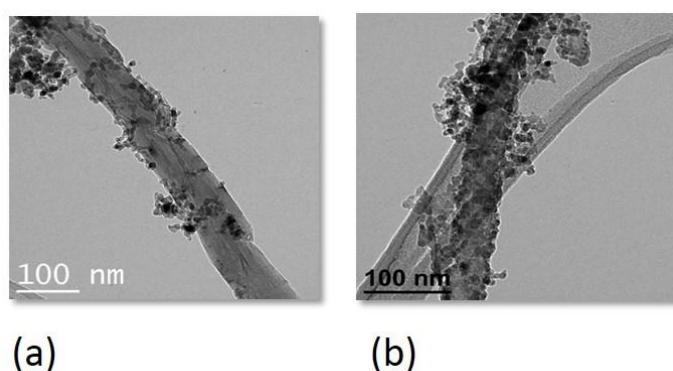


Figure I-27 Images MET d'un composite TiO_2 /NTC synthétisé de façon (a) ex-situ et (b) in-situ par pyrolyse laser¹²¹

Les travaux réalisés par Jin Wang au NIMBE et à XLIM préalablement à cette thèse ont démontré que les nanocomposites TiO_2 /NTCs synthétisés par pyrolyse laser présentent un recouvrement optimal des nanotubes de carbone par le TiO_2 qui se traduit par une amélioration significative des rendements des cellules DSSCs, expliquée par une meilleure collecte des charges¹²¹. Ce recouvrement est illustré en Figure I-27 qui présente les clichés réalisés par microscopie électronique en transmission (MET) d'un composite TiO_2 /NTC élaboré par un

mélange « ex-situ » et d'un composite TiO_2/NTC synthétisé de façon « in-situ » par pyrolyse laser.

Cependant, bien que les nanocomposites TiO_2/NTCs aient montré des résultats très intéressants, la communauté scientifique se penche désormais sur l'utilisation de nanocomposites $\text{TiO}_2/\text{graphène}$.

Grâce à son excellente conductivité électrique, le graphène est un matériau de choix dans l'élaboration de nanocomposites à base de TiO_2 pour améliorer le transport de charge dans les cellules solaires de 3^{ème} génération. De plus, sa structure 2D lui confère une très grande surface spécifique et permet une meilleure interaction que les nanotubes de carbone avec le TiO_2 , comme illustré par Yang *et al.* (cf. Figure I-28)¹³⁴.

Par définition, le **graphène** est constitué d'une couche unique d'atomes de carbone hybridés sp^2 arrangés en nid d'abeille. Empilé, il constitue le graphite, matériau 3D bien connu. La première synthèse de graphène date de 2004 par Andre Geim de l'université de Manchester, découverte pour laquelle il a obtenu avec Konstantin Novoselov le prix nobel de physique en 2010¹²⁸. Le graphène présente de nombreuses propriétés qui peuvent être utilisées pour un large panel d'applications. Matériau 2D, il se caractérise par un module de Young élevé (1 TPa), une **conductivité électrique** et thermique très élevée, une grande flexibilité et transparence, une **excellente mobilité des charges** ($\sim 200\,000\text{ cm}^2/\text{Vs}$), une **grande surface spécifique** ($> 2000\text{ m}^2/\text{g}$) et fait également office de barrière contre l'humidité¹³⁵. Il se comporte comme un semi-conducteur à gap nul ($\sim 0\text{--}0,25\text{ eV}$). Il a été observé dans la littérature que les propriétés de transport dépendent fortement du nombre de feuillets de graphène. Plus particulièrement, au-delà de 10 feuillets, le matériau semble présenter les mêmes propriétés que celles du graphite¹³⁶.

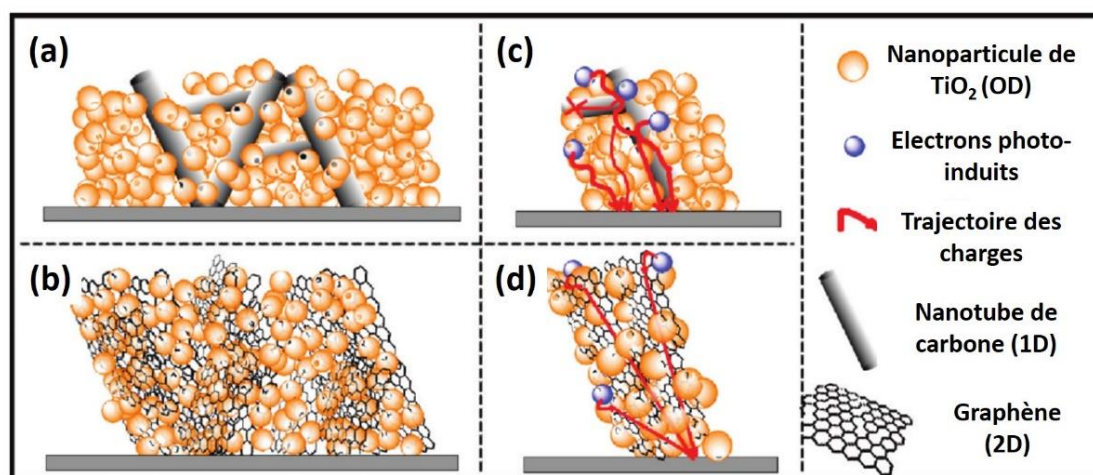


Figure I-28 Différences entre des électrodes à base de nanocomposites carbonés (a,c) 1D et (b,d) 2D¹³⁴

Ce travail de thèse se focalise essentiellement sur l'élaboration et l'utilisation de nanocomposites TiO_2 /graphène. Néanmoins, une architecture innovante à base de nanotubes de carbone alignés verticalement fait l'objet du chapitre V. Cette stratégie originale vise à intégrer au sein de la cellule photovoltaïque pérovskite un réseau de nanotubes de carbone multi-parois, alignés verticalement et donc favorables à un transport de charge directionnel.

Aujourd'hui, le terme « graphène » est employé pour décrire le graphène monocouche (single-layered graphene) mais aussi le graphène présentant quelques couches (few-layered graphene). Ces matériaux se différencient selon plusieurs caractéristiques, dont principalement : leurs défauts, leur degré d'oxydation, leur taille et leur nombre de feuillets, qui conditionnent leurs propriétés (électriques, thermiques, mécaniques). Ces différentes caractéristiques dépendent des techniques et conditions de synthèse utilisées pour leur élaboration et présentées ci-après de façon non exhaustive.

Les techniques de synthèse des matériaux « graphène »

Il existe plusieurs méthodes de fabrication de graphène qui ont chacune leurs avantages et leurs inconvénients^{135,137-140}. Les plus communes sont également présentées dans les travaux de Xu *et al.*, où chaque méthode a été évaluée en termes de qualité de graphène (G), de coût (C) (ici une valeur faible de C correspond à un coût élevé), d'évolutivité (S), de pureté (P) et de rendement (Y) du procédé de production (cf. Figure I-29)¹⁴¹.

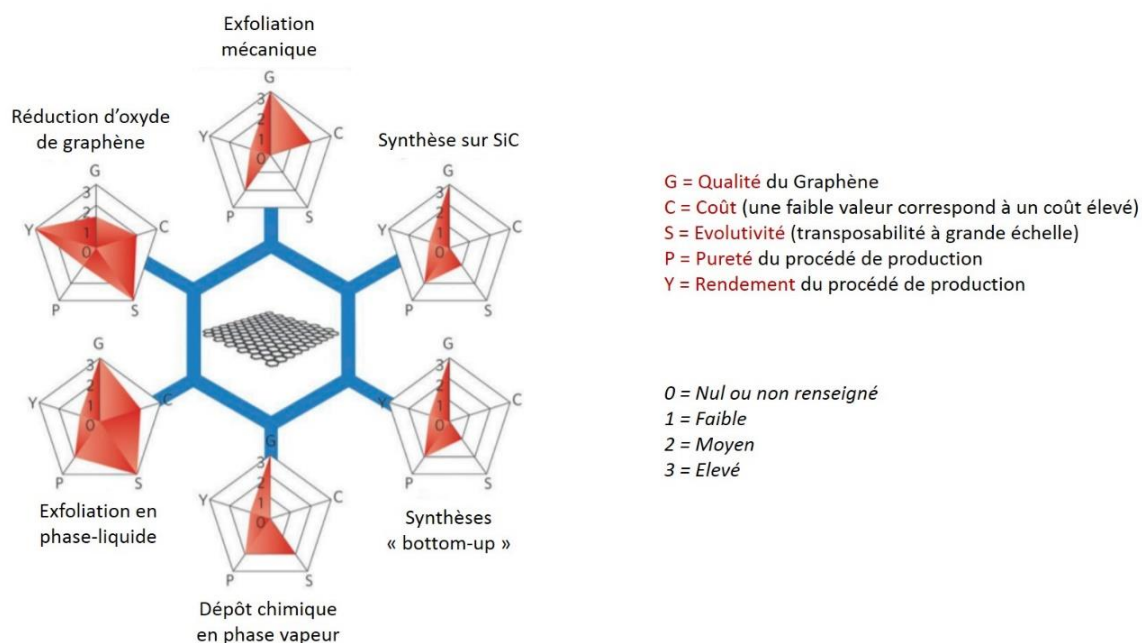


Figure I-29 Principales méthodes de production de graphène évaluées selon plusieurs critères: G (qualité), C (coût), S (evolutivité), P (pureté) et Y (rendement)¹⁴¹

La méthode utilisée par Andre Geim lors de la première synthèse de graphène est l'**exfoliation mécanique** par ruban adhésif, qui consiste à retirer étape par étape les couches de graphène à partir de graphite jusqu'à n'en obtenir plus qu'une. L'inconvénient majeur de cette technique est que son déploiement à grande échelle n'est pas envisageable.

Si l'on souhaite obtenir du graphène sous forme de film mince, il est possible d'utiliser la technique de **dépôt chimique en phase vapeur** ou **CVD** (*Chemical Vapor Deposition*) à partir de précurseurs carbonés comme le méthane (CH_4) par exemple. La **croissance épitaxiale sur carbure de silicium** est également réalisée pour des applications dans les domaines de la microélectronique. Néanmoins, bien que performantes, ces techniques nécessitent de hautes températures.

Des méthodes alternatives pour la fabrication de nano-objets de graphène sont les **voies chimiques** qui sont des approches permettant de séparer les feuillets constituant le graphite pour obtenir du graphène. Parmi elles, l'**exfoliation en phase liquide** qui consiste à séparer les feuilles du graphite par sonication ou mélange à cisaillement élevé¹⁴¹. Il est également possible de faire une exfoliation par voie électrochimique^{138,142}.

Une voie chimique très répandue pour la synthèse de graphène est la **réduction d'oxyde de graphène**. Cette voie nécessite au préalable une première étape d'exfoliation chimique, qui consiste à oxyder le graphite que l'on disperse dans une solution (le plus souvent aqueuse), permettant ainsi de séparer les feuillets les uns des autres. La seconde étape est une étape de réduction, menant à un graphène appelé communément oxyde de graphène réduit ou rGO (abréviation anglophone de *reduced graphene oxide*). La réduction peut se faire thermiquement, ou bien chimiquement. Une synthèse de rGO à partir de la méthode de Hummer modifiée (très largement utilisée dans la littérature) est décrite dans le Chapitre II¹⁴³.

D'après la Figure I-29 ces deux voies chimiques présentent les meilleurs critères pour un développement industriel. Le carbone étant un des éléments les plus abondants sur terre, développer un procédé « low-cost »/industrialisable de graphène est un enjeu non négligeable. Le potentiel d'application du graphène est très large, dans de nombreux domaines y compris le photovoltaïque à base de pérovskites^{135,144}.

Le graphène pour le photovoltaïque pérovskite

De plus en plus d'études visant à intégrer du graphène au sein des cellules photovoltaïques sont conduites, et à tous les niveaux de la cellule solaire¹⁴⁵⁻¹⁴⁷.

En effet, un feuillet simple de graphène possède des fonctions de travail très proches de celles de l'électrode d'or, utilisée très souvent comme **contre-électrode** (électrode de collecte des trous). De plus, sa transparence et sa grande mobilité des charges démontrent un fort potentiel pour remplacer les électrodes d'or, qui sont à ce jour responsables de la plus grande pollution et du plus grand coût de fabrication des cellules PV à base de pérovskites^{135,148}.

Cette mobilité des charges est également fortement intéressante pour améliorer la **couche transporteuse de trous**, que l'on peut alors modifier avec du graphène ou bien que l'on forme entièrement d'oxyde de graphène GO pour obtenir une meilleure séparation des charges¹⁴⁹. Les interactions du graphène avec la pérovskite font également l'objet d'études qui révèlent qu'un **mélange pérovskite/graphène** conduit à une meilleure séparation des électrons et des trous mais aussi à une absorption plus forte et à une dégradation moins rapide de la pérovskite¹⁵⁰.

Enfin, l'utilisation du graphène pour un meilleur transport et une meilleure collecte des électrons par la **couche transporteuse d'électrons de TiO₂** est celle à laquelle nous nous intéressons ici et qui fait l'objet de la partie qui suit.

1.B.3. Etat de l'art du TiO₂/graphène

Depuis la commercialisation des matériaux type graphène, la communauté scientifique a travaillé sur les composites à base de graphène, en particulier à base de TiO₂, essentiellement pour les applications dans la photocatalyse (photo-dégradation des polluants), mais aussi pour la production d'hydrogène et les cellules solaires. Plusieurs procédés de fabrication de nanocomposites TiO₂/graphène ont donc déjà vu le jour ; les principaux sont présentés ci-après. Une partie sera ensuite consacrée à l'état de l'art concernant leur application pour le photovoltaïque pérovskite.

1.B.3.1. Les procédés de fabrication des nanocomposites TiO₂/graphène

A ce jour trois grands types de techniques existent pour la fabrication de composites TiO₂/graphène¹⁵¹. La première technique, qui est la méthode la plus simple, consiste à mélanger une dispersion de nanoparticules de TiO₂ avec une dispersion de poudre de graphène et de faire un traitement aux ultrasons. Cependant ce **procédé de mélange** ne permet pas la formation de liaisons chimiques entre les deux matériaux, conduisant à une interaction faible entre eux.

La seconde méthode est un **procédé sol-gel** qui se base sur la formation de TiO₂ en présence de feuillets d'oxyde de graphène (GO) mélangés au préalable aux précurseurs de titane. Cette méthode sol-gel est décrite précédemment en section 1.B.1. Une synthèse effectuée avec une faible quantité d'eau et des précurseurs de titane en excès permettrait de favoriser la formation de liaisons Ti-O-C¹⁵².

Enfin, la troisième technique correspond à un **procédé** thermal qui peut être **hydrothermal ou solvothermal**. Dans les deux cas, la synthèse se fait très souvent en autoclave et mène à une réduction partielle de l'oxyde de graphène (GO) en oxyde de graphène réduit (rGO) ainsi qu'à une modification de la cristallinité du TiO₂^{153,154}. Il est par exemple possible de mélanger une dispersion d'oxyde de graphène dans un précurseur liquide de titane, tel qu'un alkoxyde. La réduction de l'oxyde de graphène en rGO se fait de façon simultanée avec la formation de TiO₂.

La littérature semble montrer que synthétiser du TiO_2 en présence de graphène (synthèse « in-situ »), ou inversement, mène à une meilleure interaction entre le TiO_2 et le graphène que suite à un mélange de deux dispersions de graphène et de TiO_2 (synthèse « ex-situ »). Cependant la nature des liaisons reste à ce jour encore floue. Certains ont supposé la formation de liaisons covalentes Ti-C-O, suite à une synthèse hydrothermale, qui réduisent le gap optique du matériau composite¹⁵⁵. Une réduction du gap optique a également été observée dans une autre étude qui a supposé la formation de liaisons Ti-O-C¹⁵⁶. D'autres en revanche ont mis en évidence la présence de liaisons faibles (liaisons H et van der Waals) après une méthode de synthèse hydrothermale¹⁵⁷. En parallèle, une autre étude a observé que l'utilisation en tant qu'électrode transporteuse d'électrons de nanocomposites TiO_2 /graphène synthétisés de façon « in-situ » a donné lieu à de meilleures performances photovoltaïques dans les cellules DSSCs que les nanocomposites issus d'une synthèse « ex-situ »¹⁵⁸. Le bénéfice d'interactions fortes pour un transfert de charge efficace entre les deux matériaux a également été souligné dans le domaine de la photocatalyse¹⁵⁹.

Dans le cadre de cette thèse nous avons adapté la technique de **pyrolyse laser**, présentée au Chapitre II, pour produire de façon continue et « in-situ » des nanocomposites TiO_2 /graphène aux propriétés contrôlées. Dans le cas des composites TiO_2 /NTCs, la pyrolyse laser a mené à un bon taux de recouvrement des nanotubes de carbone par les nanoparticules de TiO_2 (cf. 1.B.2.). De plus, une application aux cellules DSSCs a été réalisée, en comparaison avec des nanocomposites TiO_2 /NTCs synthétisés de façon « ex-situ »¹²¹. Les nanocomposites TiO_2 /NTCs « in-situ » se sont avérés plus efficaces, laissant supposer que des interactions plus fortes sont en jeu à l'issue d'une production par pyrolyse laser. Ainsi, la pyrolyse laser semble propice à l'élaboration de nanocomposites TiO_2 /graphène aux propriétés intéressantes pour le photovoltaïque pérovskite.

1.B.3.2. Les nanocomposites TiO_2 /graphène dans les cellules pérovskites

Introduction : Etat de l'art du TiO_2 /graphène pour les DSSCs

Dans le domaine du photovoltaïque, avant d'être étudiés pour les cellules pérovskites, les nanocomposites TiO_2 /graphène ont d'abord été utilisés au sein de la couche de TiO_2 mésoporeux, transporteuse d'électrons dans les cellules solaires sensibilisées à colorant (DSSCs). La Figure I-30 représente la répartition de données récoltées sur 12 articles à ce sujet^{160–171}. L'histogramme (a) représente les gammes de concentration en graphène testées au sein du TiO_2 . Souvent, des nanocomposites aux concentrations en graphène différentes ont été étudiés. La même tendance a été observée : le rendement des cellules DSSCs augmente avec la teneur en graphène jusqu'à une valeur critique au-delà de laquelle le rendement décroît.

La plupart des teneurs étudiées sont inférieures à 0,5 %m, dont une bonne proportion en-dessous de 0,1 %m. Néanmoins, ces valeurs massiques sont à prendre avec précaution ; par exemple dans le cas d'oxyde de graphène réduit rGO, la teneur mentionnée dans les publications

correspond parfois à celle du précurseur GO plutôt qu'à celle du produit rGO. Par ailleurs, pour le nanocomposite le plus performant, les pourcentages d'amélioration des rendements des cellules DSSCs sont significatifs et dépassent 20% dans la plupart des cas (histogramme (b)).

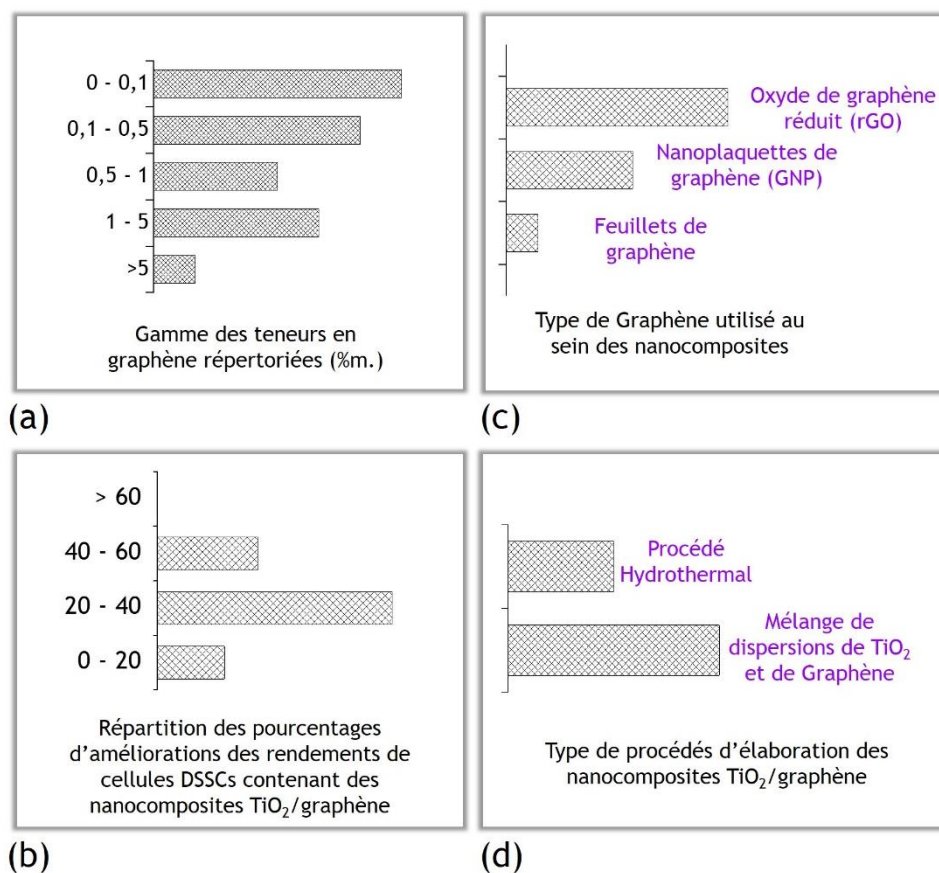


Figure I-30 Répartition des données recueillies sur 12 articles relatant de l'utilisation d'une électrode TiO_2 /graphène pour les cellules DSSCs¹⁶⁰⁻¹⁷¹

Concernant les matériaux, les types de graphène étudiés sont majoritairement des oxydes de graphène réduits, mais également des nano-objets de graphène obtenus par exfoliation en phase liquide ou bien par exfoliation électrochimique. Les nanocomposites, quant à eux, ont été fabriqués par un mélange de deux dispersions de graphène et de TiO_2 , ou bien par un procédé thermal mettant en jeu la synthèse de nanoparticules de TiO_2 en présence de graphène.

Etat de l'art du TiO_2 /graphène pour les PSCs

Le groupe de Snaith et Nicholas est le premier à avoir intégré du graphène au sein de la couche mésoporeuse de TiO_2 d'une cellule PV pérovskite¹⁷². La morphologie des nanocomposites TiO_2 /graphène a été observée par microscopie électronique à balayage (MEB) et est présentée ci-après en Figure I-31 où des nanoplaquettes de graphène ont été décelées au sein du TiO_2 .

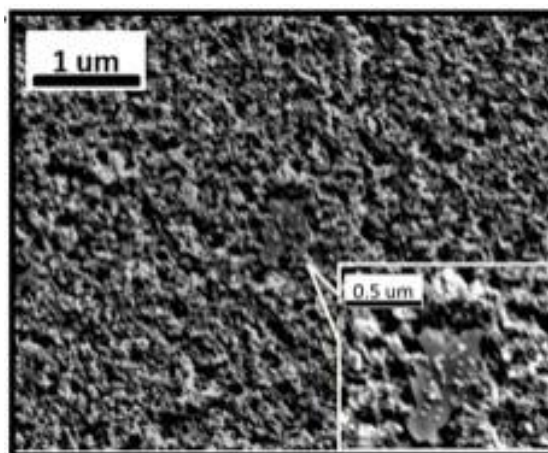


Figure I-31 Image MEB (microscopie électronique à balayage) des nanocomposites TiO₂/graphène; zoom sur une nanoplaquette de graphène au sein du TiO₂¹⁷²

Certaines caractéristiques de leur travail sont répertoriées à la première ligne du Tableau I-4 (Wang *et al.*) qui recense les publications faisant l'objet d'ETL à base de TiO₂/graphène pour les cellules pérovskites. La formation de la couche mésoporeuse de TiO₂ nécessite habituellement un frittage avoisinant les 500°C. Ici, Wang *et al.* ont abaissé la température de recuit à 150°C. Une cellule composée d'une couche transporteuse d'électrons faite uniquement de TiO₂ a mené à un rendement de 14,1 % lorsque frittée à 500°C, et à un rendement de seulement 10% lorsque frittée à 150°C. En revanche, lorsque la cellule est composée d'une couche composite TiO₂/graphène, elle présente un rendement de 15,6 % après frittage à 150°C. Le taux d'amélioration des performances est de 10 % entre la cellule avec un ETL TiO₂ fritté à 500°C et celle avec un ETL TiO₂/graphène fritté à 150°C¹⁷².

L'utilisation de nanocomposites TiO₂/graphène permettrait donc d'améliorer le rendement PV des cellules pérovskites tout en étant compatible avec une température abaissée à 150°C de fabrication de la couche mésoporeuse à base de TiO₂. Les auteurs attribuent cette amélioration à une réduction significative des résistances séries de la cellule en présence de graphène, mais aussi à une augmentation de la résistance de recombinaison des paires électron-trou de la couche active. Ce dernier phénomène est associé à un transfert électronique efficace du TiO₂ vers les feuillets de graphène, tant que le graphène n'est pas directement en contact avec la pérovskite.

Ces résultats montrent les effets bénéfiques du graphène dans l'augmentation du rendement mais aussi l'importance d'avoir des feuillets de graphène bien recouverts de TiO₂.

Tableau I-4 Informations relatives aux publications faisant état d'une électrode poreuse transporteuse d'électrons (ETL) à base de nanocomposites TiO_2 /graphène pour le photovoltaïque pérovskite¹⁷²⁻¹⁷⁷

	Graphène	Elaboration des nanocomposites	Concentration en graphène	Pérovskite	Rendement TiO_2 vs. TiO_2/G	Amélioration correspondante
Wang et al., <i>NanoLett.</i> , 14 (2014) 724	Nanoplaquettes de graphène (GNP)	Mélange de deux dispersions de TiO_2 et de graphène	0,2 à 3 %m.	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ (MAPI-Cl)	(meilleur) 14,1 à 15,6 %	10 %
Umemaya et al., <i>ChemLett.</i> , 44 (2015) 1410-1412	Oxyde de graphène réduit (rGO)	Mélange de deux dispersions de TiO_2 et de graphène	0,0038 à 0,015 %m.	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (MAPI)	(meilleur) 6,6 % à 9,3 %	40 %
Han et al., <i>ACS Applied Materials & Interfaces</i> 7 (2015) 23521	Oxyde de graphène réduit (rGO)	Mélange de deux dispersions de TiO_2 et de graphène	0,2 % à 1,0 %vol	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (MAPI)	(moyen) 11,5% à 13,5% (meilleur) 13,5% à 14,5 %	17 % 7 %
Agresti et al., <i>ChemSusChem</i> , 9 (2016) 2609-2619	Graphène par exfoliation en phase liquide de graphite	Mélange de deux dispersions de TiO_2 et de graphène	1 %vol.	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (MAPI)	(moyen) 13,1% à 14,6% (meilleur) 15,3% à 16,3%	11,5% 6,5 %
Agresti et al., <i>ACS Energy Letters</i> , 2 (2017) 279-287	Graphène par exfoliation en phase liquide de graphite	Mélange de deux dispersions de TiO_2 et de graphène	N.R.	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (MAPI)	(moyen) 13,5% à 15,3 %	13,6 %
Sidhik et al., <i>ACS Sustainable Chem. Eng.</i> , 6 (2018) 15391-15401	Nanoplaquettes de graphène (GNP)	Mélange de deux dispersions de TiO_2 et de graphène	0 à 3 %m.	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (MAPI)	(moyen) 14,3% à 18,1% (meilleur) 15,1% à 19,2%	27 % 27 %

Parmi les études réalisées (répertoriées dans le Tableau I-4), certaines ont fait varier la concentration en graphène. Comme dans le cas des cellules DSSCs, il a été observé que le rendement des cellules pérovskite augmente avec la teneur en graphène jusqu'à une certaine concentration au-delà de laquelle les performances diminuent^{173,174,177}. Han *et al.*, qui ont observé ce phénomène, ont attribué l'amélioration des performances à la baisse des résistances aux interfaces et attribué la diminution des performances à la dégradation des films, plus précisément à une baisse de transmittance (baisse de 9%)¹⁷⁴. De plus, l'évaluation des niveaux d'énergie de leur matériau leur permet d'en déduire un transfert de charge du TiO_2 vers le graphène, schématisé en Figure I-32 (b).

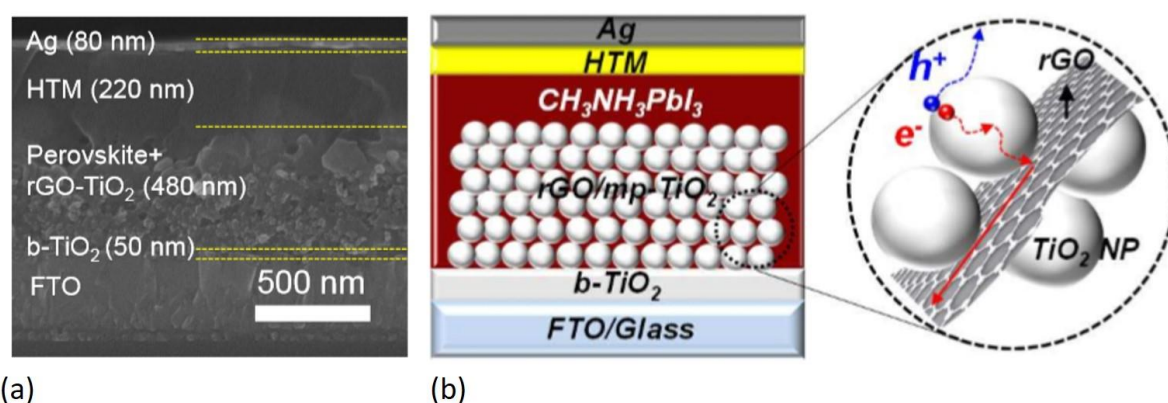


Figure I-32 (a) Image MEB en coupe de la cellule photovoltaïque pérovskite élaborée par Han et al. (b) Schéma représentant l'empilement des différentes couches de la cellule photovoltaïque et illustration du transfert de charge à partir d'une nanoparticule de TiO_2 vers un feuillet d'oxyde de graphène réduit.

D'après Sidhik *et al.*, la présence de nanoplaquettes de graphène modifie le gap optique et passive les défauts de surface du TiO_2 , permettant ainsi de réduire les phénomènes de recombinaison de charges et d'améliorer le transport des électrons photo-générés¹⁷⁷. Des effets bénéfiques ont également été reportés dans la littérature pour des couches compactes de TiO_2 ¹⁷⁸.

Sur ces six travaux, il est intéressant de relever que soit l'oxyde de graphène réduit soit du graphène issu d'une exfoliation en phase liquide de graphite, menant à des nanoplaquettes de graphène, ont été utilisés. Par ailleurs, pour obtenir des nanocomposites TiO_2 /graphène, la technique utilisée dans tous les cas est une méthode « ex-situ » consistant à mélanger une dispersion de nanoparticules de TiO_2 avec une dispersion de graphène. De plus, les architectures se basent sur la pérovskite MAPI ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) hormis dans l'étude de Wang *et al.* qui a fait le choix de la MAPI-Cl.

Agresti *et al.*, quant à eux, se sont intéressés au passage de la cellule PV pérovskite au module PV pérovskite¹⁷⁶. Pour cela, ils ont élaboré 12 cellules de référence de $0,1 \text{ cm}^2$ pour lesquelles le rendement moyen est de 13,5 %. Après incorporation de graphène au sein de la couche mésoporeuse de TiO_2 de la cellule photovoltaïque, schématisée en Figure I-33 (a), les cellules montrent un rendement moyen de 15,3 %. Des modules ont ensuite été fabriqués sur un substrat de $10 \times 10 \text{ cm}^2$. Ils sont composés de 8 cellules de $6,32 \text{ cm}^2$ de surface active connectées en série pour une surface active totale de $50,56 \text{ cm}^2$ (cf. Figure I-33 (b)). Comme observé dans la littérature, le passage à de plus grandes surfaces actives implique une baisse de rendement photovoltaïque. Les modules composés de TiO_2 pur conduisent ici à un rendement de 11,6 % qui atteint 12,5 % en présence de graphène.

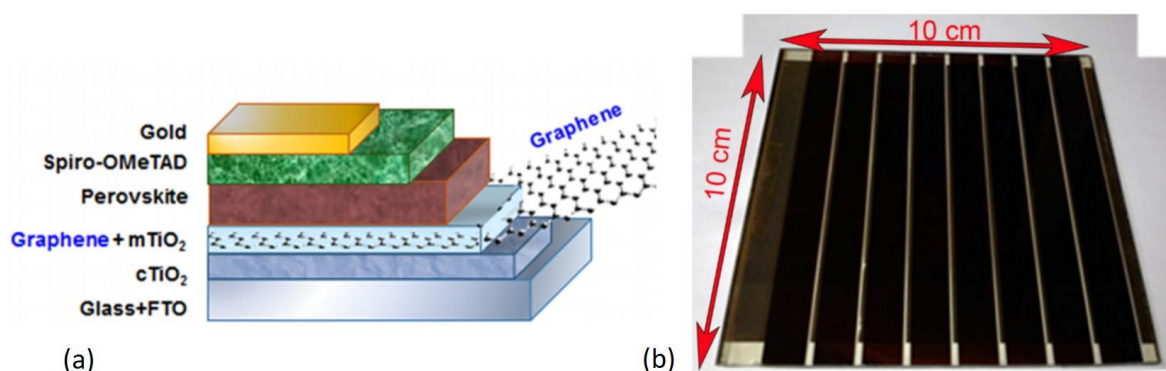


Figure I-33 (a) architecture de la cellule PV pérovskite élaborée par Agresti *et al.* (b) Module photovoltaïque à base de pérovskite (surface active de $50,56 \text{ cm}^2$)

L'utilisation d'une certaine teneur en graphène pour élaborer des nanocomposites TiO_2 /graphène en tant que couche transporteuse d'électron dans les cellules pérovskites semble donc mener à de meilleures performances photovoltaïques qu'une couche mésoporeuse de TiO_2 pur. Il a également été observé que lorsque les charges libres sont injectées rapidement de la pérovskite vers l'ETL, la dégradation de la pérovskite est ralentie, et les recombinaisons non radiatives sont réduites. De plus, son bénéfice semble être toujours présent et significatif à l'échelle du module photovoltaïque.

C. Objectifs de ce travail de thèse

Le photovoltaïque est une énergie renouvelable qui peut aider à lutter contre le réchauffement climatique et l'épuisement des ressources fossiles utilisées pour la production d'énergie. Cependant, pour couvrir les besoins énergétiques mondiaux actuels et à venir, il faudrait produire des panneaux photovoltaïques en très grande quantité. Pour que cela soit rentable, il est nécessaire de basculer vers des techniques « bas-coût » de fabrication. La filière émergente à base de matériaux pérovskites est très prometteuse car elle utilise des matériaux abondants et faciles à mettre en œuvre et a montré de plus des rendements records compétitifs en peu de temps. Enfin, son adaptabilité à plusieurs types de substrats (verre, substrats flexibles) permet d'envisager de nombreuses applications.

Il reste cependant des verrous technologiques à lever afin de pouvoir développer cette technologie à grande échelle. L'un d'eux consiste à améliorer la couche de TiO_2 transporteuse d'électrons, notamment abaisser sa température d'élaboration ce qui permettrait d'aller vers des substrats flexibles et donc des procédés bas-coût roll-to-roll, et réduire ses défauts qui limitent les performances et la durée de vie de la cellule pérovskite. Dans le cadre de ce travail de thèse, nous nous sommes focalisés sur l'amélioration des performances des cellules photovoltaïques pérovskites, via l'utilisation de nanostructures carbonées qui semble être une stratégie prometteuse.

Cette thèse a l'objectif d'adapter la technique de **pyrolyse laser**, technique singulière de production continue de nanoparticules, pour **élaborer des nanocomposites TiO_2 /graphène** aux propriétés contrôlées en vue d'**améliorer la collecte d'électrons** des cellules **photovoltaïques à base de pérovskite**. L'attention est portée sur les matériaux puis sur les cellules photovoltaïques élaborées, afin de mieux comprendre les phénomènes physiques mis en jeu et les liens entre propriétés des matériaux et propriétés optoélectroniques des dispositifs.

Le Chapitre II présente notamment une description détaillée de la pyrolyse laser, adaptée au cas particulier des nanocomposites TiO_2 /graphène. Il est également dédié à la présentation des dispositifs photovoltaïques étudiés (architecture, élaboration, caractérisation).

Chapitre II - Techniques expérimentales

Chapitre II - Techniques expérimentales

2.1. Synthèse de graphènes

2.2. La synthèse de nanocomposites TiO_2 /graphène par pyrolyse laser

2.2.1. *Principe de la Pyrolyse Laser*

2.2.2. *Synthèse de nanoparticules de TiO_2*

2.2.3. *Synthèse de nanocomposites TiO_2 /graphène*

2.2.4. *Traitement thermique post-synthèse*

2.3. Elaboration des cellules photovoltaïques pérovskites (PSCs)

2.3.1. *Electrode de collecte transparente ► FTO*

2.3.2. *Couche bloqueuse de trous ► TiO_2 dense*

2.3.3. *Transporteur d'électrons (ETL) ► TiO_2 ou TiO_2 /graphène mésoporeux*

2.3.4. *Absorbeur solaire ► Pérovskite*

2.3.5. *Transporteur de trous ► Spiro-OMeTAD*

2.3.6. *Contre-électrode ► Au*

2.4. Techniques de caractérisation : du matériau au dispositif

2.4.1. *Diffraction des rayons X (DRX) ► Propriétés structurales*

2.4.2. *Spectroscopie Raman ► Propriétés structurales*

2.4.3. *Microscopie ► Propriétés morphologiques*

2.4.4. *Spectroscopie de Photoluminescence (PL) ► Propriétés Physiques*

2.4.5. *Mesures Courant-Tension (JV) ► Performances photovoltaïques*

L'axe principal de cette thèse est la synthèse par pyrolyse laser et l'étude de nanocomposites TiO_2 /graphène pour le photovoltaïque à base de pérovskites. Ce chapitre est dédié dans un premier temps à la description de la synthèse des matériaux. Il débute par un exemple de synthèse de matériaux de type graphène réalisée au cours de la thèse, permettant d'illustrer en particulier le principe de fabrication des oxydes de graphènes réduits. Le procédé de pyrolyse laser est ensuite présenté et décrit pour la synthèse de nanoparticules de TiO_2 et de nanocomposites TiO_2 /graphène en section 2.2. La section 2.3 est consacrée à l'élaboration des cellules photovoltaïques pérovskites qui intègrent les nanocomposites TiO_2 /graphène synthétisés par pyrolyse laser. Enfin, la section 2.4 présente les principales techniques utilisées dans ce travail pour caractériser et étudier les matériaux et les dispositifs.

2.1. Synthèse de graphènes

Parmi les graphènes présentés dans ce manuscrit, deux matériaux sont des produits commerciaux, trois autres ont été élaborés en laboratoire au cours de ce travail de thèse. Ces trois derniers ont été réalisés lors d'un court séjour à l'UNISA (*University of South Africa*) de Johannesburg (Afrique du Sud) dans le cadre d'une collaboration avec l'institut XLIM (projet PROTEA). Il s'agit d'un oxyde de graphène nommé **GO1**, d'un oxyde de graphène réduit nommé **rGO1** et d'un oxyde de graphène réduit en présence de nanoparticules de TiO_2 (issues de pyrolyse laser) nommé **rGO2/S2TiO₂**. Les trois matériaux synthétisés sont présentés en Figure II-1.

Les oxydes de graphène réduits sont synthétisés en deux étapes. La première consiste à oxyder du graphite pour séparer les feuillets carbonés. La seconde est une étape de réduction, permettant d'obtenir du graphène. La méthode utilisée ici découle de la version modifiée de la méthode de Hummer décrite dans l'article du Dr. Khenfouch, chercheur à l'UNISA^{143,179}.

L'oxyde de graphène GO1 est le fruit de la première étape de la synthèse de rGO1.

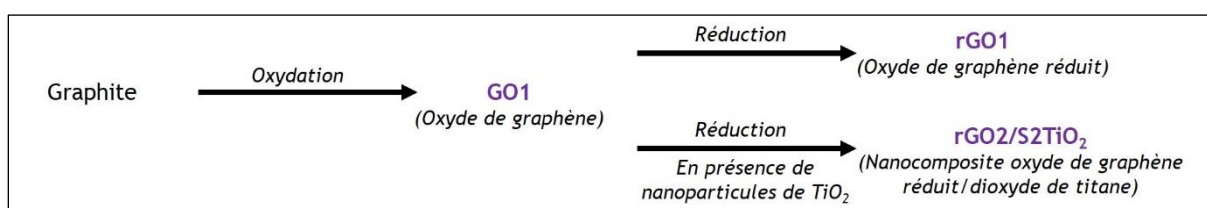
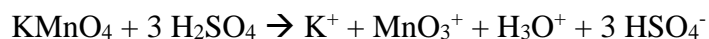


Figure II-1 Illustration des matériaux type graphène synthétisés par des procédés d'oxydation et de réduction

Synthèse d'oxyde de graphène (GO1)

La synthèse d'oxyde de graphène d'après la méthode de Hummer implique l'utilisation d'agents oxydants et d'acides. Plus particulièrement, un mélange d'acide sulfurique (H_2SO_4) et de permanganate de potassium (KMnO_4) est utilisé pour oxyder le graphite et séparer ses feuillets. Il permet notamment de former de l'heptaoxyde de dimanganèse (Mn_2O_7), puissant agent oxydant, par les réactions suivantes¹⁸⁰ :



Le graphite utilisé pour les synthèses décrites ci-après provient de Sigma Aldrich (*Ref.* 282863-1KG) et se présente sous forme de poudre dont les particules ont une taille inférieure à 20 μm .

La suspension est composée de 2 grammes de Graphite mélangés à 46 mL de H_2SO_4 et est refroidie dans un bain de glaçons. 6 grammes de KMnO_4 sont ensuite ajoutés progressivement sur une période de 30 minutes. La solution est agitée pendant 2 heures à une température de 35°C. Des composés d'intercalation du graphite sont alors formés et oxydés, ce qui permet d'augmenter la distance entre les feuillets du graphite. Puis 92 mL d'eau distillée sont ajoutés pour hydrolyser lentement afin de conserver une température inférieure à 100°C. Enfin, 280 mL d'une solution de 30 % de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) sont ajoutés, ce qui permet de réduire le KMnO_4 en excès. Le mélange final obtenu est montré en Figure II-2 (a).

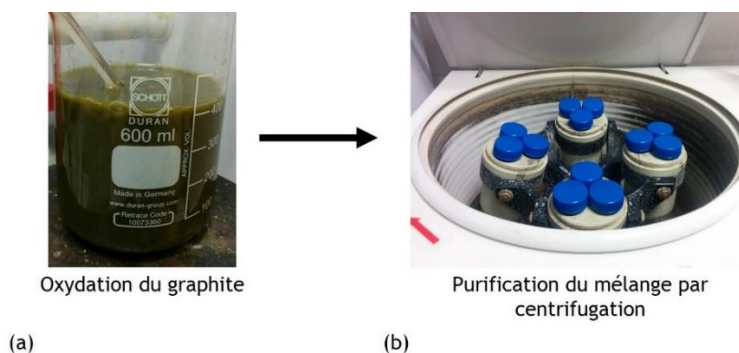


Figure II-2 (a) Illustration de la solution obtenue après oxydation du graphite (b) Purification du mélange par lavages à l'acide chlorhydrique puis à l'eau, par centrifugation

Une fois la réaction terminée, la dispersion d'oxyde de graphène est purifiée en plusieurs étapes. Une solution d'acide chlorhydrique est préparée et ajoutée. Elle permet de retirer les ions métalliques du mélange. Les phases sont séparées par centrifugation à raison de 4000 tours par minute pendant 10 minutes (cf. Figure II-2 (b)). Deux cycles de lavages à l'acide chlorhydrique sont effectués, suivis de 5 cycles à l'eau distillée pour retirer l'acide chlorhydrique restant. Une fois tous les rinçages effectués et l'eau en excès retirée, une pâte aqueuse d'oxyde de graphène est obtenue, telle qu'illustrée en Figure II-3 (a).

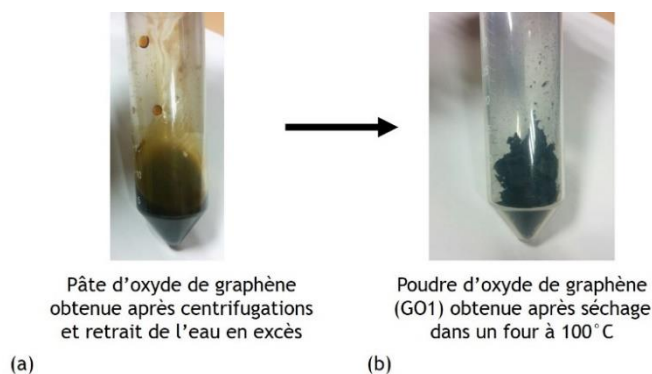


Figure II-3 (a) Pâte aqueuse d'oxyde de graphène (b) Poudre d'oxyde de graphène séché

Pour obtenir une poudre d'oxyde de graphène, la pâte a été séchée dans une étuve à 100°C. Le matériau **GO1** ainsi obtenu est présenté en Figure II-3 (b).

Synthèse d'oxyde de graphène réduit (rGO1)

Pour synthétiser l'oxyde de graphène réduit, 3 g de la pâte d'oxyde de graphène obtenue précédemment ont été remis en solution (1 L d'eau distillée) et dispersés via un bain d'ultrasons. 100 mL de cette solution ont été prélevés dans lesquels sont ajoutés 10 gouttes d'hydrazine (N_2H_4), agent réducteur. L'ensemble est versé dans la solution initiale qui devient alors foncée (cf. Figure II-4). Ce changement de coloration est attribué à la réduction de l'oxyde de graphène.

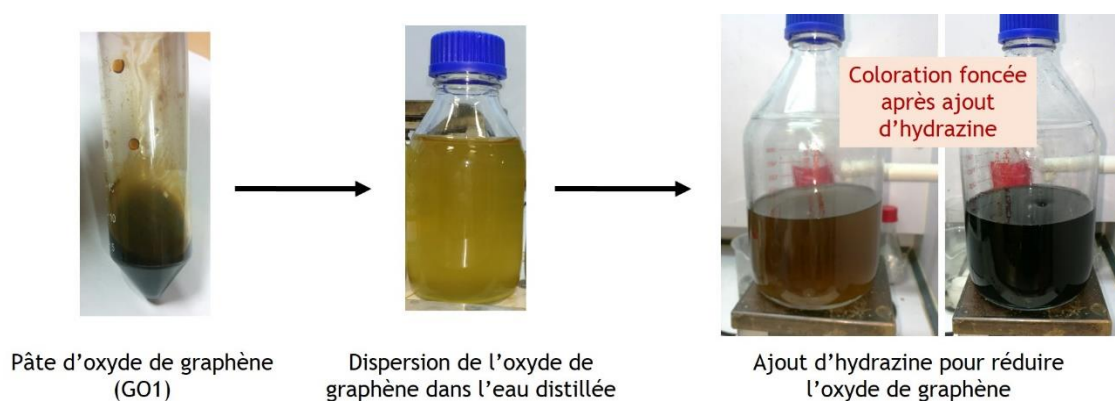


Figure II-4 Étapes de réduction de l'oxyde de graphène en oxyde de graphène réduit

Ce mélange est placé sous agitation à 35 °C pendant 6 heures, puis toute la nuit sous agitation à température ambiante. La solution est ensuite nettoyée à l'eau distillée à l'aide de cycles de centrifugation, ce qui permet d'obtenir à la fin une pâte aqueuse d'oxyde de graphène réduit. Cette pâte a ensuite séché à l'air à température ambiante afin d'obtenir l'oxyde de graphène réduit **rGO1** sous forme de poudre (quelques milligrammes), cf. Figure II-5.

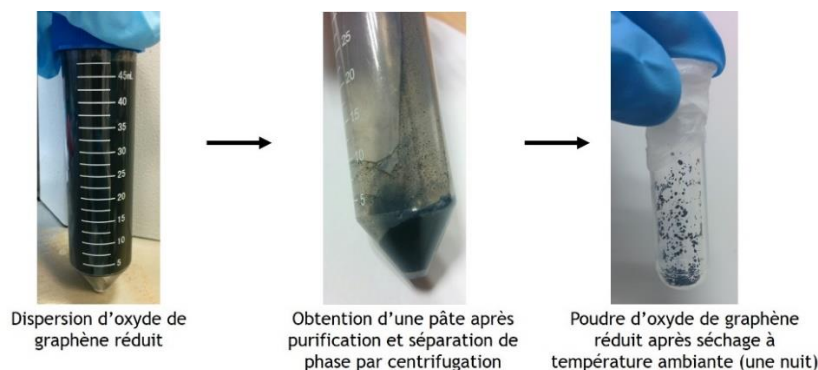


Figure II-5 Oxyde de graphène réduit : de la dispersion à la poudre

Synthèse de nanocomposite oxyde de graphène réduit/dioxyde de titane (rGO2/S2TiO₂)

Pour synthétiser un nanocomposite d'oxyde de graphène réduit et de dioxyde de titane (TiO₂), le même procédé a été utilisé, à la différence qu'un ajout de 100 mg de nanoparticules de TiO₂ dans la dispersion d'oxyde de graphène dans l'eau distillée a été réalisé. L'oxyde de graphène a donc été réduit en présence de nanoparticules de TiO₂ pour former une poudre de nanocomposites rGO2/S2TiO₂. La nomenclature S2 correspond ici au numéro de synthèse des nanoparticules de TiO₂, effectuée par pyrolyse laser dont le principe est détaillé en section 2.2. Le détail et la nomenclature de tous les matériaux élaborés seront quant à eux présentés au début du Chapitre III.

L'hydrazine est un des composés chimiques les plus utilisés pour réduire le graphène mais présente l'inconvénient majeur d'être très toxique et est classé CMR (Cancérogène, Mutagène, Reprotoxique). Ainsi, l'un des axes de recherche du docteur Khenfouch au sein de l'UNISA est de développer un procédé plus vert. Il propose une alternative prometteuse qui utilise une plante comme agent réducteur, l'armoise herbe blanche (*Asteris herba-alba* Asso)¹⁷⁹.

2.2. La synthèse de nanocomposites TiO₂/graphène par pyrolyse laser

Le procédé de synthèse par pyrolyse laser, présenté ci-après, a été utilisé pour synthétiser les nanoparticules de TiO₂ et adapté pour produire des nanocomposites TiO₂/graphène.

2.2.1. Principe de la Pyrolyse Laser

La pyrolyse laser est un procédé de synthèse continu de nanoparticules qui a été développé en 1982 au *Massachusetts Institute of Technology* (MIT) par Cannon *et al.*, puis introduit en France en 1987 au CEA de Saclay par M. Cauchetier^{117,118}. Son principe repose sur l'interaction d'un LASER CO₂ haute puissance avec des précurseurs gazeux ou liquides, illustré en Figure II-6 (a) et (b). La décomposition des précurseurs à la suite de l'absorption de la radiation conduit à l'apparition d'une flamme de pyrolyse dans laquelle se forment des particules. Celles-ci sont entraînées en sortie de réacteur à l'aide d'un gaz porteur et collectées sur des barrières filtrantes sous forme de poudre. Leur taille nanométrique est assurée par le faible temps de séjour dans la zone de réaction suivi d'un effet de trempe qui stoppe la croissance en sortie de flamme. Le réacteur de pyrolyse est présenté en Figure II-6 (a), dont la coupe est schématisée en Figure II-6 (b). La pyrolyse laser se fait à pression élevée (proche de la pression atmosphérique) et sous atmosphère inerte (argon).

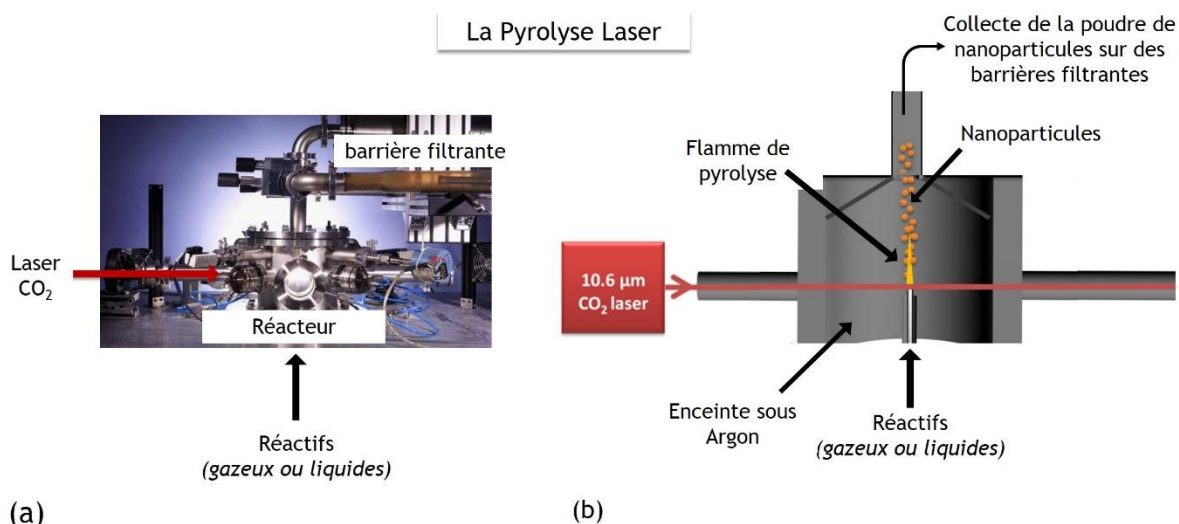


Figure II-6 Principe de la Pyrolyse Laser (a) photo du réacteur (b) schéma en coupe du réacteur de pyrolyse laser dans lequel se forment les nanoparticules

La réaction a lieu dans une enceinte en acier inoxydable dans lequel le laser et les précurseurs se croisent de façon orthogonale. L'utilisation de gaz de confinement (Argon) permet d'isoler la zone de réaction des parois du réacteur. Il n'y a donc pas d'interaction avec les parois, permettant ainsi de produire des matériaux d'une grande pureté. Un système de pompage équipé d'une vanne régulant la pression permet de maintenir le système à la pression souhaitée (pression atmosphérique).

Plus précisément, les précurseurs absorbent la radiation laser dans leurs niveaux ro-vibrationnels, provoquant une agitation thermique qui, couplée aux collisions entre les molécules, permet de dissocier les précurseurs et de former une vapeur moléculaire. On peut alors observer l'apparition d'une flamme de pyrolyse qui est due à l'émission thermique des particules dans la zone de réaction (cf. Figure II-7).

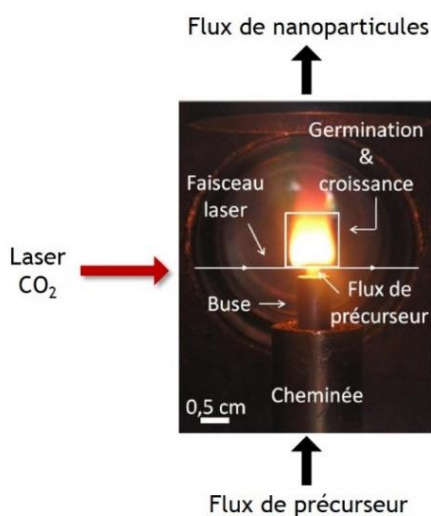


Figure II-7 Exemple d'une flamme de pyrolyse dans laquelle se forment des nanoparticules

Les nanoparticules se forment ensuite dans la flamme grâce à un processus de nucléation/croissance. La nucléation peut être soit homogène si la vapeur atomique se condense sur elle-même, soit hétérogène si elle se condense sur un agrégat déjà formé ou une surface. Lorsque l'entité obtenue atteint un diamètre assez grand pour être stable, il est appelé « germe ». La croissance s'effectue ensuite par accréation et est stoppée en sortie de flamme.

Les nanoparticules sous forme d'agrégats et d'agglomérats se déposent sous forme de poudre sur les barrières de collecte. La Figure II-8 (a) présente le collecteur en verre associé à une barrière filtrante montée en sortie de réacteur. La Figure II-8 montre également un exemple d'aspect du collecteur et de la barrière après une synthèse de nanoparticules (b), et la poudre récoltée associée (c).

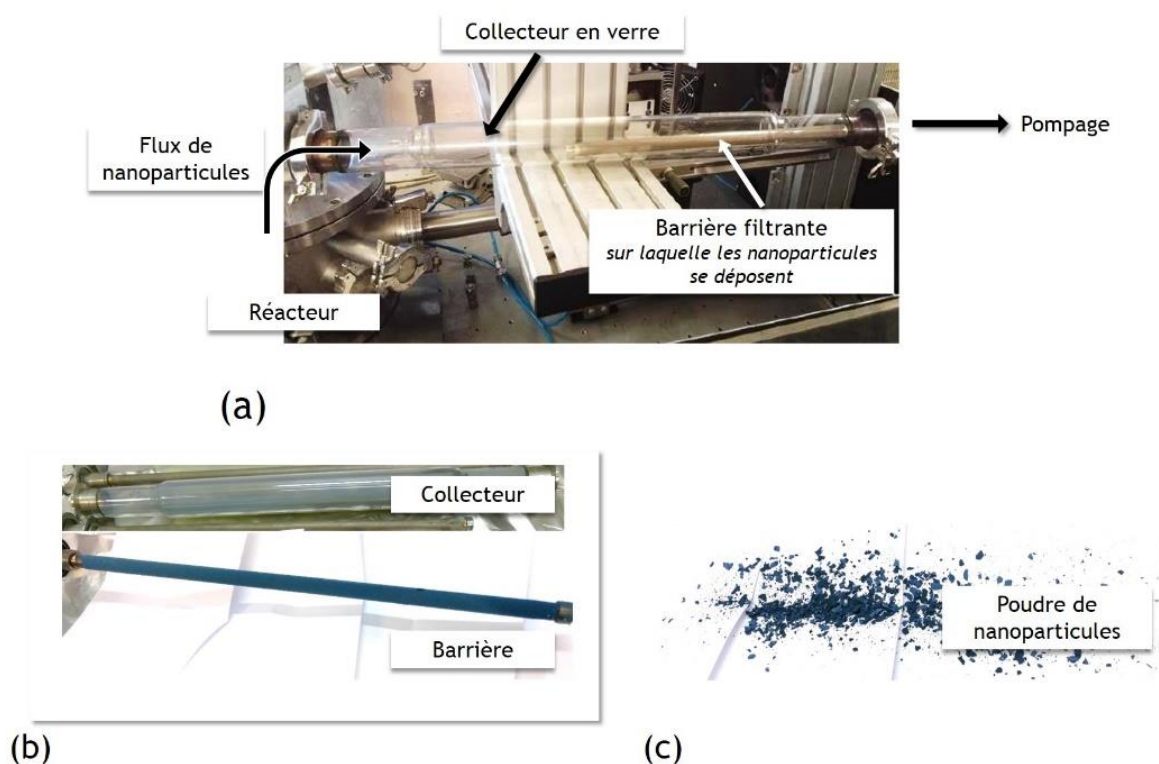


Figure II-8 Dispositif de collecte des nanoparticules (collecteur en verre + barrière filtrante) (a) monté en sortie de réacteur (b) une fois démonté (c) Poudre de nanoparticules récoltée, ici poudre brute de TiO_2 dont la couleur foncée est due à la présence de carbone amorphe et les reflets bleutés à la présence de Ti^{3+}

La pyrolyse laser est un procédé souple. Les propriétés des nanoparticules (taille, cristallinité) peuvent être modulées selon les différents paramètres de synthèse tels que la puissance du laser, la nature des précurseurs, le débit des gaz d'entraînement.

En effet, le **laser CO_2** utilisé ici pour la synthèse des nanoparticules émet dans l'infrarouge à une longueur d'onde de $10,6 \mu\text{m}$ et possède une puissance pouvant aller jusqu'à 2200 W . Le faisceau peut être généré en mode pulsé ou continu, et peut être focalisé à l'aide de lentilles pour augmenter la densité de puissance dans la zone de réaction. Sa puissance influence la température de la flamme de pyrolyse, ce qui a un impact sur la **cristallinité des nanoparticules** synthétisées.

Le **débit des gaz d'entraînement** permet de contrôler le temps de séjour dans la zone de réaction. Il a donc un impact sur la **taille des nanoparticules** en agissant sur le processus de nucléation/croissance des nanoparticules. On approxime le plus souvent le temps de réaction au temps de séjour dans le faisceau laser. Néanmoins, l'évaluation quantitative de la durée de réaction est complexe, du fait de la présence d'un gradient de température dans la flamme et d'un gradient de vitesse de circulation des flux de précurseurs dans la zone de réaction.

La **pression** agit sur le taux de collisions entre les molécules, c'est pourquoi elle est généralement maintenue aux alentours de la pression atmosphérique afin de maximiser le nombre de collisions et donc favoriser l'apparition de la flamme de pyrolyse. Par ailleurs, l'introduction d'un gaz neutre permet de diminuer le nombre de collisions « efficaces » et donc dans une certaine mesure la croissance des nanoparticules. On entend par « efficace » une collision entre des germes, permettant la croissance des nanoparticules de TiO_2 .

Enfin, la **nature des précurseurs** et leurs proportions (dans le cas d'un mélange de plusieurs réactifs) est d'importance capitale, puisqu'elle joue sur la **composition chimique** des nanoparticules. Le cas de la production de nanoparticules de TiO_2 est détaillé dans la partie suivante.

2.2.2. Synthèse de nanoparticules de TiO_2

La synthèse de TiO_2 par pyrolyse laser (dont le principe est décrit précédemment) nécessite l'utilisation d'un précurseur liquide. Cette synthèse a été initiée en 1987 par Casey *et al.* qui ont étudié la synthèse d'anatase à partir d'**isopropoxyde de titane (TTIP)** et de butoxyde de titane¹⁸¹. L'isopropoxyde de titane s'est avéré être un meilleur candidat pour la synthèse de nanoparticules, comparé au butoxyde de titane dont un des inconvénients est la transparence à la radiation infrarouge du CO_2 .

Néanmoins, le TTIP, lui aussi, absorbe peu la radiation laser à $10,6\ \mu\text{m}$. C'est pourquoi, en 1990, Curcio *et al.* emploient un **gaz sensibilisateur**, l'**éthylène (C_2H_4)**, et produisent des nanoparticules ultrafines (de l'ordre de quelques nanomètres) avec des taux de production dépassant $25\ \text{g/h}$ ¹⁸². L'éthylène a pour rôle d'absorber la radiation laser, et d'en transmettre l'énergie au TTIP par collision des molécules, permettant ainsi la décomposition du TTIP. Les spectres infrarouges du TTIP et de l'éthylène sont présentés en Figure II-9, où la longueur d'onde de $10,6\ \mu\text{m}$ correspond à un nombre d'onde de $960\ \text{cm}^{-1}$. L'efficacité du couple « TTIP + C_2H_4 » pour la synthèse de nanoparticules de TiO_2 avec de hauts taux de production et un bon rendement de conversion a ainsi été mis en évidence. De plus, Curcio *et al.* ont également observé que les propriétés des nanoparticules (notamment la cristallinité) sont modifiées selon les différents paramètres de synthèse utilisés.

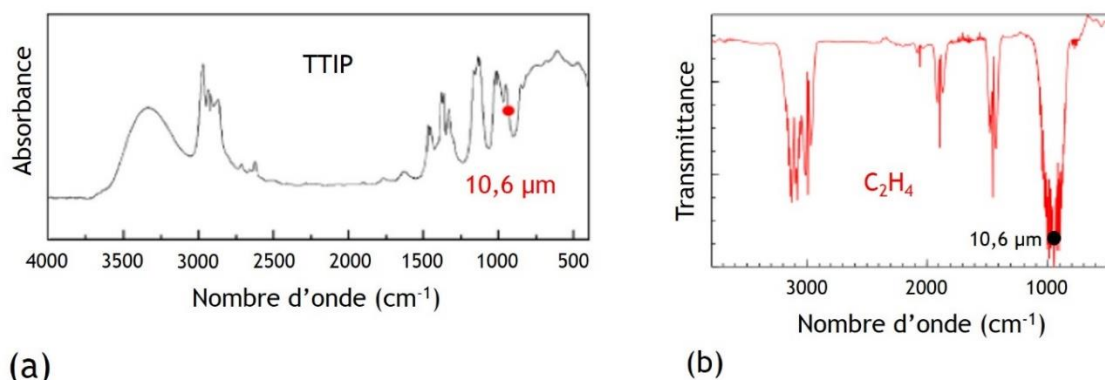


Figure II-9 Spectres infrarouge (a) du tétraisopropoxyde de titane (TTIP)¹⁸³ (b) de l'éthylène (C₂H₄)¹⁸⁴

La souplesse de la pyrolyse laser pour la synthèse du TiO₂ a ensuite été étudiée au CEA par Pignon *et al.*, qui ont démontré la possibilité de contrôler les proportions des phases anatase et rutile en adaptant les paramètres de synthèse à partir de TTIP et d'éthylène. Ils ont également été capables de doper à l'azote les nanoparticules en ajoutant de l'ammoniac (NH₃) aux réactants, ce qui présente un fort intérêt pour des applications en photocatalyse¹⁸⁵.

Cependant la synthèse de TiO₂ à partir de TTIP donne également lieu à la formation de carbone amorphe issu de la décomposition du précurseur, et de la décomposition d'éthylène. C'est pourquoi, un recuit post-synthèse sous air est nécessaire afin d'éliminer le carbone résiduel. Les poudres ainsi recuites arborent donc la couleur blanche caractéristique du TiO₂.

D'après la littérature, il est possible de s'affranchir d'un recuit en synthétisant des nanoparticules de TiO₂ à partir de TiCl₄ avec l'association d'oxydants et l'utilisation d'éthylène comme gaz sensibilisateur^{186,187}. Les poudres issues de ce procédé contiennent un faible taux de carbone. Il est également possible d'ajuster leurs propriétés en fonction des paramètres de synthèse. Néanmoins, le TiCl₄ est très volatile et dégage du chlorure d'hydrogène, très corrosif, au contact de l'humidité de l'air. De plus, pour la synthèse de TiO₂, du dichlore (gaz très toxique) est produit lors de cette synthèse.

C'est pourquoi, le **tétraisopropoxyde de titane (TTIP)**, dont la structure chimique est représentée en Figure II-10, a été **choisi comme précurseur dans le cadre de cette thèse**, la synthèse de TiO₂ par pyrolyse laser à partir de TTIP ayant déjà fait l'objet de plusieurs travaux de recherche au CEA, notamment pour des applications en photocatalyse et pour la conversion d'énergie^{122,188,189}.

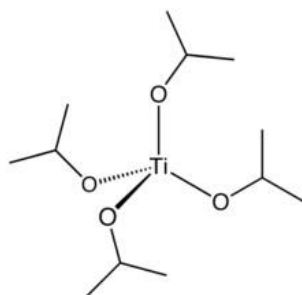


Figure II-10 Structure moléculaire du tétraisopropoxyde de titane (TTIP)

Le précurseur liquide de titane est envoyé dans le réacteur sous forme d'aérosol. Pour cela, un pyrosol (cf. Figure II-11) est raccordé en-dessous du réacteur. Le **pyrosol** est composé d'une enceinte en verre contenant le précurseur liquide thermostaté par une circulation d'eau (ce qui permet de réguler la viscosité) : c'est la chambre de nébulisation. Une pastille piézoélectrique est placée à sa base et reliée à un générateur radiofréquence de puissance et de fréquence ajustables. Ce système permet de générer des ultrasons qui traversent le liquide jusqu'à sa surface où se détachent, par cisaillement, des gouttelettes de l'ordre de 10 μm qui forment un nuage. Une fois formé, cet aérosol est entraîné vers le réacteur à l'aide de gaz porteurs. La quantité de précurseur entraînée dans le réacteur dépend de la viscosité et du volume du liquide, de la puissance et fréquence appliquées sur la pastille piézoélectrique et de la nature et des débits des gaz d'entraînement.

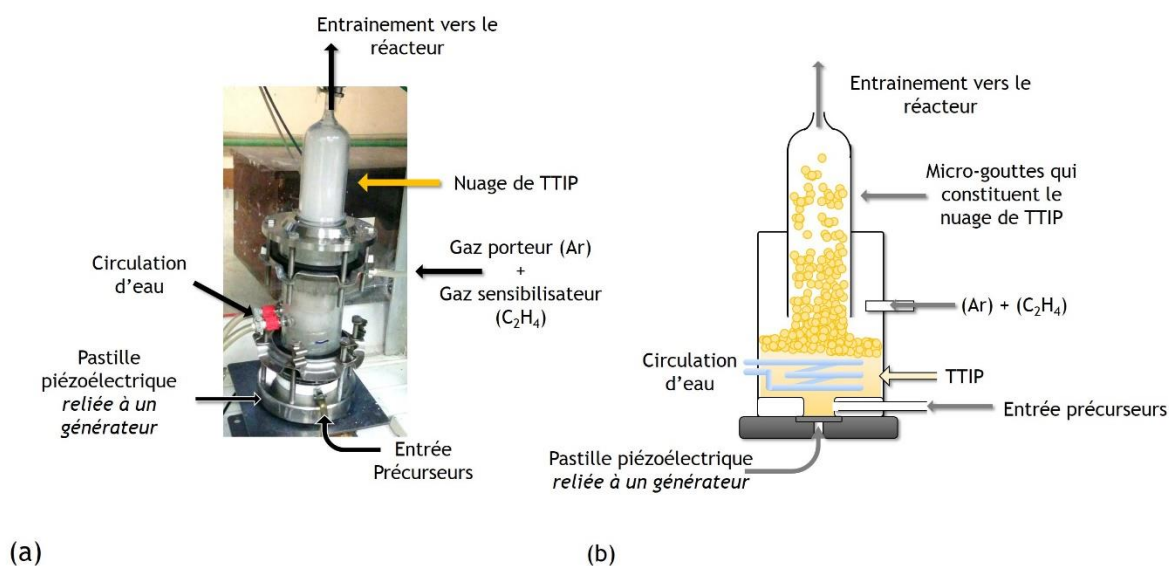


Figure II-11 Photo (a) et Illustration (b) du pyrosol utilisé pour l'aérosolisation du tétraisopropoxyde de titane

Dans le cadre de ce travail, nous avons choisi les paramètres de synthèse permettant de produire des particules fines et préférentiellement de phase anatase, et dont les principaux sont répertoriés dans le tableau ci-après (Tableau II-1). La cristallinité des poudres obtenues a été ensuite étudiée par diffraction des rayons X (section 2.4.1 de ce chapitre), tandis que la taille des particules a été estimée à partir de la surface spécifique calculée par la méthode Brunauer-Emmett-Teller présentée en Annexe A.2.1.

Tableau II-1 Principaux paramètres utilisés pour la synthèse de nanoparticules de TiO_2 par pyrolyse laser – La puissance laser correspond à la puissance mesurée en sortie de réacteur lorsqu'il est sous argon (avant le début de synthèse)

Laser CO_2	Puissance Laser	Pression	Débit Argon (gaz entraînement pyrosol)	Débit C_2H_4	Volume TTIP
Continu et focalisé	490 W	740 Torr	2000 cm^3/min	355 cm^3/min	250 mL

La Figure II-12 ci-après montre l'aspect de la flamme de pyrolyse lors de la synthèse de nanoparticules de TiO_2 dans les conditions décrites précédemment (Tableau II-1).

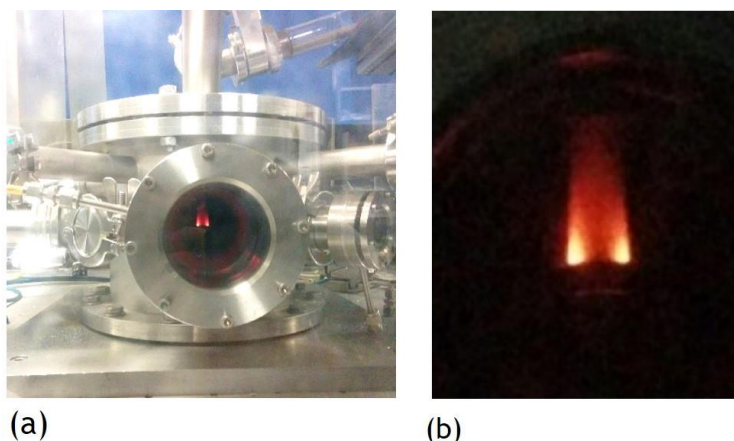


Figure II-12 (a) Flamme de pyrolyse observée dans le réacteur de pyrolyse laser lors d'une synthèse de nanoparticules de TiO_2 (b) Aspect de la flamme de pyrolyse lors de la synthèse de TiO_2

2.2.3. Synthèse de nanocomposites TiO_2 /graphène

Dans le cas de la synthèse de nanocomposites TiO_2 /graphène, l'idée développée dans cette thèse est d'envoyer la poudre de graphène dans le réacteur pour provoquer la nucléation hétérogène du TiO_2 sur le graphène. Le procédé retenu ici se base sur celui utilisé pour la synthèse de nanocomposites TiO_2 /nanotubes de carbone¹²¹. Dans ce cas, des nanotubes de carbone ont été dispersés dans le TTIP et les nanocomposites obtenus ont montré une interface NTCs/ TiO_2 de très bonne qualité.

Le graphène utilisé dans ce travail pour ces synthèses de nanocomposites par pyrolyse laser se présente sous la forme d'une poudre issue d'un procédé de fabrication commercial. Le choix du graphène utilisé est expliqué au début du chapitre III qui présentera le détail des matériaux synthétisés. Néanmoins, face à la difficulté d'aérosolisation du mélange «TTIP + graphène», plusieurs alternatives ont été étudiées. En effet, le graphène se présente sous la forme de nanoparticules solides ce qui rend difficile la création de microgouttelettes et donc d'un nuage dense de précurseurs. L'une des limites est donc la quantité de graphène que l'on peut mettre dans le TTIP car la viscosité augmente très vite.

Afin de réduire la viscosité des précurseurs, le graphène a notamment été dispersé dans de l'isopropanol. Cependant, seule une pâte de type « goudron », et donc non utilisable, a été obtenue sur les barrières avec le système « TTIP + isopropanol + graphène », et ce malgré la flexibilité des paramètres à faire varier (volume d'isopropanol, puissance laser, débit des gaz d'entraînement et sensibilisateur). Un autre montage a alors été réalisé, permettant de séparer le précurseur de titane et le précurseur de graphène, mais pour lequel les poudres obtenues ne possèdent pas la composition chimique ni les propriétés recherchées. Ce montage est présenté en Annexe A.1.1, ainsi que quelques propriétés des matériaux obtenus par ce biais.

Le graphène étant souvent fourni sous la forme d'une suspension aqueuse et le TTIP s'hydrolysant facilement, des essais ont également été menés à partir d'un autre précurseur de

titane, le Tyzor TE[®] (permettant de mélanger ce dernier à une dispersion de graphène dans une solution aqueuse). Ici aussi, les poudres obtenues n'ayant ni la composition chimique, ni les propriétés recherchées, ces essais sont brièvement présentés en Annexe A.1.2.

Les résultats présentés dans ce manuscrit ne concernent donc que les **nanocomposites TiO₂/graphène** dont les **précurseurs** correspondent à une dispersion de graphène dans du TTIP : le **mélange « TTIP + graphène »** étant **placé dans le pyrosol**. Une description détaillée des paramètres de synthèse des différentes expériences ainsi que des propriétés des matériaux obtenus est donnée au chapitre III, consacré aux résultats.

2.2.4. *Traitement thermique post-synthèse*

Les poudres brutes de TiO₂ issues de la pyrolyse laser contiennent également du carbone amorphe issu de la décomposition des précurseurs lors du procédé de synthèse. Il se présente sous la forme d'un enrobage des nanoparticules de TiO₂ (cf. Figure II-13). Ce carbone résiduel désorganisé est indésirable pour l'application visée ici car il altère les propriétés du TiO₂. C'est pourquoi les poudres sont recuites sous air (débit contrôlé), permettant ainsi d'éliminer le carbone sous forme de CO₂ (combustion).

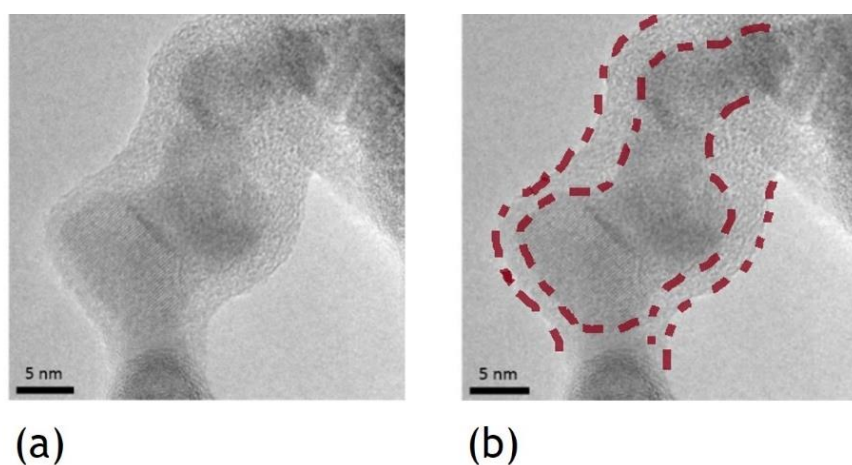


Figure II-13 Clichés de microscopie électronique en transmission (a) Aspect d'une poudre brute de nanoparticules de TiO₂ après pyrolyse laser (b) mise en évidence de l'enrobage des nanoparticules de TiO₂ par du carbone amorphe

La fenêtre de température de dégradation du carbone résiduel a été évaluée par **analyse thermogravimétrique** (ATG) dont le principe repose sur la mesure de la variation de masse de l'échantillon en fonction de la température (ou du temps) au cours d'un traitement thermique sous atmosphère contrôlée¹⁹⁰. Dans notre cas, la masse des poudres a été mesurée jusqu'à 1000°C (avec une rampe de 10°C/min) sous air. Un exemple de courbe thermogravimétrique de poudre de TiO₂ issue de la pyrolyse laser est présenté en Figure II-14.

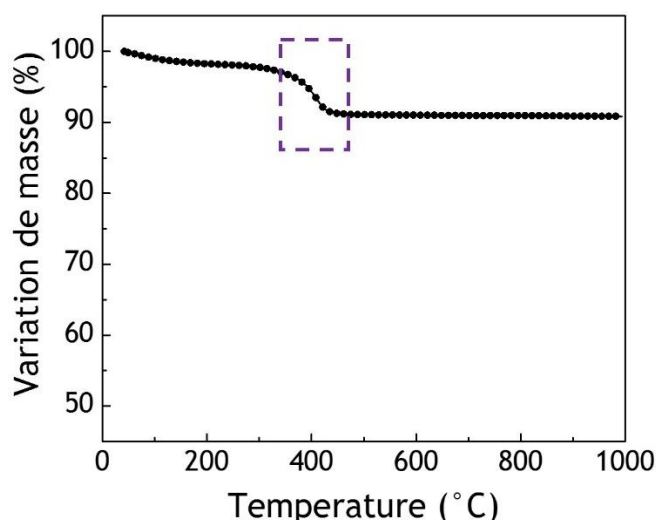


Figure II-14 Courbe thermogravimétrique d'une poudre brute de TiO_2 après synthèse par pyrolyse laser : évolution de la masse en fonction de la température et mise en évidence d'une variation de masse qui correspond à l'élimination de carbone

On remarque une variation de masse aux alentours de 400 °C. Celle-ci correspond à une perte de masse de la poudre, due à l'élimination du carbone résiduel. Cette donnée permet donc d'envisager un recuit des poudres autour de 400°C. Des tests de recuit ont alors été effectués avec des températures allant de 390 à 450°C et des durées de recuit de 3 à 6 heures. En effet, un recuit au-delà de 450°C présente le risque d'initier la transformation de la phase anatase en phase rutile. De plus, la « recette » de recuit doit pouvoir être applicable aux nanocomposites TiO_2 /graphène. Le graphène étant un élément carboné, une température de recuit élevée peut avoir pour conséquence la dégradation du graphène.

Ainsi, les paramètres de recuit retenus dans le cadre de cette thèse sont 430°C ou 450°C de température de recuit, pour une durée de 6 heures. Le détail de ce choix est expliqué au chapitre III. La Figure II-15 présente l'aspect de la poudre de TiO_2 avant et après recuit, la couleur foncée étant due à la présence de carbone.

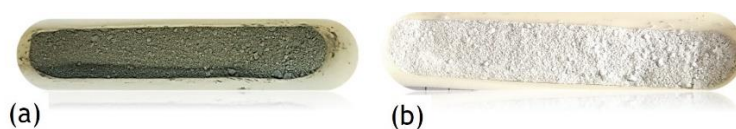


Figure II-15 Aspect des poudres de TiO_2 après pyrolyse laser (a) poudre brute (foncée à cause de la présence de carbone résiduel) (b) poudre recuite (couleur blanche caractéristique du TiO_2)

Bien que ce carbone soit non désirable pour notre application, les nanoparticules de TiO_2 enrobées de carbone présentent un intérêt dans le domaine du stockage de l'énergie (anodes de batteries lithium-ion). Les poudres brutes de nanoparticules de TiO_2 issues de la pyrolyse laser

montrent des performances intéressantes comme matériaux d'anode lors de tests en collaboration avec le *Karlsruhe Institute of Technology* (KIT) et le *Helmholtz Institute Ulm* (HIU) en Allemagne, et dont les premiers résultats obtenus par le KIT sont présentés en Annexe A.3.1.

Les poudres synthétisées par pyrolyse laser ont donc été recuites pour être ensuite utilisées dans le processus d'élaboration des cellules photovoltaïques pérovskites, réalisé à l'institut XLIM comme présenté dans la partie suivante (section 2.3).

2.3. Elaboration des cellules photovoltaïques pérovskites (PSCs)

Les cellules photovoltaïques pérovskites (PSCs) fonctionnent grâce à l'assemblage de différentes couches, telles que représentées en Figure II-16 (a). Le matériau pérovskite est situé au milieu de la cellule. Il est l'absorbeur solaire dont les électrons et trous photo-générés sont récoltés de part et d'autre. Il est donc nécessaire qu'à minima une partie de la cellule photovoltaïque soit transparente, pour que la lumière visible puisse atteindre la pérovskite. C'est pourquoi le principal substrat utilisé actuellement est du verre standard à vitre ; il est peu onéreux et transparent dans le domaine du visible.

La Figure II-16 (b) ci-après présente les différents matériaux qui constituent les cellules pérovskites élaborées dans le cadre de cette thèse. L'électrode de collecte transparente est faite de dioxyde d'étain dopé au fluor (FTO) déposé sur le substrat de verre. Le matériau transporteur d'électrons est quant à lui constitué de dioxyde de titane (TiO_2) et est déposé sous forme d'une couche dense et d'une couche mésoporeuse, tandis qu'un verre moléculaire, le Spiro-OMeTAD, est utilisé comme matériau transporteur de trous.

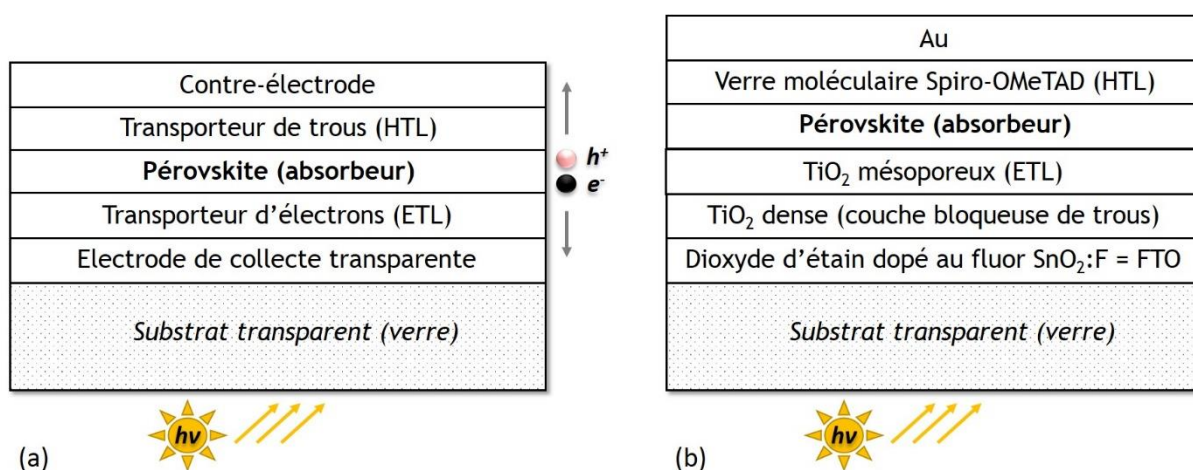


Figure II-16 (a) Architecture typique d'une cellule solaire photovoltaïque pérovskite (PSC) (b) Détail des matériaux utilisés dans le cadre de cette thèse pour la fabrication des PSCs

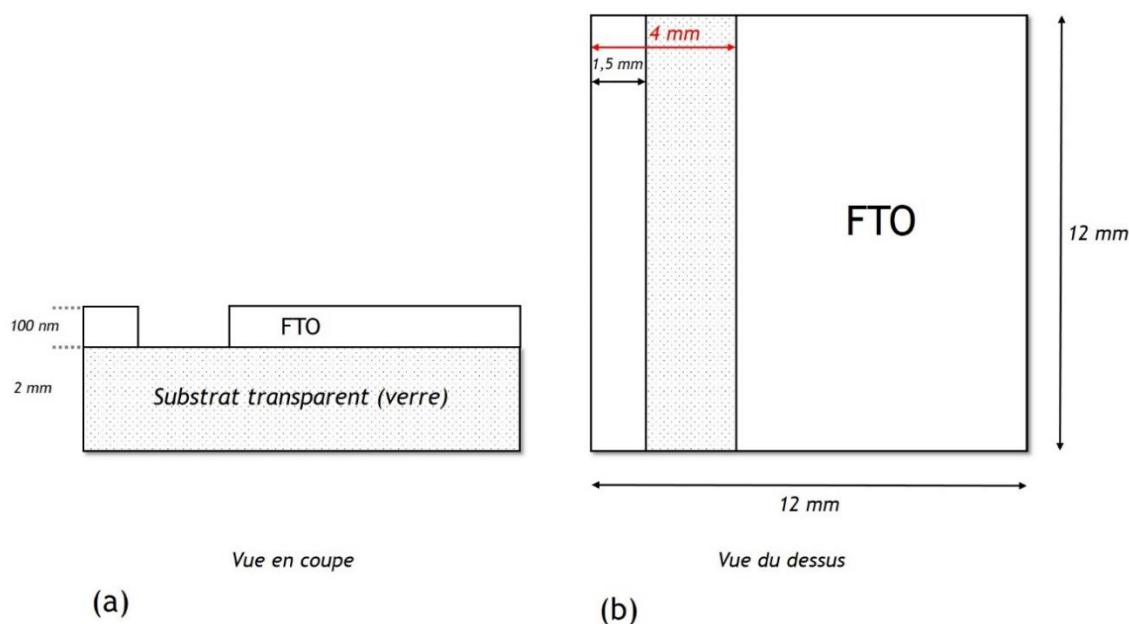
Le procédé d'élaboration des cellules pérovskites consiste à déposer les différentes couches une à une sur le verre. La dernière couche déposée est donc la contre-électrode, qui est faite d'or dans notre cas. Les caractéristiques, le rôle et le procédé d'élaboration des couches, jusqu'à la fabrication complète de la cellule solaire ainsi que la géométrie de cette dernière, sont décrits de façon plus détaillée ci-après.

2.3.1. *Electrode de collecte transparente ► FTO*

La première couche de la cellule solaire pérovskite est une électrode transparente de collecte de charges. Les deux matériaux les plus répandus pour remplir cette fonction sont le dioxyde d'étain dopé au fluor, appelé FTO (*Fluorine-doped Tin Oxide*) et l'oxyde d'indium dopé à l'étain, appelé ITO (*Tin-doped Indium Oxide*) qui présentent tous deux une excellente transparence et une excellente conductivité. Bien que possédant une plus faible résistance ohmique que le FTO, le revêtement d'ITO est néanmoins plus coûteux (du fait de la présence de l'indium) et voit sa conductivité électrique réduite à partir de 300°C, pour finalement s'opacifier aux alentours de 400°C. C'est pourquoi dans notre cas, l'électrode transparente de collecte d'électrons est un film de FTO, beaucoup plus stable thermiquement.

Les substrats utilisés dans ce travail sont des carrés de verre de 12*12 mm d'une épaisseur de 2,2 mm et qui sont recouverts d'un film de FTO d'une épaisseur de 100 nm. Ils présentent une résistance carrée d'environ 15 Ω/cm^2 (Solaronix SA, Suisse).

La première étape de l'élaboration de notre dispositif photovoltaïque est la gravure du substrat. En effet, une bande de FTO est retirée (cf. Figure II-17) grâce à une attaque chimique à l'acide chlorhydrique en présence de poudre de Zinc. Pour cela, les substrats sont protégés de scotch, ne laissant apparaître que la bande de FTO à retirer.



Les échantillons sont ensuite nettoyés à l'aide d'ultrasons. Ils sont plongés successivement dans les bains suivants :

- Acétone : 10 minutes
- Isopropanol : 10 minutes
- Ethanol : 10 minutes

Juste avant le dépôt de la couche suivante, les échantillons sont également nettoyés grâce à un traitement UV/Ozone pendant 20 minutes.

Cette gravure nous permet d'une part de déposer les couches suivantes « en escalier », sans risquer de court-circuit, et d'autre part d'améliorer la prise de contact lors de la caractérisation du dispositif.

2.3.2. *Couche bloqueuse de trous ► TiO_2 dense*

La deuxième couche est un film mince de TiO_2 dense qui permet d'assurer le transfert des électrons photo-générés vers le FTO tout en faisant office de barrière aux trous. Elle évite un contact direct entre le FTO et la pérovskite qui pourrait être à l'origine de courant de fuites dus à des phénomènes de recombinaison dans la cellule et induirait une baisse de rendement.

Cette couche est élaborée à partir d'une solution comprenant 15,4 μL de TTIP et 1 μL de HCl_{aq} (37%) dans 1 mL d'éthanol absolu. La solution est préparée et placée sous agitation pendant les 3 jours qui précèdent son dépôt.

La solution est alors filtrée puis déposée par **spin-coating** (aussi appelé dépôt « à la tournette », ou « par enduction centrifuge »). Ce procédé consiste à déposer une goutte de solution sur le substrat puis à l'étaler par centrifugation. L'homogénéité et l'épaisseur de la couche obtenue dépendent de la viscosité de la solution, de la quantité de solution déposée, de la vitesse et du temps d'accélération et de rotation de la tournette.

Ici, pour obtenir une couche de TiO_2 dense d'environ 10 nm d'épaisseur, les conditions de dépôts utilisées sont :

- Solution déposée : 30 μL
- Accélération : 1000 rpm/s (tours/min/sec)
- Vitesse de rotation : 4000 rpm (tours/min)
- Temps de rotation : 10 sec

Aussitôt après le dépôt, deux bandes sont retirées à l'aide d'un coton-tige imbibé d'éthanol pour permettre les prises de contact et éviter les courts-circuits (cf. Figure II-18).

Les échantillons sont ensuite recuits à 450°C pendant 20 minutes pour éliminer les solvants et former une couche dense de TiO₂. Un traitement au TiCl₄ est ensuite effectué. Il consiste à plonger les échantillons dans une solution de TiCl₄ à 70°C pendant 30 minutes.

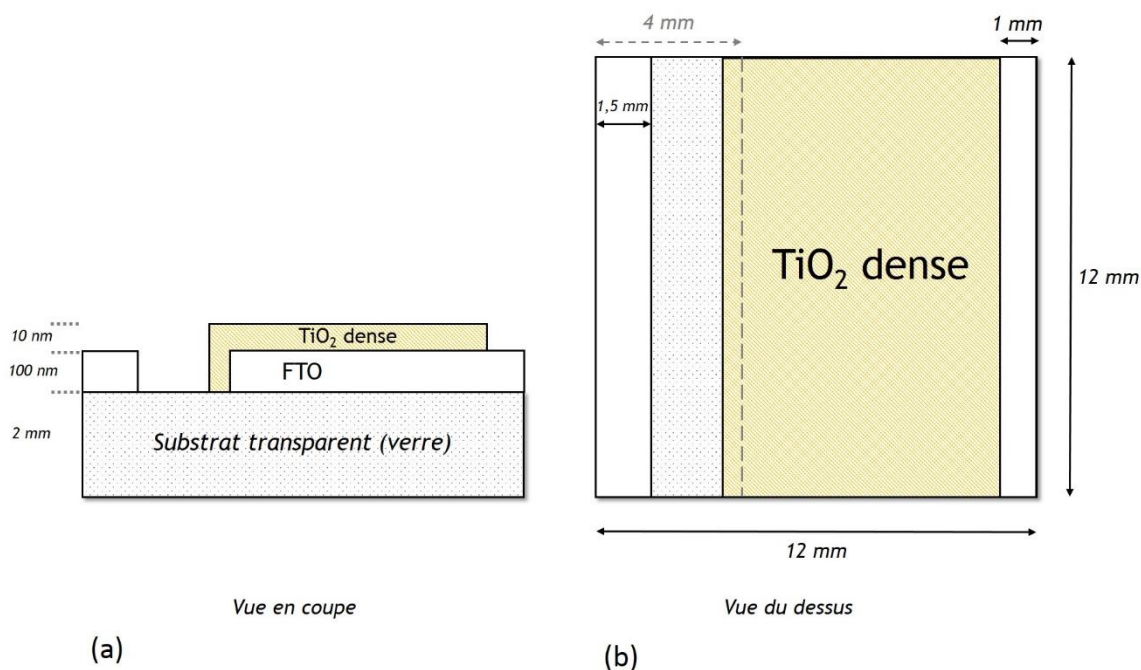


Figure II-18 Schéma représentant le dépôt et la gravure de la couche de TiO₂ dense sur le système "Verre/FTO"

La solution est préparée de la manière suivante :

- Ajout de 110 μL de TiCl₄ au goutte à goutte dans 25 mL d'eau distillée froide sous agitation
- Ajout de 25 mL d'eau distillée chauffée à 100°C
- Maintien à 70°C le temps du traitement

Les échantillons sont ensuite nettoyés à l'eau distillée et à l'éthanol avant d'être recuits de nouveau à 450°C pendant 20 minutes.

L'amélioration des performances photovoltaïques par le traitement TiCl₄ de la couche dense de TiO₂ a été très largement observée pour les technologies DSSCs¹⁹¹. Ce traitement permet de réduire les défauts de surface du TiO₂¹⁹². Ce bénéfice a également été mis en évidence pour la filière pérovskite qui a hérité de ce traitement^{193,194}.

2.3.3. Transporteur d'électrons (ETL) ► TiO_2 ou $\text{TiO}_2/\text{graphène}$ mésoporeux

La **couche mésoporeuse transporteuse d'électrons** est élaborée à partir **des nanoparticules de TiO_2 ou de $\text{TiO}_2/\text{graphène}$ synthétisées par pyrolyse laser**. Pour cela, une colle est préparée : la poudre de nanoparticules est dispersée dans de l'éthanol absolu. De l' α -terpinéol ainsi que de l'éthyle-cellulose sont ajoutés afin d'augmenter la viscosité de la solution et pour créer des pores lors de l'élaboration de la couche mince. Cette formulation de pâte a été très utilisée dans la littérature pour la fabrication de photo-anodes de cellules DSSCs¹⁹⁵. De plus, la déposition de cette pâte par screen-printing (procédé de dépôt adapté pour une grande échelle) a été démontrée par Fan *et al.* pour une application au photovoltaïque¹⁹⁶.

Dans notre cas, la solution est préparée la veille du dépôt (dépôt réalisé par spin-coating). L'épaisseur de la couche dépend des paramètres de spin-coating mais également de la formulation de la solution. La recette a été élaborée à partir d'un travail de recherche mené entre le CEA et XLIM sur des couches poreuses à base de TiO_2 synthétisé par pyrolyse laser pour la fabrication de photo-anodes pour les cellules DSSCs et adaptée à ce travail de thèse^{121,197}.

Ainsi, pour obtenir une couche mésoporeuse, la solution est préparée avec les proportions suivantes :

- 40 mg d'éthyle-cellulose à 10 cPa sont ajoutés à 456 μL d'éthanol absolu
- 100 mg de ce mélange est ajouté à une solution contenant 5 mg de poudre de nanoparticules de TiO_2 , 190 μL d'éthanol absolu et 43 μL d' α -terpinéol

Cette colle est placée aux ultrasons pendant 1 heure pour assurer une bonne homogénéité, puis sous agitation magnétique jusqu'au lendemain. Elle est ensuite déposée par spin-coating :

- Solution déposée : 50 μL
- Accélération : 2000 rpm/s (tours/min/sec)
- Vitesse de rotation : 4000 rpm (tours/min)
- Temps de rotation : 60 sec

De la même façon que pour le TiO_2 dense, deux bandes sont retirées à l'aide d'un coton-tige imbibé d'éthanol, aussitôt après le dépôt, pour permettre les prises de contact et éviter les courts-circuits (cf. Figure II-19).

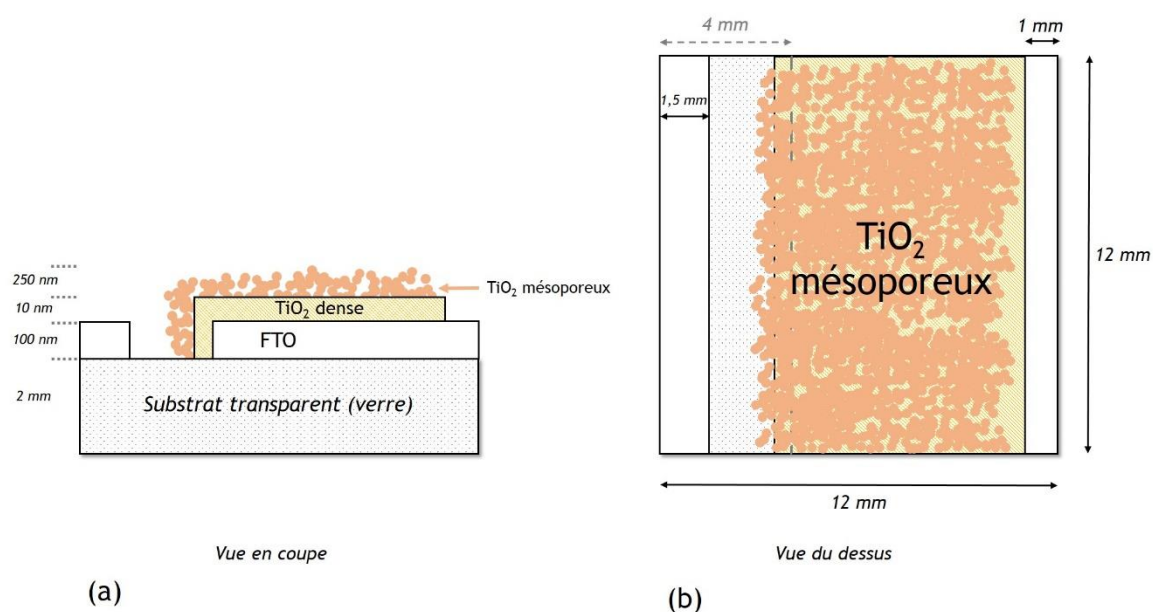


Figure II-19 Schéma représentant le dépôt et la gravure de la couche mésoporeuse de TiO_2 ou $\text{TiO}_2/\text{graphène}$ sur le système "Verre/FTO/ TiO_2 dense"

Les échantillons sont ensuite frittés pour éliminer les composés organiques de la solution de dépôt, et créer un réseau percolant entre les nanoparticules de TiO_2 . Ce recuit ne dépasse pas 430°C pour ne pas dégrader le graphène présent dans les couches. Il est par ailleurs effectué de façon progressive, pour éviter la création de contraintes et donc de fissures dans le film. Les étapes sont les suivantes :

- 250°C pendant 5 minutes
- 325°C pendant 25 minutes
- 375°C pendant 5 minutes
- 400°C pendant 5 minutes
- 430°C pendant 30 minutes
- 70°C pendant 30 minutes (refroidissement)
- Bain dans une solution de TiCl_4 à 70°C pendant 30 minutes
- 430°C pendant 20 minutes
- 70°C pendant 30 minutes

Ici aussi, un traitement au TiCl_4 a été effectué. Il a en effet été montré dans la littérature qu'un tel traitement sur la couche mésoporeuse de TiO_2 conduit à des performances photovoltaïques plus élevées. Ce traitement permet de passiver les défauts de surface du TiO_2 et ainsi de réduire les phénomènes de recombinaison¹⁹⁸⁻²⁰¹.

Une morphologie typique de cette couche mésoporeuse de TiO_2 élaborée dans ce travail est présentée en Figure II-20, correspondant à la vue du dessus (image acquise par microscopie électronique à balayage -MEB-) et illustrant le réseau percolant entre les nanoparticules de TiO_2 . La vue en coupe de cette couche est présentée au chapitre IV (cf. Figure IV-1 (a) p. 152).

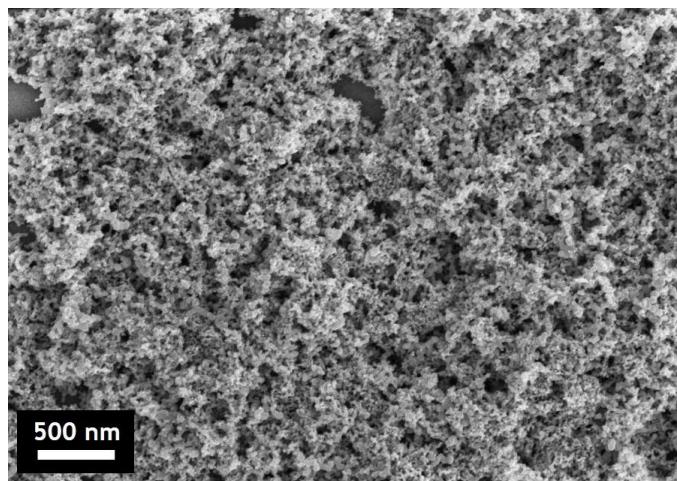


Figure II-20 Image MEB : morphologie typique d'une couche mésoporeuse de TiO_2 élaborée dans le cadre de ce travail (vue du dessus)

2.3.4. Absorbeur solaire ► Pérovskite

Le dépôt de la pérovskite sur la couche mésoporeuse de TiO_2 est l'étape de dépôt la plus délicate dans l'élaboration des cellules photovoltaïques. Il existe plusieurs types de pérovskites et plusieurs façons de les déposer, menant à des propriétés et morphologies différentes. La **pérovskite** hybride halogénée classique utilisée dans les PSCs est la **MAPI** ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$), pérovskite à base d'iodure de plomb de méthylammonium. Par spin-coating, elle peut être déposée en une ou deux étapes²⁰².

Lors d'un dépôt en deux étapes, dit « two-step », la première étape est l'élaboration d'une couche d'iodure de plomb (**PbI₂**). La seconde étape permet de faire cristalliser la couche sous forme de pérovskite grâce à une solution d'iodure de méthylammonium. Le principe de ce procédé est illustré en Figure II-21 (a).

Plus précisément, une solution de PbI_2 dans du N,N-diméthylformamide (**DMF**) est déposée par spin-coating, puis l'échantillon est recuit à 70°C pendant 30 minutes, formant ainsi une couche de PbI_2 , d'une couleur jaune. Une solution d'iodure de méthylammonium $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ (**MAI**) dans de l'isopropanol est alors déposée à son tour et l'échantillon est recuit une deuxième fois à 70°C pour assurer l'évaporation des solvants et la cristallisation de la pérovskite. La Figure II-21 (a) propose deux dépôts successifs faits par spin-coating, néanmoins il est possible de les réaliser par d'autres méthodes^{202,203}. La deuxième étape par exemple peut être un dip-coating, c'est-à-dire un dépôt par trempage de l'échantillon dans la solution de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ /2-propanol. Le $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ réagit alors instantanément avec le PbI_2 pour former la pérovskite MAPI, puis l'échantillon est recuit.

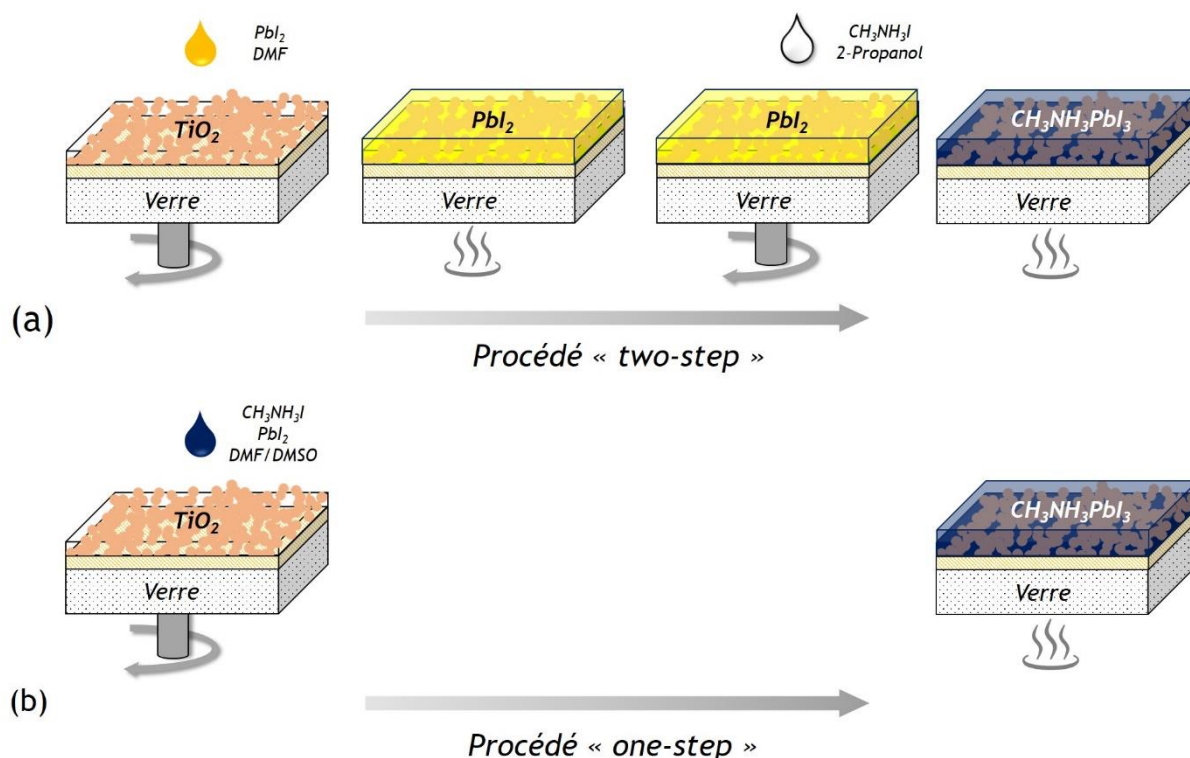


Figure II-21 Illustration du dépôt de pérovskite MAPI ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) par spin-coating
(a) procédé en deux étapes ("two-step") (b) procédé en une étape ("one-step")

La MAPI peut également être élaborée en une étape (cf. Figure II-21 (b)). Dans ce cas, la solution de précurseurs contient un mélange de PbI_2 et de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ dissout dans du DMF, du diméthylsulfoxyde (DMSO), ou un mélange des deux, selon les recettes. Elle est déposée par spin-coating puis un recuit permet d'évaporer les solvants et de cristalliser la pérovskite.

En général, il a été observé dans la littérature qu'un dépôt de MAPI en deux étapes mène à une meilleure infiltration et un meilleur recouvrement de la couche mésoporeuse de TiO_2 qu'un dépôt en une étape^{202,204,205}. Néanmoins, il est plus facile d'adapter à grande échelle un procédé en une étape.

Une alternative à la MAPI est la MAPI chlorée (MAPI-Cl). En effet, l'ajout d'une faible quantité de chlore permet d'augmenter la longueur de diffusion des charges dans la pérovskite, de réduire les défauts du matériau et d'améliorer le transport des charges^{70,71,206}. De plus, il a été souligné, notamment dans une étude de Chen *et al.*, que l'incorporation de chlore améliore le transport des charges en particulier au niveau des interfaces des hétérojonctions²⁰⁷. Il joue donc plus particulièrement un rôle dans l'interface avec le TiO_2 où le chlore semble être situé en grande majorité. Une étude menée par l'équipe de Peter Reiss (CEA-INAC/SyMMES) a montré un meilleur recouvrement de la couche de TiO_2 par la pérovskite en présence de chlore ainsi que la formation de grain de pérovskite plus larges pour la MAPI-Cl que la MAPI²⁰⁸. Ils ont mis en évidence une orientation préférentielle des grains de MAPI-Cl sur différents substrats de TiO_2 , tandis qu'aucune orientation préférentielle n'a été détectée dans le cas de la MAPI. L'hypothèse proposée est que la présence des atomes de chlore augmente l'énergie de liaison entre la surface (110) de la pérovskite et la surface de TiO_2 ^{208,209}.

La pérovskite utilisée dans le cadre de cette thèse est donc la MAPI-Cl, déposée en une étape par spin-coating (cf. Figure II-22), procédé privilégié pour aller vers des techniques d'impression. La recette utilisée est issue du travail de Gheno *et al.* réalisé à l'institut XLIM²¹⁰.

La solution de pérovskite comporte :

- 252 mg de iodure de méthylammonium $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ (MAI)
- 633 μL de N,N-diméthylformamide (DMF)
- 147 mg de chlorure de plomb (PbCl_2)
- 5,4 μL de diiodooctane

Elle est mise sous agitation et chauffée à 80°C pendant une à deux heures, puis filtrée et portée à 90°C pour son spin-coating. Le dépôt de pérovskite est fait par spin-coating sous atmosphère d'azote dans les conditions suivantes :

- Solution déposée : 20 μL
- Accélération : 2000 rpm/s (tours/min/sec)
- Vitesse de rotation : 5000 rpm (tours/min)
- Temps de rotation : 20 sec

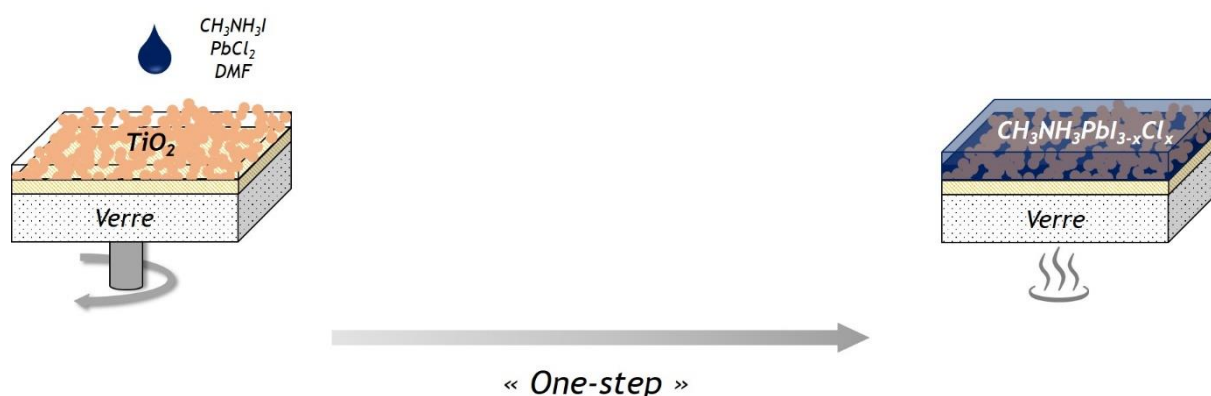


Figure II-22 Illustration du procédé de dépôt par spin-coating de MAPI-Cl ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$) en une étape ("one-step")

La solution de pérovskite infiltre alors les pores de la couche de TiO_2 sous-jacente jusqu'à la recouvrir, puis cristallise lors d'un recuit à 90°C pendant deux heures. Enfin, les bandes de pérovskite sont retirées des bords à l'aide d'un coton-tige imbibé de DMF, avant le refroidissement des échantillons. Une fois cristallisée, la pérovskite se présente sous la forme d'une couche noire opaque (cf. Figure II-23).

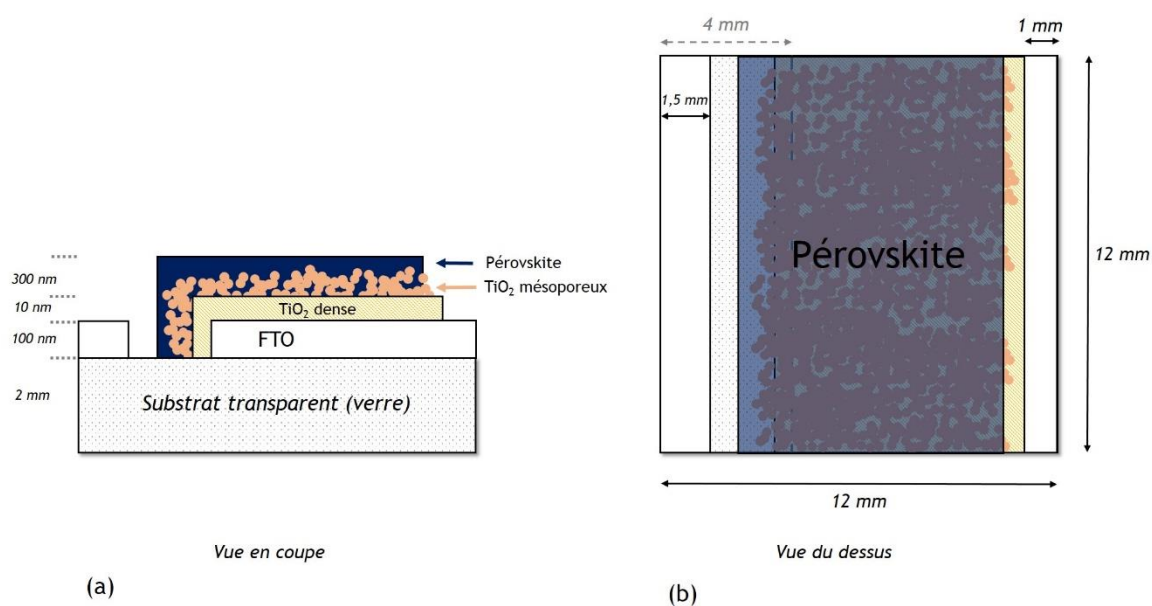


Figure II-23 Schéma représentant le dépôt et la gravure de la couche pérovskite MAPI-Cl sur le système "Verre/FTO/TiO₂ dense/TiO₂ ou TiO₂-Graphène mésoporeux"

La morphologie de la pérovskite MAPI-Cl déposée en une étape sur la couche mésoporeuse de TiO₂ élaborée dans ce travail est présentée en Figure II-24, correspondant à la vue du dessus (image MEB) et illustrant le recouvrement de l'échantillon par la pérovskite. La vue en coupe de la pérovskite infiltrant la couche mésoporeuse de TiO₂ est présentée au chapitre IV (cf. Figure IV-1 (b), p. 152).

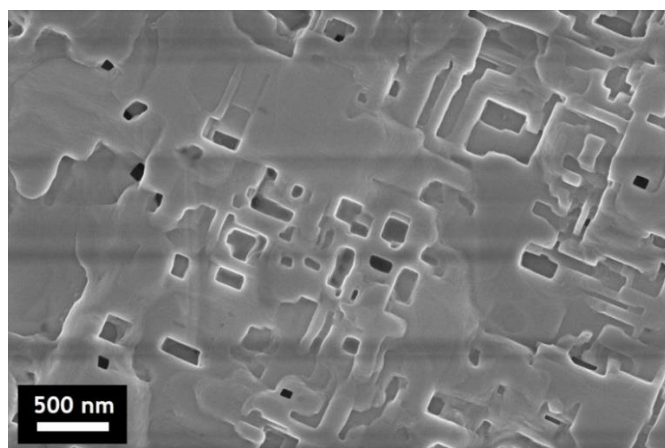


Figure II-24 Image MEB : morphologie typique d'un dépôt de pérovskite (au-dessus d'une couche mésoporeuse de TiO₂) élaborée dans le cadre de ce travail (vue du dessus)

Une démonstration d'impression de cette pérovskite a de plus été réalisée à l'institut XLIM²⁷. Bien que la pérovskite de type MAPI reste la plus largement utilisée dans les études publiées sur les PSCs, les pérovskites utilisées dans les dernières cellules records certifiées par le NREL sont composées d'un mélange de différents cations. Les recherches actuelles basculent vers ce type de pérovskites, qui semblent plus stables et plus performantes⁷⁴. Des performances améliorées ont ainsi récemment été obtenues à XLIM sur la base d'une pérovskite basée sur les trois cations Césium (Cs), Méthylammonium (MA) et Formamidinium (FA).

2.3.5. Transporteur de trous ► Spiro-OMeTAD

Le matériau transporteur de trous (HTL) doit être déposé rapidement après l'élaboration de la pérovskite, afin de protéger cette dernière de l'exposition à l'humidité, un des facteurs responsables de la dégradation de la pérovskite³⁴. Le matériau utilisé ici comme HTL est le 2,2',7,7'-tetrakis-(N,N-di-4-methoxyphenylamino)-9,9'-spirobifluorene, communément appelé Spiro-OMeTAD et dont la molécule est représentée ci-après en Figure II-25.

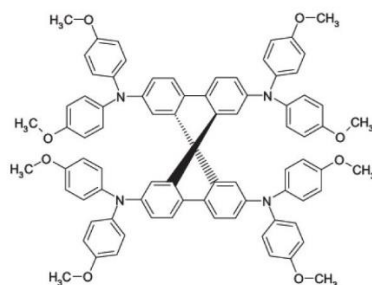


Figure II-25 Structure moléculaire du Spiro-OMeTAD

Le Spiro-OMeTAD est le matériau le plus répandu pour l'élaboration de la couche conductrice de trous des cellules photovoltaïques pérovskites. Il a fait ses preuves dans les cellules DSSCs tout solide, après son introduction par l'équipe de Michael Grätzel en 1998²¹¹, puis a été utilisé dans les cellules pérovskites. En effet, le Spiro-OMeTAD est un verre moléculaire qui possède un niveau HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) dont la position est adaptée à un transfert de trous à partir de la bande de valence de la pérovskite.

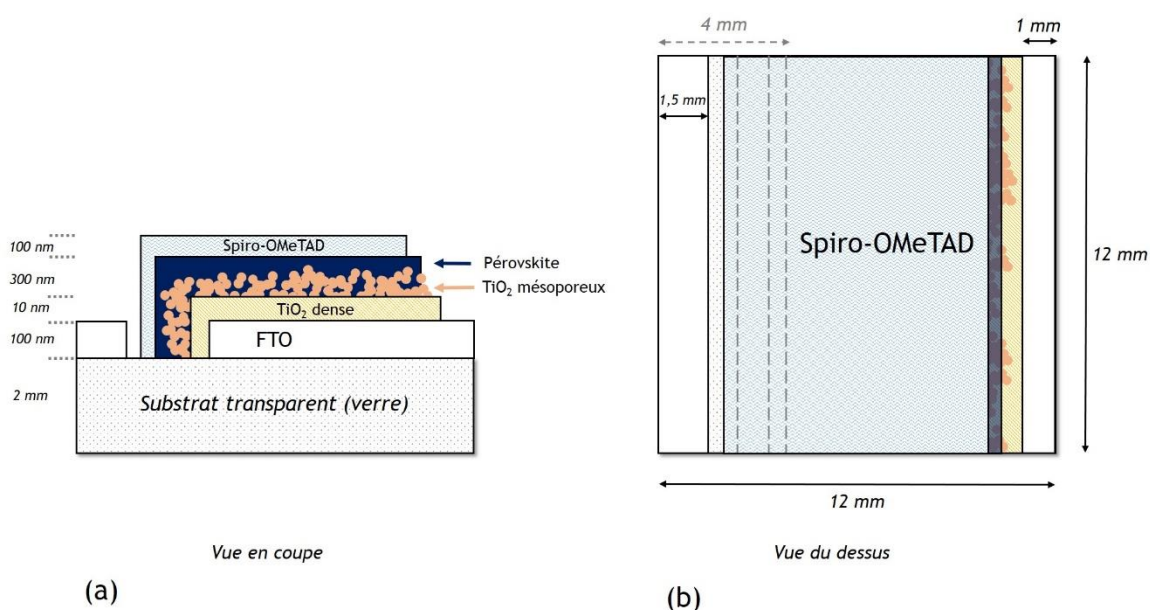


Figure II-26 Schéma représentant le dépôt et la gravure de la couche de Spiro-OMeTAD sur le système "Verre/FTO/TiO₂ dense/TiO₂ ou TiO₂-Graphène mésoporeux/Pérovskite"

Un autre avantage est la mise en œuvre aisée du dépôt de Spiro-OMeTAD, qui se dépose facilement par spin-coating et offre des perspectives d'utilisation de techniques « bas-coût » sur de plus grandes surfaces²¹². La démonstration d'impression de cette couche de Spiro-OMeTAD par jet d'encre a notamment été réalisée à l'institut XLIM²⁷. Malgré de très bonnes performances, il est nécessaire de doper le Spiro-OMeTAD par des sels de lithium pour aboutir à un meilleur transport de charges. Ce processus entre en compétition avec l'oxydation naturelle du matériau à l'air, rendant le système sensible aux conditions ambiantes, notamment en présence de lumière²¹². Bien que de multiples alternatives organiques ou inorganiques aient été démontrées dans la littérature récente pour remplacer le Spiro-OMeTAD, le composé reste néanmoins la référence dans le domaine.

La solution de Spiro-OMeTAD est préparée 3 à 5 jours avant son dépôt par spin-coating et placée sous agitation. Cette solution comporte :

- 72,3 mg de Spiro-OMeTAD dissout dans 1 mL de chlorobenzène
- 17,5 μ l d'une solution de 106 mg de Lithium Bis(trifluoromethanesulfonimide) ($\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ ou Li-TFSI) dissout dans 200 μ L d'acétonitrile.
- 28,8 μ L de 4-tert-Butylpyridine (t-BP)

L'ajout d'additifs, tels que le Li-TFSI et le 4-tert-Butylpyridine (t-BP), permet d'améliorer la conductivité électrique de la couche à base de Spiro-OMeTAD, et de garantir son homogénéité (l'influence plus précise des additifs est par ailleurs discutée dans la littérature)²¹³. La solution est alors filtrée, ce qui permet d'améliorer l'homogénéité, puis déposée par spin-coating. Ici, pour obtenir une couche de Spiro-OMeTAD d'environ 100 nm d'épaisseur, les conditions de dépôts sont les suivantes :

- Solution déposée : 20 μ L
- Accélération : 2000 rpm/s (tours/min/sec)
- Vitesse de rotation : 2000 rpm (tours/min)
- Temps de rotation : 20 sec

Le film obtenu est transparent dans le domaine du visible. De la même façon que pour les couches précédentes, deux bandes sont retirées à l'aide d'un coton-tige imbibé de chlorobenzène, aussitôt après le dépôt, pour permettre les prises de contact et éviter les courts-circuits (cf. Figure II-26). Aucun recuit n'est nécessaire pour ce matériau qui est amorphe.

2.3.6. Contre-électrode ► Au

Finalement le dépôt de la contre-électrode d'or, dernière couche composant la cellule solaire, est effectué par évaporation sous vide. Cette technique consiste à évaporer sous vide secondaire le matériau que l'on souhaite déposer, une pépite d'or dans notre cas, qui va ensuite se condenser sur le substrat que l'on souhaite revêtir. Ici l'évaporation est thermique, la pépite d'or est placée dans un creuset qui est chauffé grâce au passage d'un courant électrique.

Le temps de dépôt, la température du creuset, ainsi que la pression dans l'enceinte permettent de contrôler l'épaisseur finale de la couche. Le matériau se déposant sur toutes les surfaces disponibles (le substrat mais aussi les parois du réacteur), l'échantillon est masqué afin d'obtenir la configuration voulue (cf. Figure II-27).

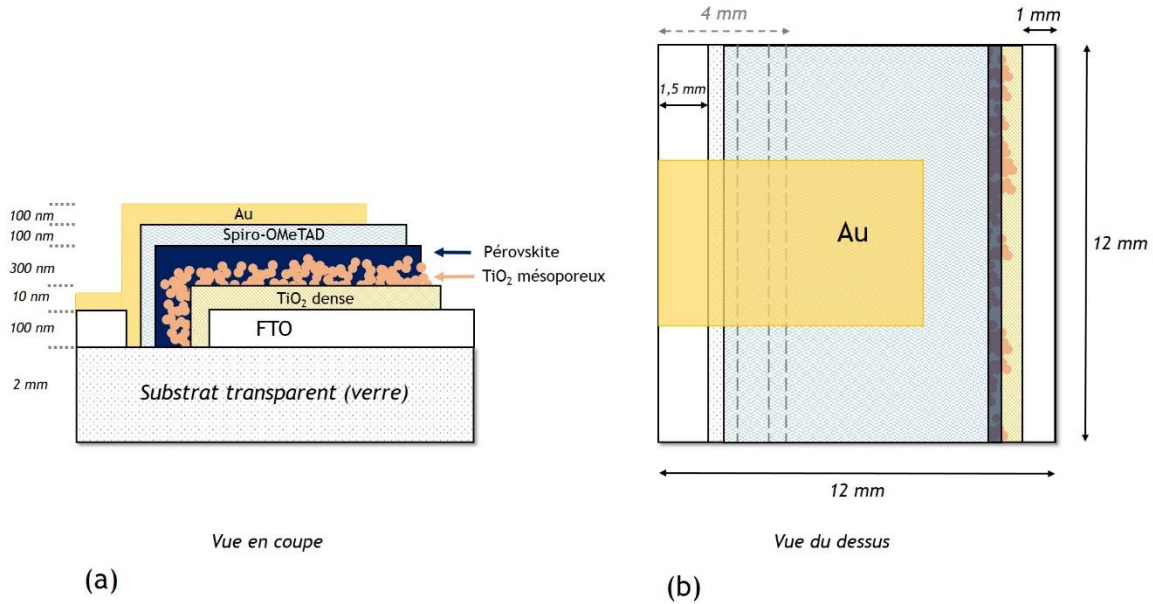


Figure II-27 Schéma représentant le dépôt d'or sur le système "Verre/FTO/ TiO_2 dense/ TiO_2 ou TiO_2 -Graphène mésoporeux/Pérovskite/Spiro-OMeTAD"

Dans notre cas, le bâti d'évaporation permet d'effectuer le dépôt d'or sur 9 échantillons à la fois. C'est pourquoi chaque série de cellules photovoltaïques étudiée dans le cadre de cette thèse correspond à un ensemble de 9 cellules solaires maximum.

Pour récapituler et donner un aperçu global de la fabrication, la Figure II-28 présente des photographies du substrat, d'une cellule en cours de fabrication (après dépôt de la couche mésoporeuse) et d'une cellule complète.

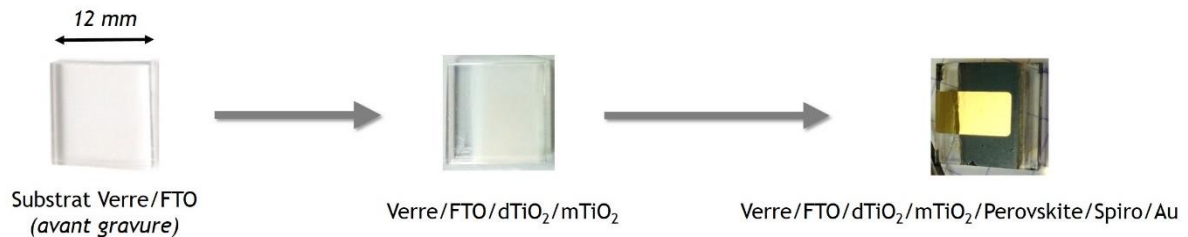


Figure II-28 Photographies (a) d'un substrat Verre/FTO (b) après dépôt et gravure de la couche mésoporeuse de TiO_2 ou TiO_2 /graphène (c) d'une cellule photovoltaïque pérovskite complète

Les propriétés des différentes couches, ainsi que celles des cellules solaires obtenues seront décrites en détail dans le Chapitre IV.

2.4. Techniques de caractérisation : du matériau au dispositif

Les matériaux, couches minces et dispositifs photovoltaïques élaborés ont été caractérisés par un ensemble de techniques, dont les principales sont présentées dans cette partie pour une meilleure compréhension des chapitres suivants, en allant du matériau au dispositif. Sans entrer dans le détail des techniques, l'accent est porté sur l'intérêt de ces caractérisations dans le cadre de ce travail de thèse. Des caractérisations complémentaires sont également présentées en annexe (Annexes A.2.1 à A.2.4). Sauf mention particulière, les caractérisations présentées ont été effectuées au sein du LEDNA (CEA Saclay) et/ou de l'équipe ELITE (Institut XLIM).

2.4.1. Diffraction des rayons X (DRX) ► Propriétés structurales

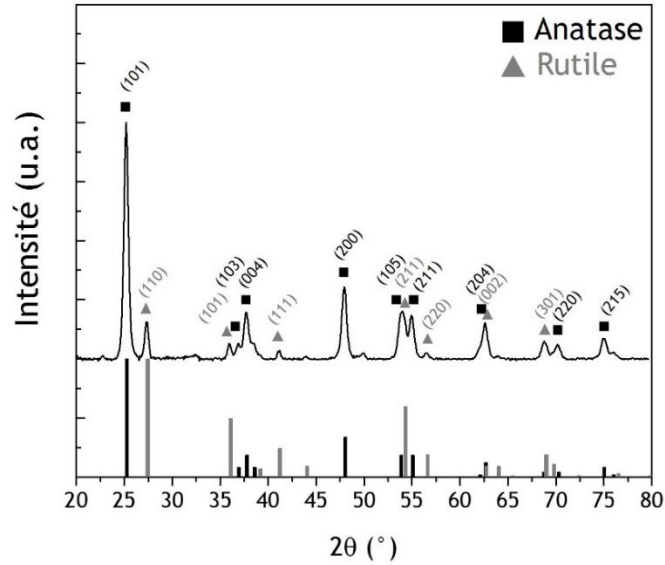
Pour caractériser le TiO_2 issu de la synthèse par pyrolyse laser, la diffraction des rayons X (DRX) sur poudre a été utilisée. Cette technique de caractérisation permet d'obtenir des informations sur le réseau cristallin, notamment d'identifier les phases cristallines, telles que l'anatase et la rutil par exemple, dans le cas du TiO_2 , et dont les propriétés peuvent avoir un impact sur notre application. La DRX a notamment été utilisée afin de faire le lien entre les paramètres de synthèse et les propriétés des nanoparticules, et d'étudier l'éventuelle influence du graphène sur les propriétés du TiO_2 synthétisé par pyrolyse laser.

Le principe repose sur l'interaction entre un faisceau de rayons X, dont la longueur d'onde est connue, et les plans cristallins du matériau qui le diffractent. Grâce à la mesure de l'intensité diffractée en fonction de l'angle de diffraction 2θ , il est alors possible d'évaluer la distance interplanaire des plans diffractants, selon la loi de Bragg, et ainsi remonter aux phases cristallines en présence :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$$

Où d_{hkl} est la distance interréticulaire associée à la famille de plans (hkl), θ l'angle de diffraction, n l'ordre de diffraction et λ la longueur d'onde des rayons X.

Les mesures ont été réalisées de 20 à 80° grâce à un diffractomètre BRUKER D2-Phaser en géométrie Bragg-Brentano, qui possède une cathode en cuivre ($\lambda = 0,154184$ nm). Le diagramme présenté en Figure II-29 correspond à la poudre commerciale de TiO_2 « P25 » et a été obtenu avec ce diffractomètre.

Figure II-29 Diagramme DRX d'une poudre de TiO_2 commerciale P25

Les pics sont attribués aux phases anatase et rutile du TiO_2 grâce à la base de données ICDD (JCPDS 00-021-1272 pour l'anatase et JCPDS 00-021-1276 pour le rutile). De plus, la fraction de ces phases peut être calculée à partir de l'intensité des pics principaux de l'anatase (I_A) et du rutile (I_R), grâce à l'équation de Spurr²¹⁴:

$$f_R = 1 - \frac{1}{1 + 1,265 \frac{I_R}{I_A}}$$

Ainsi, dans cette poudre P25, la fraction de phase de rutile est estimée à 17 %.

En considérant qu'il s'agit de cristaux sphériques, il est également possible d'estimer la taille des cristallites d'après la formule de Scherrer²¹⁵:

$$L = \frac{0,89 \cdot \lambda}{H \cdot \cos \theta}$$

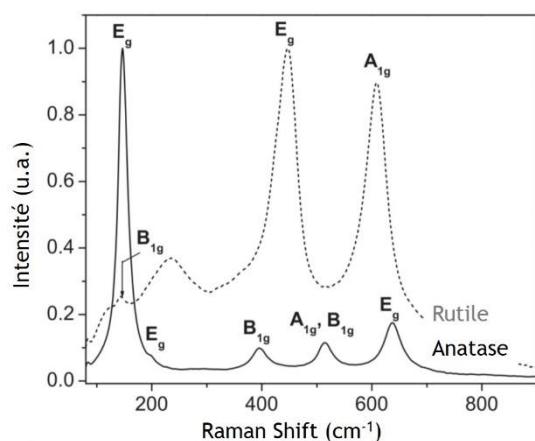
Où H correspond à la largeur à mi-hauteur du pic, corrigée par la largeur instrumentale. D'après cette formule, la taille des cristallites est estimée à 36 nm pour la phase anatase et 56 nm pour la phase rutile.

2.4.2. Spectroscopie Raman ► Propriétés structurales

Les propriétés structurales ont également été identifiées par spectroscopie Raman, par un laser vert 532 nm (XploRA PLUS – Horiba). La spectroscopie Raman repose sur l'interaction d'une onde électromagnétique avec les modes de vibration des molécules des matériaux sondés pour identifier la présence de liaisons chimiques. Cette microscopie vibrationnelle se base plus particulièrement sur un phénomène de diffusion inélastique de la lumière. Lorsqu'il y a un gain

ou une perte d'énergie des photons inélastiques émis par rapport aux photons incidents, on peut observer un déplacement en fréquence sur le spectre Raman : c'est ce qu'on nomme le « Raman Shift », exprimé en cm^{-1} . Les bandes Raman observées à un déplacement en fréquence donné correspondent à un écart en énergie entre les niveaux vibrationnels des molécules analysées, permettant ainsi de nous donner des informations sur la structure des matériaux. Cette technique nous a permis d'obtenir des informations à la fois sur le TiO_2 et le carbone.

L'allure des spectres Raman de l'anatase et du rutile est présentée en Figure II-30 (a) (reprise d'après le travail de Kernazhitsky *et al.*)²¹⁶ :



(a)

Anatase		Rutile	
Mode	Raman Shift (cm^{-1})	Mode	Raman Shift (cm^{-1})
E_g	144	B_{1g}	143
E_g	197	E_g	447
B_{1g}	399	A_{1g}	612
A_{1g}	514	B_{2g}	826
B_{1g}	514		
E_g	639		

(b)

Figure II-30 (a) Spectres Raman de la phase Anatase et de la phase Rutile du TiO_2 (b) Modes de vibrations associés

L'assignation des pics aux modes de vibration de l'anatase²¹⁷ et de rutile²¹⁸ est reportée en Figure II-30 (b). Le **pic principal de l'anatase** est situé à **144 cm^{-1}** et correspond au mode E_g .

La spectroscopie Raman est également la technique privilégiée pour la **caractérisation du graphène** qui présente deux **pics D et G**, respectivement aux alentours de 1350 cm^{-1} et 1600 cm^{-1} (caractéristique des matériaux carbonés)²¹⁹. Il se différencie également par un **pic 2D** présent vers 2700 cm^{-1} . Pour rappel, le graphène est défini comme un matériau 2D (monocouche) uniquement composé de carbone, et donc hybridé sp^2 . Le pic D est appelé pic de « désordre » et traduit la présence de défauts dans le matériau. Il peut être dû à la présence de carbone hybridé sp^3 (par exemple dans le cas de liaisons avec des groupes fonctionnels), ou à l'absence d'atomes de carbone, et est également influencé par les bords des feuillets de graphène. A contrario, le pic G est un pic graphitique et correspond à des vibrations dans le plan dues aux carbones hybridés sp^2 . C'est pourquoi, le rapport d'intensité I_D/I_G est davantage étudié que les intensités des pics en elles-mêmes. De plus, la position du pic G peut varier légèrement en fonction du nombre de feuillets de graphène. Le pic 2D quand à lui correspond au second ordre du pic D et peut être directement relié au nombre de feuillets (vibrations inter-feuillets).

A titre d'exemple, voici en Figure II-31 (a) le spectre Raman du graphite, comparé au spectre Raman d'un mono-feuillet de graphène sans aucun défaut, repris de l'article de Andrea C. Ferrari²²⁰. Les deux matériaux ne présentent pas de pic D, et par conséquent un rapport I_D/I_G de 0. En revanche le pic 2D est bien plus intense dans le cas du graphène mono-feuillet.

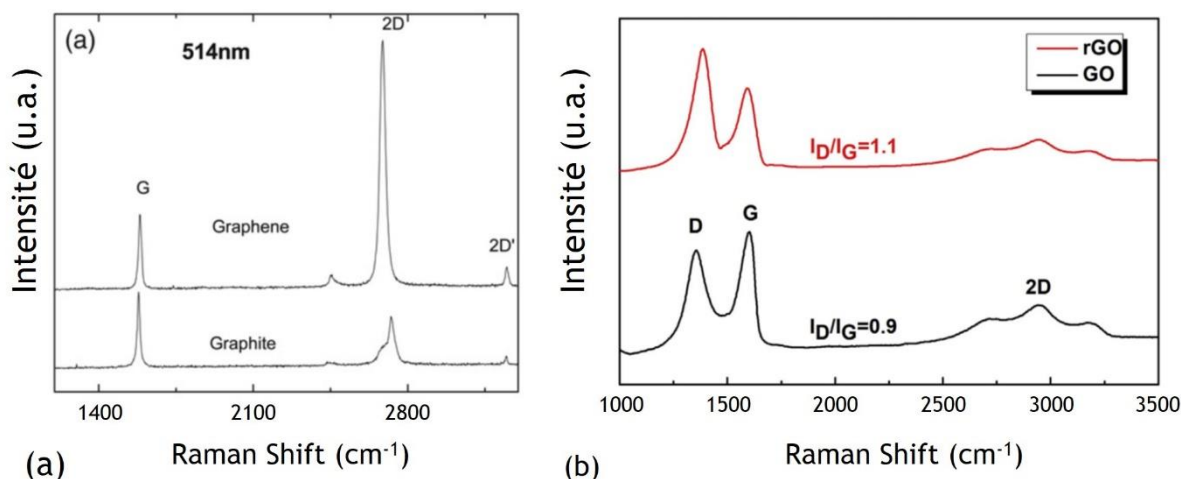


Figure II-31 (a) Spectres Raman du graphite et d'un graphène mono-feuillet et sans aucun défaut (b) Spectres Raman d'un oxyde de graphène et d'un oxyde de graphène réduit

Un autre exemple typique de la littérature est présenté en Figure II-31 (b)²²¹. Il compare le spectre Raman d'un oxyde de graphène réduit avec un oxyde de graphène. Les matériaux obtenus par le biais de ces synthèses présentent un pic D et le ratio I_D/I_G augmente lorsque l'oxyde de graphène est réduit car l'étape de réduction induit la création de défauts supplémentaires dans le matériau (attribués à la perte d'atomes de carbone). De plus, le signal du pic 2D peut être plus difficile à observer pour ces matériaux.

La spectroscopie Raman a donc été utilisée pour l'étude à la fois du TiO_2 , du graphène mais aussi des nanocomposites TiO_2 /graphène, dans le cas d'acquisitions ponctuelles mais aussi de cartographies.

2.4.3. Microscopie ► Propriétés morphologiques

La microscopie a été très employée dans le cadre de ce travail de thèse pour caractériser les morphologies des matériaux élaborés, des nanoparticules jusqu'aux dispositifs.

Microscopie Optique (MO)

Couplée à la spectroscopie Raman, la microscopie optique est un outil qui a permis d'évaluer l'homogénéité des poudres de nanoparticules à base de TiO_2 , en faisant le lien avec les propriétés structurales des matériaux. La microscopie optique a également été utilisée en première approche pour étudier l'homogénéité de surface des couches minces.

Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) a permis d'observer en détail les poudres de nanoparticules issues de la pyrolyse laser, mais également de faire des observations de couches minces et de cellules photovoltaïques. Dans un MEB, un faisceau d'électron balaye la surface d'un matériau, interagissant avec ce dernier. La détection des électrons secondaires et rétrodiffusés permet d'obtenir des informations quant à la topologie et la composition de surface de l'échantillon et de les restituer sous forme d'image. Les clichés présentés dans ce manuscrit ont été réalisés avec un microscope Ultra 55 Carl Zeiss.

De plus, l'interaction de l'échantillon avec le faisceau d'électrons donne également lieu à l'émission de rayons X qui peuvent être analysés par spectrométrie à sélection d'énergie (couramment nommée EDS « *Energy Dispersive Spectrometry* » ou EDX « *Energy Dispersive X-rays spectrometry* »). Couplé au MEB, un détecteur EDX permet de faire le lien entre les rayons X émis par l'échantillon et la nature des éléments chimiques qui le composent.

Microscopie Electronique en transmission (MET)

Les particules caractérisées étant de taille nanométrique, la microscopie électronique en transmission a également été utilisée. Les clichés présentés dans ce manuscrit ont été réalisés avec un MET Haute Résolution (*HRTEM – High Resolution Transmission Electron Microscope*) JEOL 2010 du CIMEX (Centre Interdisciplinaire de Microscopie Electronique de l'école polytechnique), avec une tension de travail de 200 kV.

Dans le cas de cette microscopie, le faisceau d'électrons est détecté en transmission, cela signifie que l'échantillon observé se doit d'être fin pour permettre le passage des électrons. C'est pourquoi, les poudres de nanoparticules de TiO_2 et TiO_2 /graphène sont dispersées dans de l'éthanol à l'aide d'une sonde à ultrasons haute puissance, afin de séparer les particules les unes des autres et limiter les agglomérats. Une grille d'observation est alors trempée dans la dispersion sur laquelle les nanoparticules s'accrochent.

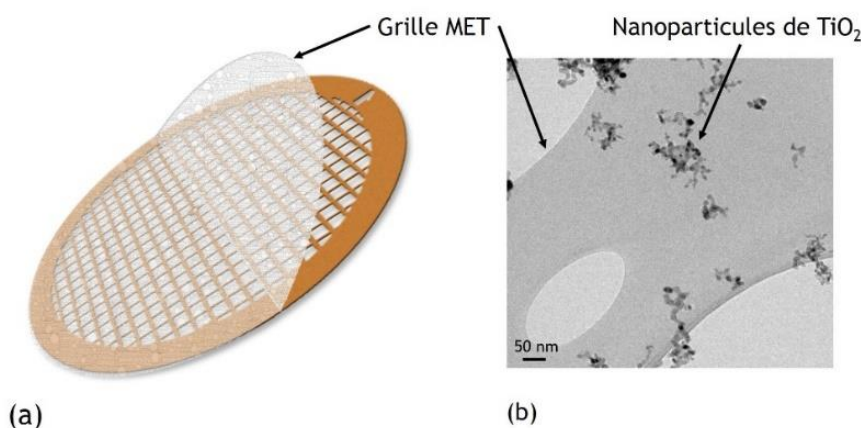


Figure II-32 (a) Représentation d'une grille MET en cuivre et carbone²²² (b) Exemple d'une image MET sur laquelle la membrane en carbone est visible ainsi que l'échantillon observé (ici des nanoparticules de TiO_2)

La Figure II-32 (a) représente une grille MET faite de cuivre et sur laquelle se trouve une fine membrane en carbone sur laquelle les particules à observer se déposent. Les grilles utilisées dans le cadre de ce travail sont les « *lacey carbon films – 300 mesh copper (25)* » fournies par Oxford Instrument. Un exemple d'image MET est présenté en Figure II-32 (b) sur laquelle est visible à la fois l'échantillon (ici des nanoparticules de TiO_2) et la membrane carbonée de la grille MET.

2.4.4. Spectroscopie de Photoluminescence (PL) ► Propriétés Physiques

La spectroscopie de photoluminescence (PL) a été utilisée pour sonder les propriétés physiques des matériaux. Le principe consiste à exciter le matériau à une longueur d'onde précise, et d'en étudier la fluorescence, qui se traduit par une émission de photon lorsque l'électron excité retourne à l'état fondamental. En régime stationnaire, l'excitation est continue et c'est l'intensité de la fluorescence de l'échantillon qui est mesurée. Cette technique peut être réalisée aussi bien sur des poudres que sur des films minces. Il est possible de mesurer les signatures associées au gap optique du matériau, mais aussi celles associées à l'émission de charges piégées dans des états localisés à la surface des échantillons.

Dans notre cas, la PL a été principalement conduite sur des couches minces afin de sonder le transfert de charges de la pérovskite vers le TiO_2 ou TiO_2 /graphène mésoporeux. Pour cela, des bicouches ont été élaborées sur verre (cf. Figure II-33 (a)). L'échantillon est excité dans la bande d'absorption de la pérovskite, à 510 nm, à l'aide d'une lampe au Xénon équipée d'un monochromateur. L'intensité de luminescence de la pérovskite est alors mesurée. Celle-ci est due à l'émission de photons lorsque les électrons excités de la pérovskite retournent à l'état fondamental. Son maximum correspond à peu près au gap optique (largeur de la bande interdite) de la pérovskite. Par ailleurs, le gap optique de la pérovskite peut également être déterminé par spectroscopie UV-Vis dont le principe est décrit en Annexe A.2.3.

Lorsque la pérovskite est au contact du TiO_2 , il y a transfert des électrons excités dans la bande de conduction du TiO_2 (cf. Figure II-33 (b)). Ce transfert est non-radiatif, c'est-à-dire qu'il n'y a pas émission de photon, et donc pas de luminescence. Si le transfert est efficace, la luminescence de la pérovskite est diminuée par rapport à la luminescence d'une pérovskite seule. Pour pouvoir faire cette comparaison, la pérovskite a été déposée sur une couche d'alumine (Al_2O_3) mésoporeuse, de caractère isolant (conduisant donc à une luminescence intense), cf. Figure II-33 (c).

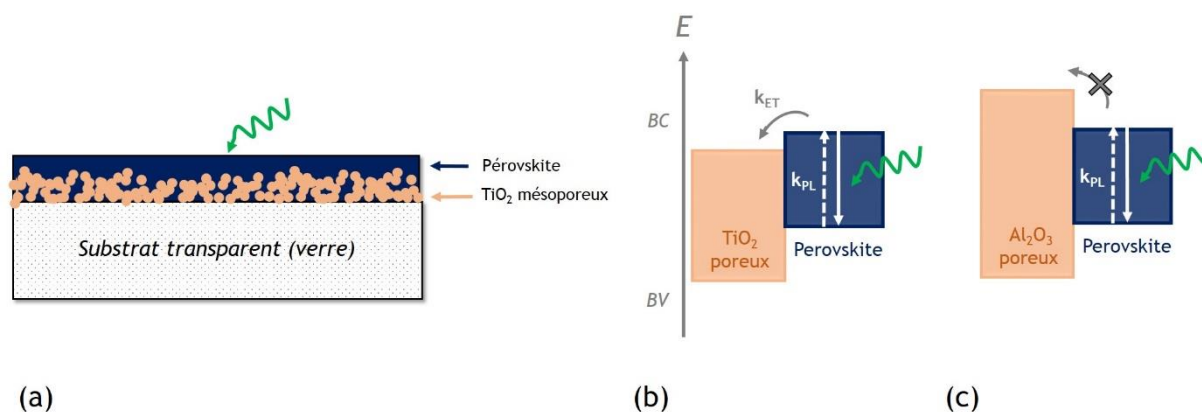


Figure II-33 (a) Schéma (coupe) d'une bicouche TiO_2 mésoporeux/pérovskite sur verre (b) Mécanismes associés lors de la spectroscopie de photoluminescence (excitation à 510 nm) (c) Mécanismes mesurés lors de la spectroscopie PL dans le cas d'un système Al_2O_3 /pérovskite

Par ailleurs, la spectroscopie de photoluminescence permet aussi de réaliser des mesures résolues en temps. L'excitation est alors pulsée et c'est le temps de déclin de luminescence qui est mesuré.

Cette technique de caractérisation constitue une transition intéressante entre les propriétés physiques des matériaux et les propriétés photovoltaïques des dispositifs associés. L'analyse des spectres de photoluminescence en régime continu et en régime temporel sera présentée dans les chapitres suivants de ce manuscrit.

2.4.5. Mesures Courant-Tension (JV) ► Performances photovoltaïques

Les performances des cellules photovoltaïques peuvent être évaluées grâce à des mesures « courant-tension » (**JV**) sous un simulateur solaire, en conditions standards. L'éclairement s'effectue par la partie transparente de la cellule solaire comme représenté en Figure II-34 (a). Pour une mesure rigoureuse, il est primordial d'évaluer la surface active de la cellule PV, c'est pourquoi celle-ci est masquée, ne laissant apparaître que la zone où l'ensemble des couches sont présentes (cf. Figure II-34 (b)). La surface active mesurée pour chaque cellule PV de cette thèse est de $0,2 \text{ cm}^2$.

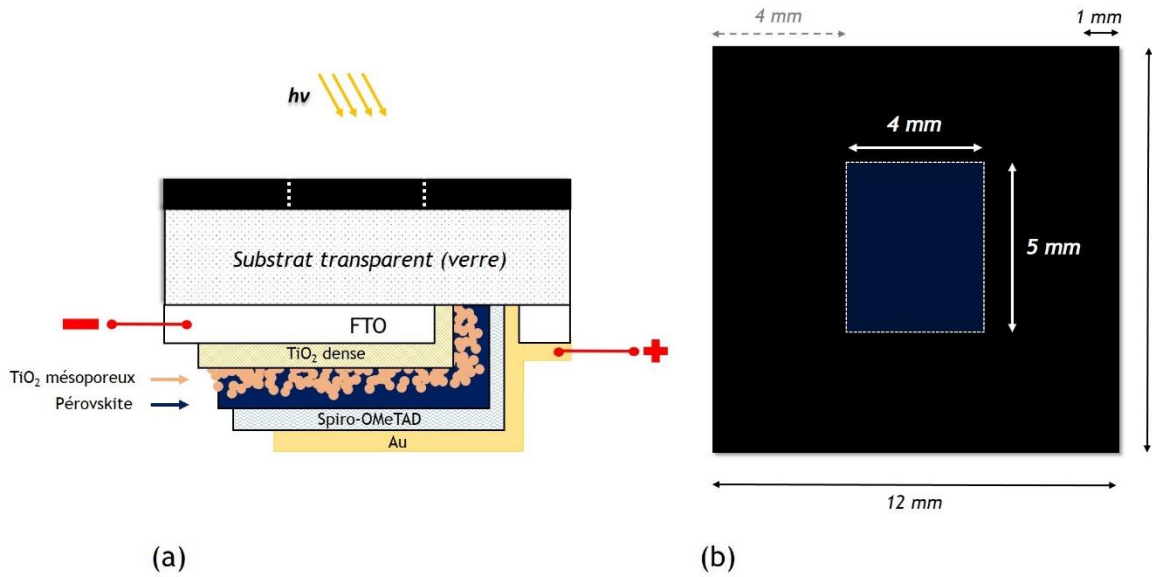
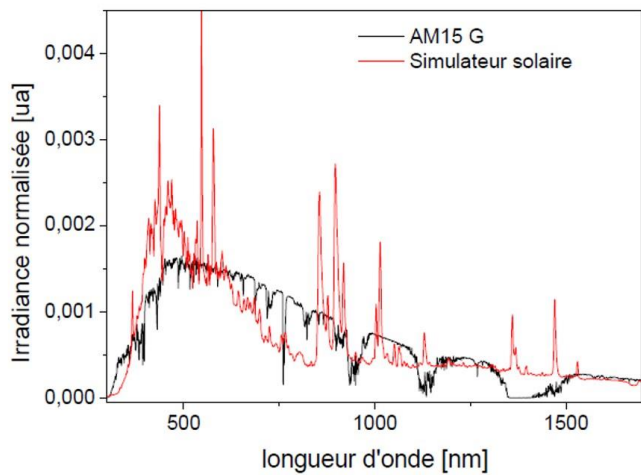


Figure II-34 (a) Schéma en coupe d'une cellule solaire pérovskite sous éclairage (b) Schéma de la cellule solaire masquée laissant la surface active apparente mesurée (4 mm x 5 mm) (vue du dessus)

La mesure d'une cellule PV, reliée à une source de courant-tension (*Keithley 2400*) et sous éclairage (*simulateur solaire Atlas Solarconstant 575 PV*), est illustrée en Figure II-35 (a). L'éclairage du simulateur solaire est assuré par une lampe dont le spectre solaire suit la norme AM1,5G. En effet, pour effectuer une mesure dans des conditions standards, la norme impose de caractériser les cellules solaires à 25°C sous un spectre de type AM1,5G, qui possède une densité de puissance lumineuse de 100 mW/cm². Le terme AM1,5G fait référence au spectre solaire de la lumière qui nous parvient sur terre pour un angle incident de 45°, et qui est présenté en Figure II-35 (b).



(a)



(b)

Figure II-35 (a) Cellule PV pérovskite testée sous éclairage (b) Spectres d'émission solaire (AM1,5G) et du simulateur solaire

Comme nous pouvons le voir, le spectre du simulateur solaire ne correspond pas parfaitement au spectre solaire AM1,5G. C'est pourquoi, un facteur correctif M , le « **mismatch factor** », est appliqué afin d'assurer une irradiance standard de 100 mW/cm^2 . Son calcul est présenté en Annexe A.2.4.

Dans le noir, une cellule solaire se comporte comme une diode ; sous éclairage elle peut être représentée par un schéma électrique équivalent, présenté en Figure II-36 (a). Le générateur de courant I_{ph} correspond au flux d'électrons photo-générés dans la couche active. Du fait de la présence de défauts au sein des matériaux et des interfaces, le schéma équivalent comprend également une résistance série (R_s) et une résistance parallèle (R_{sh}) qui modélisent les pertes électriques de différentes natures.

Le balayage en tension de la cellule solaire sous éclairage permet d'accéder à plusieurs paramètres photovoltaïques, dont le **rendement η de conversion de puissance PCE** (« Power Conversion Efficiency ») de la cellule photovoltaïque qui est défini comme étant le rapport de la puissance maximum délivrée par la cellule P_{max} sur la puissance lumineuse incidente P_{lum} , S étant la surface active de la cellule PV :

$$\eta (\%) = PCE = \frac{P_{max}}{P_{lum} \times S} \times 100$$

Les **paramètres photovoltaïques** extraits de la courbe J-V (Figure II-36 (b)) et qui permettent de remonter au PCE de la cellule solaire sont présentés ci-après.

Densité de courant de court-circuit (J_{sc})

La densité de courant de court-circuit **J_{sc}** correspond au courant de court-circuit I_{sc} par unité de surface active. Son utilisation permet de s'affranchir de l'influence de la taille de la surface active de la cellule photovoltaïque. Ce courant est obtenu en condition de court-circuit, c'est-à-dire lorsque que la tension appliquée aux bornes de la cellule est nulle (cf. Figure II-36 (b)).

Ce courant est dû à la **production et la collecte des charges photo-générées**, il est souhaitable qu'il soit le plus élevé possible. D'une part, il est proportionnel au nombre de photons incidents, c'est-à-dire de la puissance de la source lumineuse, d'où la nécessité d'effectuer des mesures en conditions standards. D'autre part, il dépend des propriétés optiques de la cellule solaire et de la probabilité de collecte des charges. La collecte des charges est en effet influencée par des paramètres tels que la passivation des surfaces des matériaux et les longueurs de diffusion des porteurs de charges.

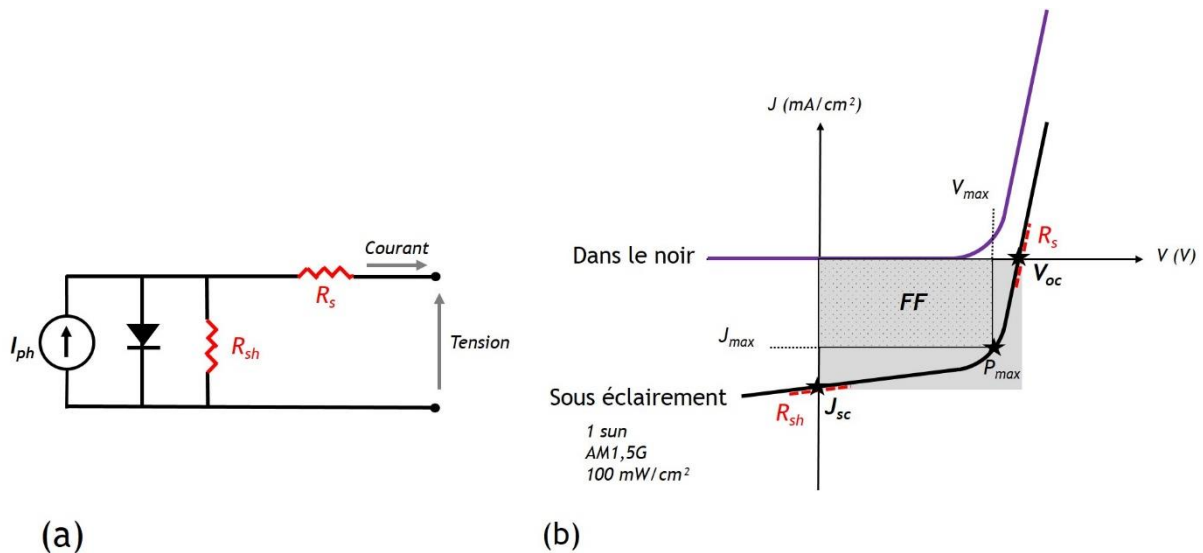


Figure II-36(a) Schéma électrique équivalent d'une cellule photovoltaïque (b) Courbes J-V caractéristiques d'une cellule PV dans le noir et sous éclairage

Tension de circuit-ouvert (V_{oc})

La tension de circuit-ouvert **V_{oc}** correspond à la tension maximale photo-générée par accumulation des charges aux électrodes, lorsqu'il n'y a pas de courant dans le circuit extérieur ($J = 0$ correspondant à une charge infinie), cf. Figure II-36 (b). On la souhaite donc la plus grande possible. Sa valeur est étroitement liée à la nature des matériaux de la cellule solaire, plus particulièrement à la position des bandes énergétiques des matériaux, et elle est notamment limitée par la recombinaison des charges photo-générées.

Résistance Série (R_s)

La résistance série **R_s** permet de prendre en compte la mobilité des charges limitée des matériaux et les phénomènes de transport dispersifs. La résistance série s'oppose à un bon transport de charges et conduit à des pertes, il est donc souhaité qu'elle soit la plus faible possible. Il est possible d'accéder à sa valeur grâce à la courbe J-V car la R_s est inversement proportionnelle à la pente caractéristique dans la zone passante de la diode ($V > V_{oc}$) (cf. Figure II-36 (b)), en première approximation.

Résistance Parallèle (R_{sh})

La résistance parallèle **R_{sh}** permet de prendre en compte les courants de fuite dans le dispositif. Ceux-ci peuvent être dus à des recombinaisons de charges, voire à des fuites dues à des courts-circuits (contacts directs de certaines couches dans l'empilement, effets de bords, etc.). Plus la R_{sh} est élevée, plus les courants de fuite sont faibles, ce qui est donc favorable à un bon fonctionnement de la cellule PV. Il est possible d'accéder à sa valeur grâce à la courbe J-V car la R_{sh} est inversement proportionnelle à la pente caractéristique autour de J_{sc} (cf. Figure II-36 (b)), en première approximation.

Des modèles d'ajustement des caractéristiques sont généralement utilisés pour extraire de façon rigoureuse les paramètres photovoltaïques précédents, et en particulier les résistances parasites. Néanmoins, nous ne nous sommes pas focalisés sur ces aspects au cours de cette thèse.

Facteur de Forme (FF)

Du fait de la présence de ces résistances, la cellule solaire ne se comporte pas de façon idéale. Ce comportement est illustré par un facteur de forme **FF**, qui correspond au rapport entre la puissance maximale délivrée par la cellule, et la puissance idéale définie par le produit $V_{oc} \times J_{sc}$:

$$FF (\%) = \frac{P_{max}}{J_{sc} \times V_{oc}} \times 100 = \frac{J_{max} \times V_{max}}{J_{sc} \times V_{oc}} \times 100$$

Ce rapport est illustré en Figure II-36 (b) comme étant le rapport entre les aires des deux rectangles. Plus le FF est élevé, plus la cellule solaire est idéale. Un facteur de forme bas traduit la présence de courants de fuite ou de recombinaison de charges, dépendant des matériaux ou des interfaces par exemple. Ce paramètre photovoltaïque est un bon indicateur de la qualité globale de la cellule photovoltaïque.

Rendement de conversion de puissance (PCE)

Le rendement de conversion de puissance peut donc être exprimé, d'après les paramètres photovoltaïques de la façon suivante :

$$PCE (\%) = \frac{J_{sc} \times S \times V_{oc} \times FF}{P_{lum}} \times 100$$

Hystérèse

Lors d'une mesure J-V, le balayage en tension peut s'effectuer des tensions négatives vers les tensions positives, mesure directe dite « forward » (**FW**), et des tensions positives vers les tensions négatives, mesure inverse dite « backward » (**BW**). Dans le cas des cellules pérovskites, un phénomène d'hystérèse peut être observé en fonction des conditions de balayage utilisées (durée), c'est-à-dire un décalage entre les courbes J-V obtenues dans les deux sens de balayages. De plus, les performances photovoltaïques mesurées sont meilleures avec un balayage en sens inverse, backward. Ce phénomène est attribué dans la littérature principalement à des migrations ioniques dans la pérovskite, qui peuvent être des ions Pb^{2+} , I^- ou $CH_3NH_3^+$. D'autres facteurs qui influencent l'hystérèse au sein des pérovskites ont également été soulevés, tels que la ferroélectricité, le piégeage de charges et les effets capacitifs. De plus, il a également été montré dans la littérature que les conditions d'acquisition des

courbes J-V ont un impact sur l'hystérèse, notamment la vitesse de balayage et la polarisation initiale^{223–226}. Les paramètres de mesure sont donc récapitulés ci-après.

Paramètres de mesure

Chaque cellule photovoltaïque a été mesurée dans des conditions identiques. En effet, les paramètres photovoltaïques mesurés sont influencés par la première valeur imposée en tension. L'origine de ces influences est également attribuée aux mouvements ioniques dans la pérovskite, induits par la polarisation. Les balayages ont donc été tous effectués de $-0,1$ V à $+1,5$ V pour les mesures forward et de $+1,5$ V à $-0,1$ V pour les mesures backward avec un pas de 25 mV²²⁷.

De même, le délai de mesure pour chaque point a un impact significatif sur la mesure de la courbe J-V. Il est possible d'effectuer des mesures à des délais allant de 0 à 1000 ms. De 250 ms à 1000 ms les courbes JV sont similaires. Cependant, des erreurs dans le FF ont été observées dans les mesures d'un délai de 250 ms dû à une forme en « S » de la courbe entre 0 et $0,4$ V. Un délai de 0 ms permet d'obtenir la forme de courbe la plus cohérente, mais donne lieu à de très grands écarts-types. Le délai de mesure a donc été fixé à 100 ms.

Enfin, les cellules solaires pérovskites étant instables et propices à la dégradation, elles ont systématiquement été mesurées dès la fin de leur élaboration. On note que les mesures ont été effectuées à l'air ambiant (humidité relative de l'ordre de 50 %, température de l'ordre de 35°C) sur des dispositifs non encapsulés.

Chapitre III - Du matériau au dispositif : Nanocomposites TiO_2 /Graphène

Chapitre III - Du matériau au dispositif : Nanocomposites TiO₂/Graphène

3.1. Choix des matériaux

3.1.1. Choix du graphène

3.1.1.1. Graphènes « maison »

3.1.1.2. Graphènes commerciaux

3.1.2. Conditions de synthèse par pyrolyse laser & Matériaux produits

3.1.2.1. Nanopoudres par Pyrolyse Laser

3.1.2.2. Recuits post-synthèses

3.2. Propriétés des nanocomposites obtenus par pyrolyse laser

3.2.1. Le TiO₂ au sein des nanocomposites

3.2.1.1. Différents TiO₂ de référence synthétisés par pyrolyse laser

3.2.1.2. TiO₂ synthétisés par pyrolyse laser en présence de graphène

3.2.2. Le graphène au sein des nanocomposites

3.2.3. Interaction TiO₂/graphène

3.3. Conclusion du Chapitre III

Récapitulatif des matériaux synthétisés

Ce chapitre III est consacré aux nanocomposites TiO₂/graphène synthétisés sous forme de poudre par pyrolyse laser. Dans un premier temps il décrira en détail les graphènes utilisés pour la synthèse des nanocomposites, ainsi que les matériaux synthétisés. Dans un second temps, il sera consacré aux propriétés morphologiques et structurales des poudres de nanocomposites, caractérisées principalement par microscopie, diffraction des rayons X et spectroscopie Raman. De nombreuses informations sont en effet obtenues par ces techniques classiques. Par ailleurs, les propriétés optiques sont d'importance capitale pour notre application qui requiert la transparence de la couche à base de TiO₂. Elles sont discutées au Chapitre IV, dans la section 4.1. qui est consacrée à l'étude de ces matériaux lorsqu'ils sont sous forme de couches minces mésoporeuses.

3.1. Choix des matériaux

Il existe une grande variété de matériaux de type « graphène », tout comme il est possible d'obtenir des nanoparticules de TiO₂ possédant différentes propriétés (taille, cristallinité) par le biais de la pyrolyse laser. On peut donc facilement imaginer un large panel de nanocomposites TiO₂/graphène à élaborer, possédant des propriétés différentes, régies par les caractéristiques apportées par chacun des deux matériaux ainsi que par leurs proportions respectives. Tout d'abord, les graphènes choisis pour l'étude réalisée dans le cadre de cette thèse seront présentés. Ils ont été intégrés aux synthèses par pyrolyse laser ; les nanopoudres qui en découlent seront à leur tour décrites dans cette section.

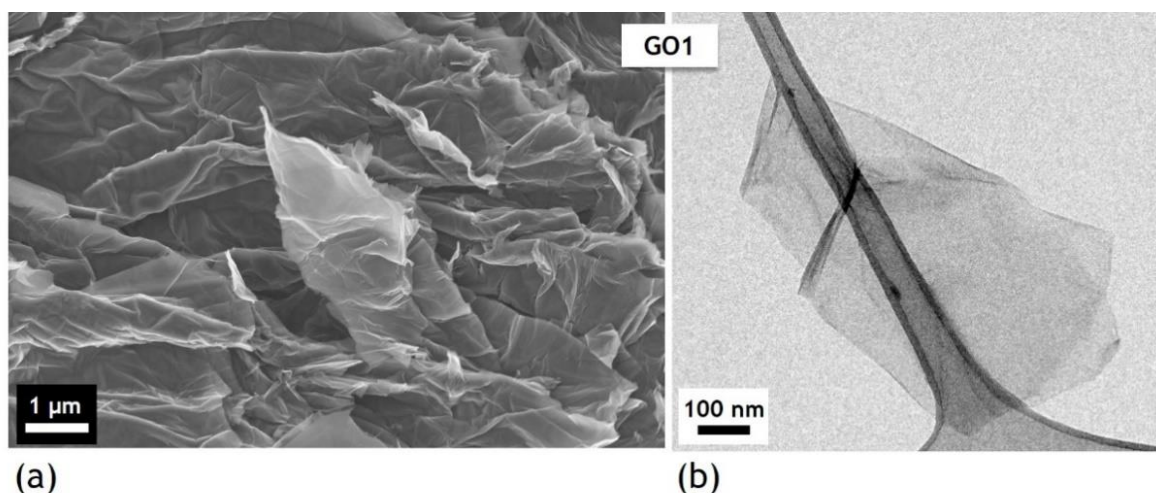
3.1.1. Choix du graphène

Les caractéristiques des graphènes synthétisés dans le cadre de cette thèse (Chapitre II, section 2.1.) sont présentées ci-après. Cette étude permet notamment d'avoir un élément de comparaison avec les graphènes commerciaux utilisés lors de ce travail de thèse et décrits à la suite.

3.1.1.1. Graphènes « maison »

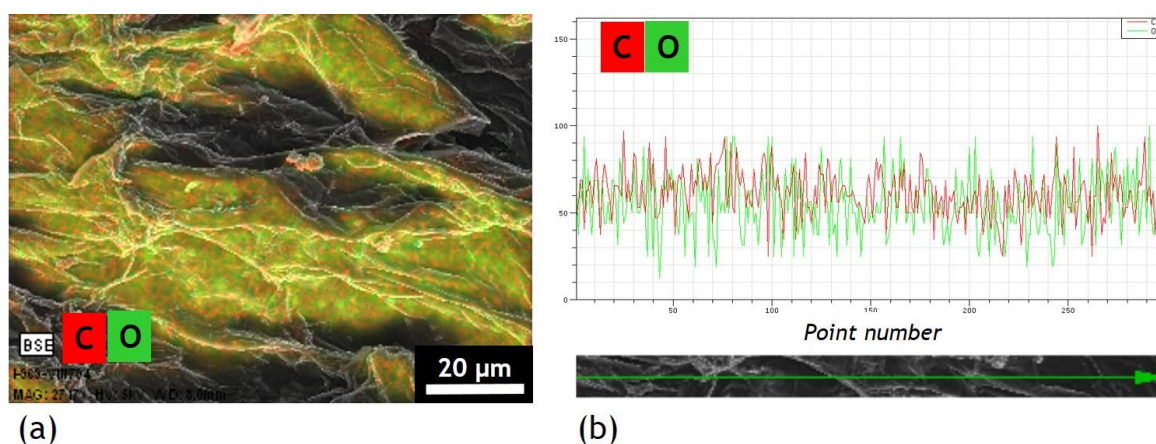
Un exemple de synthèse de matériau de type « graphène » a été présenté en section 2.1. du Chapitre II. Il s'agit d'une synthèse d'oxyde de graphène réduit, qui a également été mentionnée en section 1.B.2. du Chapitre I qui recense les différentes techniques de synthèse du graphène. Parmi les matériaux issus de ce travail expérimental, deux matériaux ont été produits : un oxyde de graphène, nommé **GO1**, et un oxyde de graphène réduit, nommé **rGO1**, obtenus à partir de graphite (méthode de Hummer modifiée)¹⁷⁹.

La Figure III-1 présente l'aspect de l'**oxyde de graphène GO1** observé par MEB (image (a)) et MET (image (b)). L'observation MEB a été faite sur la poudre de GO1 déposée sur du scotch carbone. Les feuillets apparaissent collés les uns aux autres. Un feuillet qui se détache de l'amas est cependant visible au milieu de l'image (a). Une observation MET a été faite sur un GO1 isolé et accroché à la grille d'observation. Sa transparence témoigne du très faible nombre de feuillets qui composent les particules d'oxyde de graphène réduit GO1.



Pour observer de façon plus isolée les feuillets, la microscopie électronique en transmission est requise. La préparation des échantillons, présentée en section 2.4.3. du Chapitre II, permet de séparer efficacement les feuillets les uns des autres. Un cliché MET est présenté en Figure III-1 (b), sur lequel nous pouvons voir un nano-objet de GO1 isolé et accroché à la grille d'observation. Sa transparence témoigne du très faible nombre de feuillets qui composent les particules d'oxyde de graphène réduit GO1.

Une analyse EDX couplée au MEB a permis de mettre en évidence la présence de carbone et d'oxygène. La Figure III-2 (a) montre la répartition des éléments C -carbone- en rouge et O -oxygène- en vert sur les feuillets de GO1. L'oxygène est réparti de façon homogène sur les feuilles carbonées, ce qui donne cette couleur jaune et ce qui est confirmé également par le profil présenté en figure (b).



Cette analyse EDX a également permis d'évaluer la proportion de carbone et d'oxygène. Le comptage obtenu est présenté en Figure III-3 (a) et (b). L'oxyde de graphène est composé d'environ 70 % (en masse) de carbone et 30 % (en masse) d'oxygène.

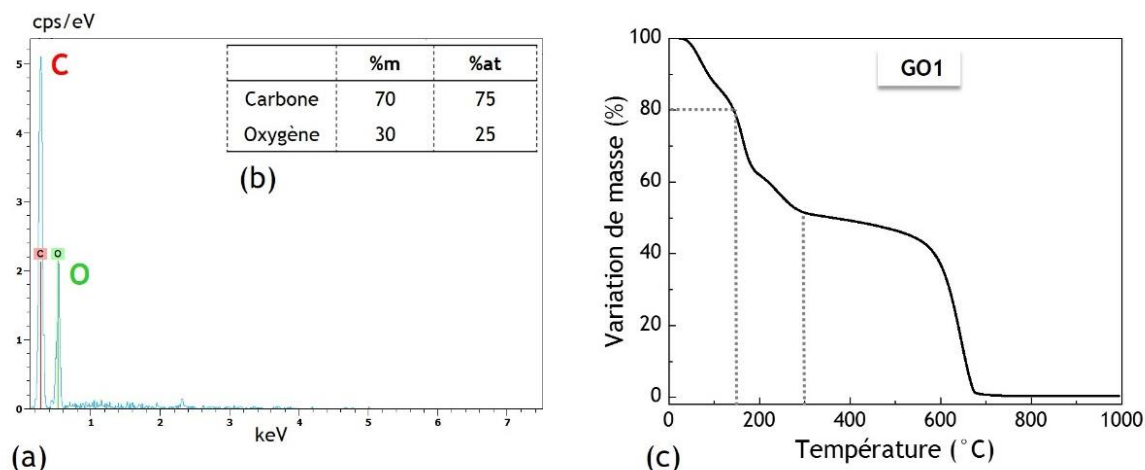


Figure III-3 (a) et (b) Proportion des éléments C et O dans GO1 mesurée par analyse EDX (c) Analyse thermogravimétrique de GO1 effectuée sous air – rampe de 10°C/min jusqu'à 1000°C

Ces proportions sont en cohérence avec les mesures faites par analyse thermogravimétrique de la poudre (cf. Figure III-3 (c)). En effet, plusieurs zones de perte de masse sont enregistrées lors de la montée en température de l'échantillon (pointillés). D'après la littérature, cette allure de courbe est typique de l'oxyde de graphène^{228–230}. La première perte de masse, qui a lieu jusqu'à environ 150°C, est généralement due à l'élimination de molécules d'eau qui s'adsorbent sur les échantillons. Ici, la masse de l'échantillon mesurée ne correspond donc qu'à 80 % de la masse initiale. La perte de masse qui se produit ensuite jusqu'à 300°C est attribuée à l'élimination de groupes oxygène (tels que des groupes hydroxyles) présents dans l'oxyde de graphène. Cette perte de masse est d'environ 30 %. Enfin, les 50 % restant sont totalement éliminés à partir de 600 °C. Il s'agit de la dégradation du graphène (par combustion).

La Figure III-4 (a) montre la signature de GO1 obtenue par spectroscopie Raman (section 2.4.2. du Chapitre II). La signature observée ici est similaire aux spectres Raman présentés dans la littérature (cf. Figure II-29 de la section 2.4.2.) et en particulier ceux obtenus par le Dr Khenfouch^{179,221}. Rappelons que le procédé de synthèse utilisé ici est celui développé par cet auteur.

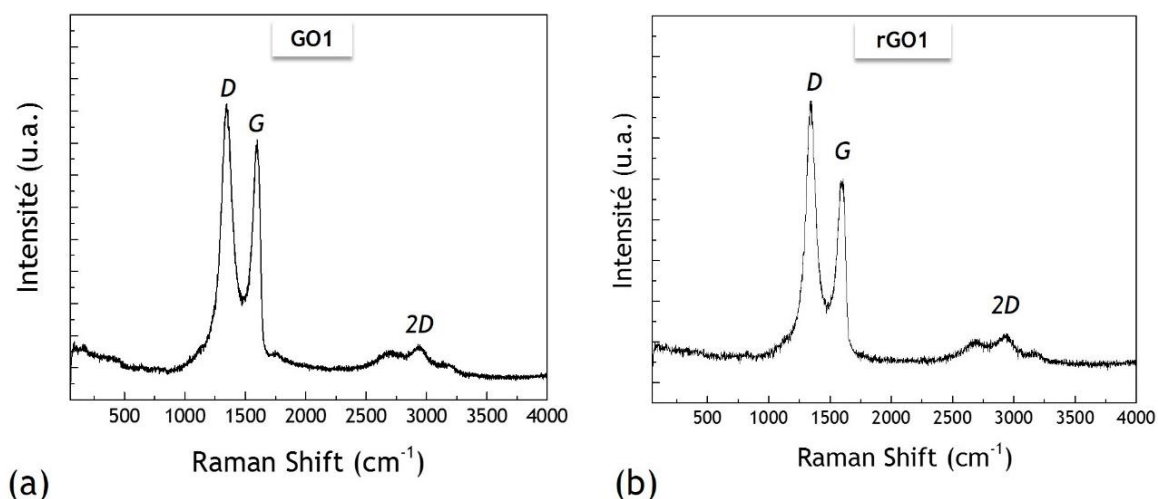


Figure III-4 Spectres Raman de (a) l'oxyde de graphène GO1 (b) de l'oxyde de graphène réduit rGO1 – laser vert 532 nm

Le spectre Raman de GO1 est composé des deux pics D et G, positionnés respectivement à 1344 cm^{-1} et 1600 cm^{-1} . Le pic D traduit la présence de défauts structuraux dans le matériau, induits lors de l'étape d'oxydation du graphite pour former de l'oxyde de graphène, tandis que le pic G correspond au pic graphitique. Le pic 2D, qui correspond au second ordre du pic D, est également décelé et centré sur 2940 cm^{-1} et est caractéristique du graphène. Le rapport d'intensités I_D/I_G calculé pour ce matériau est de 1,14. L'intérêt de ce rapport sera discuté ultérieurement.

Une partie de cet oxyde de graphène a été réduit chimiquement par l'hydrazine pour obtenir l'**oxyde de graphène réduit rGO1**. L'aspect de feuilles froissées se retrouve également dans cet échantillon (cf. observation MEB, Figure III-5 (a)).

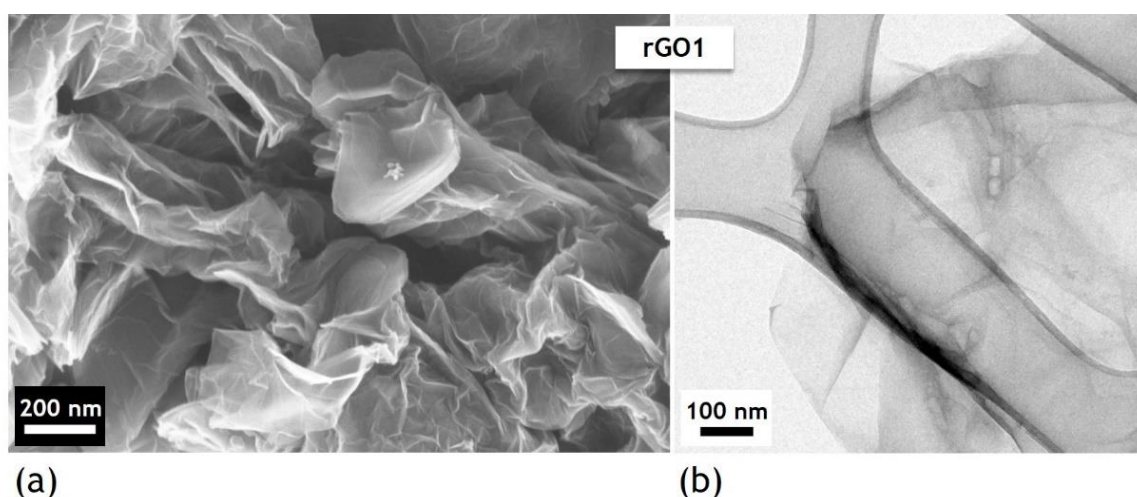


Figure III-5 (a) Image MEB et (b) Image MET de l'oxyde de graphène réduit rGO1

L'observation des feuillets de rGO1 par MET en Figure III-5 (b) révèle cependant la présence de défauts (discontinuités dans la feuille, trous) qui n'étaient pas présents sur l'oxyde de graphène GO1. Ces défauts supplémentaires se traduisent également par une augmentation du pic D observé au Raman (cf. Figure III-4 (b)). Par conséquent, une augmentation du rapport d'intensité I_D/I_G est observée. Il est alors de 1,4. D'après la littérature, l'augmentation du pic D peut également être attribuée à la création d'agrégats de carbone hybridé sp^2 suite à la réduction de l'oxyde de graphène¹⁷⁹. La position du pic D en revanche reste la même, à 1344 cm^{-1} . Le pic G quant à lui est à 1598 cm^{-1} et le pic 2D à 2930 cm^{-1} .

L'analyse EDX a révélé la présence dominante de carbone, qui correspond, sur la Figure III-6, à la couleur rouge.

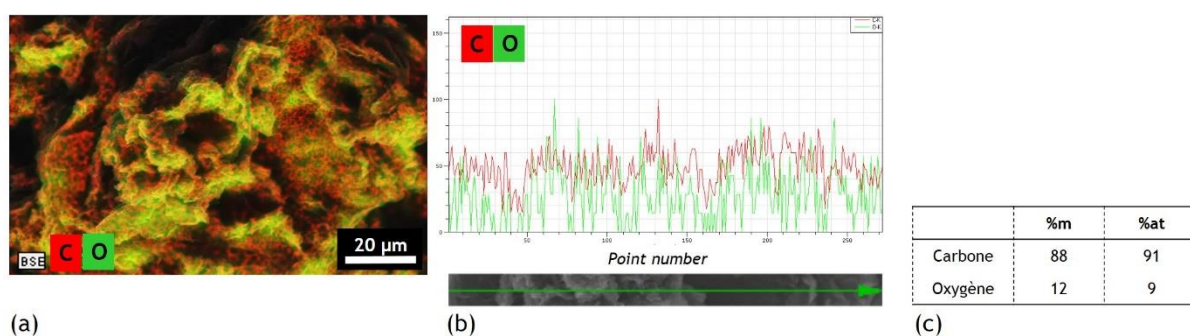


Figure III-6 (a) MEB-EDX de l'oxyde de graphène réduit rGO1 (b) Profil de répartition des éléments carbone (en rouge) et oxygène (en vert) (c) Proportion des éléments C et O dans rGO1 mesurée par analyse EDX

Une quantification des éléments a permis d'évaluer une quantité de carbone dans l'échantillon d'environ 88 % en masse (cf. Figure III-6 (c)). Ceci met en évidence une réduction efficace de l'oxyde de graphène.

3.1.1.2. Graphènes commerciaux

Compte-tenu de la faible quantité de matière obtenue après la synthèse de rGO1 (< 200 mg), il n'a pas été possible d'effectuer d'autres caractérisations. C'est la raison pour laquelle un graphène commercial a été utilisé dans le cadre de ce travail de thèse. Les propriétés du graphène sont nombreuses (cf. section 1.B.2. du Chapitre I), celles qui nous intéressent ici sont la conductivité et la grande surface spécifique. En conséquence, nous souhaitons utiliser un graphène fourni sous forme de poudre et possédant peu de feuillets (grande surface spécifique) et peu d'oxygène (bonne conductivité). Le graphène commercial « Industrial G-200 » de la société Simbatt a été sélectionné pour cette étude. Ses propriétés sont présentées dans le Tableau III-1 ci-après. Il s'agit d'un **oxyde de graphène réduit** et sera nommé graphène **rGO** dans ce manuscrit.

Tableau III-1 Caractéristiques du graphène rGO fournies par la société Simbatt

Nombre de feuillets	Taille latérale	Surface spécifique	Conductivité	Teneur en oxygène
1-10	0,5-5 μm	600-800 m^2/g	500-1300 S/m	7-8,5 %at.

Ce graphène possède peu de feuillets ce qui se traduit par une grande surface spécifique. La teneur en oxygène est faible et se rapproche des valeurs obtenues expérimentalement pour rGO1. L'aspect de ce graphène est présenté en Figure III-7 (images par MEB et par MET). Il possède peu de feuillets et est donc très transparent.

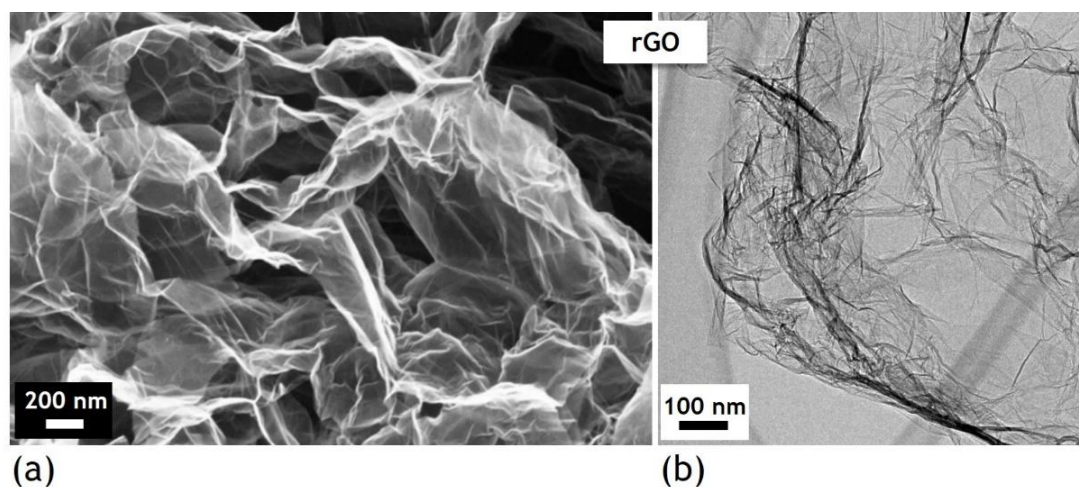


Figure III-7 (a) Image MEB et (b) Image MET du graphène rGO

L'analyse thermogravimétrique du graphène rGO présentée en Figure III-8 confirme la faible présence d'oxygène puisqu'une perte de masse seulement très faible est enregistrée jusque vers 450°C. En revanche, une perte de masse totale de 450°C à 550°C est observée, correspondant à une oxydation totale et donc à l'élimination du graphène.

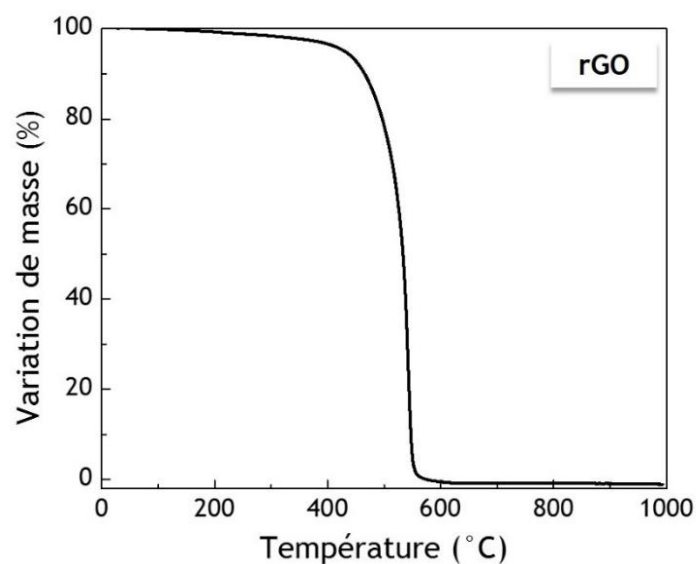


Figure III-8 Analyse thermogravimétrique du graphène rGO effectuée sous air – rampe de 10°C/min jusqu'à 1000°C

Il a été vu en section 2.2.4. du Chapitre II que les poudres issues de la pyrolyse laser contiennent du carbone amorphe qu'il est nécessaire d'éliminer par un traitement thermique sous air. Cette phase amorphe commence à se dégrader aux alentours de 400°C, température proche de la température de dégradation du graphène rGO, ce qui est une limite à l'utilisation de ce graphène.

Un second matériau de type « graphène », plus résistant thermiquement, a alors été utilisé. Il s'agit d'une poudre de **nanoplaquettes de graphène** fournie par la société XG Sciences et qui sera nommé graphène **GNP** dans ce manuscrit. Les caractéristiques de ce matériau sont présentées dans le Tableau III-2.

Tableau III-2 Caractéristiques du graphène GNP fournies par la société XG Sciences

Epaisseur	Taille latérale	Surface spécifique	Conductivité	Teneur en oxygène
6 - 8 nm	15 μm	120-150 m^2/g	100-10 ⁷ S/m	< 1 %m.

Ce graphène est constitué de plusieurs feuillets qui semblent compacts au regard de la Figure III-9 (a). Cette observation peut expliquer la valeur de surface spécifique (<150 m^2/g) qui est plus faible que celle du graphène rGO (> 600 m^2/g , cf. Tableau III-1) dont les feuillets sont mieux exfoliés. Cette différence s'explique par le procédé de synthèse, qui n'inclut pas ici d'étape d'oxydation. Les feuillets obtenus sont très plats et lisses, comme observés par microscopie électronique en transmission (cf. Figure III-9 (b)).

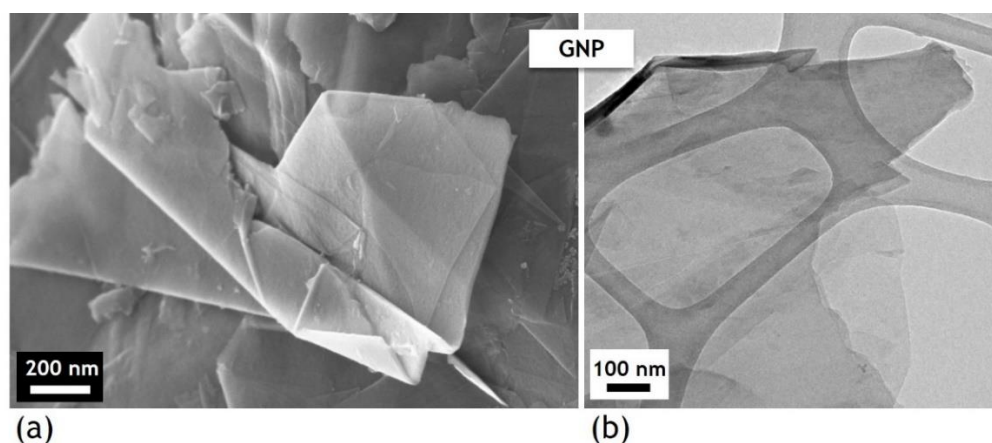


Figure III-9 (a) Image MEB et (b) Image MET du graphène GNP

Le graphène GNP présente l'avantage majeur d'être stable thermiquement jusqu'à 600°C, température à partir de laquelle il commence à se dégrader, pour être totalement éliminé à 800°C (cf. Figure III-10).

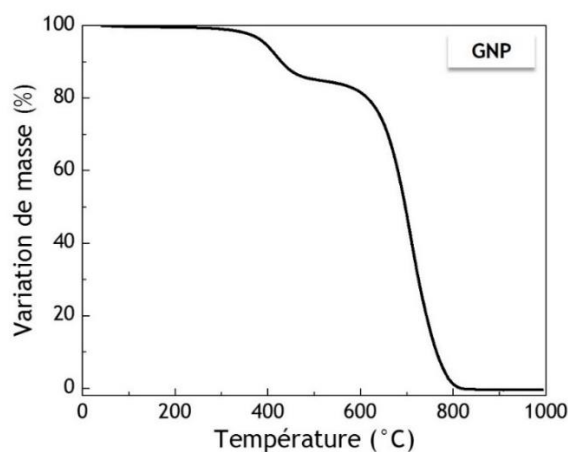


Figure III-10 Analyse thermogravimétrique du graphène GNP effectuée sous air – rampe de 10°C/min jusqu'à 1000°C

Un autre avantage du graphène GNP est sa signature Raman. La Figure III-11 correspond aux spectres Raman des graphènes rGO et GNP. Le graphène rGO présente un spectre Raman caractéristique des oxydes de graphène réduit (cf. section 2.4.2. du Chapitre II), avec un pic D positionné à 1344 cm^{-1} et un pic G positionné à 1580 cm^{-1} ; le rapport I_D/I_G est de 0,98. Le pic 2D est en revanche difficile à distinguer. Nous verrons par la suite que cette allure de spectre est très proche de celle du carbone amorphe issu de la pyrolyse laser, rendant difficile la caractérisation des composites TiO_2 /graphène. C'est aussi une des raisons pour laquelle le graphène GNP a été utilisé.

En effet, le pic 2D du graphène GNP est visible par spectroscopie Raman, tel que présenté en Figure III-11 (b). Le pic D du graphène GNP est lui aussi positionné à 1344 cm^{-1} et le pic G, positionné à 1580 cm^{-1} et très intense, témoigne du caractère graphitique du matériau. Le pic 2D quant à lui se situe à 2700 cm^{-1} . Dans ce cas, le rapport I_D/I_G est de 0,27. Par ailleurs, le rapport I_G/I_{2D} , indicateur intéressant, est de 2,7. Il est généralement considéré qu'un rapport de 0,5 est obtenu dans le cas d'un mono-feuillet de graphène. Lorsque celui-ci possède peu de feuillets (< 10), le rapport peut atteindre la valeur de 1. Si ce dernier est supérieur à 1, cela traduit la présence de plusieurs couches. Néanmoins, ce critère a été établi dans le cas de grandes surfaces. Il est nécessaire de garder à l'esprit que ce ratio est également influencé par les effets de bords, qui sont nombreux dans le cas de nanoplaquettes de graphène, tel que le graphène GNP²¹⁹. Il est donc difficile de conclure sur la valeur de 2,7 ; cependant il peut être intéressant de regarder si ce rapport est modifié dans le cas de nanocomposites TiO_2 /graphène.

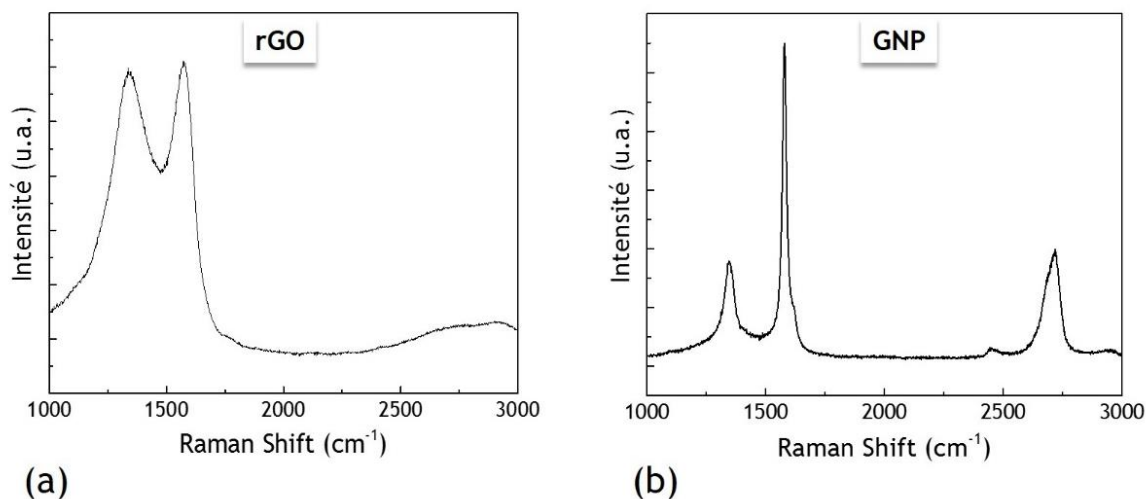


Figure III-11 Spectres Raman (a) du graphène rGO (b) du graphène GNP – laser vert 532 nm

Ces graphènes ont été utilisés pour la synthèse de nanocomposites TiO_2 /graphène par pyrolyse laser présentés dans la partie suivante.

3.1.2. Conditions de synthèse par pyrolyse laser & Matériaux produits

3.1.2.1. Nanopoudres par Pyrolyse Laser

La synthèse des nanocomposites TiO₂/graphène a été réalisée par pyrolyse laser, procédé décrit dans la section 2.2. du Chapitre II, lors de plusieurs campagnes ponctuelles, nommées ici « séries de synthèses ». Pour les synthèses présentées dans ce chapitre de thèse, la poudre de graphène a été dispersée dans un précurseur liquide de titane, le TTIP (tétraisopropoxyde de titane). Le mélange est envoyé sous forme d'aérosol dans le réacteur où les nanoparticules de TiO₂ sont formées.

Comme mentionné dans le chapitre précédent, les paramètres de synthèse ont été fixés de façon à obtenir de petites particules de TiO₂, de préférence de phase anatase. Ces paramètres figurent dans le Tableau II-1 du Chapitre II.

La littérature (cf. section 1.B.3.2.) indique que les performances photovoltaïques sont très fortement influencées par la teneur en graphène au sein des nanocomposites. Nous avons donc cherché à jouer sur ce paramètre. Cependant, l'ajout de graphène, particules solides, dans notre précurseur liquide rend difficile l'obtention d'un nuage d'aérosol. C'est pourquoi, afin de faciliter le transfert de notre mélange dans le réacteur, une faible concentration (0,01 % en masse) en graphène a été ajoutée dans le précurseur TTIP. La concentration a ensuite été progressivement augmentée pour pouvoir synthétiser des composites de différents teneurs en graphène, jusqu'à ce qu'il ne soit plus possible de créer d'aérosol, et donc de synthétiser de la poudre de nanocomposites TiO₂/graphène.

C'est ainsi qu'ont été fabriquées les premières poudres présentées dans ce manuscrit de thèse. Il s'agit de la **série de synthèses S1**. Celle-ci a été exclusivement réalisée à partir du **graphène rGO**, dont les caractéristiques ont été présentées précédemment en section 3.1.1. Le récapitulatif des matériaux produits lors de cette synthèse est présenté dans le Tableau III-3 ci-après.

Tableau III-3 Matériaux synthétisés lors de la série de synthèse S1

Echantillon	Graphène	Teneur en graphène dans la solution (%m)	Volume précurseurs dans le pyrosol (mL)	Température - Circulation d'eau dans le pyrosol (°C)	Taux de production (g/h)
S1TiO ₂ (Ref.)		0	250	18	2,76
0,01rGO/S1TiO ₂	rGO	0,01	250	18	0,195
0,02rGO/S1TiO ₂	rGO	0,02	250	18	0,217
0,03rGO/S1TiO ₂	rGO	0,03	250	18	0,175
0,04rGO/S1TiO ₂	rGO	0,04	250	18	0,182

Pour chaque série de synthèse, une poudre de référence à base de TiO₂ pur a été synthétisée par pyrolyse laser, dans les mêmes conditions que les nanocomposites. Pour la série de synthèses S1, la poudre de TiO₂ de référence est donc nommée « S1TiO₂ » et les nanocomposites « (%m)rGO/S1TiO₂ ». Les précurseurs représentent un volume de 250 mL, et la température de circulation d'eau dans le pyrosol (cf. Figure II-11 (b)) est fixée à 18°C pour éviter l'échauffement des précurseurs induit par les ultrasons, et ainsi rester en phase liquide.

Pour cette série de synthèse, le taux de production du TiO₂ pur (S1TiO₂) est de 2,76 g/h. Celui-ci baisse drastiquement avec l'ajout de graphène. Les taux de production sont en effet inférieurs à 0,25 g/h quel que soit le composite. La présence de particules solides dans le mélange a rendu plus difficile l'aérosolisation. Dans le cas de la synthèse de TiO₂ pur, l'agitation par ultrasons du TTIP a créé un nuage de fines gouttelettes de précurseurs, alors que dans le cas de la synthèse des nanocomposites, l'agitation a seulement créé un geyser de précurseurs dans le pyrosol, et par conséquent de grosses gouttes plus difficiles à entraîner dans le réacteur. De plus, du fait de cette aérosolisation difficile, il n'a pas été possible d'obtenir de la poudre au-delà d'une teneur en graphène de 0,04 %m. dans les précurseurs.

Pour comparaison, une seconde série de synthèses a été réalisée, à partir du **graphène GNP**. Il s'agit de la **série de synthèses S2**, présentée dans le Tableau III-4. Dans ce cas-ci, la température de circulation d'eau a été légèrement augmentée : de 18°C à 20°C. En effet, à 20°C, un aérosol a été obtenu plus facilement dans les suspensions TTIP/GNP (et donc aussi pour le TTIP pur). Les conséquences directes de ce changement de température sont l'augmentation des taux de production, ainsi que la possibilité d'utiliser une plus forte teneur en graphène pour la synthèse des nanocomposites.

Tableau III-4 Matériaux synthétisés lors de la série de synthèses S2

Echantillon	Graphène	Teneur en graphène dans la solution (%m)	Volume précurseurs dans le pyrosol (mL)	Température - Circulation d'eau dans le pyrosol (°C)	Taux de production (g/h)
S2TiO ₂ (Ref.)		0	250	20	3,85
0,01GNP/S2TiO ₂	GNP	0,01	250	20	0,910
0,02GNP/S2TiO ₂	GNP	0,02	250	20	0,560
0,04GNP/S2TiO ₂	GNP	0,04	250	20	0,379
0,08GNP/S2TiO ₂	GNP	0,08	250	20	0,192

Ainsi, quatre poudres de nanocomposites ont été synthétisées, allant d'une teneur en graphène GNP de 0,01 %m à 0,08 %m. Le taux de production du TiO₂ pur -*poudre S2TiO₂*- est de 3,85 g/h. Pour le nanocomposite de plus faible concentration, 0,01GNP/S2TiO₂, le taux de production atteint presque 1 g/h. Celui-ci diminue au fur et à mesure que la concentration en graphène augmente dans les précurseurs, pour n'être que de 0,192 g/h pour 0,08GNP/S2TiO₂.

Par ailleurs, pour rappel, une partie de la poudre de S2TiO₂ a ensuite été utilisée pour la fabrication d'un nanocomposite TiO₂/graphène par voie chimique comme présenté en section 2.1. du Chapitre II. Ce matériau est nommé rGO2/S2TiO₂.

Enfin, une troisième série de synthèses, la **série de synthèses S3**, été réalisée dans la même séquence temporelle pour éviter une éventuelle variation due au dispositif expérimental. Cette série regroupe une poudre de TiO₂ de référence (S3TiO₂), et des nanocomposites synthétisés à partir de précurseurs dont la teneur en graphène varie de 0,02 %m à 0,08 %m en passant par deux concentrations intermédiaires : 0,04 %m et 0,06 %m. Ces quatre concentrations ont été faites avec le graphène rGO et avec le graphène GNP, pour un total de huit nanocomposites synthétisés. A cela, peuvent être rajoutés deux nanocomposites synthétisés à partir des graphènes « maison » GO1 et rGO1 avec une teneur en graphène de 0,04 %m dans les précurseurs. L'ensemble de ces matériaux sont répertoriés dans le Tableau III-5 ci-après.

Tableau III-5 Matériaux synthétisés lors de la série de synthèse S3

Echantillon	Graphène	Teneur en graphène dans la solution (%m)	Volume précurseurs dans le pyrosol (mL)	Température - Circulation d'eau dans le pyrosol (°C)	Taux de production (g/h)
S3TiO ₂ (Ref.)		0	200	20	1,33
0,02rGO/S3TiO ₂	rGO	0,02	200	20	0,521
0,04rGO/S3TiO ₂	rGO	0,04	200	20	0,365
0,06rGO/S3TiO ₂	rGO	0,06	200	20	0,225
0,08rGO/S3TiO ₂	rGO	0,08	200	20	0,094
0,02GNP/S3TiO ₂	GNP	0,02	200	20	0,453
0,04GNP/S3TiO ₂	GNP	0,04	200	20	0,509
0,06GNP/S3TiO ₂	GNP	0,06	200	20	0,833
0,08GNP/S3TiO ₂	GNP	0,08	200	20	0,535
0,04GO1/S3TiO ₂	GO1	0,04	200	20	0,963
0,04rGO1/S3TiO ₂	rGO1	0,04	200	20	3,44

Pour cette série de synthèse S3, le volume de précurseurs dans le pyrosol a été diminué, de 250 mL à 200 mL, toujours dans la volonté de faciliter l'aérosolisation des précurseurs et de produire plus de matière. La température de circulation d'eau a été maintenue à 20°C. De cette façon, un aérosol a pu être créé pour chacune de ces synthèses, y compris avec le graphène rGO, ce qui n'avait pas été possible pour la série S1. Cette série offre un panel varié de nanocomposites élaborés dans des conditions comparables, et basé sur différents types et différentes teneurs de graphène.

3.1.2.2. Recuits post-synthèses

Comme mentionné dans le Chapitre II, les poudres brutes issues de la synthèse par pyrolyse laser contiennent du carbone amorphe provenant de la décomposition des précurseurs (cf. section 2.2.4.). Ce carbone confère une couleur foncée aux poudres. Néanmoins, des différences de couleurs ont été remarquées entre les différentes séries de synthèses. Les poudres brutes de la série de synthèse S1 (graphène rGO), sont de couleur beige/brune, tandis que les poudres

issues de S2 (graphène GNP) sont plutôt grises, avec des reflets bleus. Pour exemple, l'aspect des collecteurs des poudres de nanoparticules est présenté sur les photos en Figure III-12, dans le cas d'une synthèse avec rGO (a) et dans le cas d'une synthèse avec GNP (b), où cette différence de couleur est bien visible. Cette distinction s'est également faite au sein de la série S3, entre les composites à base de rGO (gris-beige) et les composites à base de GNP (gris).

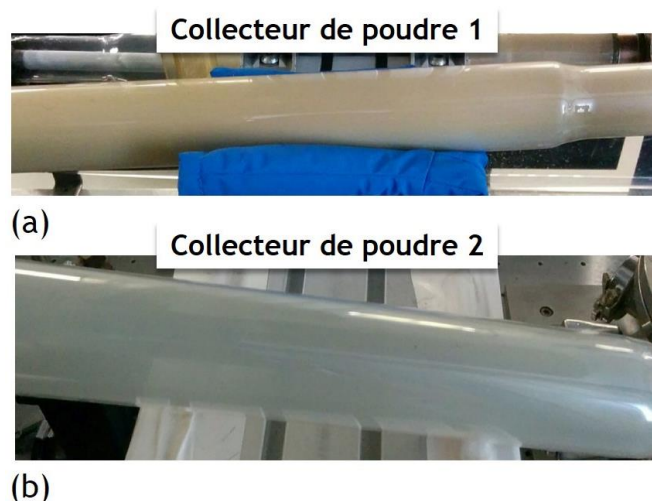


Figure III-12 Photographies des collecteurs de poudres de nanoparticules issues de pyrolyse laser (a) dans le cas d'une synthèse rGO/ TiO_2 et (b) dans le cas d'une synthèse GNP/ TiO_2

Ces variations de couleur ont été observées par Curcio *et al.* qui ont relié la couleur bleutée à un déficit en oxygène pendant la synthèse de nanoparticules de TiO_2 par pyrolyse laser¹⁸². La couleur bleutée du TiO_2 a été reportée plus généralement dans la littérature et traduit la présence de lacunes d'oxygène, c'est-à-dire de Ti^{3+} , à la surface du TiO_2 ²³¹. L'influence du carbone sur la réduction du TiO_2 a de plus été observée par Xiao-Quan *et al.* lors de la pyrolyse de composés organiques à base de titane²³². D'après eux, le carbone issu de la décomposition du précurseur organique réduirait le Ti^{4+} en Ti^{3+} en conditions de haute température. Dans tous les cas, la couleur bleue est ensuite éliminée grâce à une calcination qui permet d'oxyder Ti^{3+} en Ti^{4+} .

Afin d'éliminer le carbone amorphe issu de la synthèse par pyrolyse laser, les poudres ont été recuites sous air. Suite à ce traitement thermique, les poudres présentent toutes une couleur blanche (et disparition des reflets bleus). Sachant que le carbone amorphe ne peut être éliminé qu'au-delà de 400°C et que le graphène rGO se dégrade à 500°C , les poudres de la série de synthèse S1 ont été recuites à 430°C pendant 6 heures. La Figure III-13 correspond à des courbes d'analyses thermogravimétriques qui permettent d'illustrer ces fenêtres de température. La perte de masse observée à partir de 400°C lors de la mesure du TiO_2 pur (S1TiO_2) correspond à l'élimination du carbone amorphe ; de même que la perte de masse mesurée pour l'échantillon $0,04\text{rGO/S1TiO}_2$. Les courbes ATG des poudres $0,01\text{rGO/S1TiO}_2$, $0,02\text{rGO/S1TiO}_2$ et $0,03\text{rGO/S1TiO}_2$ présentent la même allure que celle de $0,04\text{rGO/S1TiO}_2$.

Le graphène rGO se dégrade aux alentours de 500°C et à cette température, aucune variation de masse n'est pourtant mesurée pour le nanocomposite 0,04rGO/S1TiO₂, qui en contient. Cela peut être attribué à une teneur en graphène probablement trop faible pour qu'une variation de masse correspondante puisse être détectée. La même observation est faite pour tous les nanocomposites.

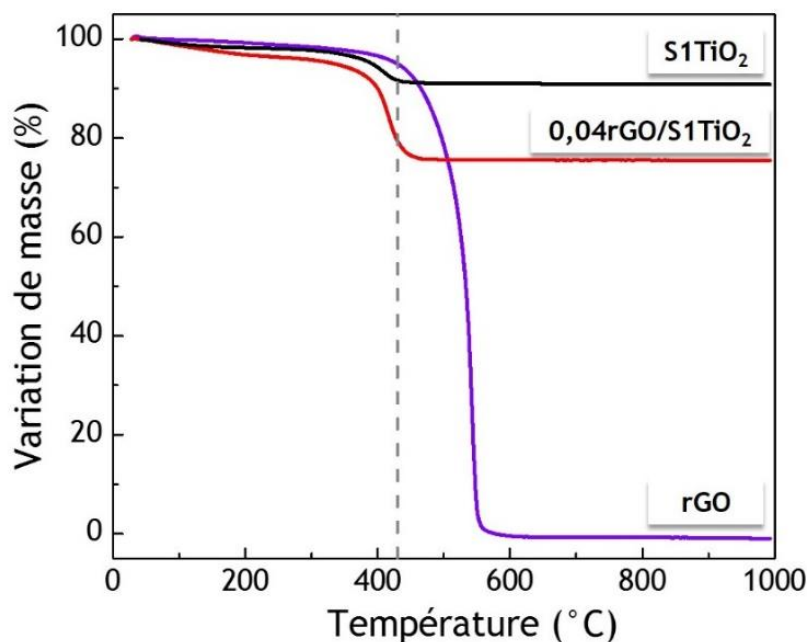


Figure III-13 Courbes d'analyses thermogravimétriques ($10^\circ\text{C}/\text{min}$) du TiO_2 de référence S1TiO₂, de la poudre de nanocomposites 0,04rGO/TiO₂ et du graphène rGO – pointillés correspondant à une température de 430°C

Le graphène GNP étant plus résistant thermiquement que le rGO, les poudres S2 ont quant à elles été recuites à 450°C . Concernant la série S3, le choix s'est également porté sur un recuit à 450°C pour l'ensemble des poudres. En effet, une étude réalisée sur ces nanocomposites a démontré la persistance de rGO après un recuit à 450°C , c'est pourquoi il a été décidé de s'aligner sur la température de recuit des nanocomposites à base de GNP, afin d'assurer une élimination optimale du carbone amorphe. Les poudres recuites seront ici nommées « R430 » ou « R450 » pour les différencier des poudres brutes.

La Figure III-14 (a) présente les courbes d'ATG des poudres brutes issues de la synthèse S2 qui comportent toutes une perte de masse autour de 400°C - 450°C , directement liée à la quantité de carbone présent dans les matériaux. Une estimation de la teneur en carbone amorphe peut être faite en soustrayant la masse de l'échantillon à 500°C à celle à 350°C . Ainsi, le TiO_2 de référence S2TiO₂ issu de pyrolyse laser contient environ 6 %m. de carbone.

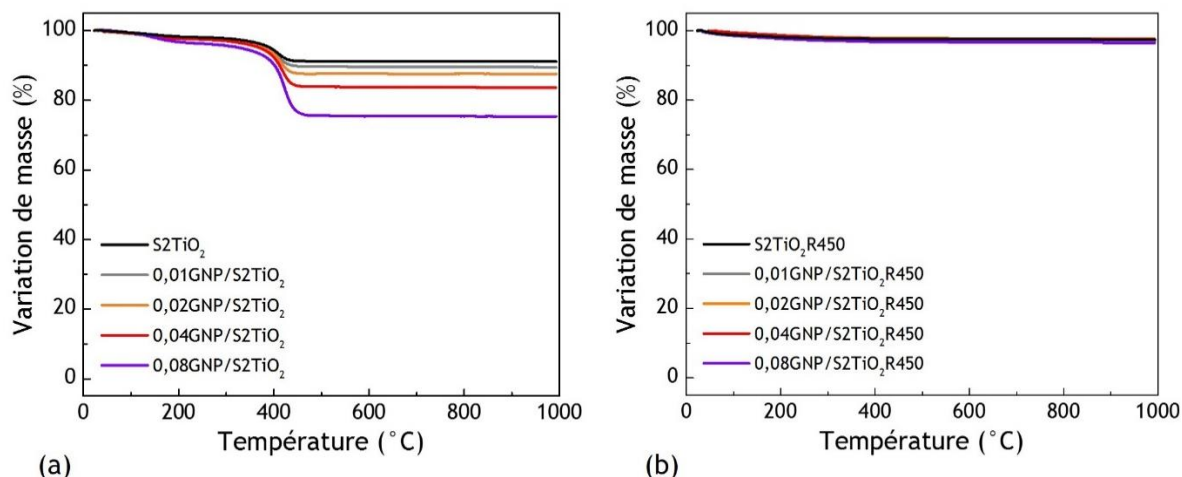


Figure III-14 Analyse thermogravimétrique (a) des poudres brutes issues de la série de synthèses S2 par pyrolyse laser (b) des poudres issues de la série S2 après recuit sous air à 450°C.

Dans le cas de la série S2, le taux de carbone amorphe est plus important pour les nanocomposites (cf. Figure III-14 (a)). Plus la teneur en graphène dans les précurseurs est élevée, plus la quantité de carbone résiduel est importante dans les poudres brutes, pour atteindre environ 19 %m pour le nanocomposite 0,08GNP/ S2TiO_2 . On peut estimer une teneur en carbone de 7 %m pour 0,01GNP/ S2TiO_2 , de 8 %m pour 0,02GNP/ S2TiO_2 et de 12 %m pour 0,04GNP/ S2TiO_2 .

L'aérosol étant moins dense avec l'ajout de graphène dans le TTIP, nous pouvons supposer que, dans le cas des nanocomposites, davantage d'éthylène s'est décomposé au cours de la synthèse, par rapport au TTIP, ce qui a conduit à une plus grande proportion en carbone dans la poudre. Après recuit à 450°C de ces mêmes échantillons, aucune différence entre les poudres n'est observée par ATG, cf. Figure III-14 (b). Aucune variation significative de masse n'est mesurée, hormis une légère perte en début de recuit due à la désorption de molécules d'eau. Ceci traduit donc une élimination efficace du carbone amorphe après un recuit à 450°C.

Ces mesures ont également été faites sur les poudres issues de la série de synthèse S3 (cf. Figure III-15). La Figure (a) correspond aux poudres brutes : une perte de masse légère, de l'ordre de 2 %, est mesurée autour de 400°C pour tous les échantillons, ce qui témoigne d'une faible teneur en carbone amorphe. Ceci peut être expliqué par un nuage d'aérosol plus dense pendant la synthèse. L'éthylène a pu transmettre efficacement l'énergie au TTIP ce qui peut conduire à une formation plus faible de carbone sous sa forme solide.

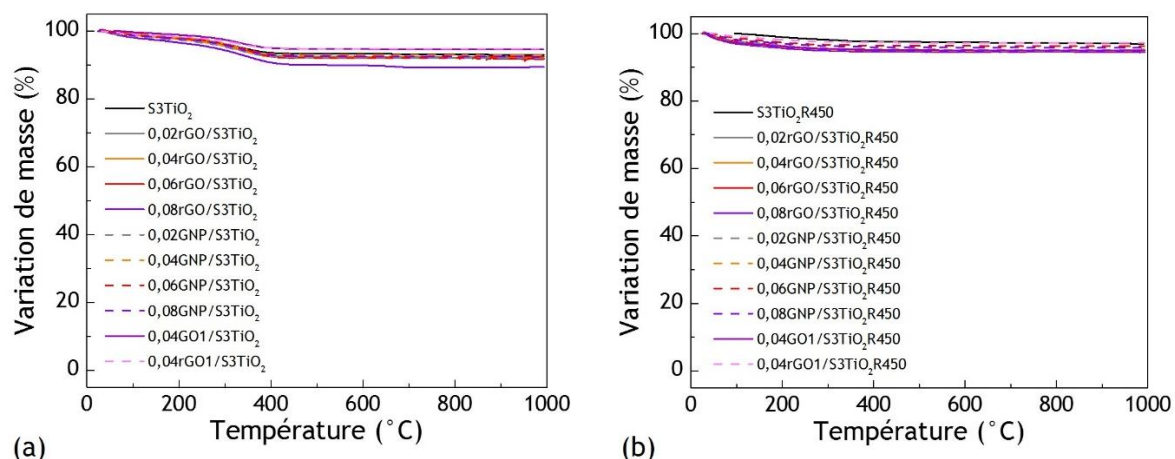


Figure III-15 Analyse thermogravimétrique (a) des poudres brutes issues de la série de synthèses S3 par pyrolyse laser (b) des poudres issues de la série S3 après recuit sous air à 450 °C.

Globalement, toutes les poudres S3 possèdent le même comportement, y compris après recuit (cf. Figure III-15 (b)).

Lors des recuits, les pertes de masses ont été évaluées et sont répertoriées dans le Tableau III-6 ci-après. En accord avec l'ATG, les pertes de masse observées après recuit sur les échantillons de la série S3 sont plus faibles que pour ceux de la série S2. Cependant, les valeurs de pertes de masse, présentées en Tableau III-6, surestiment la teneur en carbone puisqu'elles prennent en compte également d'autres impuretés (telles que l'eau).

Tableau III-6 (a) perte de masse après un recuit sous air à 450°C pendant 6 heures et teneur en carbone des poudres brutes de la série S2, mesurée par analyse chimique (technique destructive et consommatrice de poudre) (b) perte de masse des échantillons de la série S3 après un recuit sous air à 450°C pendant 6 heures

Echantillon	Perte de masse (%)	Teneur en carbone (%m)
S2TiO ₂ (Ref.)	8	6,6
0,01GNP/S2TiO ₂	11	7,2
0,02GNP/S2TiO ₂	13	9,6
0,04GNP/S2TiO ₂	15	12,2
0,08GNP/S2TiO ₂	24	20,3

(a)

Echantillon	Perte de masse (%)
S3TiO ₂ (Ref.)	7
0,02rGO/S3TiO ₂	5
0,04rGO/S3TiO ₂	5
0,06rGO/S3TiO ₂	8
0,08rGO/S3TiO ₂	7
0,02GNP/S3TiO ₂	5
0,04GNP/S3TiO ₂	7
0,06GNP/S3TiO ₂	4
0,08GNP/S3TiO ₂	6
0,04GO1/S3TiO ₂	4
0,04rGO1/S3TiO ₂	5

(b)

Pour avoir une idée plus précise de la teneur en carbone dans les poudres, des analyses chimiques élémentaires peuvent être effectuées (cf. Annexe A.2.2.). A titre d'exemple, les valeurs obtenues sont présentées dans la deuxième colonne du Tableau III-6 (a).

Ces teneurs en carbone mesurées sont comprises entre les estimations faites par ATG et les pertes de masse obtenues après un recuit à 450°C .

La partie suivante est consacrée aux propriétés, en particulier structurales et morphologiques, de ces nanopoudres obtenues par pyrolyse laser.

3.2. Propriétés des nanocomposites obtenus par pyrolyse laser

Cette section est consacrée à l'étude des poudres obtenues par pyrolyse laser, et plus particulièrement à leurs propriétés morphologiques et structurales. Il est proposé ici d'aborder tout d'abord les propriétés du TiO_2 au sein des nanocomposites, puis celles du graphène et enfin du nanocomposite dans son ensemble.

3.2.1. Le TiO_2 au sein des nanocomposites

3.2.1.1. Différents TiO_2 de référence synthétisés par pyrolyse laser

Le TiO_2 au sein des nanocomposites est comparé aux **TiO_2 de référence** obtenus par pyrolyse laser lors des mêmes séries de synthèse et qui sont présentés ici en premier lieu. La Figure III-16 illustre la morphologie typique d'une poudre brute de TiO_2 obtenue après pyrolyse laser (dans les conditions répertoriées en section 2.2.2., Tableau II-1). La poudre se présente majoritairement comme sur le cliché MEB présenté en (a), c'est-à-dire formée d'amas de petites particules sphériques. Les nanoparticules peuvent être enrobées de carbone amorphe, et dans ce cas la morphologie est telle que présenté en (b).

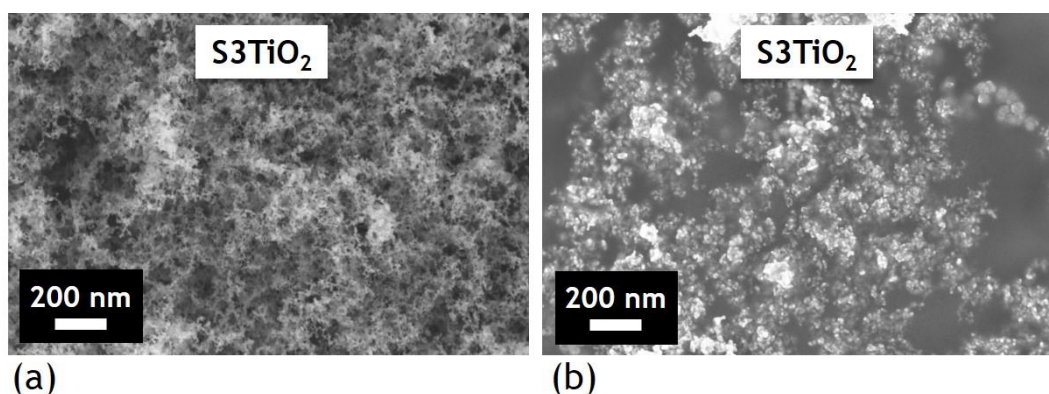


Figure III-16 Images MEB du TiO_2 de référence S3TiO₂ (a) d'une zone 1 (b) d'une zone 2 où le TiO_2 est enrobé de carbone amorphe

La Figure III-17 montre alors les poudres de TiO_2 une fois recuites. L'aspect du TiO_2 ne change pas significativement par rapport à la poudre brute, seul le carbone amorphe n'est plus visible. L'analyse des poudres par MEB a également permis de s'assurer de l'homogénéité des poudres synthétisées. On remarque également que les trois références S1 TiO_2 R430, S2 TiO_2 R450 et S3 TiO_2 R450 semblent similaires.

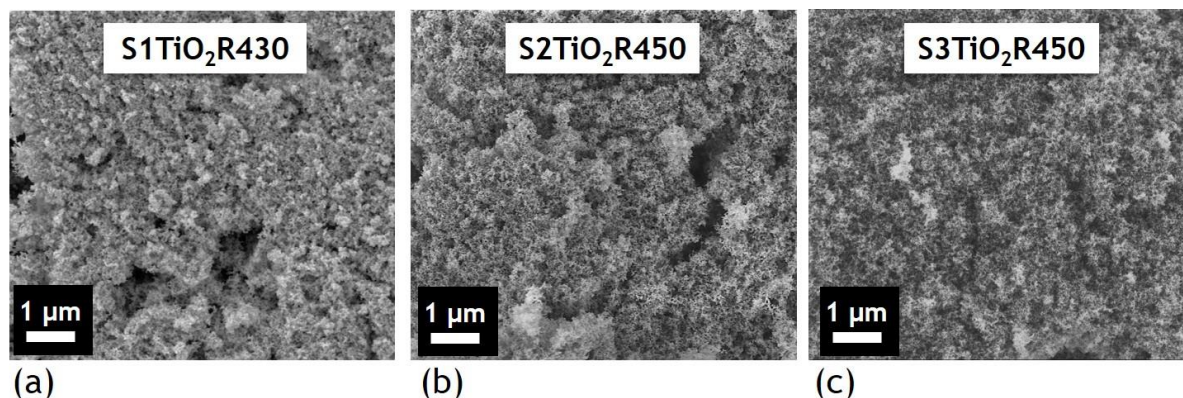


Figure III-17 Morphologie des différentes poudres de référence de TiO_2 synthétisées par pyrolyse laser et après recuit – Images MEB (a) S1 TiO_2 R430 (b) S2 TiO_2 R450 (c) S3 TiO_2 R450

Elles se distinguent cependant par quelques différences concernant notamment leur cristallographie. Toutes trois sont majoritairement composées de la phase anatase, comme nous pouvons le voir sur les diagrammes DRX de la Figure III-18 (a), mais du rutile est également facilement détecté pour S1 TiO_2 et S2 TiO_2 . D'après l'équation de Spurr (cf. section 2.4.1.), S1 TiO_2 est composé à 88 % d'anatase (soit 12 % de rutile) et S2 TiO_2 à 77 % d'anatase (soit 23 % de rutile). Lorsque l'on étudie plus précisément le diagramme de S3 TiO_2 , on remarque un très léger pic à $27,4^\circ$ (non visible ici) qui pourrait être attribué à du rutile ; l'estimation d'intensité permet de conclure que S3 TiO_2 est composée à 99 % d'anatase.

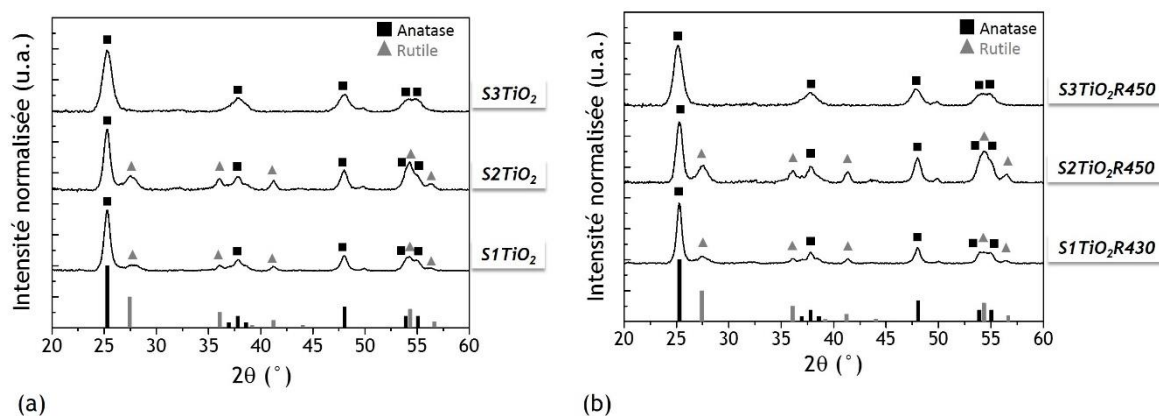


Figure III-18 Diagrammes DRX des poudres de TiO_2 (a) brutes (b) recuites

Les diagrammes DRX des poudres recuites de TiO_2 , présentés en Figure III-18 (b), ne montrent que de très légers changements par rapport aux poudres brutes. Après recuit, la poudre S3 TiO_2 est toujours composée à 99 % d'anatase, tandis que la proportion d'anatase a baissé de façon peu significative dans le cas de S1 TiO_2 et de S2 TiO_2 (cf. Tableau III-7).

De plus, la taille des cristallites d'anatase a pu être calculée à partir de l'équation de Scherrer. Celles-ci sont de 22 nm pour S1TiO₂, 21 nm pour S2TiO₂ et 11 nm pour S3TiO₂. Après recuit, elles sont légèrement plus grandes, respectivement : 25, 22 et 13 nm. L'ensemble de ces données est répertorié dans le Tableau III-7 ci-après. Si l'on considère que les particules sont sphériques, leur taille peut être estimée à partir de la mesure par BET de la surface spécifique (cf. Annexe A.2.1.). Celle-ci s'avère être du même ordre de grandeur que la taille des cristallites, ce qui laisse penser que les nanoparticules formées sont monocristallines. Une particule typique observée par MET est présentée en Figure III-19 (a), et un ensemble de particules est présenté en Figure III-19 (b).

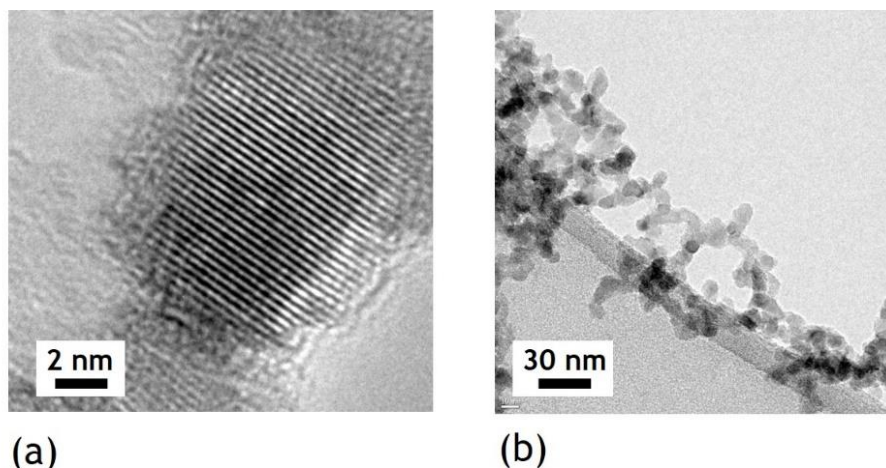


Figure III-19 (a) Image MET d'une nanoparticule de TiO₂ synthétisée par pyrolyse laser (b) Image MET de plusieurs particules de TiO₂ synthétisées par pyrolyse laser - ici S3TiO₂R450

A ce stade, **deux principales observations** peuvent être soulignées : d'une part la présence de rutile dans les poudres de TiO₂ de référence S1TiO₂ et S2TiO₂, et d'autre part la différence de taille de particules entre ces deux poudres et la poudre de référence S3TiO₂.

La différence de proportion entre les phases anatase et rutile peut être reliée à la densité d'aérosol plus importante dans le cas de la série S3. En effet, la formation de rutile nécessite plus d'énergie que la formation d'anatase. Si l'aérosol est plus dense, l'absorption de la radiation se répartit sur un plus grand nombre de molécules conduisant à une énergie plus faible par molécule. Cela conduirait également à la formation d'un plus grand nombre de germes. Ce pourrait également être la raison pour laquelle les particules sont plus petites dans le cas de la série S3.

Tableau III-7 Quelques propriétés des poudres de TiO₂ synthétisées par pyrolyse laser

Echantillon	Fraction d'anatase (%)	Taille des cristallites anatase (nm)	Diamètre BET (nm)	Surface spécifique m ² /g
S1TiO ₂	88	22	N.R.	N.R.
S2TiO ₂	77	21	N.R.	N.R.
S3TiO ₂	99	11	12	N.R.
S1TiO ₂ R430	86	25	25	63
S2TiO ₂ R450	74	22	20	77
S3TiO ₂ R450	99	13	11,5	134

Le fait que les particules soient deux fois plus petites correspond à une différence significative de surface spécifique (mesurée pour les poudres recuites) qui double dans le cas de la série S3.

Enfin, une autre façon de caractériser la poudre est la spectroscopie Raman. Nous pouvons voir sur la Figure III-20 (a) un spectre Raman acquis sur la poudre $\text{S1TiO}_2\text{R430}$ où se distinguent les pics caractéristiques de la phase anatase dont le principal se situe à 144 cm^{-1} . De plus, aux alentours de 440 cm^{-1} , une contribution liée à la présence de la phase rutile est également visible.

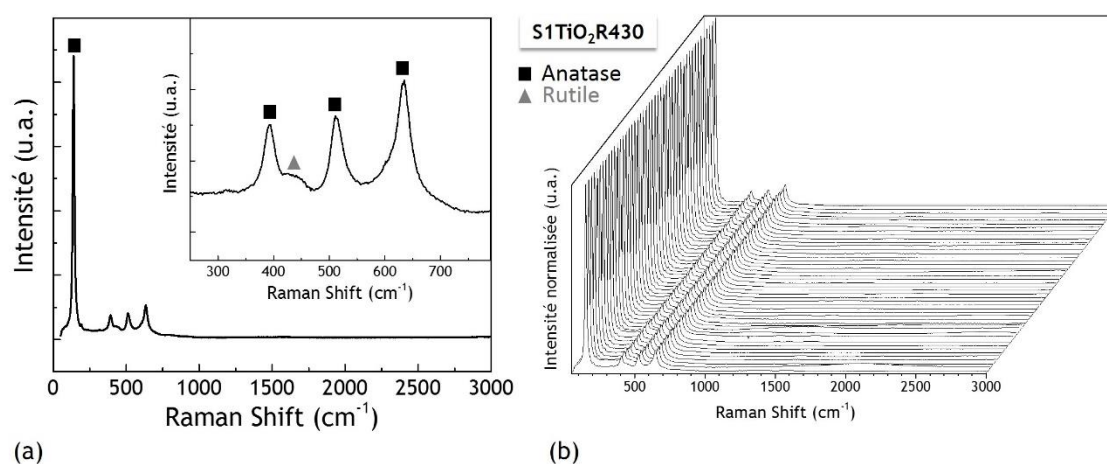


Figure III-20 Spectroscopie Raman du TiO_2 de référence $\text{S1TiO}_2\text{R430}$ (a) en un point (b) cartographie de 50 points répartis sur $575\text{ }\mu\text{m}^2$ - laser vert 532 nm

De plus, afin d'évaluer l'homogénéité de la poudre, une cartographie sur une zone représentative de l'échantillon peut être réalisée. La Figure III-20 (b) présente les spectres Raman d'une cinquantaine de points répartis périodiquement (tous les $4\text{ }\mu\text{m}$) sur une zone d'environ $575\text{ }\mu\text{m}^2$. Ici, chaque point présente un spectre Raman identique, représentatif d'une poudre de TiO_2 composée majoritairement de phase anatase et témoignant d'une bonne homogénéité dans la poudre. C'est le cas également pour la poudre $\text{S2TiO}_2\text{R450}$ dont une cartographie est présentée en Figure III-21 (a).

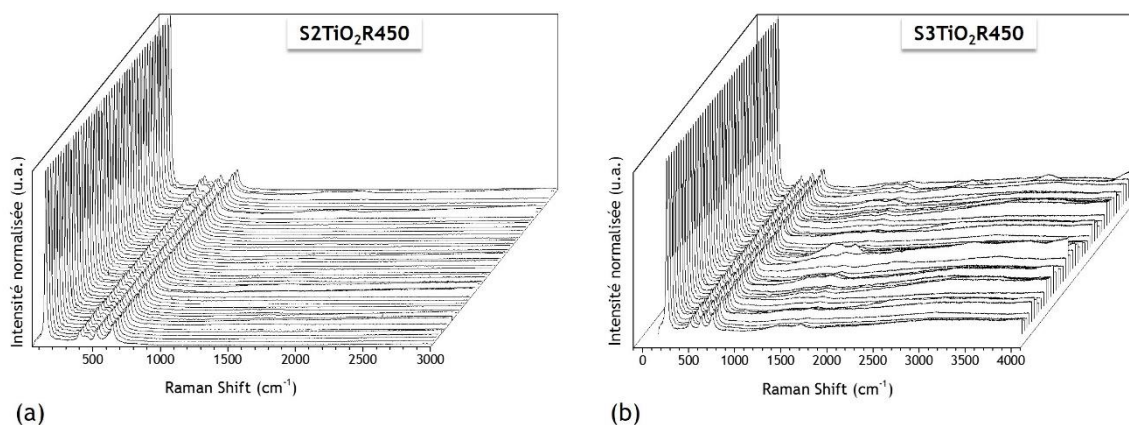


Figure III-21 Cartographies Raman de 50 points ($575\text{ }\mu\text{m}^2$) réalisées sur les TiO_2 de référence (a) $\text{S2TiO}_2\text{R450}$ et (b) $\text{S3TiO}_2\text{R450}$ – laser vert 532 nm

A contrario, une cartographie Raman de la poudre $\text{S3TiO}_2\text{R450}$ (cf. Figure III-21 (b)) révèle la présence de carbone amorphe dans la poudre, qui se traduit sous la forme de bruit (ligne de base moins nette) et de pics associés au carbone aux alentours de 1500 cm^{-1} . Cet aspect sera également discuté ultérieurement, lors de l'analyse Raman du graphène au sein des nanocomposites, en section 3.2.2.

3.2.1.2. TiO_2 synthétisés par pyrolyse laser en présence de graphène

L'apparition d'une phase inattendue de TiO_2

Les propriétés cristallographiques du TiO_2 de référence et du TiO_2 présent dans les nanocomposites associés ont été explorées par analyse DRX. La Figure III-22 propose une comparaison entre la poudre S1TiO_2 et la poudre composite $0,04\text{rGO/S1TiO}_2$ avant et après recuit. Les diagrammes DRX des autres nanocomposites de la série S1 ne sont pas présentés ici pour plus de clarté, mais présentent un comportement similaire à $0,04\text{rGO/S1TiO}_2$ qui illustre bien les propriétés cristallographiques du TiO_2 au sein des nanocomposites. Dans le cas des deux poudres, c'est la phase anatase qui prédomine. Tout comme dans le TiO_2 de référence, de la phase rutile est également détectée dans le TiO_2 du nanocomposite. Cependant, on peut voir dans le cas de la poudre brute (cf. Figure III-22 (a)) que le pic principal de rutile à $27,4^\circ$ associé au plan (110) n'est pas apparent. Seuls les pics secondaires à $36,1^\circ$, $41,2^\circ$ et $54,3^\circ$ associés respectivement aux plans (101), (111) et (211) du rutile sont visibles.

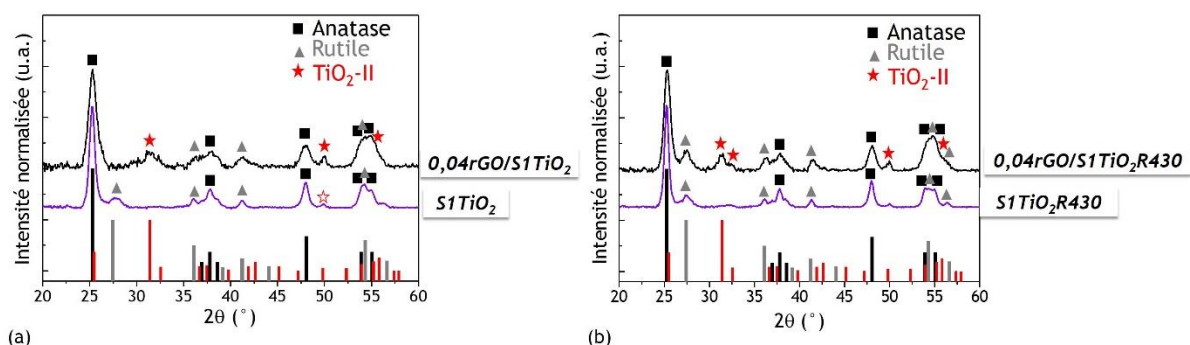


Figure III-22 Diagrammes DRX du TiO_2 de référence S1TiO_2 et du nanocomposite $0,04\text{rGO/S1TiO}_2$ (a) poudres brutes (b) poudres recuites

Par ailleurs, l'apparition de pics qui ne correspondent ni à la phase anatase, ni à la phase rutile est observée pour l'échantillon $0,04\text{rGO/TiO}_2$. Ces pics de diffraction se situent à $31,4^\circ$, $49,8^\circ$ et $55,8^\circ$ (étoiles rouges sur la Figure III-22 (a)) et correspondent aux plans (111), (022) et (221) de la phase de $\text{TiO}_2\text{-II}$. Cette forme réduite du TiO_2 est appelée également dans la littérature srilankite ou columbite.

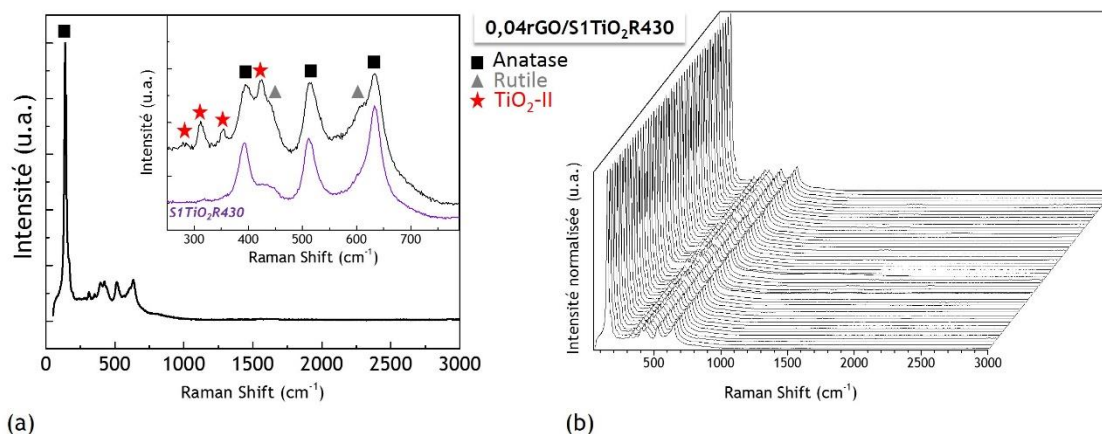
D'une manière globale, les pics de diffraction de la poudre 0,04rGO/S1TiO₂ sont plus larges que ceux de S1TiO₂. Effectivement, le plan (110) du TiO₂-II diffracte à 25,5° c'est-à-dire à une position très proche du pic principal de l'anatase à 25,3°. De même, il est fort probable que les plans (002) et (021) du TiO₂-II diffractent. Dans ce cas, leurs pics de diffraction respectivement à 36,6° et 37,5° forment un pic large avec les contributions de l'anatase à 36,9° et 37,8° (plans (103) et (004)) et du rutile à 36,1° (plan (101)). C'est également le cas pour les zones autour de 42° et de 54°. Le Tableau III-8 ci-après récapitule les données cristallographiques mentionnées précédemment.

Tableau III-8 Données cristallographiques des phases anatase, rutile et TiO₂-II du TiO₂, respectivement à partir des JCPDS 00-021-1272 ; 00-021-1276 et 01-076-6065

Anatase	Rutile	TiO ₂ -II
25,3 ° (101)	27,4 ° (110)	25,5 ° (110)
36,9 ° (103)	36,1 ° (101)	31,4 ° (111)
37,8 ° (004)	41,2 ° (111)	32,6 ° (020)
38,5 ° (112)	54,3 ° (211)	36,6 ° (002)
48,1 ° (200)	56,6 ° (220)	37,5 ° (021)
53,9 ° (105)		49,8 ° (022)
55,1 ° (211)		55,8 ° (221)

Si nous nous intéressons maintenant aux diagrammes DRX des poudres recuites, cf. Figure III-22 (b), nous pouvons nous apercevoir que le pic principal du rutile à 27,4° (plan (110)) est présent dans la poudre 0,04rGO/S1TiO₂ recuite à 430°C tandis que ce n'était pas le cas de la poudre brute. En parallèle, on peut remarquer une diminution d'intensité de certains pics liés au TiO₂-II (tels qu'à 55,8°) ainsi qu'un pic principal centré sur 25,5° plus fin ce qui peut être dû à la baisse en intensité du pic de diffraction du plan (110) du TiO₂-II. Nous pouvons donc faire l'hypothèse qu'une transformation de phase du TiO₂-II vers le rutile s'est produite au cours du recuit. Tan *et al.* ont eux aussi observé cette transformation lors d'un traitement thermique de TiO₂-II : après avoir recuit à 560°C du TiO₂ composé à 90 % de cette phase, du TiO₂ sous sa forme rutile a été obtenu²³³.

La présence de cette phase TiO₂-II a également été révélée par spectroscopie Raman. La Figure III-23 (a) présente le spectre Raman du nanocomposite 0,04rGO/S1TiO₂ où le pic principal d'anatase est bien visible à 144 cm⁻¹. Si l'on regarde plus attentivement le spectre de 250 cm⁻¹ à 800 cm⁻¹ et qu'on le compare au spectre du TiO₂ de référence, on remarque des contributions supplémentaires qui peuvent être attribuées au TiO₂-II. En effet, en 1971, Nicol *et al.* ont étudié les spectres Raman du TiO₂ en conditions de hautes pressions, et ont ainsi pu déterminer la signature du TiO₂-II, dont les positions des pics peuvent légèrement varier selon la pression à laquelle la phase est formée²³⁴. Les pics associés à cette phase se situent dans notre cas à 280 cm⁻¹, 312 cm⁻¹, 355 cm⁻¹ et 424 cm⁻¹ (cf. Figure III-23 (a)).



Une cartographie (50 points) réalisée sur la poudre 0,04rGO/S1 TiO_2 (cf. Figure III-23 (b)) permet également de montrer que ce même spectre Raman est obtenu en tout point de l'échantillon.

La même analyse cristallographique a été faite sur les poudres issues de la série de synthèses S2. Dans ce cas-ci également, du TiO_2 -II est détecté dans les poudres de nanocomposites issues de pyrolyse laser, comme illustré en Figure III-24. La phase rutile est également présente, mais son pic principal à $27,4^\circ$ n'est pas visible.

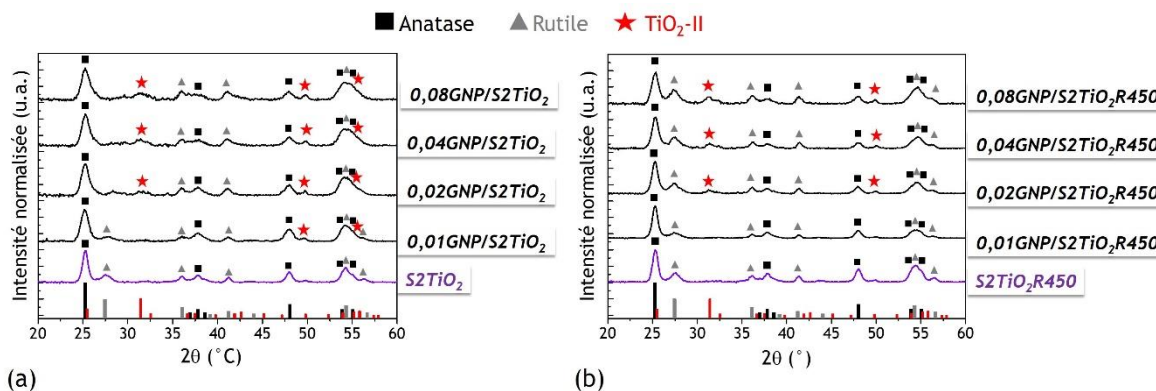


Figure III-24 Diagrammes DRX des poudres issues de la série de synthèses S2 (a) poudres brutes (b) poudres recuites

Après recuit, comme observé précédemment, certaines contributions de la phase TiO_2 -II disparaissent (notamment à $55,8^\circ$) tandis que la phase rutile a cristallisé dans son plan (110) – pic à $27,4^\circ$. Ces observations sont de nouveau cohérentes avec l'hypothèse qu'une transformation de phase du TiO_2 -II en rutile a eu lieu lors du recuit à 450°C . De plus, ces poudres brutes de nanocomposites issues de la synthèse S2 présentent une teinte bleutée caractéristique de la présence de Ti^{3+} (lacunes d'oxygène). Il n'est donc pas improbable qu'une partie du rutile formé après le recuit provienne aussi de l'oxydation de Ti^{3+} en Ti^{4+} .

Un autre argument en faveur de cette transformation de phase est l'étude de l'évolution du pic principal centré sur 25,3 °. Celui-ci est attribué à la phase anatase. Aucun décalage significatif de la position du pic n'est décelée, cependant un élargissement du pic, plus particulièrement une augmentation de la largeur à mi-hauteur, pourrait être dû à la contribution de la phase TiO₂-II. En effet, la taille des cristallites de la phase anatase, calculée par l'équation de Scherrer, correspond à environ 21 nm dans le cas du TiO₂ de référence (cf. Tableau III-9). Si le même calcul est effectué sur les nanocomposites, les cristallites avoisinent plutôt les 12 nm. Ainsi, soit la présence de graphène a modifié la taille des cristallites de la phase anatase, soit l'élargissement du pic est dû à la phase de TiO₂-II ce qui biaise le calcul. Une fois les poudres recuites, cette taille reste du même ordre de grandeur pour la poudre de référence, tandis qu'elle augmente dans le cas des nanocomposites, pour se situer entre 15 et 20 nm. Soit les cristallites ont augmenté de taille avec le recuit, mais seulement dans le cas des nanocomposites, soit le pic s'est affiné à cause de la transformation de la phase de TiO₂-II qui ne contribue donc plus.

Tableau III-9 Evolution de la taille des cristallites en ne considérant que la phase anatase (pic principal à 25,3°) – Série de synthèses S2

<i>Echantillon Avant recuit</i>	Taille des cristallites (nm) (pic à 25,3 °)	<i>Echantillon Après recuit</i>	Taille des cristallites (nm) (pic à 25,3 °)
S2TiO ₂	21,4	S2TiO ₂ R450	21,7
0,01GNP/S2TiO ₂	12,1	0,01GNP/S2TiO ₂ R450	20,7
0,02GNP/S2TiO ₂	11,8	0,02GNP/S2TiO ₂ R450	18,3
0,04GNP/S2TiO ₂	12,8	0,04GNP/S2TiO ₂ R450	16,1
0,08GNP/S2TiO ₂	12,7	0,08GNP/S2TiO ₂ R450	15,3

De plus, on remarque dans le cas du nanocomposite 0,01GNP/S2TiO₂(R450) qu'aucune contribution du TiO₂-II n'est visible après recuit (cf. Figure III-24) et que la taille des cristallites (pic à 25,3°) est proche de celle calculé pour le TiO₂ de référence (S2TiO₂R450) qui ne comporte pas non plus de TiO₂-II. Cette taille décroît ensuite avec l'augmentation de la teneur en graphène.

L'étude par spectroscopie Raman de ces cinq matériaux, présentée en Figure III-25, permet également de mettre en évidence que la signature de la phase TiO₂-II est davantage prononcée à mesure que la teneur en graphène augmente, mettant en évidence une influence du graphène sur la formation du TiO₂-II.

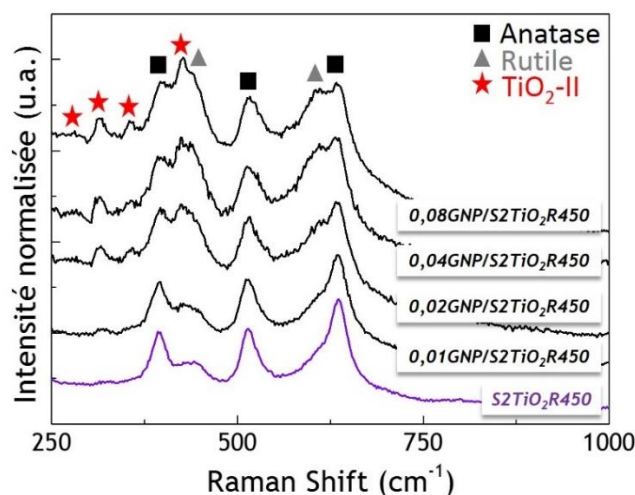


Figure III-25 Spectroscopie Raman de la zone 250 – 1000 cm^{-1} des poudres issues de la série de synthèses S2, après recuit – laser vert 532 nm

Pourquoi le $\text{TiO}_2\text{-II}$?

Le $\text{TiO}_2\text{-II}$ est un polymorphe du TiO_2 qui est une phase stable à haute-pression (cf. Diagramme de phase présenté dans le Chapitre I en Figure I-24, page 50), reportée dès les années 60 par Dachille *et al.*²³⁵. Elle a été observée dans la littérature dans le cas de synthèses hydrothermales (haute pression), ou bien par broyage de nanoparticules de TiO_2 ^{99,236,237}. Le $\text{TiO}_2\text{-II}$ peut être formé à partir d'anatase (plutôt dans le cas du broyage) ou bien le plus souvent à partir de rutile.

La formation de $\text{TiO}_2\text{-II}$ ayant normalement lieu à de hautes pressions, sa présence ici est assez inattendue. De plus, les tendances montrent l'influence de la présence de graphène sur la formation de $\text{TiO}_2\text{-II}$. Cela peut être expliqué par le pouvoir réducteur du graphène. En effet, le carbone est un agent réducteur très efficace. Il a été observé dans la littérature que dans le cas de hautes températures et sous atmosphère inerte, ce dernier favorise la transformation d'anatase en rutile par le biais de la création de lacunes d'oxygène¹⁰⁵.

De plus, la **formation de $\text{TiO}_2\text{-II}$** par un procédé en phase gaz et à pression atmosphérique a été récemment reportée par Manuputty *et al.* (2019)²³⁸. Dans leur étude, des nanoparticules de TiO_2 ont été synthétisées par pyrolyse de flamme à partir de TTIP, dans une atmosphère composée de C_2H_4 , de N_2 et d' O_2 . En faisant varier les ratios de ces gaz, Manuputty *et al.* ont pu former du $\text{TiO}_2\text{-II}$. Ils ont plus particulièrement obtenu un mélange de $\text{TiO}_2\text{-II}$ et de rutile dans un **milieu pauvre en O_2** . Ils supposent la formation d'un sous-oxyde de type TiO_{2-x} comme intermédiaire réactionnel puis la formation de rutile à partir de $\text{TiO}_2\text{-II}$.

Avec ce même procédé et en ajoutant une faible teneur en oxygène, un TiO_2 polymorphe a été obtenu, où cohabitent anatase/rutile/ $\text{TiO}_2\text{-II}$, et dont les propriétés photocatalytiques ont été étudiées par Wu *et al.*¹⁰¹. Leur travail a montré qu'une faible teneur en $\text{TiO}_2\text{-II}$ pourrait promouvoir efficacement la séparation et le transport des charges pour une application de génération d'hydrogène. En effet, dans ce cas de polymorphisme, il est supposé, notamment par Zhao *et al.*, que le $\text{TiO}_2\text{-II}$ pourrait jouer le rôle de jonction entre l'anatase et le rutile, favorisant la séparation des charges au sein du TiO_2 ²³⁹.

Disparition du $\text{TiO}_2\text{-II}$

Lorsque les poudres issues de la troisième série de synthèses (S3) sont analysées, nous nous apercevons que seule la phase anatase est détectée. Cette constatation a été faite par DRX, dont les diagrammes des poudres brutes issues de pyrolyse laser sont présentés en Figure III-26.

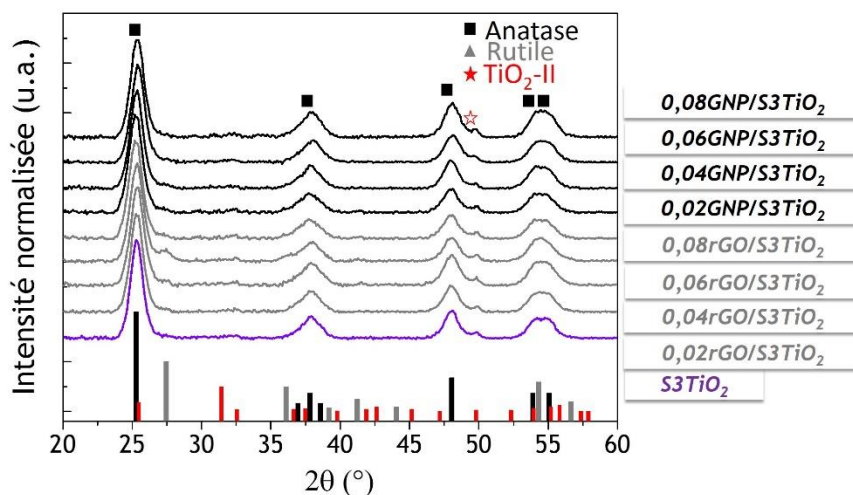


Figure III-26 Diagrammes DRX des poudres brutes issues de la série de synthèses S3 par pyrolyse laser

L'hypothèse que l'aérosol produit lors de la synthèse S3 soit différent, et plus précisément qu'il soit plus dense que les précédents, a été émise précédemment lors de la comparaison des TiO_2 de référence. Un aérosol plus dense influence probablement le rapport TTIP/Graphène qui est réellement envoyé dans le réacteur. Il est possible que moins de graphène ait été envoyé dans le réacteur par rapport au TTIP dans le cas de la série de synthèses S3 (comparé à S1 et S2). Cela aurait pour conséquence un effet réducteur du graphène amoindri, qui, combiné à une atmosphère plus riche en oxygène, est compatible avec une formation préférentielle de phase anatase (par rapport à la phase rutile ou $\text{TiO}_2\text{-II}$).

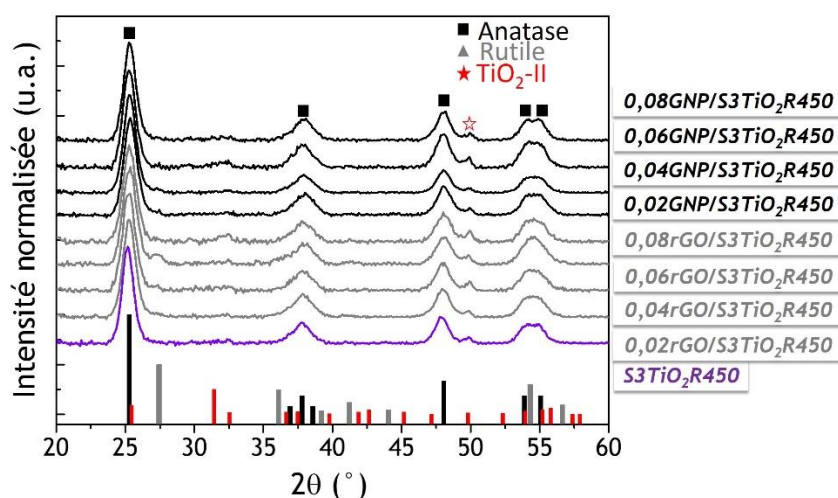


Figure III-27 Diagrammes DRX des poudres issues de la série de synthèses S3 par pyrolyse laser après recuit

Par ailleurs, aucun changement cristallographique significatif n'a été observé après le recuit des poudres (cf. Figure III-27). Cette observation renforce l'hypothèse que dans les synthèses précédentes, la phase rutile (ou du moins une partie) formée après le recuit est issue d'une transformation de la phase TiO₂-II.

Les cristallites de la phase anatase des nanocomposites ont une taille du même ordre de grandeur que celles de la poudre de référence (10-11 nm avant recuit et 11-12 nm après recuit), cf. Tableau III-10.

Tableau III-10 Evolution de la taille des cristallites de la phase anatase (pic principal à 25,3°) – Série de synthèses S3

Echantillon Avant Recuit	Taille des cristallites anatase (nm)	Echantillon Après Recuit	Taille des cristallites anatase (nm)
S3TiO ₂ (Ref.)	10,9	S3TiO ₂ R450	12,6
0,02rGO/S3TiO ₂	10,8	0,02rGO/S3TiO ₂ R450	11,4
0,04rGO/S3TiO ₂	10,3	0,04rGO/S3TiO ₂ R450	11,3
0,06rGO/S3TiO ₂	10,4	0,06rGO/S3TiO ₂ R450	10
0,08rGO/S3TiO ₂	10,2	0,08rGO/S3TiO ₂ R450	9,7
0,02GNP/S3TiO ₂	9,5	0,02GNP/S3TiO ₂ R450	11,3
0,04GNP/S3TiO ₂	10,8	0,04GNP/S3TiO ₂ R450	11,3
0,06GNP/S3TiO ₂	10	0,06GNP/S3TiO ₂ R450	11,6
0,08GNP/S3TiO ₂	10,4	0,08GNP/S3TiO ₂ R450	11,6

Enfin, ces tendances se retrouvent également pour les deux nanocomposites synthétisés à partir des graphènes « maison », c'est-à-dire GO1 et rGO1, dont les diagrammes DRX sont en Figure III-28.

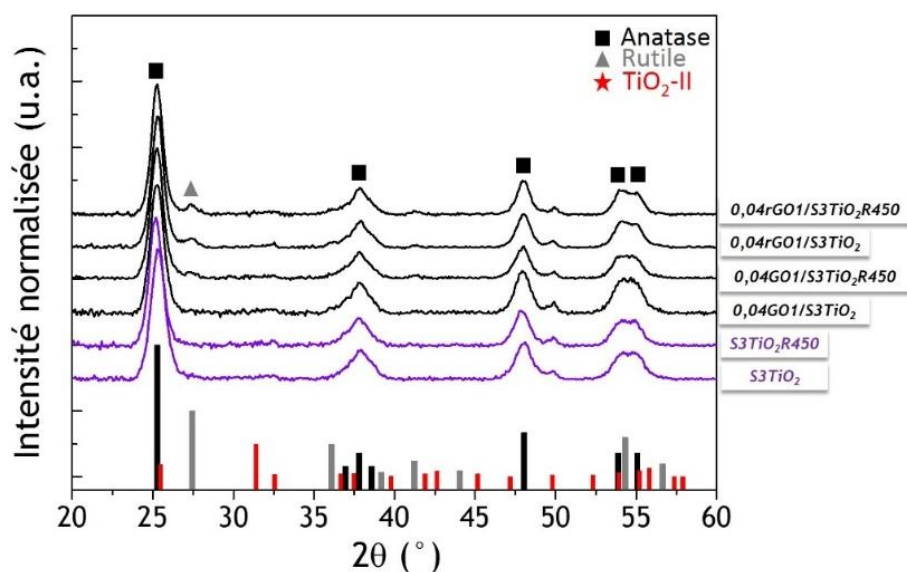


Figure III-28 Diagrammes DRX des poudres issues de la série de synthèses S3 par pyrolyse laser avant et après recuit – graphènes maison

En effet, les nanocomposites à base d'oxyde de graphène GO1 et d'oxyde de graphène réduit rGO1 ont des propriétés cristallographiques très proches, que ce soit avant ou après recuit. Nous pouvons néanmoins noter un léger pic de la phase rutile pour le nanocomposite 0,04rGO1/S3TiO₂(R450).

Récapitulatif

Des nanoparticules de TiO₂ ont été synthétisées par **pyrolyse laser** lors de trois campagnes de synthèses. Cette section s'est consacrée à la caractérisation du TiO₂ au sein des poudres de référence et au sein des nanocomposites TiO₂/graphène. Bien que des différences aient été remarquées entre la poudre de TiO₂ de référence et les poudres de nanocomposites, aucune différence significative n'a été relevée entre les TiO₂ des différents nanocomposites, au sein d'une même série de synthèses.

De façon générale, les paramètres choisis ont mené à la production de **TiO₂ majoritairement de phase anatase**. De la phase rutile a été détectée dans le cas des deux premières séries de synthèse (S1 et S2), tandis que la troisième série (S3) est composée de TiO₂ purement anatase. Cette différence peut s'expliquer par une différence de densité des aérosols envoyés dans le réacteur. Par ailleurs, lors de la synthèse des nanocomposites et seulement dans le cas de S1 et S2, un autre polymorphe du TiO₂ a été formé : le TiO₂-II. Sa formation semble être à la fois influencée par la densité de l'aérosol (qui conditionne la richesse en oxygène du milieu réactionnel) ainsi que par la présence du graphène (propriétés réductrices).

3.2.2. Le graphène au sein des nanocomposites

Cette partie est consacrée à la caractérisation du graphène au sein des nanocomposites TiO₂/graphène. La première étape à l'issue de la synthèse par pyrolyse laser est de s'assurer que le graphène est bien présent dans les poudres. Une méthode de recherche de graphène est la microscopie électronique. Ce travail fastidieux peut être infructueux, étant donné que si le graphène est présent, il l'est dans de très faibles quantités et est très probablement recouvert de nanoparticules de TiO₂.

Néanmoins, le graphène rGO a été repéré au sein des nanocomposites issus de la série de synthèses S1, comme l'illustre la Figure III-29. L'image MEB présentée en (a) montre un feuillet de graphène rGO (au centre de l'image) au sein de la poudre de TiO₂ ; l'image (b) correspond à ce même feuillet à un plus fort grossissement.

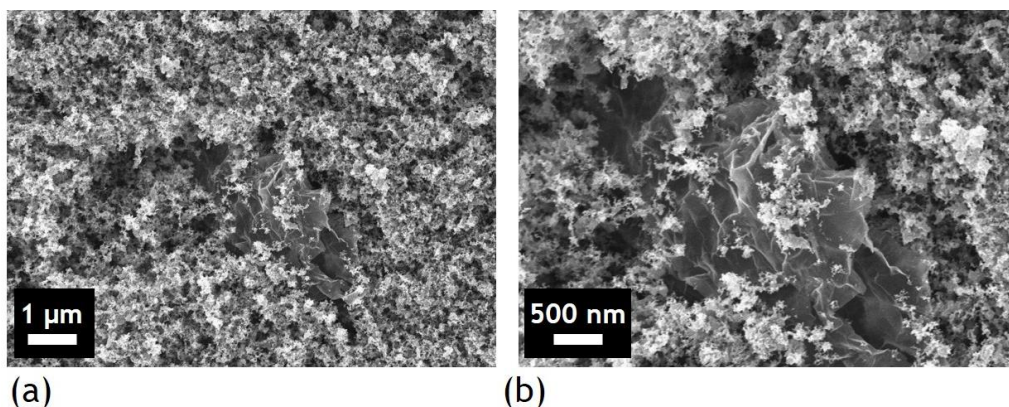


Figure III-29 Images MEB d'une poudre brute de nanocomposites TiO_2 /graphène synthétisée par pyrolyse laser (a) feuillet de graphène rGO observé au sein de la poudre de nanoparticules de TiO_2 (b) zoom sur le feuillet de graphène rGO – images réalisées sur la poudre 0,04rGO/S1TiO₂

Nous retrouvons ici l'aspect des nanoparticules sphériques de TiO_2 ainsi que la morphologie du graphène, qui ne semble pas détérioré par le passage dans le réacteur de pyrolyse laser (cf. image MEB du graphène avant synthèse en Figure III-7 (a)). De plus, les nanoparticules de TiO_2 semblent bien recouvrir le feuillet, dont seulement une partie est visible.

La deuxième étape consiste ensuite à s'assurer que le graphène est toujours présent après le recuit visant à éliminer le carbone amorphe. Après recuit, le graphène contenu dans cette même poudre 0,04rGO/S1TiO₂ (présentée dans les clichés MEB précédents) n'a pas pu être observé lors d'analyses MEB. En revanche, il a été observé par MET (ce qui confirme sa présence) et fait l'objet de la section suivante 3.2.3 (cf. Figure III-44 (a)).

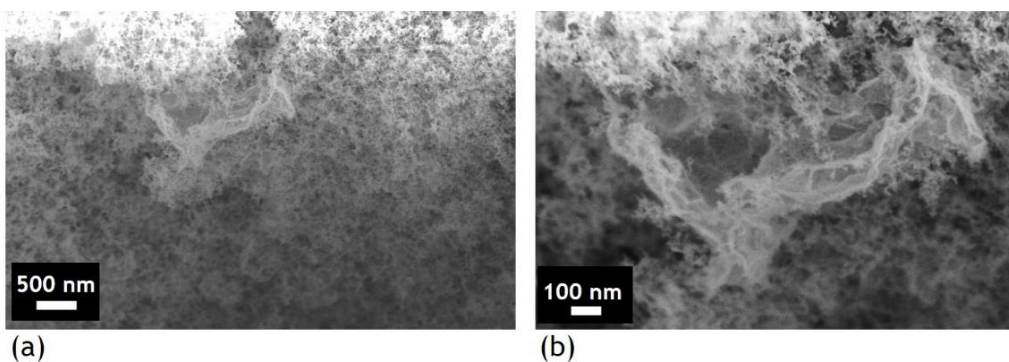


Figure III-30 Images MEB d'une poudre recuite de nanocomposites TiO_2 /graphène synthétisée par pyrolyse laser (a) feuillet de graphène rGO observé au sein de la poudre de nanoparticules de TiO_2 (b) zoom sur le feuillet de graphène – images réalisées sur la poudre 0,04rGO/S3TiO₂R450

Le graphène rGO a été observé par MEB après recuit sur des poudres issues de la série de synthèse S3, tel que montré en Figure III-30, où le feuillet est visible au sein de la poudre de TiO_2 à différents grossissements. Par rapport à la série S1, les nanoparticules de TiO_2 de la série S3 sont très petites. De l'ordre de la dizaine de nanomètres, elles sont à la limite de détection du microscope. De plus, pour rappel, les poudres de la série de synthèse S3 ont été recuites à 450°C. La présence du graphène rGO après ce traitement thermique à 450 °C confirme donc aussi sa résistance à un recuit à 430°C (effectué pour la série S1).

La même analyse a été réalisée autour du graphène GNP. Celui-ci a été observé à la fois au sein des nanocomposites synthétisés lors de la série S2 (cf. Figure III-31) et de nanocomposites synthétisés lors de la série S3 (cf. Figure III-32).

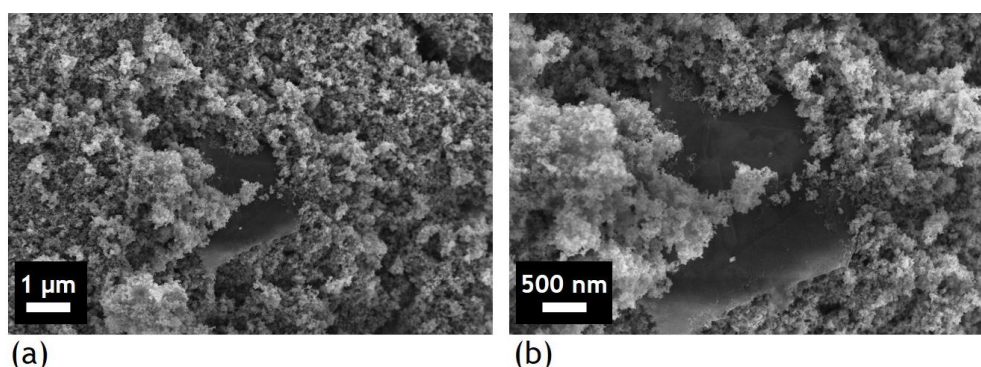


Figure III-31 Images MEB d'une poudre recuite de nanocomposites TiO_2 /graphène synthétisée par pyrolyse laser (a) nanoplaquette de graphène GNP observé au sein de la poudre de nanoparticules de TiO_2 (b) zoom sur la nanoplaquette de graphène GNP – images réalisées sur la poudre 0,08GNP/S2 TiO_2 R450

On reconnaît aisément en Figure III-31 la forme de plaquettes de ce graphène GNP (cf. Figure III-9 (a) pour une image MEB du graphène GNP avant pyrolyse laser). Par ailleurs, nous pouvons supposer qu'ici aussi la plupart des nanoplaquettes de graphène ne sont pas visibles car recouvertes de TiO_2 , comme le confirment les observations présentées en Figure III-32 où l'on ne peut distinguer le graphène dans la multitude de nanoparticules de TiO_2 que grâce à ses bords.

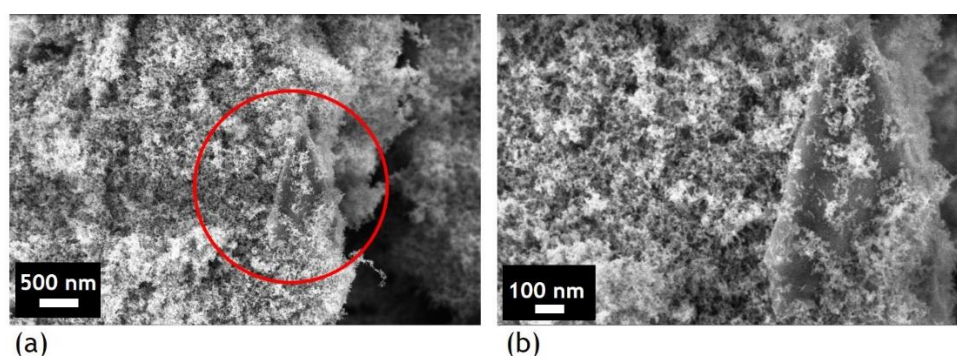


Figure III-32 Images MEB d'une poudre recuite de nanocomposites TiO_2 /graphène synthétisée par pyrolyse laser (a) nanoplaquette de graphène GNP observée au sein de la poudre de nanoparticules de TiO_2 (b) zoom sur la nanoplaquette de graphène GNP – images réalisées sur la poudre 0,08GNP/S3 TiO_2 R450

Il est difficile de déterminer la présence du graphène par analyse DRX. En effet, moins il comporte de feuillets, moins son pic de diffraction sera intense. De plus, même dans le cas où un phénomène de diffraction a lieu, les plans (200) diffractent aux alentours de 25° (cf. Annexe A.3.2), c'est pourquoi sa contribution serait très probablement noyée avec celle du TiO_2 . Les poudres de nanocomposites TiO_2 /graphène ont donc été analysées par spectroscopie Raman dans le but d'obtenir plus d'informations sur le graphène au sein de nanocomposites.

Cette caractérisation par spectroscopie Raman nécessite des poudres recuites. En effet, la présence de carbone amorphe à la surface cause un phénomène de fluorescence des matériaux visible par exemple sur la Figure III-33 (a) où seul le pic principal de l'anatase à 144 cm^{-1} est reconnaissable sur le spectre Raman du TiO_2 de référence S3TiO₂. Les spectres Raman ne sont alors pas exploitables.

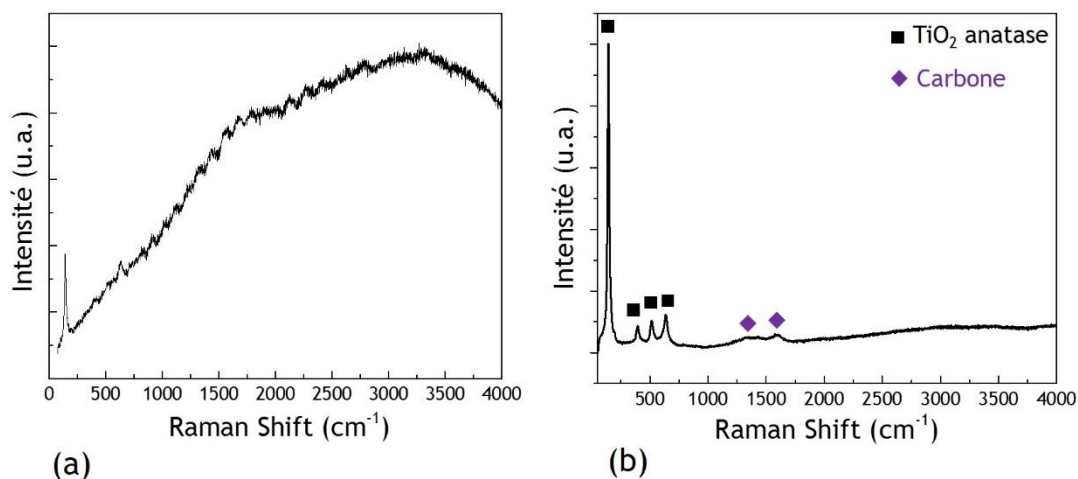


Figure III-33 Spectroscopie Raman du TiO_2 de référence S3TiO₂ (a) poudre brute (b) poudre recuite à 450 °C

Une fois le matériau recuit (cf. Figure III-33 (b)), les quatre pics associés à l'anatase, compris entre 100 et 1000 cm^{-1} , sont obtenus sans difficulté. Les pics caractéristiques du carbone, autour de 1500 cm^{-1} , sont également visibles, témoignant de la présence de carbone amorphe qui n'a donc pas été totalement éliminé par le traitement thermique. Ce carbone résiduel est problématique pour la détection du graphène par Raman. En effet, les signatures Raman du graphène rGO et du carbone amorphe sont très proches. La Figure III-34 compare le spectre Raman du carbone amorphe (acquis sur une poudre de TiO_2 de référence) et le spectre du graphène rGO, caractéristique des oxydes de graphènes réduits.

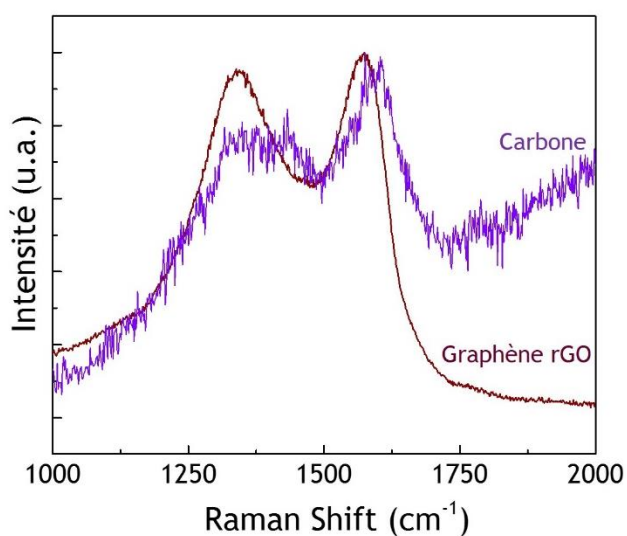


Figure III-34 Spectres Raman du carbone amorphe issu de pyrolyse laser et du graphène rGO

Dans le cas du carbone amorphe et du graphène, les pics D et G sont tous deux situés aux alentours de 1350 et 1590 cm^{-1} . On remarque un décalage léger entre les deux matériaux, cependant il y a beaucoup de bruit de fond associé à l'acquisition du carbone amorphe ce qui recouvrirait probablement le signal de rGO lors d'une mesure sur un nanocomposite TiO_2 /graphène issu de la pyrolyse laser. De plus, il est possible que les pics de rGO soient eux-mêmes décalés et modifiés en intensité après le passage en pyrolyse laser.

Une incertitude sera donc toujours présente lors de l'analyse des pics associés au carbone dans le cas d'un nanocomposite TiO_2 /rGO issu de pyrolyse laser. Comme mentionné précédemment, c'est la raison pour laquelle la série de synthèse S2 a été réalisée avec des nanoplaquettes de graphène (GNP), qui se rapproche davantage du graphite. Le signal Raman du graphène GNP présenté précédemment en section 3.1.1.2, Figure III-11 (b), diffère fortement de celui des oxydes de graphène réduit. Il présente un pic G très intense ainsi qu'un pic 2D caractéristique vers 2700 cm^{-1} . Il sera donc plus facilement détectable par spectroscopie Raman.

La Figure III-35 montre une analyse effectuée sur le nanocomposite 0,04GNP/S2TiO₂R450. Il s'avère que le graphène GNP a été observé par microscopie optique à l'aide de l'objectif du spectromètre Raman. Il se manifeste sous la forme de paillettes brillantes ou bien de petites particules sombres à faible objectif (x10), entouré en rouge sur la Figure III-35 (a). Sa forme de plane et sa couleur sombre sont alors davantage identifiables à plus fort grossissement (x100), cf. Figure III-35 (b).

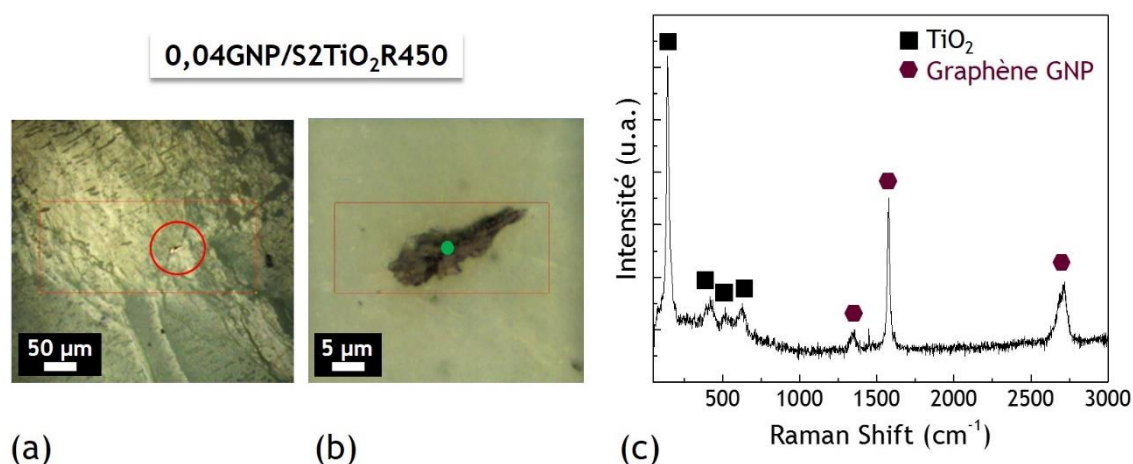


Figure III-35 Analyse Raman d'une zone de l'échantillon 0,04GNP/S2TiO₂R450 entourée en rouge sur l'image (a) et qui correspond à l'image (b) où le graphène GNP est visible sous forme d'agrégats de grande taille - images réalisées par microscopie optique - (c) spectre Raman associé

Une mesure Raman faite sur cette zone, c'est-à-dire centrée sur le point vert au centre de la photo en Figure III-35 (b) donne le spectre de la figure (c). Les trois pics à 1344 cm^{-1} , 1575 cm^{-1} , et 2700 cm^{-1} correspondent respectivement aux pics D, G et 2D du graphène GNP et confirment donc sa présence.

Bien que le point sondé soit centré sur le graphène, les pics du TiO_2 sont également intenses. C'est pourquoi, même lorsque le graphène est en surface, son signal peut être fortement perturbé par celui du TiO_2 . Par exemple, en Figure III-36, on remarque que la même acquisition faite sur un feuillet de graphène davantage recouvert mène à un signal plus faible du graphène, par rapport à celui du TiO_2 . Le graphène qui est visible par microscopie optique est très probablement sous forme d'agrégats de nanoplaquettes mélangés aux nanoparticules de TiO_2 .

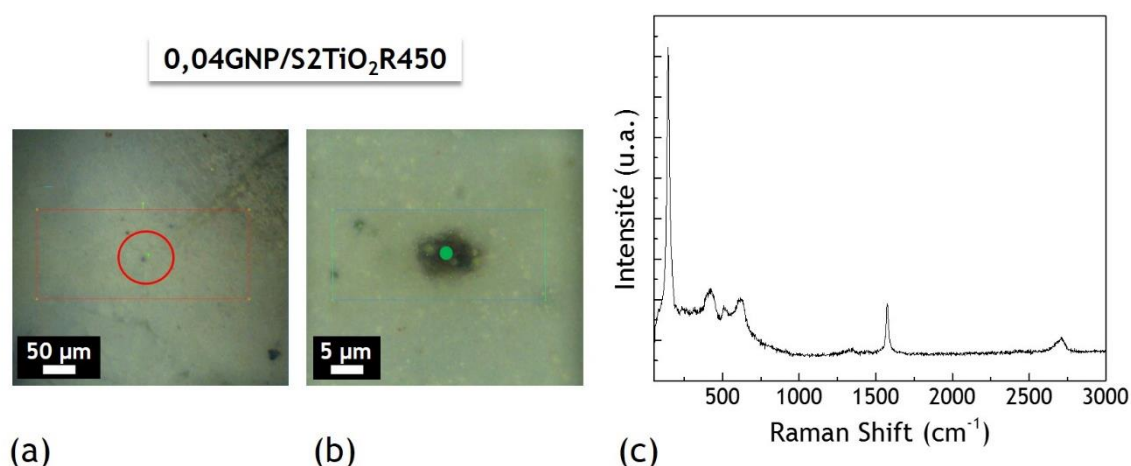


Figure III-36 Analyse Raman d'une zone de l'échantillon 0,04GNP/S2TiO₂R450 entourée en rouge sur l'image (a) et qui correspond à l'image (b) réalisées par microscopie optique – (c) spectre Raman associé

Ces deux matériaux qui composent le composite se comportent différemment sous le faisceau du laser Raman. Lorsqu'il est focalisé sur le TiO_2 , comme en Figure III-37 (a), le faisceau est diffusé par l'ensemble des nanoparticules sur une plus grande surface que lorsqu'il est focalisé sur le feuillet de graphène, comme en Figure III-37 (b).

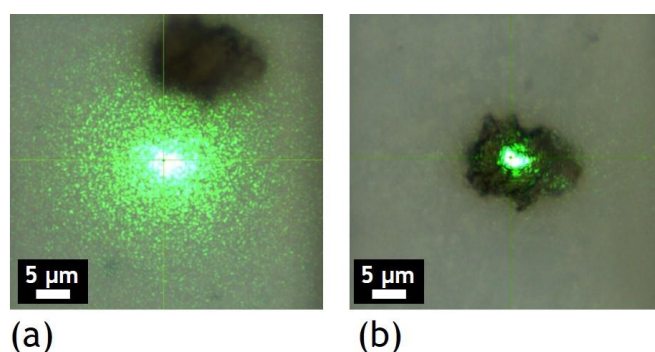


Figure III-37 Laser vert (532 nm) utilisé en spectroscopie Raman (a) focalisé sur les nanoparticules de TiO_2 (b) focalisé sur le graphène GNP

De plus, le feuillet de graphène peut sembler être en extrême surface de l'échantillon, alors qu'il est toujours recouvert de TiO_2 . Le point focal doit donc être ajusté selon la zone sondée. Ceci est une limitation à l'utilisation du Raman dans le cas d'une cartographie.

A titre d'exemple, une cartographie Raman de 50 points a été réalisée sur une zone de TiO_2 dans laquelle du graphène est visible (cf. Figure III-38 (a)). Les pics associés au TiO_2 sont visibles en tout point, cependant le signal est très bruité, probablement à cause de la présence de carbone amorphe. Dans ces conditions, il est difficile d'y déceler les contributions du graphène.

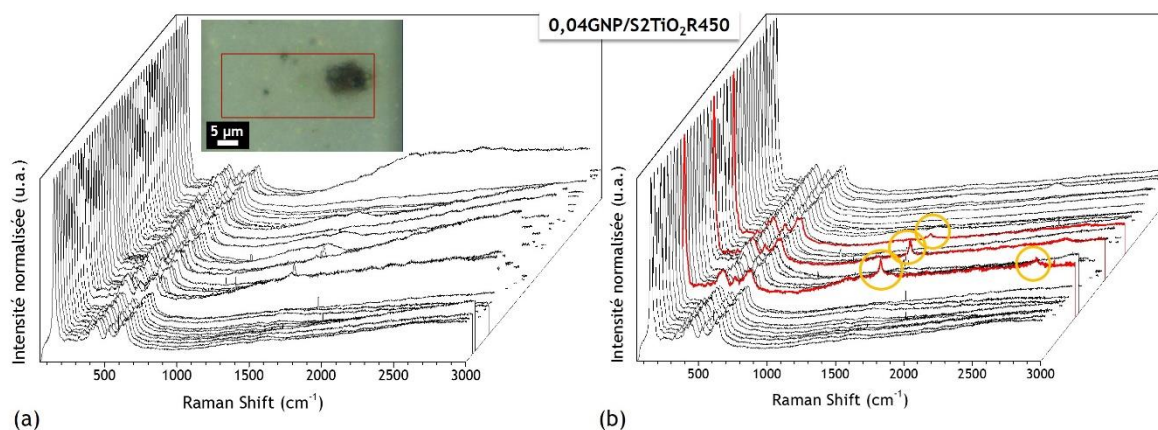


Figure III-38 Cartographie Raman sur une zone ($575 \mu\text{m}^2$) de l'échantillon 0,04GNP/S2TiO₂R450 (a) résultats bruts avec microscopie optique associée (b) après retrait des points bruités – mise en évidence des signatures du graphène GNP

La Figure III-38 (b) propose la même cartographie dont les points les plus bruités ont été retirés. De cette façon, le pic G du graphène est visible en certains points.

Par ailleurs, même si l'échantillon est recuit de façon optimale, dès que le graphène est un peu trop recouvert de TiO_2 , son signal est à peine détecté. Sur la Figure III-39 (a), le graphène correspond à la tache ovale noire, qui est floue car recouverte de TiO_2 , le spectre Raman associé à ce point est mis en valeur dans la cartographie en figure (b) en rouge et montre bien le signal du graphène.

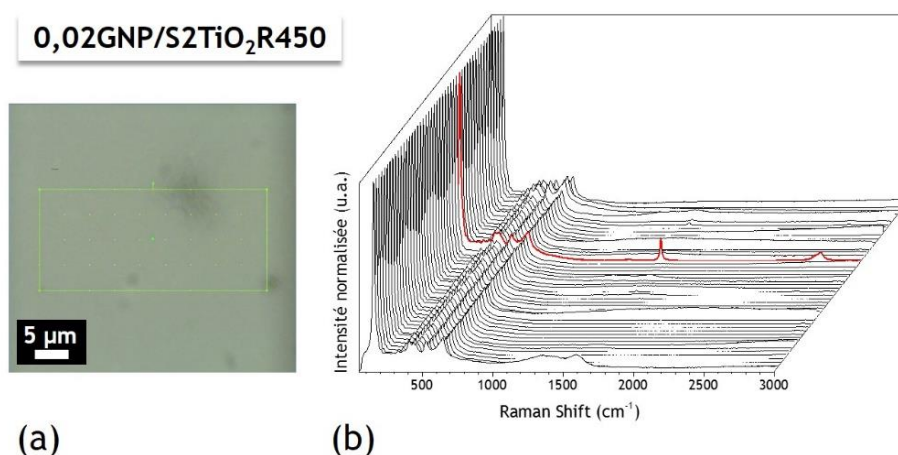


Figure III-39 Analyse Raman sur une zone de l'échantillon 0,02GNP/S2TiO₂R450 présentée en (a) rectangle vert sur l'image de microscopie optique (b) cartographie Raman – 50 points répartis sur environ $575 \mu\text{m}^2$

Ce travail a été réalisé sur l'ensemble des échantillons possédant du graphène GNP (séries S2 et S3) dont les rapports I_D/I_G et I_G/I_{2D} sont regroupés dans le Tableau III-11. Par rapport au graphène GNP seul, le rapport I_D/I_G de GNP dans les nanocomposites baisse, tandis que le rapport I_G/I_{2D} augmente légèrement. Cette différence pourrait peut-être s'expliquer par un phénomène de graphitisation du carbone, lors de la pyrolyse laser ou lors du recuit, ou bien par une réduction du nombre de défauts présents dans le graphène (réduction du nombre de lacunes de carbone).

Tableau III-11 Rapports I_D/I_G et I_G/I_{2D} du graphène GNP seul et dans le cas des nanocomposites

Echantillon	Rapport I_D/I_G	Rapport I_G/I_{2D}
Graphène GNP	0,27	2,7
0,01GNP/S2TiO ₂ R450	0,23	3,1
0,02GNP/S2TiO ₂ R450	0,069	3,4
0,04GNP/S2TiO ₂ R450	0,068	3,5
0,08GNP/S2TiO ₂ R450	0,05	3,2
0,02GNP/S3TiO ₂ R450	0,20	3,8
0,04GNP/S3TiO ₂ R450	N.R.	N.R.
0,06GNP/S3TiO ₂ R450	0,13	2,3
0,08GNP/S3TiO ₂ R450	0,06	3,1

Dans le cas des nanocomposites rGO/TiO₂, le graphène rGO n'a pas pu être détecté par spectroscopie Raman et n'a pas non plus été observé optiquement. Cela est probablement dû au fait que le graphène rGO est beaucoup plus fin que le GNP et qu'il ne doit pas être visible une fois recouvert de TiO₂.

La spectroscopie Raman offre donc la possibilité de détecter et de vérifier la présence du graphène GNP au sein des nanocomposites TiO₂/graphène. En revanche, cela n'est possible que si le feuillet de graphène est à la surface de l'échantillon. Il n'est donc pas possible d'envisager d'évaluer par spectroscopie Raman la répartition du graphène au sein de la poudre ni d'en estimer la teneur.

En effet, la principale inconnue associée aux nanocomposites TiO₂/graphène synthétisés par pyrolyse laser est la teneur effective en graphène dans la poudre. Nous savons quelle quantité de graphène a été introduite dans les précurseurs, mais nous ne savons pas si les proportions ont été conservées lors de l'envoi dans le réacteur et quel ratio de TiO₂/graphène nous obtenons à l'issue de la synthèse par pyrolyse laser. Nous pouvons cependant faire l'hypothèse que le taux de graphène au sein des nanocomposites suit l'évolution de la teneur en graphène dans les précurseurs. Quoiqu'il en soit, la présence de graphène est démontrée de façon univoque dans la plupart des composites synthétisés.

La question de la détermination de la teneur en graphène est discutée plus en détails dans les paragraphes suivants.

Détermination de la teneur en graphène

A cause du carbone amorphe encore présent dans les poudres issues de pyrolyse laser et de la faible teneur en graphène, il est particulièrement difficile de connaître la quantité exacte de graphène dans les nanocomposites.

Compte-tenu de la température de dégradation du graphène rGO (500°C), il est impossible de réussir à éliminer par recuit sous air l'intégralité du carbone amorphe sans dégrader rGO. Etant donné que le graphène GNP est plus résistant thermiquement, les poudres nanocomposites GNP/TiO₂ ont été recuites sous air à 550°C pendant 6 heures. Une analyse Raman a permis de vérifier que le graphène GNP était toujours présent après recuit, et que la poudre ne semble plus contenir de carbone amorphe. La teneur en carbone a ensuite été mesurée par analyse chimique élémentaire (cf. Annexe A.2.2.). Cette analyse étant destructive et consommatrice de poudre, elle n'a pas été réalisée sur tous les échantillons.

Le Tableau III-12 récapitule les teneurs en carbone (valeurs moyennes) mesurées sur les poudres avant recuit, après recuit à 450°C et après recuit à 550°C. Les valeurs des teneurs des poudres brutes des synthèses S2 ont été précédemment présentées lors de la discussion autour du recuit-post synthèses en section 3.1.2.2. (cf. Tableau III-6). Comme vu dans cette section précédente, les valeurs obtenues par analyse chimique sont cohérentes avec celles estimées à partir des courbes d'ATG et des pertes de masses mesurées après les recuits.

Tableau III-12 Teneur en carbone des échantillons synthétisés par pyrolyse laser et contenant du graphène GNP – avant recuit, après recuit à 450°C et après recuit à 550°C

Echantillon	Teneur en carbone avant recuit (%m)	Teneur en carbone après recuit à 450 °C (%m)	Teneur en carbone après recuit à 550 °C (%m)
S2TiO ₂	6,60	0,142	0,003
0,01GNP/S2TiO ₂	7,20	0,161	0,002
0,02GNP/S2TiO ₂	9,60	0,037	0,015
0,04GNP/S2TiO ₂	12,2	0,646	0,015
0,08GNP/S2TiO ₂	20,3	0,431	0,026
S3TiO ₂	2,70	N.R.	0,007
0,02GNP/S3TiO ₂	3,30	N.R.	0,030
0,04GNP/S3TiO ₂	3,10	N.R.	N.R.
0,06GNP/S3TiO ₂	2,90	N.R.	N.R.
0,08GNP/S3TiO ₂	2,60	N.R.	0,050

Les valeurs présentées dans le tableau pour les recuits à 550°C sont très faibles (troisième colonne). Pour information l'étalon utilisé dans le cas de ces mesures est un échantillon contenant 0,046 %m. de carbone. Les valeurs présentées dans notre étude sont proches de la limite de détection de l'appareil, c'est pourquoi elles sont à considérer avec précaution. On peut cependant s'apercevoir que la teneur en carbone mesurée à 550°C augmente lorsque la teneur en graphène augmente dans les précurseurs.

Si l'on considère la série de synthèses S2, la teneur en carbone après recuit à 450°C est globalement inférieure à 1 %m. Celle-ci est nettement plus faible après un recuit à 550°C (plutôt de l'ordre de 0,1 %m). Le recuit à 550°C semble donc plus efficace pour éliminer le carbone amorphe. On peut considérer que la teneur en graphène est donc proche de la valeur mesurée sur les échantillons recuits à 550°C , aux incertitudes près que du carbone amorphe subsiste peut-être encore et qu'une partie du graphène a pu se dégrader.

Néanmoins, une différence significative est à noter entre la teneur en carbone du TiO_2 de référence S2 TiO_2 qui est largement inférieure à 0,01 %m et la teneur en carbone dans les nanocomposites qui est supérieure à 0,01 %m. Seule la teneur en carbone du nanocomposite 0,01GNP/S2 TiO_2 R550 est similaire à celle mesurée pour S2 TiO_2 R550. Puis, plus la teneur en graphène est importante dans les précurseurs, plus la teneur en carbone mesurée dans les nanocomposites est élevée. Ainsi, un facteur 10 de la teneur en carbone est observé pour le nanocomposite 0,08GNP/S2 TiO_2 R550, par rapport à la référence S2 TiO_2 .

De même, une différence notable est à relever aussi dans le cas de série S3, entre la teneur en carbone du TiO_2 de référence (inférieure à 0,010 %m) et celle mesurée pour les deux nanocomposites 0,02- et 0,08GNP/S3 TiO_2 R550 (entre 0,030 et 0,050 %m). De plus, on peut noter que la teneur en carbone est plus élevée dans le cas de la série S3 que de la série S2, pour une même teneur en graphène dans les précurseurs.

Bien que la teneur ne soit pas mesurée de façon exacte, ces valeurs permettent de donner un ordre idée de la teneur en graphène dans les nanocomposites qui reste très faible.

3.2.3. Interaction TiO_2 /graphène

Comme mentionné dans le Chapitre I en section 1.B.3.1., la nature des liaisons entre le TiO_2 et le graphène est délicate à mettre en évidence. Bukowski et Deskins se sont intéressés aux interactions entre le TiO_2 et le graphène par théorie de la fonctionnelle de densité (DFT pour *Density Functional Theory*).²⁴⁰ Leurs résultats montrent que les liaisons sont dominées par des forces de type van der Waals dans le cas d'un graphène pur, tandis que la présence de lacunes de carbone ou de groupes époxydes peut mener à des liaisons plus fortes avec le TiO_2 . Ainsi, les oxydes de graphène réduits, connus pour leurs nombreux défauts liés au procédé de synthèse, semblent être de bons candidats pour favoriser une interaction forte avec le TiO_2 .

Comparaison avec un oxyde de graphène réduit en présence de TiO_2

Pour rappel, un matériau à base de nanocomposites TiO_2 /graphène a également été élaboré en réduisant de l'oxyde de graphène en présence de nanoparticules de TiO_2 issues de pyrolyse laser. La synthèse de cet échantillon, nommé rGO2/S2 TiO_2 a été détaillée dans le chapitre II (section 2.1.). Elle a conduit à une très faible quantité de poudre qui a été analysée par microscopie. Les images MEB en Figure III-40 montrent l'aspect de cet échantillon d'un point

de vue global en (a) et à un plus fort grossissement en (b) où l'on distingue plus facilement la forme des feuillets de graphène. La poudre est constituée de feuillets de graphène, qui sont couverts de nanoparticules de TiO_2 (cf. Figure III-40 (a)).

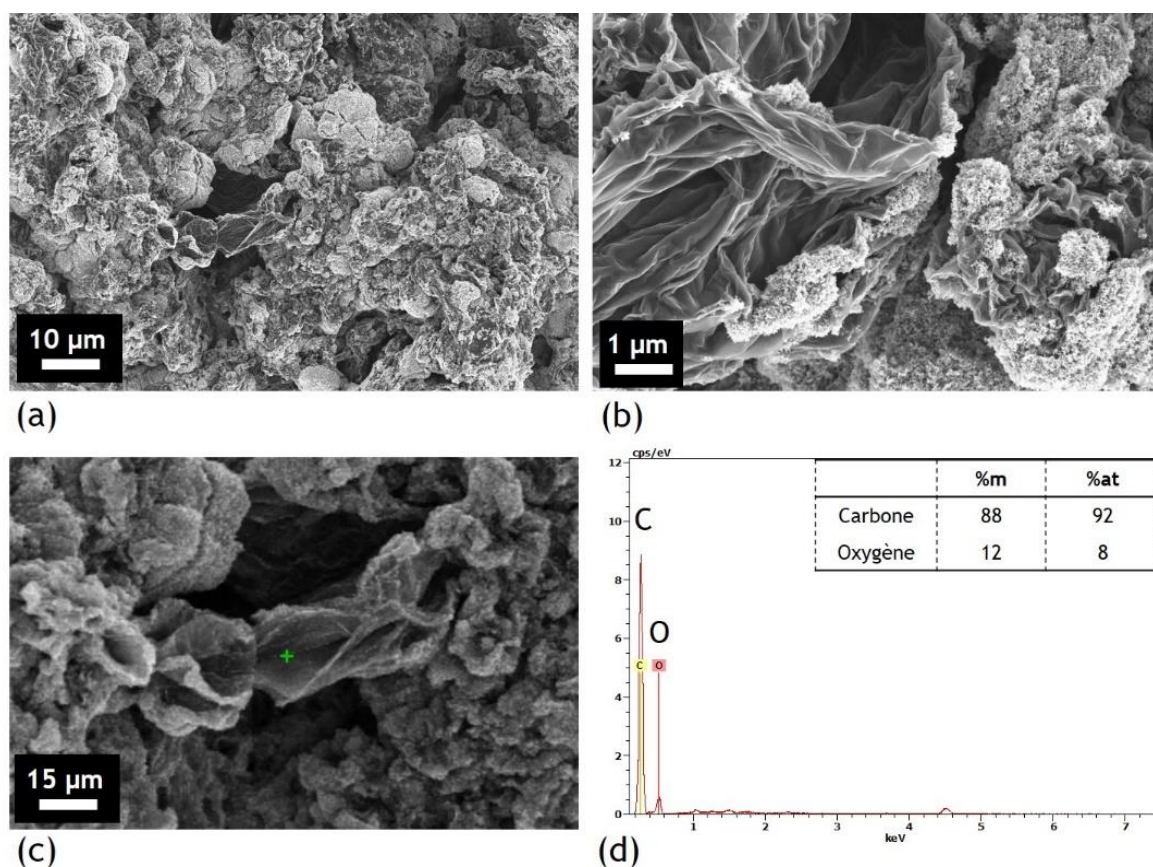


Figure III-40 (a) et (b) Images MEB à différents grossissements du nanocomposite $\text{rGO}_2/\text{S2TiO}_2$ élaboré lors d'une réduction d'oxyde de graphène en présence de nanoparticules de TiO_2 - (c) image MEB associée à une analyse EDX faite sur le feuillet de graphène présent au centre du cliché (d) analyse EDX associée à l'image (c)

Une analyse EDX centrée sur un feuillet de graphène (cf. Figure III-40 (c)) a permis de s'assurer de la réduction du graphène. En effet, la teneur en carbone avoisine les 88 % (cf. Figure III-40 (d)). Pour rappel, le résultat d'une synthèse d'oxyde de graphène réduit, faite dans les mêmes conditions mais en l'absence de TiO_2 fait l'objet de la section 3.1.1.1. La teneur en carbone a également été évaluée à 88 %m. La présence de TiO_2 lors de cette synthèse n'a donc pas altéré la réduction de l'oxyde de graphène en oxyde de graphène réduit.

La signature Raman de cette poudre d'oxyde de graphène et TiO_2 comporte le signal du TiO_2 avec son pic principal à 144 cm^{-1} et celui de l'oxyde de graphène réduit avec ses pics D, G et 2D, respectivement à 1344 cm^{-1} , 1598 cm^{-1} et 2930 cm^{-1} (cf. Figure III-41). Les positions des pics sont identiques à celles obtenues pour rGO_1 (cf. précédemment Figure III-4 (b)) et le rapport I_D/I_G de 1,3, c'est-à-dire très proche également de celui calculé pour rGO_1 ($I_D/I_G = 1,4$). La différence peut être expliquée par moins de défauts dans le cas de rGO_2 ou une moins bonne exfoliation de rGO_1 . Elle peut également être influencée par la présence du TiO_2 .

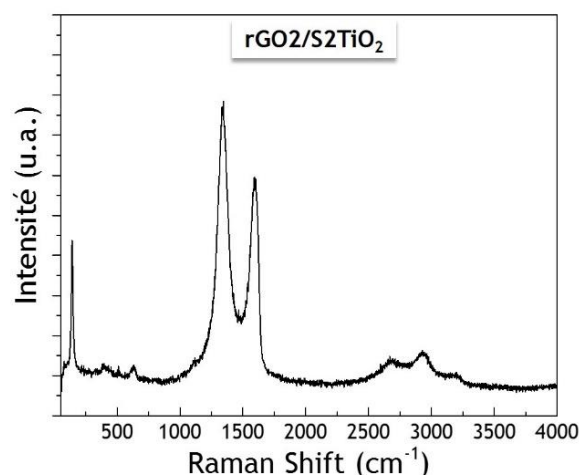


Figure III-41 Spectre Raman du nanocomposite rGO2/S2TiO₂

Le composite a été analysé par MET. Tous les feuillets observés présentent le même aspect qu'en Figure III-42 : seulement peu de particules de TiO_2 sont visibles sur le feuillet, contrairement aux observations faites par MEB.

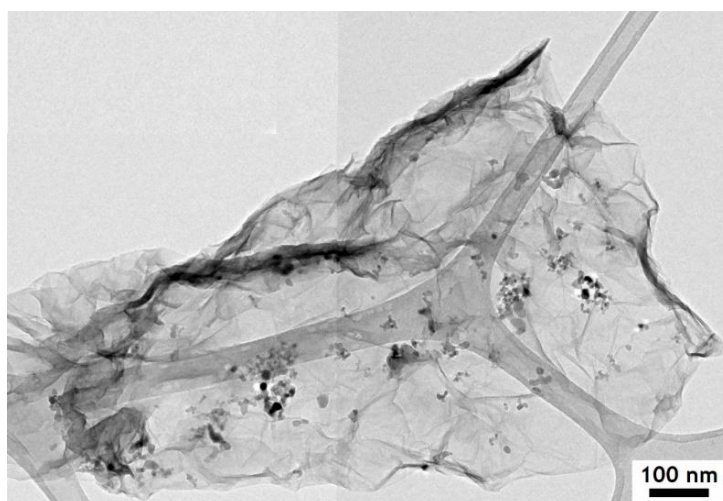


Figure III-42 Image MET d'un nanocomposite rGO2/TiO₂ synthétisé par réduction d'oxyde de graphène en présence de TiO_2

Pour comparaison, l'oxyde de graphène réduit « maison » rGO1 (présentant donc les mêmes caractéristiques que le graphène rGO2) qui a servi à la synthèse de nanocomposites par pyrolyse laser a été à son tour étudié par MET, cf. Figure III-43.

Dans ce cas, les feuillets de graphène rGO1 sont complètement recouverts de nanoparticules de TiO_2 , tels que celui présenté en Figure III-43. Cette différence peut s'expliquer par la préparation de l'échantillon qui précède l'analyse MET. Comme décrit dans le Chapitre II en section 2.4.3., elle nécessite de disperser la poudre à l'aide d'une sonde à ultrasons haute puissance. Dans le cas de la poudre de nanocomposites rGO2/S2TiO₂, ce traitement semble avoir séparé les nanoparticules de TiO_2 du graphène. En revanche, dans le cas de la poudre rGO1/S3TiO₂ issue de pyrolyse laser, les nanoparticules de TiO_2 sont toujours étroitement liées au feuillet de graphène.

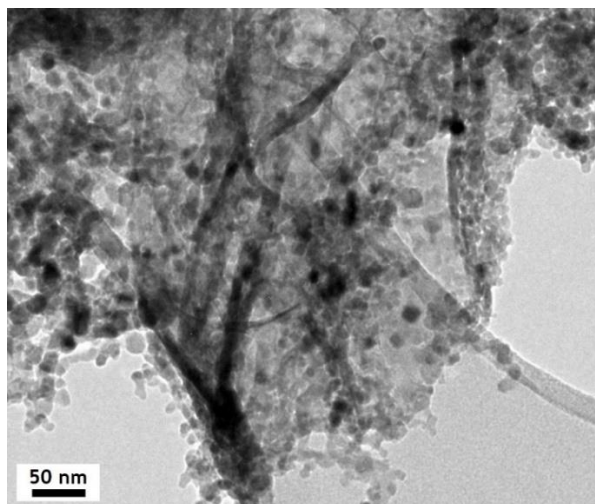


Figure III-43 Image MET d'un nanocomposite rGO/TiO_2 synthétisé par de pyrolyse laser

La Figure III-44 montre les nanocomposites-type obtenus après pyrolyse laser, dans le cas d'une synthèse à partir de rGO en figure (a) et dans le cas d'une synthèse à partir de GNP en figure (b). Ici aussi, ils sont recouverts de nanoparticules de TiO_2 . Dans le cas du graphène rGO, seuls les bords et les plis du feuillet de graphène sont encore visibles.

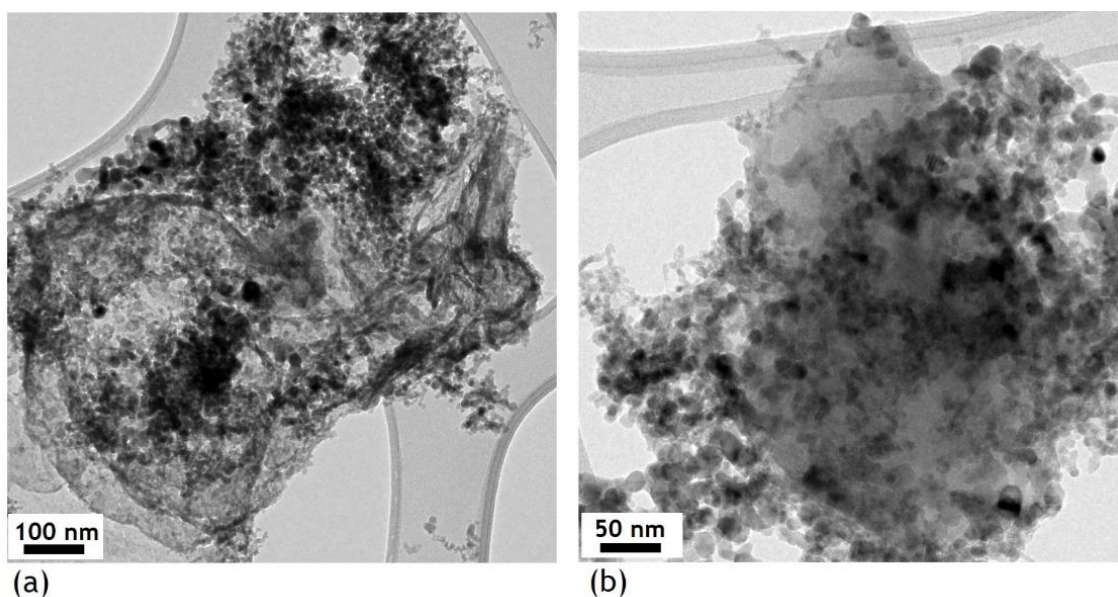


Figure III-44 Images MET (a) d'un nanocomposite rGO/TiO_2 (b) d'un nanocomposite GNP/TiO_2 synthétisés par pyrolyse laser

Nous pouvons alors faire l'hypothèse que les interactions entre le TiO_2 et le graphène sont fortes dans le cas de nanocomposites synthétisés par pyrolyse laser, et ce, quel que soit le type de graphène. Des éléments complémentaires concernant les interactions entre graphène et TiO_2 seront discutés au cours du chapitre suivant, à l'aide de mesures par spectroscopie de photoluminescence.

3.3. Conclusion du Chapitre III

En conclusion, plusieurs points peuvent être retenus à l'issue de ce chapitre III.

► Des nanoparticules de TiO₂ majoritairement de phase anatase ont été synthétisées par pyrolyse laser. Plus l'aérosol est dense, plus les particules sont fines (passage de 20 à 10 nm environ) et moins la teneur en carbone amorphe résiduel est importante.

► L'élimination de carbone amorphe issu du procédé de synthèse nécessite un recuit sous air à plus de 400 °C, ce qui peut être une limitation lors de l'utilisation d'un graphène peu résistant thermiquement.

► La présence de particules solides de graphène rend difficile l'aérosolisation. Celle-ci peut être améliorée en diminuant la quantité de précurseurs dans le pyrosol et en augmentant légèrement leur température. Ainsi, la teneur en graphène peut être augmentée. Par ailleurs, l'aérosol résultant semble être plus dense.

► Toutes les poudres sont constituées majoritairement d'anatase. Néanmoins, selon la densité de précurseurs envoyés dans le réacteur de pyrolyse, et en présence de graphène, la phase TiO₂-II (normalement stable en conditions de hautes pressions) a également été formée. Dans le cas d'un aérosol très dense, seule la phase anatase a été synthétisée.

► Après un recuit sous air supérieur à 430°C, une partie de la phase TiO₂-II s'est transformée en phase rutile.

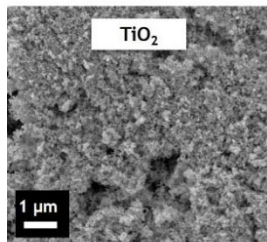
► La pyrolyse laser a mené à la production de nanocomposites TiO₂/graphène quel que soit le type de graphène utilisé (oxyde de graphène, oxyde de graphène réduit, nanoplaquettes de graphène) dont la présence a pu être confirmée par microscopie pour tous les types de graphène et spectroscopie Raman dans le cas de nanoplaquettes de graphène.

► La présence de carbone amorphe issu de pyrolyse laser rend difficile l'estimation de la teneur en graphène au sein des nanocomposites. La teneur en graphène dans les nanocomposites semble plus faible que celle initialement présente dans les précurseurs. Cette teneur semble cependant augmenter avec l'augmentation de la teneur en graphène initialement présent dans les précurseurs.

► Enfin, une comparaison avec un nanocomposite synthétisé par voie liquide semble montrer que dans le cas de la synthèse de nanocomposites TiO₂/graphène, la pyrolyse laser favorise l'établissement de liaisons fortes entre les deux matériaux, les feuillets de graphène étant bien couverts par le TiO₂.

Récapitulatif des matériaux synthétisés

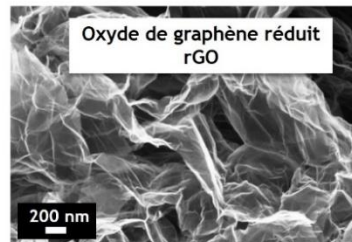
Série de synthèse S1



Nanoparticules

86 % anatase
~ Ø 25 nm

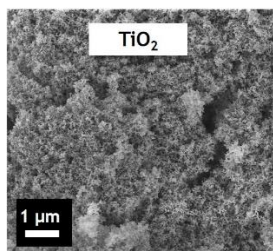
+



Oxyde de graphène réduit
rGO

Echantillon	Graphène	Teneur en graphène dans les précurseurs (%m)	Recuit (°C)
S1TiO ₂ (Ref.)		0	R430
0,01rGO/S1TiO ₂	rGO	0,01	R430
0,02rGO/S1TiO ₂	rGO	0,02	R430
0,03rGO/S1TiO ₂	rGO	0,03	R430
0,04rGO/S1TiO ₂	rGO	0,04	R430

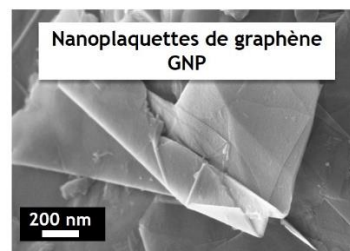
Série de synthèse S2



Nanoparticules

74 % anatase
~ Ø 20 nm

+



Nanoplaquettes de graphène
GNP

Echantillon	Graphène	Teneur en graphène dans les précurseurs (%m)	Recuit (°C)
S2TiO ₂ (Ref.)		0	R450
0,01GNP/S2TiO ₂	GNP	0,01	R450
0,02GNP/S2TiO ₂	GNP	0,02	R450
0,04GNP/S2TiO ₂	GNP	0,04	R450
0,08GNP/S2TiO ₂	GNP	0,08	R450

Série de synthèse S3

Echantillon	Graphène	Teneur en graphène dans les précurseurs (%m)	Recuit (°C)
S3TiO ₂ (Ref.)		0	R450
0,02rGO/S3TiO ₂	rGO	0,02	R450
0,04rGO/S3TiO ₂	rGO	0,04	R450
0,06rGO/S3TiO ₂	rGO	0,06	R450
0,08rGO/S3TiO ₂	rGO	0,08	R450
0,02GNP/S3TiO ₂	GNP	0,02	R450
0,04GNP/S3TiO ₂	GNP	0,04	R450
0,06GNP/S3TiO ₂	GNP	0,06	R450
0,08GNP/S3TiO ₂	GNP	0,08	R450
0,04GO1/S3TiO ₂	GO1	0,04	R450
0,04rGO1/S3TiO ₂	rGO1	0,04	R450

Nanoparticules

99 % anatase
~ Ø 10 nm

NB :

- ❖ rGO et GNP sont les mêmes matériaux que ceux utilisés pour les séries S1 et S2 (matériaux commerciaux).
- ❖ GO1 et rGO1 sont respectivement un oxyde de graphène et un oxyde de graphène réduit « maison », synthétisés au cours de ce travail de thèse

Chapitre IV - Du matériau au dispositif : Cellules solaires pérovskites

Chapitre IV - Du matériau au dispositif : Cellules solaires pérovskites

4.1. Du matériau à la couche mince mésoporeuse

4.1.1. Propriétés optiques

4.1.2. Propriétés photo-physiques

4.2. De la couche mince au dispositif : Performances photovoltaïques

4.2.1. Effet du graphène sur des cellules non optimales

4.2.2. Effet du graphène sur des cellules de bonne qualité

4.2.2.1. Graphène rGO (oxyde de graphène réduit)

4.2.2.2. Graphène GNP (nanoplaquettes de graphène)

4.2.3. Discussion

4.3. Conclusion du Chapitre IV

Conclusion & Perspectives autour des nanocomposites TiO₂/graphène pour le photovoltaïque pérovskite

Ce chapitre a pour vocation d'étudier l'effet du graphène lorsqu'il est présent dans la couche mésoporeuse de TiO_2 (couche transporteuse d'électrons) des cellules photovoltaïques pérovskites. Pour cela, certains nanocomposites synthétisés par pyrolyse laser et présentés dans le chapitre précédent seront utilisés. L'objectif ici n'est pas de fournir de façon exhaustive les performances photovoltaïques de tous les matériaux synthétisés, mais plutôt de discuter des tendances et propriétés qui se dégagent à travers différents exemples. En effet, en raison d'un grand nombre de matériaux synthétisés au cours de cette thèse, il n'a pas été possible de tous les intégrer et les étudier au sein de dispositifs pérovskites. De la même façon, pour un matériau donné, les résultats présentés sont issus d'un nombre limité de dispositifs identiques indépendants. Une étude statistique plus poussée reste envisageable en perspective de ce travail, néanmoins, les résultats observés et commentés au sein de ce manuscrit reflètent des tendances fiables et reproductibles.

La première partie de ce chapitre est consacrée à une étude du TiO_2 /graphène élaboré en tant que couche mince à partir des poudres issues de la pyrolyse, puis, dans un second temps nous nous intéresserons aux performances photovoltaïques des dispositifs élaborés.

Pour rappel, des nanocomposites TiO_2 /graphène ont été synthétisés à partir de deux matériaux type graphène : de l'oxyde de graphène réduit (rGO) et des nanoplaquettes de graphène (GNP). Trois séries de synthèses ont été réalisées : les nanocomposites de la série S1 qui ne comportent que du graphène rGO, ceux de la série S2 qui ne comportent que du graphène GNP et la série S3 qui regroupe des composites soit à base de rGO, soit à base de GNP, ainsi qu'un composite à base d'oxyde de graphène GO1. L'ensemble de ces matériaux est présenté dans un récapitulatif à la fin du Chapitre III, page 147. Une attention particulière sera portée aux séries 1 (rGO) et 2 (GNP).

4.1. Du matériau à la couche mince mésoporeuse

4.1.1. Propriétés optiques

Les poudres de nanoparticules de TiO_2 et nanocomposites TiO_2 /graphène ont été mises en forme comme couches minces par un dépôt par spin-coating tel que décrit en section 2.3.3. du chapitre II. La Figure IV-1 (a) montre une vue en coupe (MEB) d'une couche mésoporeuse typique de TiO_2 ou TiO_2 /graphène obtenue sur du verre, où les nanoparticules forment un réseau percolant. D'un point de vue macroscopique, le substrat de verre semble conserver sa transparence. Ce critère est essentiel pour que lors de l'éclairement de la cellule, la lumière du soleil (ou du simulateur solaire) puisse atteindre le matériau pérovskite responsable de l'effet photovoltaïque (cf. section 2.4.5. du chapitre II).

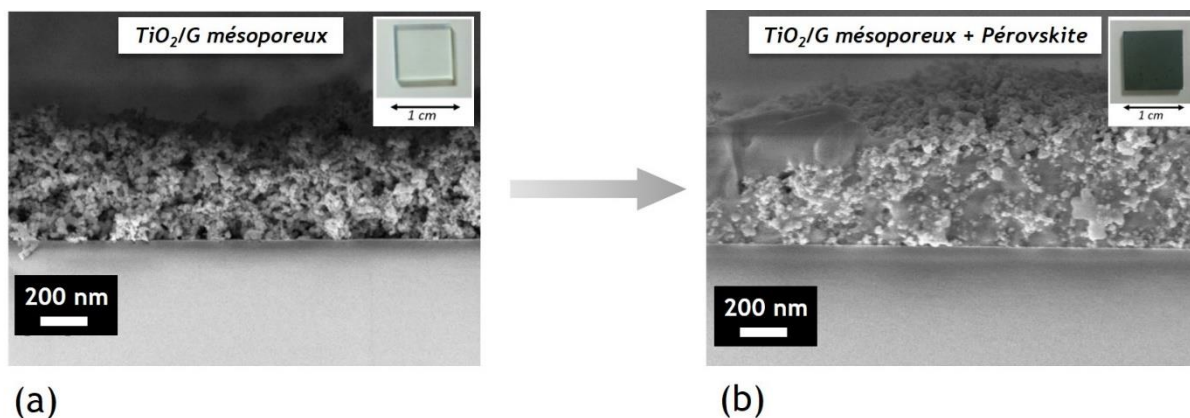


Figure IV-1 Images MEB en coupe (a) d'une couche mésoporeuse type à base de TiO_2 ou de $\text{TiO}_2/\text{Graphène}$ élaborée par spin-coating à partir des poudres synthétisées par pyrolyse laser (b) après infiltration de pérovskite dans une couche mésoporeuse $\text{TiO}_2/\text{Graphène}$

La Figure IV-1 (b) montre la couche mésoporeuse après dépôt de pérovskite par spin-coating (cf. détails expérimentaux section 2.3.4. du chapitre II). Celle-ci s'est infiltrée dans les pores de la couche à base de TiO_2 tout en formant une couche supérieure plus compacte, et l'échantillon est alors de couleur très foncée.

Pour évaluer plus précisément la transparence dans le domaine du visible de la couche mésoporeuse de TiO_2 , des mesures de spectroscopie en transmission ont été réalisées. Les spectres de transmittance des couches minces faites à partir des trois matériaux TiO_2 de référence synthétisés par pyrolyse laser sont présentés en Figure IV-2 (a). Les trois matériaux $\text{S1TiO}_2\text{R430}$, $\text{S2TiO}_2\text{R450}$, $\text{S3TiO}_2\text{R450}$ sous forme de film présentent une transmission élevée (plus de 90 %) dans le domaine du visible ($\sim 400 - 800 \text{ nm}$). Celle-ci est comparable à celle obtenue sur une couche mésoporeuse élaborée à partir d'une colle commerciale (cf. Annexe A.3.4).

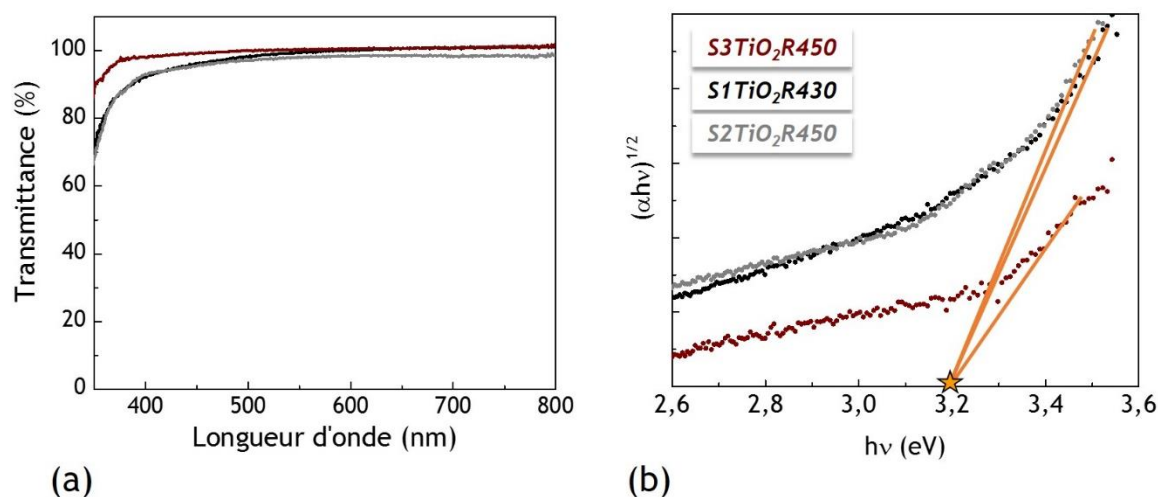


Figure IV-2 (a) Spectres en transmission des couches de TiO_2 de référence à partir des poudres synthétisées par pyrolyse laser $\text{S1TiO}_2\text{R430}$ (en noir), $\text{S2TiO}_2\text{R450}$ (en gris), $\text{S3TiO}_2\text{R450}$ (en marron) (b) « Tauc's plot » associés pour la détermination du gap optique des couches $\text{S1TiO}_2\text{R430}$, $\text{S2TiO}_2\text{R450}$, $\text{S3TiO}_2\text{R450}$ NB : Le TiO_2 étant un semi-conducteur à transition indirecte, c'est le coefficient $1/2$ qui a été utilisé.

On remarque cependant une légère différence entre S3TiO₂R450 (en marron) et S1TiO₂R430 et S2TiO₂R450 (respectivement en noir et en gris) vers les faibles longueurs d'onde. Cela peut être la conséquence d'un effet de surface (phénomène de diffusion) dû aux particules plus petites dans le cas de S3TiO₂R450, ou bien à la présence de la phase rutile dans S1TiO₂R430 et S2TiO₂R450. Néanmoins, le gap optique du TiO₂ est évalué à 3,2 eV environ d'après l'équation de Tauc (cf. Annexe A.2.3), ce qui correspond à la valeur du gap du TiO₂ anatase (cf. Chapitre I, section 1.B.1).

La conservation de la transparence de la couche mince de TiO₂ avec l'incorporation de graphène est primordiale. En effet, pour rappel, Han *et al.* ont observé la baisse de performance photovoltaïques de cellules pérovskites à base de TiO₂/graphène due à une baisse de la transmittance (d'environ 9 %) à partir d'une certaine teneur en graphène dans la couche¹⁷⁴. La Figure IV-3 compare donc un film mince de TiO₂ (plus précisément S1TiO₂R430 – courbe noire) avec un film composite TiO₂/rGO dont la concentration en graphène est supposée la plus importante de la série de synthèses S1 (plus précisément 0,04rGO/S1TiO₂R430 – courbe rouge). Deux aspects sont regardés : la transmittance du film à base de TiO₂ (pointillés) et celle avec la pérovskite infiltrée dans la couche mésoporeuse (traits pleins).

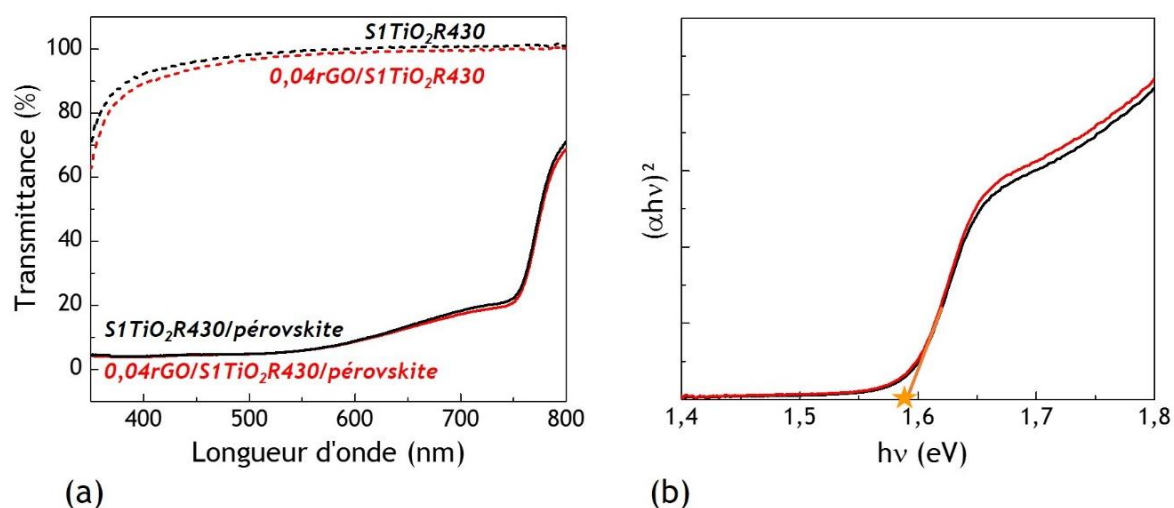


Figure IV-3 (a) Spectres en transmission des couches mésoporeuses de TiO₂ et TiO₂/ (oxyde de graphène réduit rGO) à partir des poudres synthétisées par pyrolyse laser S1TiO₂R430 et 0,04rGO/S1TiO₂R430, avant (pointillés) et après (traits pleins) infiltration de pérovskite (b) Tauc's plot associés pour la détermination du gap optique de la pérovskite déposée sur les couches S1TiO₂R430 et 0,04rGO/S1TiO₂R430 NB : La pérovskite MAPI-Cl est un semi-conducteur à transition directe

Aucune différence majeure n'est identifiée entre les deux matériaux. Les deux films de TiO₂ et TiO₂/rGO possèdent une grande transmittance et sont donc très transparents dans le domaine du visible. A contrario, la transmittance de la pérovskite déposée sur ces films est très faible jusqu'à 550 nm (de l'ordre de 5 %), c'est-à-dire qu'elle absorbe la quasi-totalité du spectre lumineux dans le domaine du visible, ce qui est souhaitable. Le tracé à partir de l'équation de Tauc appliqué à la pérovskite est en Figure IV-3 (b). Le gap optique de la pérovskite est identique dans les deux cas et a été estimé à 1,58 eV, valeur en accord avec les propriétés attendues du matériau pérovskite utilisé (MAPI-Cl).

La même étude a été réalisée avec des composites à base de TiO_2 et graphène GNP. Deux composites sont étudiés, l'un d'une concentration initiale identique à celle du composite TiO_2/rGO présenté précédemment, c'est-à-dire $0,04\text{GNP}/\text{S2TiO}_2\text{R450}$ et l'un de la concentration maximale en graphène GNP c'est-à-dire $0,08\text{GNP}/\text{S2TiO}_2\text{R450}$. Ici aussi, aucune différence significative n'est observée, si ce n'est un léger décalage vers les faibles longueurs d'onde (transmittance réduite d'environ 8 à 10 % à 400 nm dans le cas des 0,08 %m. de graphène). Chaque couche mésoporeuse de TiO_2 ou $\text{TiO}_2/\text{graphène}$ possède une transmittance élevée dans le domaine du visible, tandis que la pérovskite déposée possède une forte absorption dans cette gamme de longueurs d'onde (cf. Figure IV-4 (a), respectivement courbes en pointillés et en trait plein). Le gap de la pérovskite, estimé par la même méthode, montre qu'elle conserve les mêmes propriétés d'absorption, avec un gap ici aussi à 1,58 eV (cf. Figure IV-4 (b)).

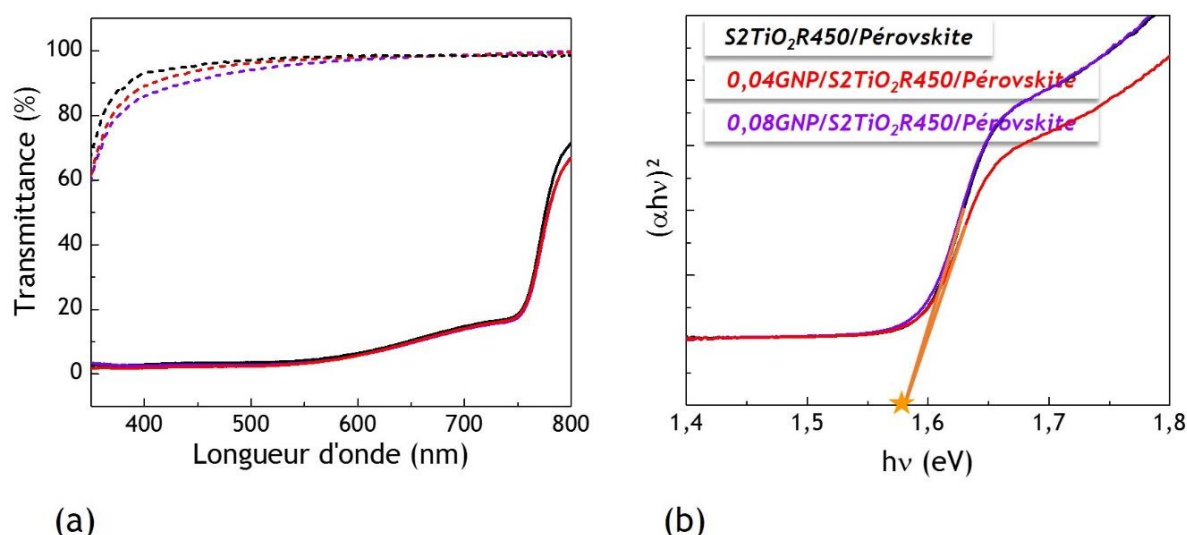


Figure IV-4 (a) Spectres en transmission des couches mésoporeuses de TiO_2 et $\text{TiO}_2/\text{graphène}$ (nanoplaquettes de graphène GNP) à partir des poudres synthétisées par pyrolyse laser $\text{S2TiO}_2\text{R450}$, $0,04\text{GNP}/\text{S2TiO}_2\text{R450}$ et $0,08\text{GNP}/\text{S2TiO}_2\text{R450}$, avant (pointillés) et après (traits pleins) infiltration de pérovskite (b) « Tauc's plot » associés pour la détermination du gap optique de la pérovskite déposée sur les couches $\text{S2TiO}_2\text{R450}$, $0,04\text{GNP}/\text{S2TiO}_2\text{R450}$ et $0,08\text{GNP}/\text{S2TiO}_2\text{R450}$

Le gap optique du TiO_2 a aussi été évalué dans chacun des cas. Pour les échantillons provenant de la série de synthèses de poudre S1, le gap de l'anatase à 3,2 eV est retrouvé à la fois pour la couche de TiO_2 pur et pour la couche composite de rGO/TiO_2 (cf. Figure IV-5 (a)). Les propriétés optiques de la couche mésoporeuse ne sont donc pas influencées par la présence de l'oxyde de graphène réduit rGO, ni par la présence d'autres phases de TiO_2 (telles que le rutile ou le $\text{TiO}_2\text{-II}$).

En revanche, les propriétés optiques associées aux composites à base de graphène GNP semblent être légèrement différentes de celles obtenues à partir du TiO_2 de référence. En effet, un décalage du gap optique est observé. Celui-ci est alors plutôt de 3,1 eV pour les composites, cf. Figure IV-5 (b).

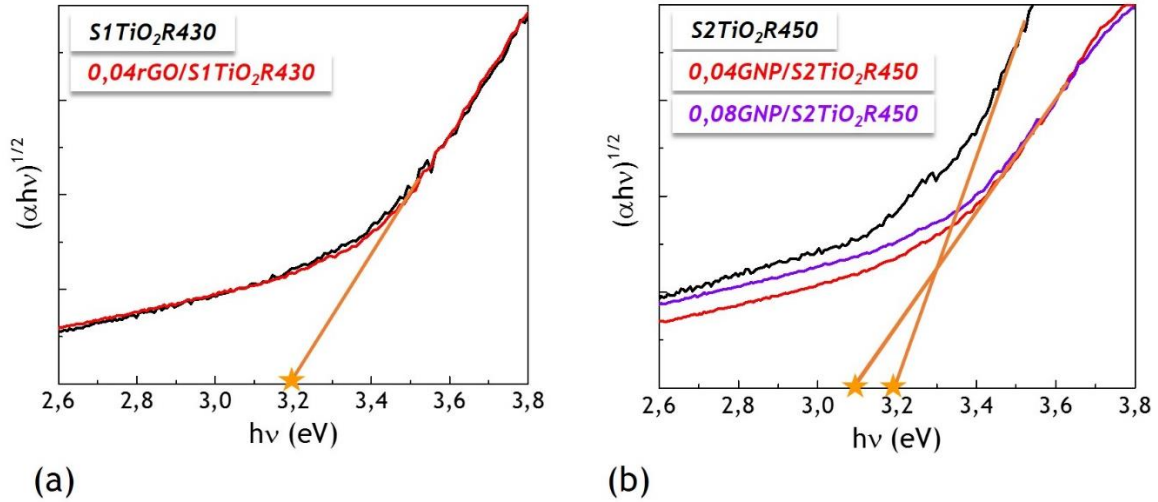


Figure IV-5 « Tauc's plot » de l'absorption du TiO₂ pour la détermination du gap optique des couches mésoporeuses à base de TiO₂ et TiO₂/graphène (a) TiO₂ de référence S1TiO₂R430 et TiO₂/rGO (0,04rGO/S1TiO₂R430) (b) TiO₂ de référence S2TiO₂R450 et TiO₂/GNP (0,04- et 0,08GNP/S2TiO₂R450)

Cette réduction du gap optique du TiO₂ correspond à un léger décalage d'absorption des UV vers le domaine du visible. Ce phénomène a été observé dans la littérature notamment par Sidhik *et al.* qui ont introduit des nanoplaquettes de graphène dans la couche mésoporeuse de TiO₂ des cellules pérovskites et ont également noté une baisse de la valeur du gap associé au TiO₂ avec l'augmentation de la teneur en graphène¹⁷⁷.

En effet, si l'on regarde l'ensemble des nanocomposites à base de GNP synthétisés lors de la série S2, on se rend compte que le gap associé au TiO₂ diminue au-delà d'une certaine concentration en graphène, tandis que la pérovskite présente le même gap optique, indépendamment de la couche mésoporeuse (cf. Figure IV-6).

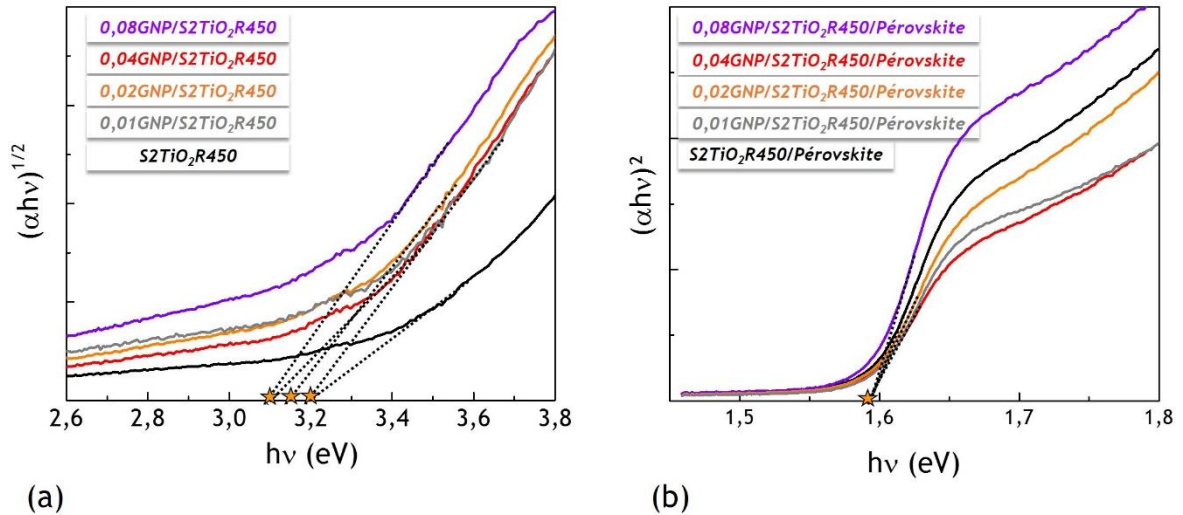


Figure IV-6 (a) « Tauc's plot » de l'absorption du TiO₂ pour la détermination du gap optique des couches mésoporeuses à base de TiO₂ et TiO₂/graphène (TiO₂ de référence S2TiO₂R450 et TiO₂/GNP (0,01- à 0,08GNP/S2TiO₂R450) (b) « Tauc's plot » pour la détermination du gap optique de la pérovskite déposée sur les couches à base de TiO₂ de référence S2TiO₂R450 et TiO₂/GNP (0,01- à 0,08GNP/S2TiO₂R450)

Les TiO₂ mésoporeux élaborés à partir des poudres issues de la synthèse S3 par pyrolyse laser donnent un tout autre résultat. Du point de vue du TiO₂, aucune différence significative n'a été remarquée, alors que la transmission de la pérovskite semble différente selon les cas (cf. Figure IV-7). Non seulement l'absorption de la pérovskite est moins forte, mais son gap est de plus légèrement modifié selon les échantillons.

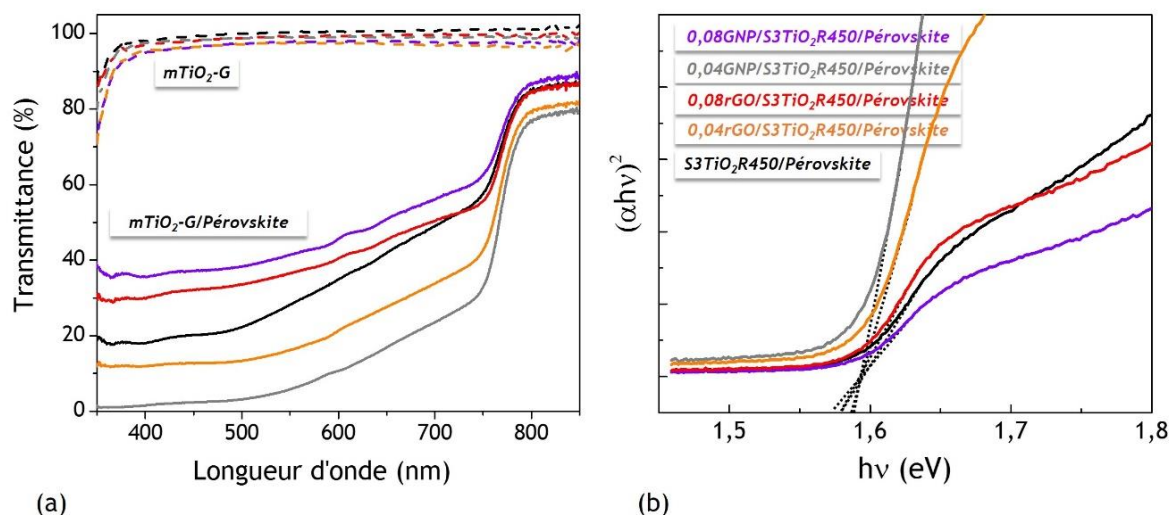


Figure IV-7 (a) Spectres en transmission des couches mésoporeuses de TiO₂ et TiO₂/graphène (rGO et nanoplaquettes de graphène GNP) à partir des poudres synthétisées (série S3) par pyrolyse laser S3TiO₂R450, 0,04rGO/S3TiO₂R450 et 0,08rGO/S3TiO₂R450 ; 0,04GNP/S3TiO₂R450 et 0,08GNP/S3TiO₂R450, avant (pointillés) et après (traits pleins) infiltration de pérovskite (b) « Tauc's plot » associés pour la détermination du gap optique de la pérovskite sur ces couches mésoporeuses

Plus en détails, on remarque que la pérovskite absorbe davantage dans le domaine du visible lorsqu'elle est déposée sur les composites à une concentration intermédiaire : 0,04rGO/S3TiO₂ et 0,04GNP/S3TiO₂ (courbes jaune et grise) tandis que l'effet inverse est observé pour les composites à plus forte concentration (courbes violette et rouge), par rapport à la référence S3TiO₂ (courbe noire). De plus, le gap de la pérovskite est légèrement réduit dans le cas d'un dépôt sur les composites à plus forte concentration.

Discussion

La pérovskite déposée sur les couches mésoporeuses à base de TiO₂ ou TiO₂/graphène élaborées à partir des poudres issues des synthèses S1 et S2 de pyrolyse laser présente à chaque fois des propriétés d'absorption identiques et une même valeur de gap optique. En revanche, des différences ont été observées lorsque la pérovskite est déposée sur les couches mésoporeuses élaborées à partir des poudres issues de la série de synthèses par pyrolyse laser S3 (cf. précédemment Figure IV-7).

Un comportement de ce type a été reporté dans la littérature après l'élaboration d'une couche de pérovskite sur des couches mésoporeuses de TiO₂ ou TiO₂/nanoplaquettes de graphène de différentes teneurs¹⁷⁷. Avec l'ajout de nanoplaquettes de graphène, l'absorption de la pérovskite est devenue plus élevée, cependant au-delà d'une certaine concentration, celle-ci diminue. Ce changement a été attribué à une modification de l'état de surface, plus précisément une augmentation de la rugosité qui semble être propice à la formation de PbI₂ plutôt que de pérovskite MAPI.

Ce comportement peut également être expliqué par la différence de taille des nanoparticules de TiO_2 utilisées dans l'élaboration de la couche mésoporeuse, et qui sont deux fois plus petites pour la série de synthèses S3 que pour les séries S1 et S2. En effet, la taille des nanoparticules de TiO_2 issues des deux premières séries de synthèses S1 et S2 a été évaluée à ~ 20 nm tandis que la taille des nanoparticules de TiO_2 de la série S3 a été évaluée à ~ 10 nm (cf. section 3.2.1.1. du Chapitre III et récapitulatif page 147). La morphologie de la couche mésoporeuse résultante de S3 est par conséquent très probablement différente de celles obtenues à partir de S1 et S2 (pour un même procédé d'élaboration).

Il a été reporté dans la littérature que la taille des nanoparticules de TiO_2 influence les performances photovoltaïques des cellules pérovskites^{198,241,242}. Par exemple, de moins bonnes performances ont été mesurées par Abdi-Jalebi *et al.* avec l'utilisation de nanoparticules de TiO_2 de l'ordre de 18 nm, comparé à l'utilisation de nanoparticules d'environ 36 nm¹⁹⁸. Les chercheurs ont attribué cette baisse de performances à une taille de pores réduite dans le cas de nanoparticules de 18 nm, ayant pour conséquence une infiltration plus difficile de la pérovskite. A l'instar des nanoparticules de petite taille, l'utilisation de nanoparticules de plus grande taille, c'est-à-dire de l'ordre de 50 nm, a également mené à une baisse des propriétés photovoltaïques (baisse de courant). Ceci a été expliqué par une porosité moins prononcée, ainsi qu'une absorption plus faible de la pérovskite. Cette étude a été réalisée dans le cas d'une pérovskite de type MAPI ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$), déposée en deux étapes. Il faut donc garder à l'esprit que la façon dont s'infiltre et cristallise la pérovskite ne dépend pas que de la couche mésoporeuse, mais aussi du type de pérovskite et du type de dépôt utilisés.

D'une manière générale, l'idéal est de trouver un compromis entre une grande surface spécifique qui permet de maximiser les échanges entre la pérovskite et le TiO_2 ainsi qu'une grande taille de pore pour faciliter l'infiltration de la pérovskite. Dans ce contexte, une étude pertinente serait la mesure de la porosité de la couche mésoporeuse à base de TiO_2 ou TiO_2 /graphène, qu'il n'a cependant pas été possible de réaliser dans le cadre de cette thèse.

Il est tout à fait possible que nos matériaux soient de bons candidats à la fabrication de cellules photovoltaïques pérovskites, à condition d'optimiser le procédé de dépôt lors de l'élaboration de la couche mince, qui doit être très probablement réadapté pour cette série de poudres (S3). En effet, la taille des pores de la couche mésoporeuse de TiO_2 est un paramètre lié à la taille des nanoparticules, mais qui peut être aussi influencé par la formulation de la colle de TiO_2 ²⁴³. De plus, le bénéfice de l'utilisation de nanoparticules de TiO_2 de 6 à 10 nm a également été reporté dans la littérature pour des cellules pérovskites planaires, c'est-à-dire avec une couche compacte et non mésoporeuse de TiO_2 ²⁴⁴.

Toujours dans le but d'étudier l'effet du graphène, la suite de ce chapitre se focalisera sur les propriétés physiques et performances photovoltaïques des cellules solaires pérovskites élaborées avec des couches transporteuses d'électrons à base de TiO_2 issu des deux premières séries de synthèse par pyrolyse laser S1 et S2.

4.1.2. Propriétés photo-physiques

Cette partie est consacrée à l'étude par spectroscopie de photoluminescence d'échantillons composés d'une couche mésoporeuse à base de TiO_2 ou $\text{TiO}_2/\text{graphène}$ et d'une couche de pérovskite, déposées sur du verre, tels que présentés précédemment en Figure IV-1 (b). Ces systèmes sont comparés à un dépôt de pérovskite sur une couche mésoporeuse de Al_2O_3 isolante, qui doit en principe ne servir que d'électrode électriquement inerte pour permettre une croissance de la pérovskite similaire à ce qu'elle serait sur TiO_2 . Le principe de la spectroscopie de photoluminescence est décrit en section 2.4.4. du chapitre II.

La Figure IV-8 (a) présente notamment le spectre de photoluminescence acquis en régime stationnaire d'un échantillon $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Pérovskite}$ excité à une longueur d'onde de 510 nm, appartenant donc à la plage spectrale de la pérovskite (cf. partie précédente, exemple en Figure IV-3 (a)) et sondé entre 720 et 820 nm. On mesure alors une luminescence de l'échantillon dont l'intensité est centrée sur 785 nm (courbe grise). Cette longueur d'onde d'émission correspond à une énergie de 1,58 eV. Il s'agit d'une énergie similaire à celle du gap optique de la pérovskite, dont la valeur est cohérente avec celle évaluée précédemment par les mesures de transmission. L'émission est ici caractéristique de l'exciton libre ou auto-piégé (*self-trapped*) de la pérovskite, tel qu'observé de façon classique pour la pérovskite chlorée $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ ²⁴⁵. On note qu'une influence spécifique du substrat d' Al_2O_3 sur les processus radiatifs de recombinaison au sein de la pérovskite, déjà observée dans la littérature, n'est pas à exclure^{246,247}. Néanmoins, ces mécanismes sont supposés être à l'œuvre en présence du TiO_2 , rendant l'extraction de tendances fiables et la comparaison possible dans tous les cas (une approche largement répandue dans le domaine).

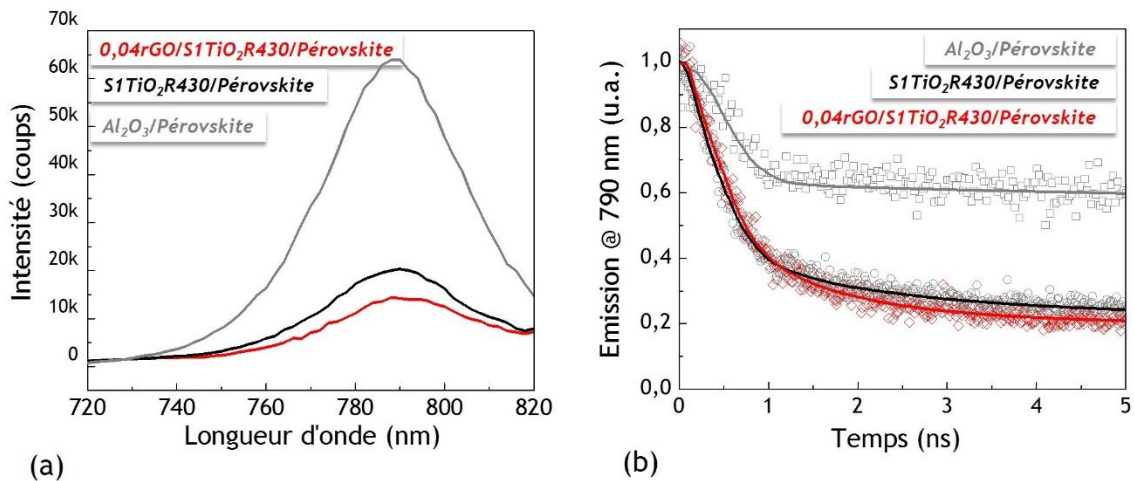


Figure IV-8 Spectroscopie de photoluminescence sur Al_2O_3 (couche isolante) TiO_2 - et TiO_2 -rGO (couches transporteuses d'électrons)/Pérovskite, respectivement courbes grise, noire et rouge (a) En régime stationnaire – excitation à 510 nm (b) Résolue en temps – émission à 790 nm

Lorsque la pérovskite est déposée sur une couche de TiO_2 transporteuse d'électrons, ici élaborée à partir de $\text{S1TiO}_2\text{R430}$ (cf. Figure IV-8 (a), courbe noire), on constate que l'intensité de la luminescence est plus faible que lorsqu'elle est déposée sur une couche bloquante d' Al_2O_3 (courbe grise). On parle alors d'extinction de la luminescence.

Ce phénomène est la conséquence directe d'une réduction des recombinaisons radiatives d'excitons au sein de la pérovskite, qui traduit, de façon indirecte, un **transfert de charge efficace des électrons photo-générés de la pérovskite vers le TiO₂**. En effet, la plupart des électrons passent de la bande de conduction de la pérovskite à la bande de conduction du TiO₂, dont les niveaux d'énergie sont adaptés.

Enfin, lorsque la pérovskite est déposée sur une couche de TiO₂/rGO, ici élaborée à partir de 0,04rGO/S1TiO₂R430 (cf. Figure IV-8 (a), courbe rouge), on remarque une extinction plus prononcée de la luminescence de la pérovskite. Le transfert des électrons de la pérovskite vers la couche transporteuse d'électrons semble donc être plus efficace en présence d'oxyde de graphène réduit, par rapport au TiO₂ pur.

Il est possible de quantifier le temps de déclin de la photoluminescence par des mesures résolues en temps, cf. Figure IV-8 (b). Ces mesures temporelles présentent l'avantage de permettre une quantification plus directe des efficacités de transfert d'électrons, lorsque les cinétiques sont toutefois relativement différentes (entre une référence donnée et un échantillon donné). La cinétique de déclin de la pérovskite seule déposée sur verre dans les mêmes conditions que celles utilisées dans ce travail (procédé en une étape) est mesurée à 200-300 ns (non reportée ici), et suit une loi principalement mono-exponentielle²¹⁰. Sur Al₂O₃, on constate une cinétique de décroissance bi-exponentielle globalement plus rapide qui témoigne des processus d'interface associés à l'électrode d'alumine, tels que discutés dans la littérature²⁴⁶.

En présence d'une couche transporteuse d'électrons à base de TiO₂, le déclin moyen est accéléré, de l'ordre de la dizaine de nanosecondes. Il est estimé à 18 ns dans le cas de S1TiO₂R430 et 16 ns dans le cas de 0,04rGO/S1TiO₂R430, ce qui traduit un transfert sensiblement plus rapide des électrons vers l'électrode mésoporeuse en présence de graphène. Cette observation, bien que la tendance soit peu marquée, confirme l'hypothèse selon laquelle l'injection des électrons excités de la pérovskite vers le TiO₂ semble plus efficace en présence de graphène (oxyde de graphène réduit).

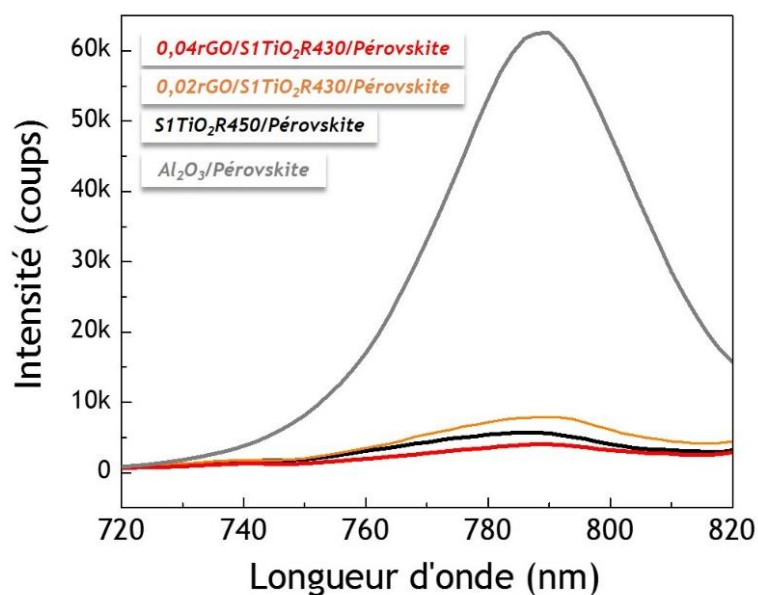


Figure IV-9 Spectroscopie de photoluminescence en régime stationnaire sur Al₂O₃ (couche isolante) TiO₂- et TiO₂-rGO (couches transporteuses d'électrons)/Pérovskite, respectivement Al₂O₃, S1TiO₂R430, 0,02rGO/S1TiO₂R430 et 0,04rGO/S1TiO₂R430 (courbes grise, noire, orange et rouge) – Excitation 510 nm

Une analyse par spectroscopie de photoluminescence en régime stationnaire a également été réalisée afin de comparer deux couches composites de TiO_2 /oxyde de graphène réduit, élaborées avec différentes teneurs en graphène. La Figure IV-9 compare la luminescence de la pérovskite déposée sur Al_2O_3 , sur $\text{S1TiO}_2\text{R430}$, sur $0,02\text{rGO/S1TiO}_2\text{R430}$ et sur $0,04\text{rGO/S1TiO}_2\text{R430}$. Comme précédemment, une extinction de la luminescence est mesurée lorsque la pérovskite est déposée sur une couche à base de TiO_2 . Elle est par ailleurs plus prononcée lorsque la pérovskite est déposée sur une couche élaborée à partir de $0,04\text{rGO/S1TiO}_2\text{R430}$, par rapport à la couche de TiO_2 pur de référence, élaborée à partir de $\text{S1TiO}_2\text{R430}$. En revanche, on remarque que, par rapport à cette référence, la luminescence de la pérovskite est légèrement plus intense lorsque cette dernière est déposée sur le composite $0,02\text{rGO/S1TiO}_2\text{R430}$.

Le transfert de charge serait donc moins efficace dans le cas de l'utilisation de ce matériau. Si nous faisons l'hypothèse que la couche à base de $0,02\text{rGO/S1TiO}_2\text{R430}$ possède moins de graphène que $0,04\text{rGO/S1TiO}_2\text{R430}$, cette observation reste difficile à interpréter. Néanmoins, ces comparaisons restent délicates dans la mesure où les incertitudes expérimentales sont très certainement importantes en raison du caractère diffusant des couches poreuses, et parce que les mesures présentées dans ce manuscrit ont été effectuées sans sphère intégrante. Cependant, certains échantillons ont pu être mesurés avec une sphère intégrante et les mêmes tendances se sont dégagées. Dans tous les cas, et bien que des études complémentaires plus absolues soient nécessaires, nous pouvons donc raisonnablement supposer que l'efficacité du transfert de charges des électrons photo-générés de la pérovskite vers le TiO_2 dépend de la teneur en graphène.

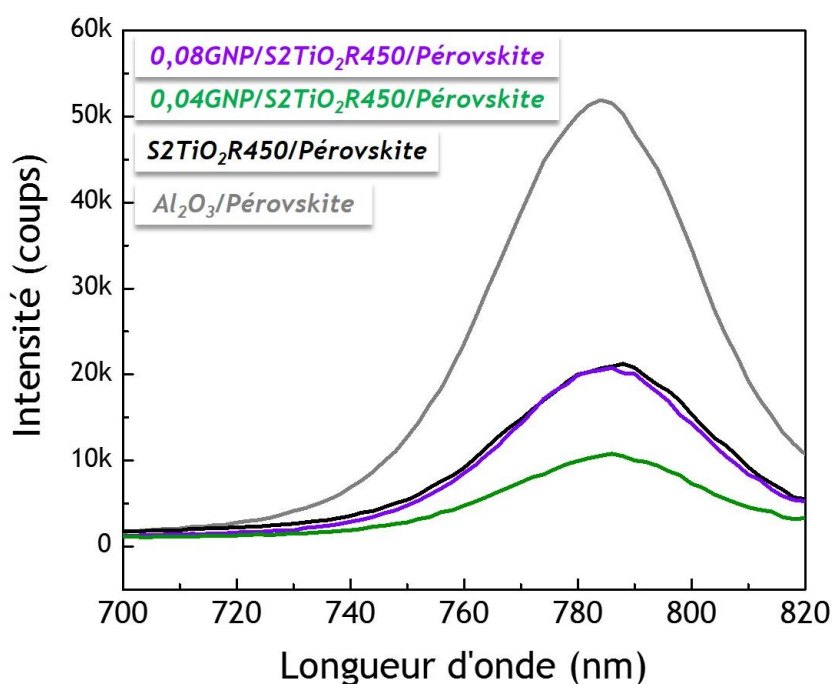


Figure IV-10 Spectroscopie de photoluminescence en régime stationnaire sur Al_2O_3 (couche isolante) TiO_2 - et TiO_2 -GNP (couches transporteuses d'électrons)/Pérovskite, respectivement Al_2O_3 , $\text{S2TiO}_2\text{R450}$, $0,04\text{GNP/S2TiO}_2\text{R450}$ et $0,08\text{rGO/S2TiO}_2\text{R450}$ (courbes grise, noire, rouge et violette) – Excitation 510 nm

La même analyse spectroscopique (cf. Figure IV-10) sur des composites à base de TiO_2 et de nanoplaquettes de graphène GNP (matériaux issus des synthèses S2) révèle aussi des différences dans la luminescence de la pérovskite, selon la couche sur laquelle elle est déposée. En effet, comme précédemment, une extinction de la luminescence est observée lorsque la pérovskite est déposée sur du TiO_2 (S2TiO₂R450), et cette extinction est davantage prononcée dans le cas de l'utilisation de la couche composite 0,04GNP/S2TiO₂R450, traduisant un transfert de charge plus efficace en présence de graphène GNP.

De plus, on remarque que l'intensité de la luminescence est similaire dans le cas d'une pérovskite déposée sur S2TiO₂R450 (courbe noire) et sur 0,08GNP/S2TiO₂R450 (courbe violette). Cela pourrait être expliqué par un effet efficace de transfert de charge en présence de GNP, contrebalancé par des phénomènes de recombinaison de charges induit par une concentration trop importante en graphène. Une teneur optimale en graphène, constituant un compromis entre effets bénéfiques et néfastes, est en effet généralement observée à l'échelle du dispositif^{173,174,177}. Il est possible qu'une grande teneur en GNP dans le composite donne lieu à recouvrement moins optimal des feuillets par le TiO_2 , et donc à des zones d'interaction directe entre la pérovskite et le graphène. Les électrons transférés au graphène sont donc susceptibles de se recombiner avec des trous présents dans la pérovskite.

Discussion

Une extinction plus prononcée de la photoluminescence a été observée lors de l'utilisation du nanocomposite TiO_2 /graphène 0,04rGO/S1TiO₂R430 ou 0,04GNP/S2TiO₂R450, comparé à l'utilisation d'une couche de TiO_2 pur (S1TiO₂R430 ou S1TiO₂R450) comme collecteur d'électrons. La spectroscopie de photoluminescence semble donc être un outil pertinent pour mettre en évidence l'effet du graphène lorsqu'il est intégré à une couche mésoporeuse collectrice d'électrons à base de TiO_2 .

Que ce soit dans le cas de l'oxyde de graphène réduit ou bien des nanoplaquettes de graphène, le graphène est capable d'améliorer le transfert électronique de la pérovskite vers le TiO_2 . En effet, l'injection des électrons semble plus efficace et plus rapide grâce au graphène.

Cette tendance a été de plus étudiée dans la littérature par spectroscopie de photoluminescence par Biccari *et al.* qui ont fait la même observation²⁴⁸. D'une part ils ont observé une extinction davantage prononcée de la photoluminescence en présence de graphène dans la couche mésoporeuse de TiO_2 , traduisant la réduction des phénomènes radiatifs de recombinaison de charges au sein de la couche active et donc l'augmentation de l'efficacité de collecte des électrons. D'autre part le temps de déclin de la luminescence, associé au transfert de charge de la pérovskite vers la couche mésoporeuse, est estimé à 25 ns dans le cas de TiO_2 seul et de seulement 15 ns avec ajout de graphène.

Ces résultats semblent donc prometteurs pour l'utilisation des nanocomposites TiO_2 /graphène synthétisés par pyrolyse laser pour la fabrication de cellules photovoltaïques pérovskite efficaces.

Par ailleurs, la teneur en graphène joue un rôle essentiel. En effet, l'efficacité de séparation et transfert de charge dépend de la teneur en graphène dans la couche. Il est possible qu'une teneur en graphène trop importante conduise à des phénomènes de recombinaison entre les électrons du graphène et les trous de la pérovskite. De plus, les états d'interface jouent certainement un

rôle prépondérant dans les mécanismes de recombinaison d'excitons étudiés, ces états étant supposés plus nombreux à mesure que la teneur en graphène augmente.

L'effet de la teneur en graphène a été reporté dans la littérature lors de la caractérisation de dispositifs photovoltaïques pérovskites complets. Cet aspect sera examiné dans la partie suivante consacrée aux résultats photovoltaïques de ce travail de thèse.

4.2. De la couche mince au dispositif : Performances photovoltaïques

Cette section est consacrée à la présentation des caractéristiques et performances photovoltaïques des cellules pérovskites en fonction de la présence ou non de graphène, du type de graphène et de la teneur en graphène. Pour rappel une représentation en coupe des cellules photovoltaïques mésoscopiques de type n-i-p élaborées dans le cadre de cette thèse (et dont le procédé de fabrication est présenté en section 2.3 du Chapitre II) est en Figure IV-11.

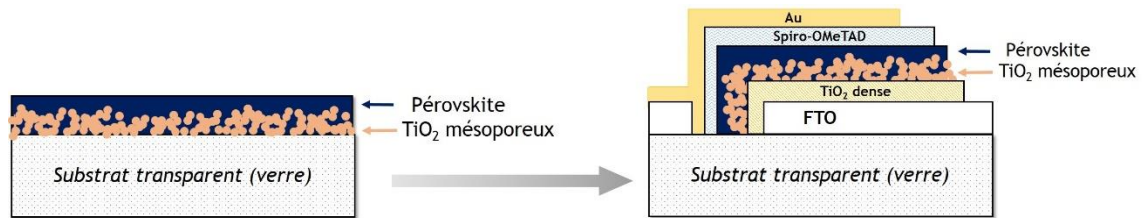


Figure IV-11 Schéma en coupe d'une couche mésoporeuse à base de TiO_2 déposée sur du verre et infiltrée par la pérovskite (à gauche) et d'une cellule photovoltaïque pérovskite élaborée dans le cadre de ce travail (à droite)

L'ensemble des couches qui composent la cellule photovoltaïque, à savoir FTO/ TiO_2 dense/ TiO_2 (-Graphène) mésoporeux/Pérovskite/Spiro-OMeTAD/Au, est observable par microscopie électronique à balayage, comme présenté en Figure IV-12 (a). Ici l'épaisseur cumulée des couches qui composent la cellule solaire est d'environ $1\ \mu\text{m}$. Pour rappel, la couche mésoporeuse transporteuse d'électrons (dans notre cas TiO_2 ou TiO_2 /Graphène) est généralement abrégée par l'acronyme anglais « ETL » qui sera utilisé dans la suite de ce chapitre.

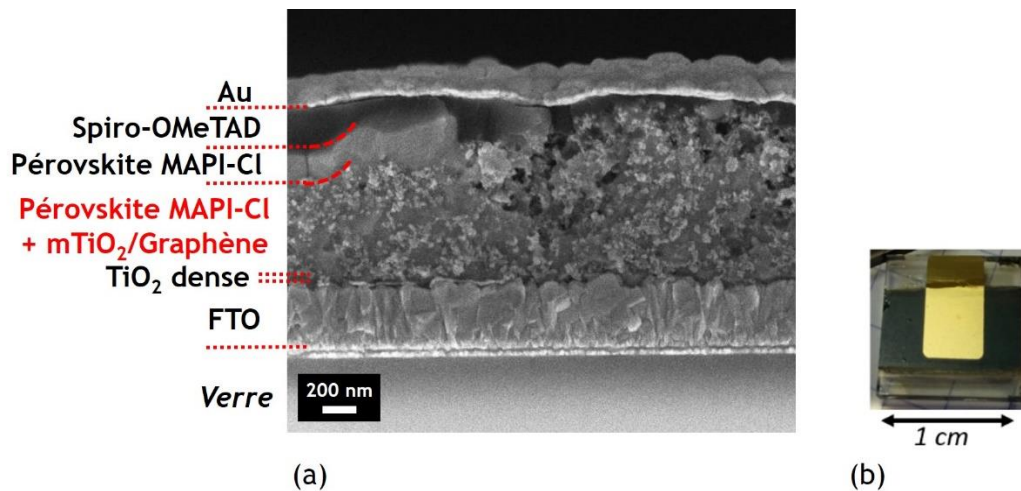


Figure IV-12 (a) Image MEB en coupe d'une cellule photovoltaïque pérovskite élaborée dans le cadre de ce travail de thèse (b) photographie d'une cellule solaire pérovskite – vue du dessus

Comme mentionné dans le chapitre I, la technologie des cellules pérovskites regroupe de nombreuses possibilités en termes de matériaux et de techniques d'élaboration. Cependant, il reste encore difficile à ce jour d'élaborer des dispositifs performants de façon reproductible et en particulier en **conditions ambiantes**. La dispersion des résultats est notamment liée aux protocoles utilisés pour l'élaboration des cellules, à l'opérateur et à la stabilité de la pérovskite à l'air^{249,250}. Dès 2013, l'équipe ELITE du laboratoire XLIM a fait le choix d'élaborer ses dispositifs en conditions ambiantes, hors de la boîte à gants. Ce choix était alors motivé par la volonté de transposer le procédé d'élaboration à l'échelle laboratoire vers la technologie d'impression jet d'encre²⁷. Néanmoins, cette contrainte impose une dispersion non négligeable des performances en raison des conditions ambiantes variables au gré des conditions d'humidité et de température. Pour réduire la dispersion des performances, et pour ne discuter que de tendances effectives réelles, les performances comparées dans ce manuscrit ne correspondent qu'à des cellules solaires élaborées simultanément (cellules issues d'une même série de fabrication). Plusieurs séries indépendantes de cellules ont alors été élaborées la plupart du temps, afin d'en extraire des tendances claires et robustes.

Dans cette section 4.2., l'intérêt est porté sur l'influence du graphène sur des cellules photovoltaïques pérovskites de performances variables (certaines cellules à l'état de l'art et certaines cellules moins optimales). Dans un premier temps, l'effet de l'oxyde de graphène réduit (rGO) sur des cellules non optimales qui présentent un rendement inférieur à 10 %, sera présenté à travers différents exemples. Cet aspect est intéressant pour illustrer l'apport du graphène sur l'optimisation de dispositifs non idéaux. Dans un second temps, des cellules solaires de meilleure qualité (rendement supérieur à 10 %) seront présentées. L'influence du graphène sur ce second type de cellules sera mise en évidence.

Les performances des dispositifs ont été caractérisées lors de mesures courant-tension sous illumination standard décrites en section du Chapitre II, qui permettent d'extraire les différents paramètres photovoltaïques tels que le rendement (PCE), la densité de courant de court-circuit J_{sc} , la tension de circuit-ouvert V_{oc} , le facteur de forme FF, les résistances série R_s et parallèle R_{sh} . Pour rappel, une cellule photovoltaïque optimale permet de maximiser l'ensemble de ces paramètres, excepté la résistante série R_s qui doit être la plus faible possible.

Les différents résultats seront présentés en premier lieu dans les sections 4.2.1 et 4.2.2, puis l'ensemble sera discuté en section 4.2.3.

4.2.1. Effet du graphène sur des cellules non optimales

Cas n°1 : influence de rGO (oxyde de graphène réduit)

Des cellules pérovskites comportant une couche mésoporeuse de TiO_2 pur (S1TiO₂R430) ont été comparées à des cellules pérovskite à base d'une couche mésoporeuse composite TiO_2 /oxyde de graphène réduit (rGO), élaborée à partir de la poudre de pyrolyse laser 0,04rGO/S1TiO₂R430. Des mesures courant-tension dans le noir ont été réalisées au préalable, afin d'évaluer la qualité intrinsèque des dispositifs (comportement rectifiant). Pour rappel, les cellules photovoltaïques dans le noir se comportent comme des diodes, laissant ainsi passer le courant dans un sens, au-delà d'une certaine tension seuil. Grâce à la mesure de la pente dans

la zone passante (zone linéaire, autour de 1,3 V par exemple), il est possible d'estimer en première approximation la résistance série de la cellule solaire (proportionnelle à l'inverse de la pente de la caractéristique²⁵¹). Bien qu'une méthode rigoureuse nécessite dans tous les cas un ajustement de la courbe à l'aide d'un modèle équivalent à une ou deux diodes, cette estimation est rapide et simple et permet un premier diagnostic du comportement de nos dispositifs.

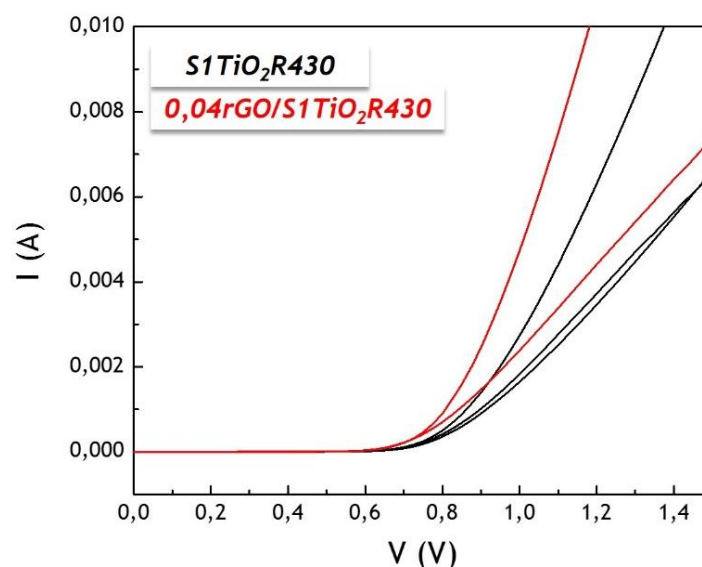


Figure IV-13 Courbes de courant-tension (I-V) dans le noir – comparaison entre des cellules PV pérovskite à base de $S1TiO_2R430$ (noir) et à base de $0,04rGO/S1TiO_2R430$ (rouge)

Dans le cas présenté en Figure IV-13, la résistance série des cellules solaires est en moyenne plus faible (65Ω) dans le cas des cellules avec graphène, que dans le cas des cellules avec du TiO_2 pur (83Ω), ce qui indique une résistance dynamique dans l'état passant de la diode plus faible, et donc une meilleure conductivité au sein de la cellule solaire en présence de graphène. Néanmoins les résultats sont fortement dispersés, et les valeurs des résistances élevées (plusieurs dizaines de ohms) dénotent dans tous les cas une faible conductivité dans ces cellules non optimales.

La Figure IV-14 présente les courbes J-V des cellules mesurées sous illumination standard (conditions AM1,5G à 100 mW/cm^2) en balayage direct ou *forward scan* FW (a) et inverse ou *backward scan* BW (b). Les paramètres PV associés sont répertoriés dans le Tableau IV-1 ci-après. Compte-tenu des différents paramètres estimés, la faible performance de ces cellules est principalement attribuable à une forte résistance série et une résistance parallèle peu élevée, conduisant à des J_{sc} et des FF faibles. On note de plus des pertes importantes (recombinaisons) via une tension V_{oc} faible par rapport aux valeurs généralement reportées pour ce genre d'architectures ($> 0,9 \text{ V}$). De plus, on remarque un phénomène d'hystérèse assez marqué, c'est-à-dire la différence d'allure entre les courbes FW et BW. Pour rappel, ce phénomène est attribué dans la littérature aux phénomènes de migration ionique au sein de la pérovskite, mais aussi aux états électroniques aux interfaces (pièges). Ce mécanisme à cinétique relativement lente est visible lors des caractérisations J-V pour certaines conditions d'acquisition. Il est à noter que nous n'avons pas optimisé ces conditions pour chaque dispositif au cours de cette thèse, mais que nous avons utilisé des paramètres usuels généralement utilisés pour des cellules optimisées à XLIM.

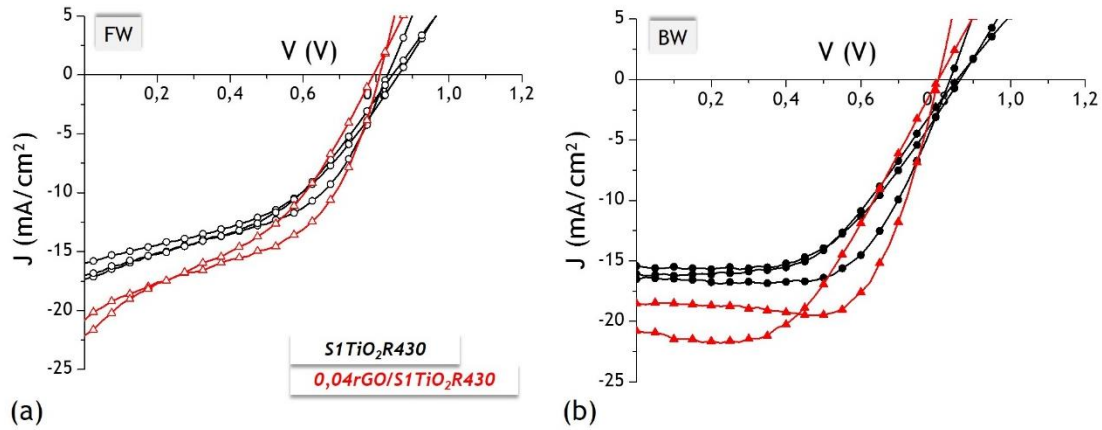


Figure IV-14 Courbes J-V sous illumination standard (1 sun, AM1,5G) (a) Mesures directes FW (b) Mesures inverses BW - comparaison entre des cellules PV pérovskite non optimales à base de $S1TiO_2R430$ (noir) et à base de $0,04rGO/S1TiO_2R430$ (rouge)

Le comportement des cellules de référence à base de TiO_2 (en noir) semble différent de celui des cellules à base de rGO/TiO_2 (en rouge). Tout d'abord, tout comme dans l'obscurité, les cellules présentent sous illumination une R_s élevée. Elle atteint en moyenne 98Ω pour les cellules à base de TiO_2 , mais elle est abaissée à 64Ω pour les cellules à base de rGO/TiO_2 . La conductivité des dispositifs sous illumination semble ainsi favorisée par la présence d'oxyde de graphène réduit, comme observé dans le noir. Que ce soit lors de mesures en balayage direct (FW) ou inverse (BW) plusieurs points sont à relever. Tout d'abord, la tension V_{oc} (intersection avec l'axe des abscisses) diminue en présence de rGO . Ce point négatif est cependant compensé par une densité de courant J_{sc} (intersection avec l'axe des ordonnées) plus forte en présence de rGO . D'une manière globale, les cellules PV contenant du rGO présentent un rendement moyen plus élevé que celles ne contenant que du TiO_2 . Dans le cas des mesures FW, le rendement moyen passe alors de $6,3 \%$ à $7,3 \%$ ce qui correspond à une augmentation de 16% , tandis que dans le cas des mesures BW le rendement moyen passe de $7,6 \%$ à $9,6 \%$, soit une augmentation de 26% . On note cependant qu'il existe une incertitude expérimentale de mesure sur les grandeurs absolues, estimée à 15% sur le J_{sc} et le PCE, et à 5% sur la V_{oc} et le FF. Néanmoins, nos mesures comparatives mettent en évidence un effet bénéfique incontestable du graphène rGO .

Tableau IV-1 Paramètres PV associés aux courbes J-V de la Figure IV-14 - Comparaison entre des cellules PV pérovskite non optimales à base de $S1TiO_2R430$ et à base de $0,04rGO/S1TiO_2R430$ (moyennes + écart-types)

			PCE (%)	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF (%)	R_s (Ω)	R_{sh} (Ω)
FW	TiO_2	$S1TiO_2R430$	$6,3 \pm 0,4$	$16,7 \pm 0,7$	$0,85 \pm 0,02$	45 ± 2	98 ± 25	590 ± 100
	rGO/TiO_2	$0,04rGO/S1TiO_2R430$	$7,3 \pm 0,9$	$21,3 \pm 0,5$	$0,80 \pm 0,01$	43 ± 6	64 ± 25	283 ± 25
BW	TiO_2	$S1TiO_2R430$	$7,6 \pm 0,9$	$16 \pm 0,5$	$0,85 \pm 0,01$	56 ± 6	96 ± 33	5863 ± 4550
	rGO/TiO_2	$0,04rGO/S1TiO_2R430$	$9,6 \pm 1,5$	$19,8 \pm 1,6$	$0,81 \pm 0,01$	61 ± 14	64 ± 35	10892 ± 5190

La présence de rGO augmente de façon significative le rendement moyen par rapport aux cellules de référence lorsque les mesures sont réalisées en BW. Cependant l'amélioration de la densité de courant J_{sc} est plus importante lors des mesures FW. En effet, la présence de rGO améliore de 28% la valeur de J_{sc} (de $16,7 \text{ mA}$ à $21,3 \text{ mA}$) d'après les mesures en FW, contre

24 % d'amélioration d'après les mesures en BW (de 16 mA/cm² à 19,8 mA/cm²). Si l'on regarde attentivement les courbes en Figure IV-14 (a), on remarque une pente plus importante dans la zone < 0,2 V dans le cas des cellules avec rGO (en rouge). Cela explique en effet une valeur plus grande de Jsc, mais aussi une résistance parallèle Rsh plus faible et un moins bon facteur de forme pour les cellules à base de rGO/TiO₂ mesurées en FW (cf. Tableau IV-1). A contrario, dans le cas des mesures BW, le facteur de forme est meilleur et la résistance Rsh est plus élevée, d'où une amélioration générale du rendement plus importante.

Cas n°2 : influence de rGO (oxyde de graphène réduit)

L'analyse des propriétés morphologiques et structurales des matériaux à base de TiO₂ synthétisés par pyrolyse laser, faisant l'objet du chapitre III, a montré que les nanocomposites rGO/TiO₂ issus de la série de synthèse S1 possèdent une faible fraction de TiO₂ sous la forme de TiO₂-II, phase absente dans le TiO₂ pur de référence S1TiO₂R430. Afin de s'assurer de l'impact de cette phase sur les tendances observées lors des mesures photovoltaïques, des cellules ont été réalisées avec deux matériaux, nommés ici S1bTiO₂R430 et 0,04rGO/S1bTiO₂R430 synthétisés dans des conditions proches de la série S1 qui permettent d'obtenir les mêmes matériaux mais sans TiO₂-II. Pour faciliter la lecture de ce manuscrit, ces deux poudres n'ont pas été détaillées au chapitre III ; leurs conditions de synthèse et caractéristiques sont présentées en Annexe A.3.5.

Comme précédemment, la conductivité semble meilleure dans le cas des cellules contenant rGO, d'après l'évaluation des résistances séries moyennes dans le noir qui est de 58 Ω pour les cellules à base de TiO₂ pur et de 39 Ω pour celles à base de rGO/TiO₂. On note par ailleurs que ces valeurs de résistance sont plus faibles que celles estimées dans le cas précédent (cas n°1) : la conductivité est donc globalement meilleure et on peut s'attendre à une meilleure efficacité photovoltaïque que dans le cas n°1.

L'allure des courbes J-V des cellules mesurées sous illumination sont présentées ci-après en Figure IV-15. On distingue un comportement sensiblement différent entre les cellules à base de TiO₂ (courbes noires) et les cellules à base de rGO/TiO₂ (courbes rouges).

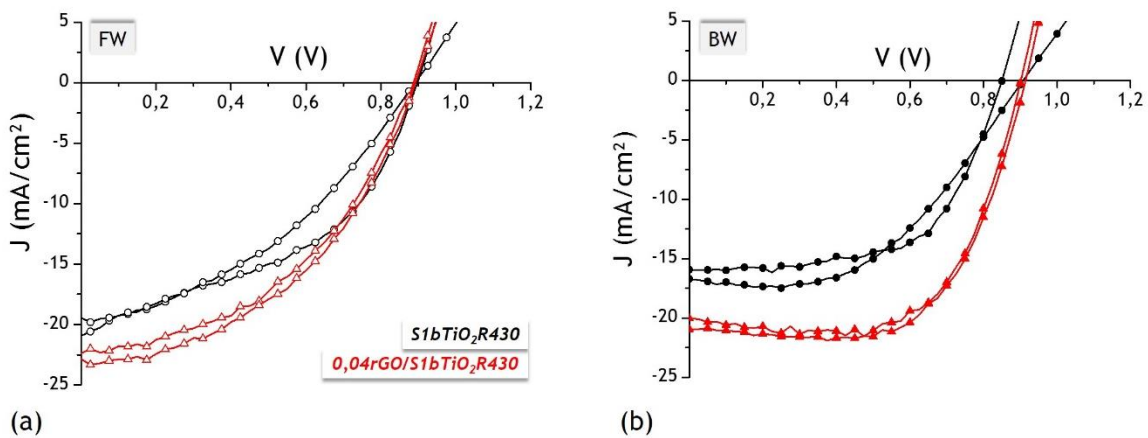


Figure IV-15 Courbes J-V sous illumination standard (1 sun, AM1,5G) (a) Mesures directes FW (b) Mesures inverses BW - comparaison entre des cellules PV pérovskite non optimales à base de S1bTiO₂R430 et à base de 0,04rGO/S1bTiO₂R430

Les paramètres photovoltaïques extraits des courbes J-V de la Figure IV-15 sont répertoriés dans le Tableau IV-2 ci-après. D'une manière générale, les cellules contenant du rGO sont nettement plus performantes : la densité de courant J_{sc} est plus élevée (meilleure collecte des charges, compte-tenu du fait que les couches actives sont d'une épaisseur similaire, et que la morphologie des électrodes poreuses TiO_2 et rGO/TiO_2 est aussi très similaire), la résistance série R_s plus faible (meilleure conductivité) et la résistance R_{sh} plus élevée (réduction des phénomènes de recombinaison de charge et des fuites de courant). Ainsi, le facteur de forme est meilleur dans le cas des cellules à base de rGO/TiO_2 . La V_{oc} quant à elle ne semble pas être significativement modifiée avec la présence de rGO dans la couche mésoporeuse de TiO_2 . D'après les mesures BW, l'efficacité moyenne des cellules à base de TiO_2 est de 8 %, contre 12,3 % pour les cellules à base de rGO/TiO_2 , ce qui représente une amélioration d'environ 54 %.

Tableau IV-2 Paramètres PV associés aux courbes J-V de la Figure IV-15 - Comparaison entre des cellules PV pérovskite non optimales à base de $S1bTiO_2R430$ et à base de $0,04rGO/S1bTiO_2R430$ (moyennes + écart-types)

			PCE (%)	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF (%)	R_s (Ω)	R_{sh} (Ω)
FW	TiO_2	$S1bTiO_2R430$	$7,6 \pm 0,6$	$20,4 \pm 0,9$	$0,89 \pm 0$	42 ± 2	83 ± 40	601 ± 260
	rGO/TiO_2	$0,04rGO/S1bTiO_2R430$	$9,2 \pm 0,2$	$22,7 \pm 0,5$	$0,89 \pm 0$	45 ± 0	59 ± 3	1159 ± 70
BW	TiO_2	$S1bTiO_2R430$	$8 \pm 0,4$	$16,4 \pm 0,4$	$0,88 \pm 0,04$	56 ± 6	82 ± 40	920 ± 290
	rGO/TiO_2	$0,04rGO/S1bTiO_2R430$	$12,3 \pm 0,1$	$20,5 \pm 0,3$	$0,90 \pm 0$	66 ± 1	38 ± 0	88006 ± 52420

Ainsi, nous pouvons alors confirmer que les différences observées précédemment entre les performances des cellules présentées dans le cas n°1 sont en effet dues à la présence de graphène (pas d'impact de la phase TiO_2 -II).

Cas n°3 : influence de GO1 (oxyde de graphène)

L'exemple proposé ici compare un TiO_2 de référence ainsi qu'un nanocomposite oxyde de graphène/ TiO_2 tous deux issus de la série de synthèse S3 : il s'agit des matériaux $S3TiO_2R450$ et $0,04GO1/S3TiO_2R450$. L'oxyde de graphène correspond à l'étape intermédiaire dans la synthèse d'oxyde de graphène réduit à partir de graphite.

Pour rappel, la synthèse de cet oxyde de graphène GO1 est décrite au début du chapitre II (section 2.1.) et ses propriétés morphologiques et structurales sont présentées au début du chapitre III (section 3.1.1.1.). Sa teneur en oxygène est estimée à 30 %m., néanmoins il n'est pas impossible que cet oxyde de graphène ait été partiellement réduit lors du recuit à 450°C des poudres issues de pyrolyse laser. Par ailleurs, les nanoparticules de TiO_2 issues de cette série de synthèse par pyrolyse laser sont composées uniquement d'anatase et possèdent une taille environ deux fois plus petite que dans le cas des séries S1 et S2.

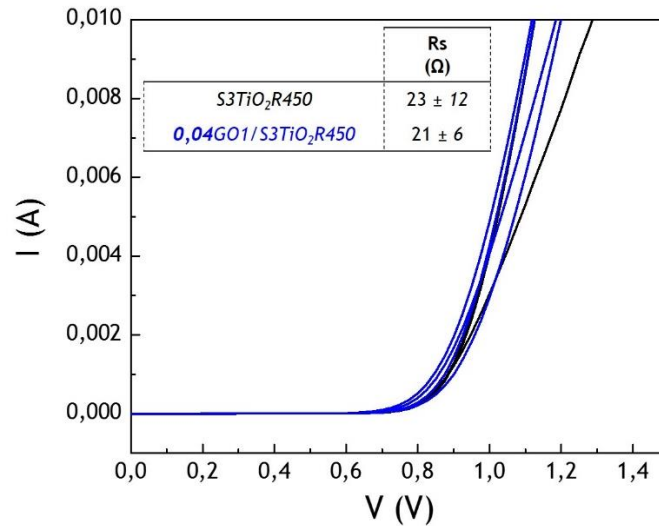


Figure IV-16 Courbes de courant-tension (I - V) dans l'obscurité et Résistances série R_s associées – comparaison entre des cellules PV pérovskite à base de S3TiO₂R450 (noir) et à base de 0,04GO1/S3TiO₂R450 (bleu)

Au regard des courbes I - V mesurées dans le noir, cf. Figure IV-16, le transport des charges dans les cellules est meilleur que pour les deux cas précédents, compte-tenu de la faible résistance série R_s de 23 Ω en moyenne pour les cellules à base de TiO₂ et de 21 Ω pour les cellules à base de GO1/TiO₂.

Si l'on mesure ces cellules sous illumination, les rendements de ces cellules photovoltaïques sont pourtant faibles, bien que les facteurs de forme soient relativement élevés (cf. Tableau IV-3). En effet, les R_s sont élevées et les V_{oc} et J_{sc} bien plus faibles que dans les cas précédents 1 et 2. Ce résultat peut être attribué à la pérovskite qui ne semble pas absorber de façon optimale la lumière visible lorsqu'elle est déposée sur une couche mésoporeuse élaborée à partir des poudres de la série de synthèse S3 (cf. Figure IV-7 et discussion, section 4.1.1). A ce stade, l'hypothèse émise est que les particules de TiO₂ étant de très petite taille (~ 10 nm), la porosité de la couche mésoporeuse élaborée ne permet pas une bonne infiltration et une bonne cristallisation de la pérovskite. Un mauvais remplissage des pores expliquerait la baisse notable de courant généré observé avec ou sans graphène. Il serait probablement nécessaire de retravailler la formulation de la colle préparée pour l'élaboration de la couche de TiO₂ mésoporeux.

Cependant, une différence nette de comportement est enregistrée entre les cellules à base de TiO₂ (en noir sur la Figure IV-17) et les cellules à base de GO1/TiO₂ (en bleu). Plus particulièrement, il est visible sur les courbes J - V de la Figure IV-17 (a) correspondant aux mesures FW, que la densité de courant J_{sc} est bien plus élevée en présence de GO1. En effet, la valeur de J_{sc} mesurée en balayage direct est 6,4 mA/cm² pour les cellules avec TiO₂ seul et 10,8 mA/cm² pour les cellules avec GO1/TiO₂, ce qui correspond à une augmentation de 69 % (cf. Tableau IV-3). Cette augmentation de courant se traduit également par une modification de l'allure de la courbe J - V dans la zone des faibles tensions ($< 0,2$ V).

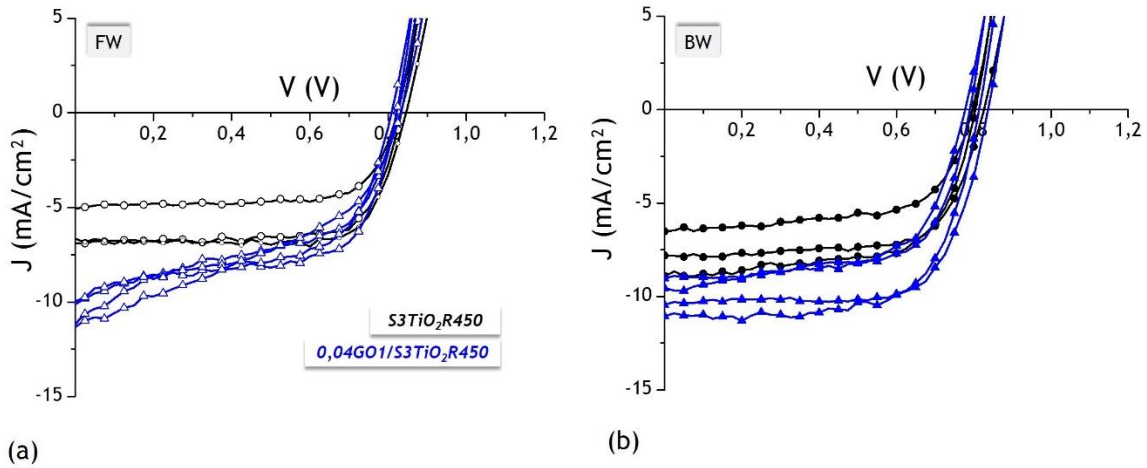


Figure IV-17 Courbes J-V sous illumination standard (1 sun, AM1,5G) (a) Mesures directes FW (b) Mesures inverses BW - comparaison entre des cellules PV pérovskite non optimales à base de S3TiO₂R450 (noir) et à base de 0,04GO1/S3TiO₂R450 (bleu)

Comme observé dans le cas n°1, ce comportement a pour conséquence une baisse du facteur de forme et de la résistance parallèle Rsh des cellules avec GO1, comparé aux cellules de référence. Néanmoins, grâce à cette augmentation importante du courant qui traduit une meilleure collecte des charges avec un ETL GO1/TiO₂, le rendement des cellules pérovskites est amélioré de 10 % : il passe de 3,9 % pour les cellules de référence à 4,3 % pour les cellules à base de GO1/TiO₂, cf. Tableau IV-3.

Tableau IV-3 Paramètres PV associés aux courbes J-V de la Figure IV-17 - Comparaison entre des cellules PV pérovskite non optimales à base de S3TiO₂R450 et à base de 0,04GO1/S3TiO₂R450 (moyennes + écart-types)

			PCE (%)	Jsc (mA/cm²)	Voc (V)	FF (%)	Rs (Ω)	Rsh (Ω)
FW	TiO ₂	S3TiO ₂ R450	3,9 ± 0,8	6,4 ± 0,9	0,82 ± 0,02	74 ± 6	59 ± 4	2743 ± 1138
	GO/TiO ₂	0,04GO1/S3TiO ₂ R450	4,3 ± 0,5	10,8 ± 0,6	0,81 ± 0,01	47 ± 7	61 ± 7	383 ± 102
BW	TiO ₂	S3TiO ₂ R450	4,1 ± 0,7	7,7 ± 1,2	0,80 ± 0,02	67 ± 4	57 ± 7	4434 ± 3099
	GO/TiO ₂	0,04GO1/S3TiO ₂ R450	5,4 ± 0,9	10 ± 0,9	0,80 ± 0,03	67 ± 5	48 ± 8	4037 ± 2334

Cette augmentation d'efficacité est également significative si les cellules solaires sont mesurées en balayage inverse (BW). En effet, si l'on regarde l'allure des courbes J-V présentées en Figure IV-17 (b) ainsi que les paramètres photovoltaïques associés répertoriés dans le Tableau IV-3, on remarque des caractéristiques très proches, excepté pour Jsc qui est de 7,7 mA/cm² pour les cellules à base de TiO₂ et de 10 mA/cm² pour les cellules à base de GO1/TiO₂. Les charges semblent donc être mieux collectées en présence de graphène, ce qui mène à une meilleure efficacité. Le rendement est alors de 4,1 % pour les cellules de référence et de 5,4 % pour celles contenant de l'oxyde de graphène. Cela correspond à amélioration du rendement de 32 % avec l'utilisation d'un ETL à base de 0,04GO1/S3TiO₂R450, par rapport à l'utilisation de TiO₂ seul (S3TiO₂R450).

Bien que les comportements de ces cellules rendraient nécessaire une étude en fonction de la vitesse de balayage, ces résultats illustrent néanmoins non seulement le bénéfice du graphène, mais également l'intérêt de l'oxyde de graphène pour l'amélioration de la collecte des charges photo-générées. Si l'on considère les performances PV, il n'est pas possible à ce stade de dire s'il est préférable d'utiliser de l'oxyde de graphène ou bien de l'oxyde de graphène réduit pour cette application, d'autant plus que la teneur en oxygène de notre oxyde de graphène a pu diminuer lors des différents traitements thermiques appliqués à ces matériaux pour l'élaboration des cellules solaires. L'attention est donc davantage portée ici sur l'oxyde de graphène réduit rGO. Cependant, il est d'intérêt économique et environnemental de pouvoir utiliser de l'oxyde de graphène, qui élimine une étape de fabrication supplémentaire par rapport à l'oxyde de graphène réduit (cf. section 2.1. du Chapitre II).

Récapitulatif

Nous retiendrons ici que le bénéfice du graphène de type oxyde de graphène réduit (**rGO**) pour les cellules photovoltaïques pérovskites est visible significativement sur le rendement des cellules photovoltaïques étudiées ici. Le phénomène prédominant est l'augmentation de la densité de courant photo-généré en conditions de court-circuit J_{sc} . Les mesures effectuées tendent également à illustrer une meilleure conductivité des structures (faibles R_s) et une réduction des phénomènes de recombinaison (R_{sh}) en présence de rGO.

4.2.2. Effet du graphène sur des cellules de bonne qualité

L'effet de matériaux type « graphène » a été étudié en première approche dans le cas de cellules photovoltaïques pérovskites de basses performances dans la section précédente (4.2.1), et indique un effet bénéfique du graphène sur la conductivité de l'électrode poreuse et du dispositif, conduisant à une augmentation notable des performances photovoltaïques associées. Dans cette section 4.2.2, l'influence de l'oxyde de graphène réduit, puis des nanoplaquettes de graphène, sera présentée dans le cas de cellules pérovskites présentant globalement des performances à l'état de l'art. De plus, des nanocomposites de différents teneurs en graphène seront étudiés.

4.2.2.1. Graphène rGO (oxyde de graphène réduit)

Cas n°4 : influence de rGO (oxyde de graphène réduit)

Les cellules pérovskites comparées ici sont à base de TiO_2 et d'oxyde de graphène réduit. Plus particulièrement, les performances photovoltaïques de cellules dont l'ETL a été élaboré à partir de la poudre de TiO_2 pur S1 TiO_2 R430 ont été comparées à celles obtenues pour les cellules possédant le nanocomposite 0,02rGO/S1 TiO_2 R430 ou le nanocomposite 0,04rGO/S1 TiO_2 R430 comme matériau transporteur d'électrons.

Pour rappel, la poudre de nanocomposites 0,02rGO/S1TiO₂R430 a été synthétisée avec une teneur en graphène de 0,02 %m. dans les précurseurs tandis que 0,04 %m de rGO a été utilisé pour la synthèse du nanocomposite 0,04rGO/S1TiO₂R430.

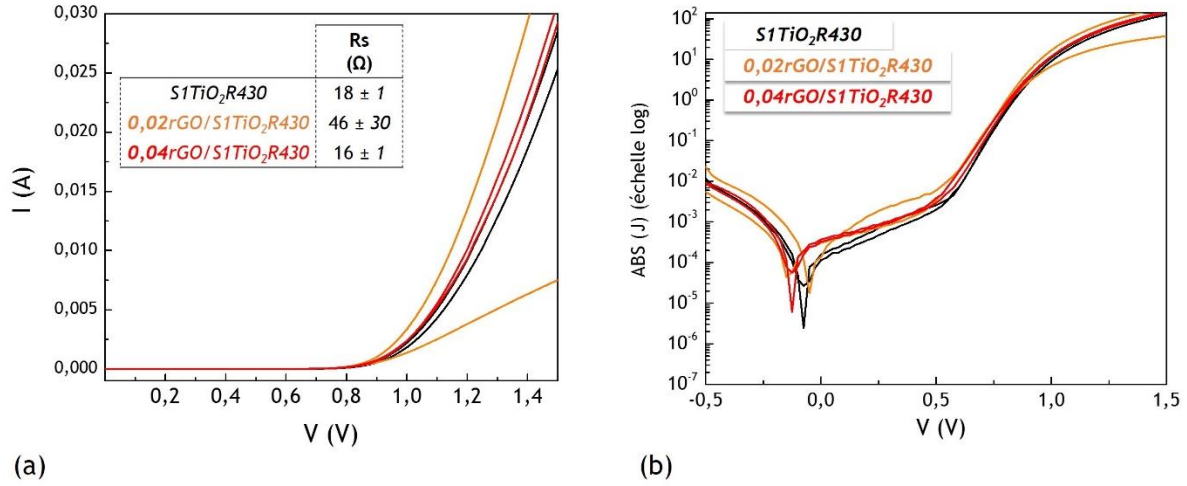


Figure IV-18 (a) Courbe de courant-tension (I - V) dans l'obscurité et Résistances série R_s associées et (b) Représentation en échelle semi-logarithmique des courbes (J - V) correspondantes – comparaison entre des cellules PV pérovskite à base de S1TiO₂R430 (noir), de 0,02rGO/ S1TiO₂R430 (orange) et de 0,04rGO/ S1TiO₂R430 (rouge)

La Figure IV-18 présente le comportement des trois types de cellules PV dans l'obscurité lors de mesures I - V , avec en noir les cellules à base de S1TiO₂R430, en orange les cellules à base de 0,02rGO/S1TiO₂R430 et en rouge les cellules à base de 0,04rGO/S1TiO₂R430. Compte-tenu de la dispersion des résultats, il est difficile de conclure sur un effet éventuel du graphène sur la conductivité au sein des cellules 0,02rGO/S1TiO₂R430. Cependant on remarque que les cellules de références (TiO₂ pur) et celles à base de 0,04rGO/S1TiO₂R430 possèdent de très faibles résistances séries, ce qui correspond à de faibles pertes ohmiques dans les différentes couches et à leurs interfaces. Une nouvelle fois, ce comportement semble être amélioré en présence de rGO.

Les cellules montrent un comportement dans le noir relativement proche, illustrant une influence moins marquée du graphène sur le comportement de cellules solaires de meilleure qualité (comme nous le verrons juste après sous illumination).

Le comportement des cellules sous illumination est présenté ci-après en Figure IV-19 et les paramètres photovoltaïques associés sont répertoriés dans le Tableau IV-4. Les caractéristiques électriques de deux cellules identiques sont présentées dans chaque cas afin d'illustrer la dispersion des performances.

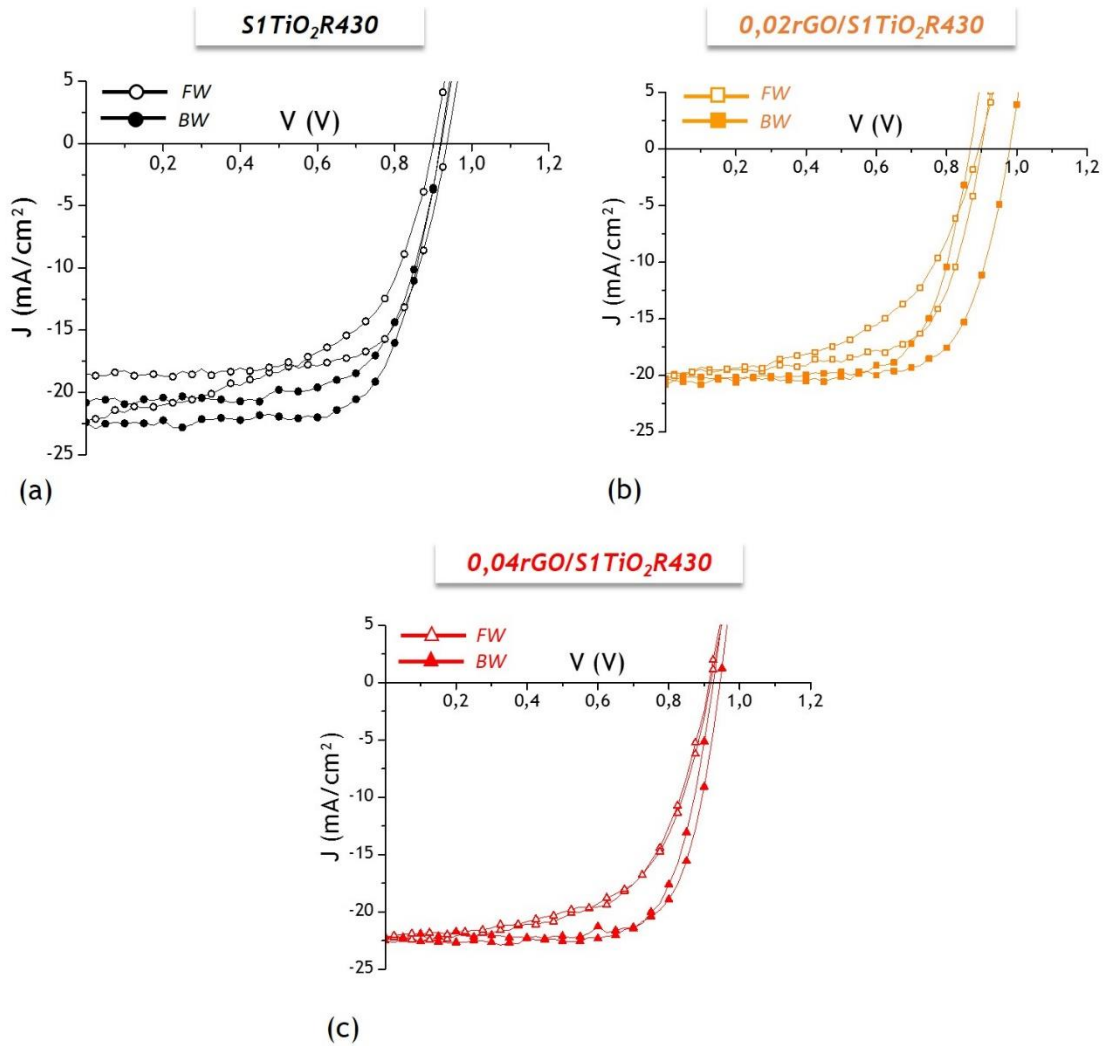


Figure IV-19 Courbes J-V sous illumination standard (1 sun, AM1,5G) en mesures directes FW et mesures inverses BW - comparaison entre des cellules PV pérovskite à base de (a) $S1TiO_2R430$ (noir), (b) de $0,02rGO/S1TiO_2R430$ (orange) et (c) de $0,04rGO/S1TiO_2R430$ (rouge)

Si l'on s'intéresse aux paramètres PV extraits des courbes FW, on remarque que la résistance R_{sh} est plus importante dans le cas des cellules contenant du rGO, ce qui est favorable à une limitation des recombinaisons de charges et des courants de fuite dans la cellule photovoltaïque. Cette observation est compatible avec une meilleure extraction de charges telle qu'observée sur les courbes dans le noir. Dans le cas des cellules $0,02rGO/S1TiO_2R430$, le V_{oc} ainsi que la densité de courant J_{sc} sont en moyenne plus faibles que pour les cellules de référence $S1TiO_2R430$. Par conséquent, le rendement moyen pour ces cellules est également moins bon que la référence (10,6 % pour 11,4 %). On note cependant la dispersion importante des valeurs obtenues pour V_{oc} et J_{sc} dans le cas des cellules de référence. Cette tendance est par ailleurs également observée pour le J_{sc} dans le cas de mesures BW.

En revanche, les cellules possédant une plus forte concentration en graphène, c'est-à-dire à base de $0,04rGO/S1TiO_2R430$, présentent de meilleures performances que les cellules de référence.

Si l'on regarde les mesures en balayage inverse (BW), on observe un facteur de forme élevé (jusqu'à 74 %) et une baisse de la résistance série de 26 à 22 Ω , mettant une nouvelle fois en évidence une meilleure extraction de charges. De plus, la Voc augmente de 0,91 à 0,93 V et le Jsc augmente de 21,7 à 22,3 mA/cm², ce qui traduit une meilleure collecte des charges. Ces tendances sont également confirmées par des mesures d'IPCE (rendement quantique externe), présentées en Annexe A.3.6. Ainsi, le rendement de conversion de puissance moyen est augmenté de 13,8 % à 15,3 %, ce qui correspond à une amélioration de 11 %.

Tableau IV-4 Paramètres PV associés aux courbes J-V de la Figure IV-19 - Comparaison entre des cellules PV pérovskite à base de $\text{S1TiO}_2\text{R430}$ (noir), de 0,02- (orange) et de 0,04-rGO/ $\text{S1TiO}_2\text{R430}$ (rouge) (moyennes + écart-types)

			PCE (%)	Jsc (mA/cm ²)	Voc (V)	FF (%)	Rs (Ω)	Rsh (Ω)	HI
FW	TiO_2	$\text{S1TiO}_2\text{R430}$	11,4 ± 1,2	20,6 ± 2,3	0,91 ± 0,3	61 ± 11	31 ± 0	1453 ± 790	
	rGO/ TiO_2	0,02rGO/ $\text{S1TiO}_2\text{R430}$	10,6 ± 1,7	20 ± 0,2	0,89 ± 0	60 ± 10	36 ± 12	2819 ± 1148	
	rGO/ TiO_2	0,04rGO/ $\text{S1TiO}_2\text{R430}$	12,3 ± 0	22,3 ± 0,1	0,91 ± 0	61 ± 1	29 ± 0	2253 ± 9	
BW	TiO_2	$\text{S1TiO}_2\text{R430}$	13,8 ± 1,2	21,7 ± 1,3	0,91 ± 0	70 ± 2	26 ± 2	2307 ± 1247	0,16 ± 0,06
	rGO/ TiO_2	0,02rGO/ $\text{S1TiO}_2\text{R430}$	13,2 ± 1,3	20,6 ± 0,2	0,92 ± 0,07	70 ± 0	27 ± 2	2632 ± 1567	0,09 ± 0,02
	rGO/ TiO_2	0,04rGO/ $\text{S1TiO}_2\text{R430}$	15,3 ± 0,1	22,3 ± 0,1	0,93 ± 0,01	74 ± 0	22 ± 1	8771 ± 656	0,07 ± 0,02

Ces tendances sont en accord avec les observations faites précédemment par spectroscopie de photoluminescence, qui indiquent un transfert de charge plus efficace dans le cas d'un ETL à base de 0,04rGO/ $\text{S1TiO}_2\text{R430}$, cf. Figure IV-8 (a), section 4.1.2.

De plus, la présence de rGO au sein de la couche mésoporeuse de TiO_2 semble modifier le phénomène d'hystérèse. Afin de quantifier ce changement, un indice d'hystérèse HI adimensionnel a été utilisé. Mis en place par Sanchez *et al.*, il est compris entre 0 (faible hystérèse) et 1 (forte hystérèse) et est défini par l'équation suivante²⁵² :

$$HI = \frac{J_{BW}\left(\frac{V_{oc}}{2}\right) - J_{FW}\left(\frac{V_{oc}}{2}\right)}{J_{BW}\left(\frac{V_{oc}}{2}\right)}$$

Les valeurs de HI calculées sont répertoriées en dernière colonne du Tableau IV-4. On remarque alors que l'indice d'hystérèse est divisé par un coefficient 2 dans le cas des cellules rGO/ TiO_2 . Celui-ci est en moyenne de 0,16 pour les cellules à base de $\text{S1TiO}_2\text{R430}$, et de 0,09 et 0,07 pour les cellules à base de 0,02rGO/ $\text{S1TiO}_2\text{R430}$ et 0,04rGO/ $\text{S1TiO}_2\text{R430}$ respectivement. En outre, plus la teneur en rGO augmente, plus le phénomène d'hystérèse semble diminuer. Cette observation sera discutée plus en détails dans la section suivante 4.2.3.

On notera finalement que les dispositifs à base de graphène élaborés dans cette partie présentent des rendements de conversion de puissance à l'état de l'art et une hystérèse particulièrement réduite, compte-tenu des conditions d'élaboration utilisées (dépôt en une étape de la couche de pérovskite et préparation complète et caractérisation sous illumination en conditions ambiantes). La présence de graphène est dans ce contexte un atout qui semble très favorable pour la reproductibilité des performances. Une étude concernant la stabilité des dispositifs à base de graphène serait une perspective naturelle à ce travail.

4.2.2.2. Graphène GNP (nanoplaquettes de graphène)

Cas n°5 : influence de GNP (nanoplaquettes de graphène)

Les cellules pérovskites comparées ici sont à base de TiO_2 et de nanoplaquettes de graphène. La Figure IV-20 ci-après présente le comportement dans le noir des cellules pérovskites possédant une couche transporteuse d'électrons à base de $\text{S2TiO}_2\text{R450}$ (TiO_2 pur) et des cellules possédant une couche transporteuse d'électrons à base de $0,04\text{GNP}/\text{S2TiO}_2\text{R450}$ (nanocomposite GNP/ TiO_2).

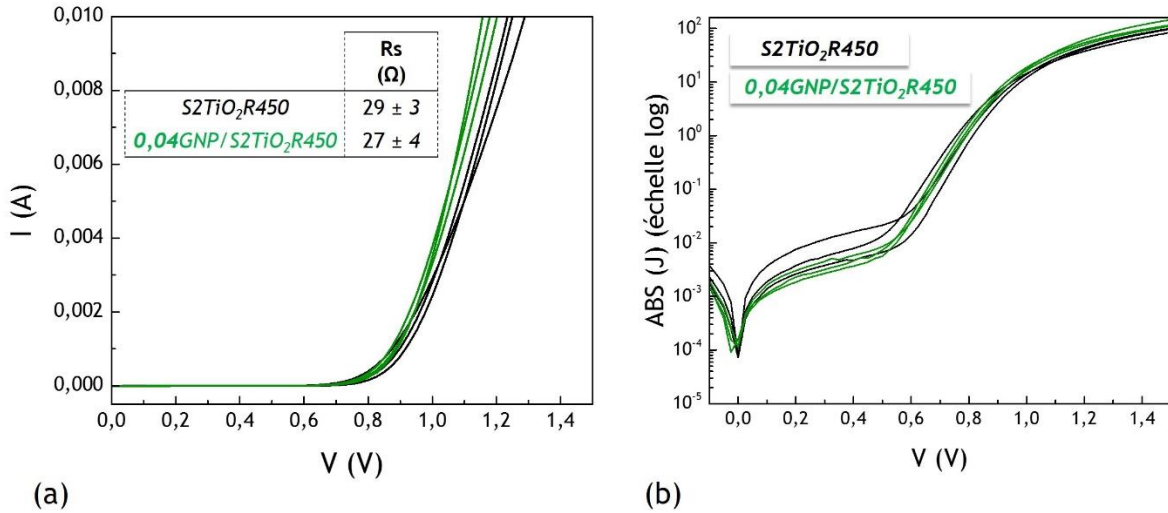


Figure IV-20 (a) Courbe de courant-tension (I - V) dans l'obscurité et Résistances série R_s associées et (b) Représentation en échelle semi-logarithmique des courbes (J - V) correspondantes – comparaison entre des cellules PV pérovskite à base de $\text{S2TiO}_2\text{R450}$ (noir) et à base de $0,04\text{GNP}/\text{S2TiO}_2\text{R450}$ (vert)

Les cellules présentent une bonne conductivité, avec une résistance série R_s estimée à 29Ω en moyenne pour les cellules de référence à base de TiO_2 , et de 27Ω pour les cellules à base de GNP/ TiO_2 . Sur la représentation logarithmique des courbes dans le noir (cf. Figure IV-20 (b)), on remarque un plus faible courant d'obscurité dans l'intervalle $0,1 \text{ V}$ - $0,5 \text{ V}$ qui peut être associé aux courants de fuites présents dans les cellules et qui semblent moins présents dans le cas des cellules à base de GNP/ TiO_2 . De même, la rectification des cellules à base de graphène est améliorée, et la densité de courant sous forte polarisation ($> 1 \text{ V}$) est significativement plus grande. Ce régime, qui peut généralement être associé à un régime limité par la charge d'espace (SCLC) à l'échelle du dispositif, est un indicateur supplémentaire de l'effet positif du graphène sur la mobilité des porteurs de charges et leur extraction.

Après mesure sous illumination, cf. Figure IV-21, l'indice d'hystérèse calculé d'après l'équation de Sanchez et *al.*, est estimé à $0,07$ pour les deux types de cellules comparées (cf. Tableau IV-5)²⁵².

En revanche, la présence du graphène GNP influence significativement les paramètres PV, excepté la V_{oc} qui semble invariable.

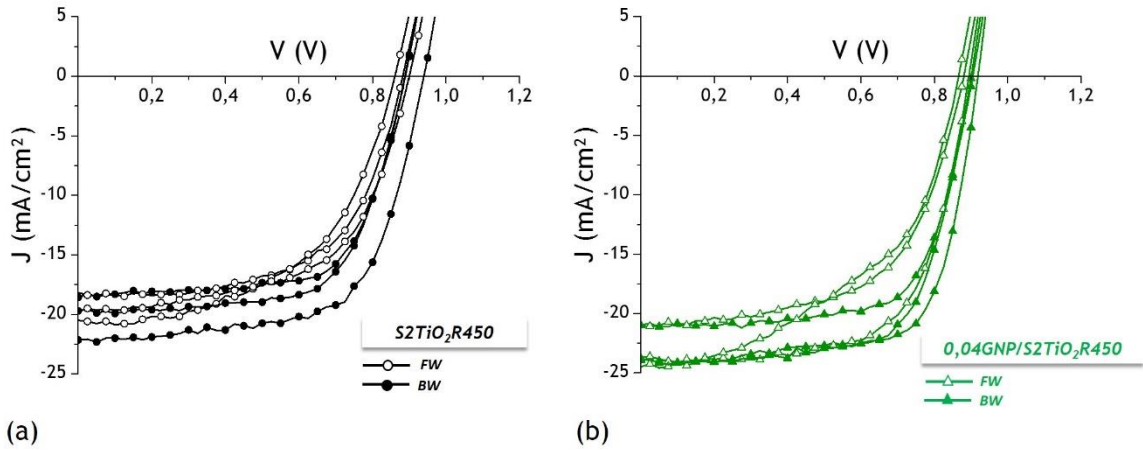


Figure IV-21 Courbes J-V sous illumination standard (1 sun, AM1,5G) (a) Mesures directes FW (b) Mesures inverses BW - comparaison entre des cellules PV pérovskite à base de $S2TiO_2R450$ (noir) et à base de $0,04GNP/S2TiO_2R450$ (vert)

En effet, on peut noter que les cellules qui contiennent du graphène GNP possèdent à la fois un meilleur FF, une faible R_s et une forte R_{sh} , ainsi qu'un meilleur J_{sc} . Que ce soit suite aux mesures en balayage direct ou inverse, le rendement des cellules photovoltaïques pérovskites est significativement amélioré, passant de 12,1 % à 14,1 % d'efficacité (cas du BW). Il s'agit donc d'une amélioration d'environ 17 %. Par ailleurs, ces tendances sont appuyées par les résultats obtenus en spectroscopie de photoluminescence et présentés précédemment (cf. Figure IV-10). Un transfert de charge plus efficace de la pérovskite vers l'ETL à base de $0,04GNP/S2TiO_2R450$ a été mis en évidence, par rapport au transfert de charge de la pérovskite vers un ETL à base de $S2TiO_2R450$.

Tableau IV-5 Paramètres PV associés aux courbes J-V de la Figure IV-21 - Comparaison entre des cellules PV pérovskite à base de $S2TiO_2R450$ (noir) et à base de $0,04GNP/S2TiO_2R450$ (vert) (moyennes + écart-types)

			PCE (%)	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF (%)	R_s (Ω)	R_{sh} (Ω)	HI
FW	TiO_2	$S2TiO_2R450$	9,9 ± 0,5	19,5 ± 1,2	0,88 ± 0,02	58 ± 4	40 ± 3	5187 ± 1480	
	GNP/TiO_2	$0,04GNP/S2TiO_2R450$	11,7 ± 2,1	22,9 ± 1,7	0,87 ± 0,02	58 ± 9	30 ± 5	6557 ± 3557	
BW	TiO_2	$S2TiO_2R450$	12,1 ± 1,4	20,1 ± 1,9	0,90 ± 0,03	67 ± 1	32 ± 2	7798 ± 2550	0,07 ± 0,05
	GNP/TiO_2	$0,04GNP/S2TiO_2R450$	14,4 ± 1,3	23 ± 1,7	0,90 ± 0,01	70 ± 2	26 ± 5	7947 ± 6723	0,07 ± 0,05

Cas n°6 : influence de GNP (nanoplaquettes de graphène)

Il a été vu dans le cas précédent que l'utilisation du nanocomposite $0,04GNP/S2TiO_2R450$ en tant que couche mésoporeuse transporteuse d'électron semble mener à de meilleures performances photovoltaïques qu'avec l'utilisation d'une couche à base de TiO_2 pur $S2TiO_2R450$. Il est proposé ici d'appréhender l'influence des nanoplaquettes de graphène GNP lorsqu'elles sont présentes dans des teneurs différentes. Ainsi, une comparaison a été faite avec des cellules à base d'un nanocomposite d'une plus faible teneur en GNP : $0,02GNP/S2TiO_2R450$ et d'un nanocomposite d'une plus forte teneur : $0,08GNP/S2TiO_2R450$.

Seule une cellule photovoltaïque de chaque type est présentée, dont les différentes caractéristiques sont en Figure IV-22 et Tableau IV-6. Bien qu'une plus grande statistique soit nécessaire pour conforter l'ensemble des observations faites, des différences tout à fait notables sont d'ores et déjà visibles sur ces résultats préliminaires.

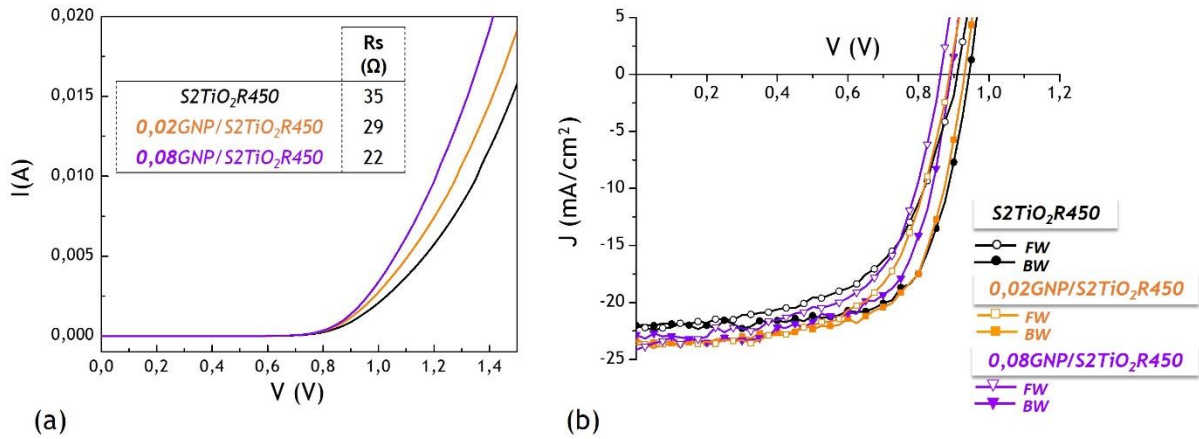


Figure IV-22 (a) Courbe de courant-tension (I - V) dans l'obscurité et Résistances série R_s associées et (b) Courbes J - V sous illumination standard (1 sun, AM1,5G) – comparaison entre des cellules PV pérovskite à base de $S2TiO_2R450$ (noir), de $0,02GNP/S2TiO_2R450$ (orange) et de $0,08GNP/S2TiO_2R450$ (violet)

Tout d'abord, la résistance série R_s décroît avec l'ajout de nanoplaquettes de graphène, aussi bien lorsque les cellules sont caractérisées dans le noir ou bien sous illumination. De plus, les cellules contenant GNP présentent de manière générale un meilleur facteur de forme, une meilleure résistance R_{sh} et une densité de courant J_{sc} plus élevée. Ces propriétés vont dans le sens d'une meilleure séparation et extraction des charges grâce à la présence du graphène.

Plus précisément, la cellule à base de $0,02GNP/S2TiO_2R450$ possède un rendement plus élevé que la cellule à base de $S2TiO_2R450$; il est en moyenne de 12,1 % contre 11,5 % pour la cellule de TiO_2 pur en mesure FW et de 14,5 % contre 14,4 % pour les mesures en BW. Avec l'utilisation de ce matériau en tant qu'ETL, le rendement de conversion de puissance est ainsi augmenté de 12 % en FW et de 0,7 % en BW. On note par ailleurs que l'indice d'hystérèse HI calculé pour cette cellule est de seulement 0,02 tandis qu'il est de 0,05 pour la cellule de référence. La présence de graphène semble ici bénéfique pour la réduction du phénomène d'hystérèse.

Tableau IV-6 Paramètres PV associés aux courbes J-V de la Figure IV-22 (b) - Comparaison entre des cellules PV pérovskite à base de $\text{S2TiO}_2\text{R450}$ (noir), de $0,02\text{GNP}/\text{S2TiO}_2\text{R450}$ (orange) et de $0,08\text{GNP}/\text{S2TiO}_2\text{R450}$ (violet) (moyennes)

			PCE (%)	Jsc (mA/cm ²)	Voc (V)	FF (%)	Rs (Ω)	Rsh (Ω)	HI
FW	TiO_2	$\text{S2TiO}_2\text{R450}$	11,5	21,9	0,90	59	34	2700	
	GNP/TiO_2	$0,02\text{GNP}/\text{S2TiO}_2\text{R450}$	12,9	23,5	0,88	63	27	3882	
	GNP/TiO_2	$0,08\text{GNP}/\text{S2TiO}_2\text{R450}$	12,1	23,5	0,86	60	25	909	
BW	TiO_2	$\text{S2TiO}_2\text{R450}$	14,4	21,9	0,93	70	22	3979	0,05
	GNP/TiO_2	$0,02\text{GNP}/\text{S2TiO}_2\text{R450}$	14,5	23,4	0,92	67	24	5127	0,02
	GNP/TiO_2	$0,08\text{GNP}/\text{S2TiO}_2\text{R450}$	13,6	22,9	0,88	67	21	4479	0,03

Pour une autre teneur en GNP, c'est-à-dire avec un ETL à base de $0,08\text{GNP}/\text{S2TiO}_2$, on remarque que l'efficacité des cellules solaires n'est améliorée que lorsque celles-ci sont mesurées en balayage direct. En effet, le rendement passe de 11,5 % à 12,1 % en balayage direct, tandis qu'il baisse de 14,4 % à 13,6 % en balayage indirect. De plus on remarque que la Voc baisse avec la teneur en graphène. Cette baisse est suffisamment importante dans le cas d'un ETL $0,08\text{GNP}/\text{S2TiO}_2$ pour mener à une baisse générale de l'efficacité de la cellule photovoltaïque. La Voc étant étroitement liée à la nature des matériaux qui composent la cellule solaire, et plus particulièrement à la position des bandes énergétiques et des quasi-niveaux de Fermi sous illumination, ces résultats pourraient être corrélés à la modification des propriétés optiques observées en première de partie de ce chapitre. Il a en effet été observé en Figure IV-6 de la section 4.1.1 que le gap optique de la couche mésoporeuse à base de TiO_2 diminue avec l'augmentation de la teneur en GNP.

De plus, la baisse de la Voc peut être également liée à des phénomènes de recombinaison de charges. Le même phénomène a été reporté par Wang *et al.* qui ont observé une baisse des performances photovoltaïques au-delà d'une certaine teneur en nanoplaquettes de graphène au sein des cellules pérovskites¹⁷². Plus précisément, ils ont relevé une diminution de la Voc avec l'augmentation de la teneur en graphène. Ils ont attribué ce phénomène au fait que le graphène peut plus facilement être en contact direct avec la pérovskite, créant ainsi des contacts moins sélectifs et donnant lieu à des phénomènes de recombinaison entre les électrons du graphène et les trous de la pérovskite. Cette hypothèse est de plus compatible avec les tendances observées dans ce travail de thèse en spectroscopie de photoluminescence (cf. Figure IV-10 de la section 4.1.2). Il a en effet été mis en évidence que le transfert de charge de la pérovskite vers la couche mésoporeuse de TiO_2 n'est pas plus efficace lors de l'utilisation de $0,08\text{GNP}/\text{S2TiO}_2\text{R450}$ comme ETL.

Tout comme dans le cas de rGO, la teneur en GNP dans les couches mésoporeuses à base de TiO_2 semble donc jouer un rôle primordial dans les performances des cellules photovoltaïques pérovskites.

L'ensemble des observations faites tout au long de cette partie sont reprises et discutées dans la section qui suit.

4.2.3. Discussion

Paramètres photovoltaïques

L'influence du graphène, plus particulièrement d'un oxyde de graphène réduit et de nanoplaquettes de graphène, sur les propriétés photovoltaïques des cellules pérovskites a été étudiée tout au long de cette partie.

Certaines observations ont été faites quel que soit le type de graphène utilisé. Tout d'abord, la **teneur en graphène** joue un rôle essentiel. En effet, les performances photovoltaïques semblent augmenter grâce à une certaine teneur en graphène, au-delà de laquelle elles s'amointrissent. Ce phénomène, comme mentionné dans le Chapitre I section 1.B.3.2, a aussi été observé dans la littérature^{172,173,177}.

Si l'on considère les nanocomposites pour lesquels la présence de graphène est bénéfique (dans notre cas les nanocomposites 0,04rGO/S1TiO₂R430 et 0,04GNP/S2TiO₂R450), plusieurs tendances semblent se dégager. On note que la présence de graphène semble bénéfique quelle que soit la qualité des cellules photovoltaïques, et à la fois lors des balayages FW et BW.

Le phénomène prédominant est l'**augmentation de la densité de courant de court-circuit Jsc**. En effet, l'augmentation de Jsc en présence de graphène est significative dans toutes les cellules pérovskites sondées, et semble être le paramètre le plus influant sur l'efficacité globale de la cellule photovoltaïque. Il est corrélé à une augmentation du rendement quantique externe des cellules sur l'ensemble de leur plage de sensibilité spectrale (exemple donné en annexe). Cet effet a aussi été observé systématiquement dans la littérature quel que soit le type de graphène utilisé (oxyde de graphène réduit ou nanoplaquettes de graphène)^{172-174,177,253}. De plus, des résultats préliminaires présentés dans ce chapitre ont également montré une augmentation significative du Jsc avec l'ajout d'oxyde de graphène (GO) dans la couche mésoporeuse de TiO₂. La présence de graphène au sein des cellules photovoltaïques pérovskites mène donc à une **meilleure extraction et collecte des charges photo-générées**.

Globalement, l'incorporation de graphène dans la couche mésoporeuse de TiO₂ mène également à une **réduction de la résistance série Rs**. Cela signifie que le graphène **améliore le transport des charges** au sein de la cellule photovoltaïque. Cela peut être la conséquence d'un transfert des électrons du TiO₂ vers le graphène. En effet, Han *et al.* ont mesuré des valeurs de résistivité plus faibles, et donc une conductivité plus élevée dans le cas de nanocomposites TiO₂/graphène qu'avec du TiO₂ pur¹⁷⁴. L'ensemble des mesures reportées dans ce travail de thèse semble ainsi confirmer cette hypothèse.

De plus, la présence de graphène **augmente la résistance parallèle Rsh**. Cet effet peut être associé à une **réduction des phénomènes de recombinaison**. Le graphène est donc favorable à une **meilleure séparation des charges**. Cette réduction des phénomènes de recombinaison peut être due à une réduction des défauts présents à la surface du TiO₂ et/ou à un transfert de charge du TiO₂ vers le graphène. Si nous prenons en compte l'hypothèse selon laquelle le graphène et le TiO₂ des nanocomposites synthétisés par pyrolyse laser sont liés par des interactions fortes, les liaisons ainsi créées peuvent réduire le nombre de défauts dans le TiO₂, plus particulièrement le nombre de lacunes d'oxygène, et donc réduire le nombre de sites favorables aux phénomènes de recombinaison.

De la même façon, nous pouvons émettre l'hypothèse selon laquelle un transfert de charge du TiO_2 vers le graphène est possible, et favorisé par un meilleur contact entre les deux matériaux. Wang *et al.* ont notamment décrit ce transfert de charge du TiO_2 vers le graphène, à partir des niveaux d'énergie des matériaux présents dans leur cellule photovoltaïque pérovskite, dont l'architecture est la même que celle élaborée dans le cadre de ce travail de thèse (cf. Figure IV-23)¹⁷².

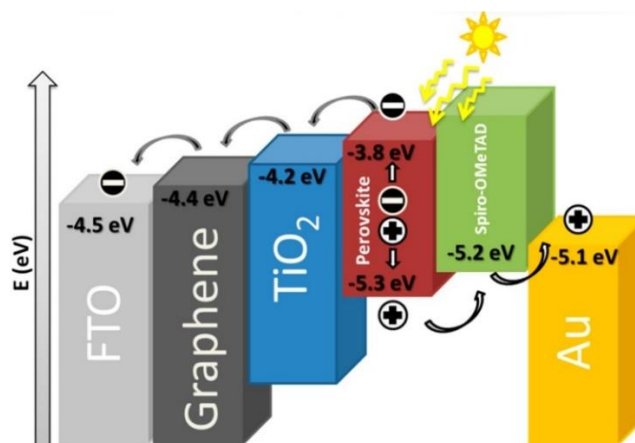


Figure IV-23 Schéma illustrant les niveaux d'énergie des matériaux utilisés dans l'étude de Wang *et al.* Nous pouvons noter que dans leur étude le TiO_2 et le graphène forment une unique couche composite et non deux couches telles que décrites dans ce diagramme¹⁷²

Par ailleurs, l'ensemble de ces observations et hypothèses est renforcé par les résultats obtenus en spectroscopie de photoluminescence, où le transfert de charge de la pérovskite vers le TiO_2 semble plus efficace et plus rapide, phénomènes reportés également dans la littérature. Biccari *et al.* ont notamment montré que lorsque les charges libres sont injectées rapidement de la pérovskite vers l'ETL, la dégradation de la pérovskite et les recombinaisons non radiatives sont réduites²⁴⁸.

L'amélioration de ces paramètres photovoltaïques conduit à une **amélioration globale du facteur de forme FF**, observée en présence de graphène. Ce paramètre est un bon indicateur de la qualité de la cellule photovoltaïque qui se rapproche alors d'un comportement idéal avec un FF élevé. L'obtention de facteurs de forme au-delà de 70 % (74 % obtenus dans le cas le plus favorable) témoigne d'un excellent fonctionnement global des cellules, et d'une ingénierie de l'interface ETL favorable.

L'influence du graphène sur la **Voc** est quant à elle plus difficile à déceler car elle semble dépendre à la fois de la nature du matériau type « graphène », de sa teneur et de la qualité globale de la cellule photovoltaïque, ne rendant aucune tendance observée significative. Ainsi, il paraît délicat à ce stade de conclure à ce sujet.

Néanmoins, il semble clair que d'une manière générale et considérant une certaine teneur en graphène, la présence de graphène au sein de la couche mésoporeuse de TiO_2 **augmente le rendement de conversion de puissance PCE** des cellules pérovskites.

Hystérèse

Le graphène semble bénéfique pour réduire le phénomène d'hystérèse présent dans les cellules pérovskites. Plus particulièrement dans le cas de rGO, nous avons remarqué la réduction de l'indice d'hystérèse établi par Sanchez *et al.*, qui est de 0,16 pour les cellules de référence à base de TiO₂ et qui est diminué d'un facteur 2, plus précisément jusqu'à 0,07 pour les cellules à base de rGO/TiO₂²⁵². Pour rappel, plus l'indice est proche de zéro, moins l'hystérèse est prononcée.

L'influence du graphène présent dans la couche mésoporeuse de TiO₂ sur le phénomène d'hystérèse des cellules photovoltaïques pérovskites a été peu reportée dans la littérature. Seul Sidhik *et al.* ont observé que leur dispositif à base de nanoplaquettes de graphène présente un phénomène d'hystérèse négligeable, comparé à leur dispositif de référence à base de TiO₂¹⁷⁷. Ils ont attribué cette observation à une amélioration de la morphologie de la pérovskite et à une efficacité de collecte de charges plus performante en présence de graphène.

Agresti *et al.*, quant à eux, ont évalué l'indice d'hystérèse d'après l'équation de Sanchez *et al.* lors d'une étude utilisant de l'oxyde de graphène dopé au lithium comme intercalation entre le TiO₂ et la pérovskite²⁵⁴. Ils ont ainsi estimé un indice de 0,23 pour la cellule de référence à base de TiO₂ mésoporeux, abaissé à 0,12 pour la cellule contenant GO-Li. Cette amélioration est attribuée ici à l'amélioration de l'interface entre le TiO₂ et la pérovskite, et plus particulièrement à la réduction des défauts à la surface du TiO₂. Ils s'appuient ici sur les travaux de Reenen *et al.* qui ont montré que le phénomène d'hystérèse est lié à la fois à la migration ionique observée dans la pérovskite lors de l'application d'un potentiel, mais aussi à la présence pièges électroniques à l'interface avec le TiO₂²⁵⁵. Ces pièges donnent lieu à des phénomènes de recombinaison entre les porteurs de charge piégés et les porteurs libres de charge opposée, dont la densité dépend de la distribution ionique au sein de la pérovskite. La réduction des pièges à la surface du TiO₂ contribuerait donc à la réduction du phénomène d'hystérèse.

Par ailleurs, Zhang *et al.* ont mis également en évidence le rôle des lacunes d'oxygène présentes à la surface du TiO₂ comme potentielle source d'hystérèse²⁵⁶. Nous pouvons donc supposer que la présence de graphène réduit effectivement le nombre de lacunes d'oxygène, et donc de défauts à la surface du TiO₂, ce qui va dans le sens d'un contact intime entre le TiO₂ et le graphène présent dans nos nanocomposites synthétisés par pyrolyse laser. Ce point est un aspect marquant de notre étude et illustre la polyvalence du procédé de pyrolyse laser pour l'obtention de composites TiO₂/graphène présentant des propriétés électroniques favorables à l'application photovoltaïque envisagée ici.

Evolution du pourcentage d'amélioration du rendement

Une attention particulière est de plus portée sur l'amélioration du rendement de conversion de puissance des cellules photovoltaïques. On note que les valeurs de rendement reportées dans la littérature correspondent généralement aux mesures effectuées en balayage inverse. Seuls les rendements extraits des mesures réalisées en balayage inverse sont donc discutés ici. L'amélioration des performances des cellules photovoltaïques évaluée dans ce travail de thèse à partir des données en balayage direct est présentée en Annexe A.3.7.

Il a été vu au cours de ce chapitre que l'effet du graphène est significatif, notamment dans le cas de cellules à faibles rendements. Par exemple, dans le cas n°1 présenté dans ce chapitre (section 4.2.1), le rendement de référence (ETL à base de TiO_2 seul) est en moyenne de 7,6 %. Avec la présence de graphène dans la couche mésoporeuse de TiO_2 , le rendement mesuré est de 9,6 %. Le pourcentage d'amélioration du rendement de conversion correspondant est donc de 26 %. L'évolution du pourcentage d'amélioration du rendement de conversion des cellules photovoltaïques a été tracée en fonction du rendement de référence (cas des mesures BW).

La Figure IV-24 (a) représente les pourcentages d'amélioration des rendements en fonction du rendement de référence, recensés lors de ce travail de thèse, indépendamment du type de graphène utilisé. Ces améliorations sont présentées pour les performances photovoltaïques moyennes, mais également en prenant en compte les cellules photovoltaïques les plus performantes (la cellule à base de TiO_2 la plus performante et la cellule à base de graphène la plus performante).

On s'aperçoit alors que l'évolution du pourcentage d'amélioration des rendements semble évoluer linéairement en fonction du rendement de référence. Cette évolution linéaire est représentée par les droites (trait plein et pointillés) tracées en Figure IV-24 (a). Par ailleurs, plus les rendements sont faibles, plus le pourcentage d'amélioration est élevé. Le graphène semble donc particulièrement bénéfique pour des cellules pérovskites peu performantes. On remarque également que le pourcentage associé à l'amélioration des meilleurs rendements et le pourcentage associé à l'amélioration des rendements moyens convergent dans le cas des cellules les plus performantes.

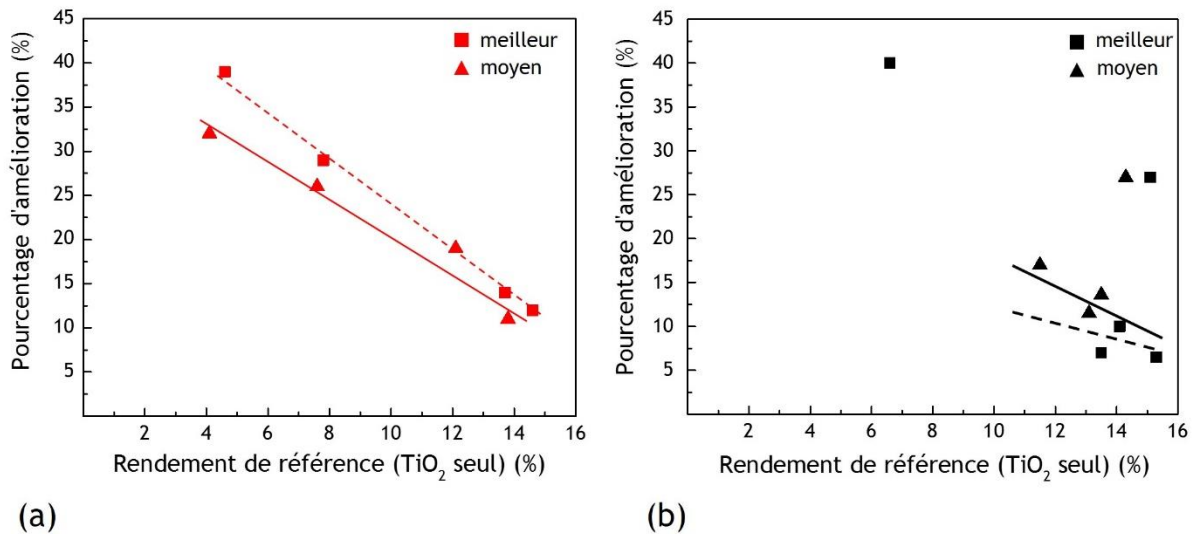


Figure IV-24 Evolution du pourcentage d'amélioration des rendements des cellules photovoltaïques pérovskite recensé avec l'ajout de graphène (tout type de graphène confondu) au sein du TiO_2 mésoporeux, en fonction du pourcentage de référence (TiO_2 pur) – (a) amélioration des rendements moyens et des meilleurs rendements observés dans ce travail de thèse (b) amélioration des rendements moyens et des meilleurs rendements observés dans la littérature^{172-174,176,177,253}

Ce même travail a été réalisé à partir des données reportées dans la littérature, tout type de graphène confondu, et est présenté en Figure IV-24 (b)^{172-174,176,177,253}. Dans la littérature, seules des cellules pérovskites performantes ont été reportées, et la tendance de l'évolution de l'amélioration des rendements associés est illustrée par les droites noires (trait plein et pointillés) tracées en guise d'aide à la lecture de ces données.

La Figure IV-25 compare les différentes améliorations observées dans ce travail de thèse avec celles reportées dans la littérature. D'une manière générale, et considérant une évolution linéaire de cette amélioration, un pourcentage d'amélioration plus important semble être obtenu dans le cadre de ce travail.

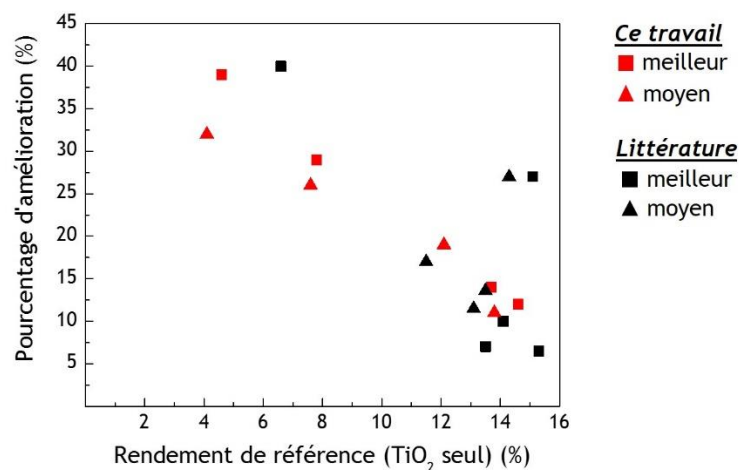


Figure IV-25 Evolution du pourcentage d'amélioration des rendements des cellules photovoltaïques pérovskite recensé avec l'ajout de graphène (tout type de graphène confondu) au sein du TiO₂ mésoporeux, en fonction du pourcentage de référence (TiO₂ pur)

Etant donné que les résultats expérimentaux (de ce travail et de la littérature) ont été comparés indépendamment du type de graphène utilisé, avec la teneur en graphène la plus efficace, nous pouvons faire l'hypothèse que cette différence est due au procédé de pyrolyse laser, qui semble favoriser l'obtention de nanocomposites TiO₂/graphène de haute qualité. Ces tendances confirment l'hypothèse selon laquelle le TiO₂ et le graphène sont intimement liés, permettant ainsi un transfert électronique efficace et donc par conséquent une extraction des charges optimale.

4.3. Conclusion du Chapitre IV

En conclusion, plusieurs points peuvent être retenus à l'issu de ce chapitre IV quant à l'utilisation de nanocomposites oxyde de graphène réduit (rGO)/TiO₂ et de nanocomposites nanoplaquettes de graphène (GNP)/TiO₂ en tant que couche transporteuse d'électrons au sein des cellules photovoltaïques pérovskites.

► Dans le domaine du visible, les couches mésoporeuses à base de TiO₂, de rGO/TiO₂ ou de GNP/TiO₂ possèdent une transmittance équivalente et proche de 100 %.

► Le gap optique du TiO₂ a été évalué à 3,2 eV, correspondant à celui de la phase anatase. Celui-ci n'est pas modifié en présence de rGO mais réduit en présence de GNP.

► La pérovskite déposée sur les poudres issues des synthèses S1 et S2 de pyrolyse laser possède les mêmes propriétés pour tous les échantillons : TiO₂ de référence ou nanocomposites rGO/TiO₂ ou GNP/TiO₂, c'est-à-dire une forte absorption dans le domaine du visible et un gap optique estimé à 1,58 eV.

► La cristallisation de la pérovskite dépend de la morphologie de la couche mésoporeuse sur laquelle elle est déposée, et donc de la taille des nanoparticules de TiO₂ et du procédé d'élaboration de la couche mésoporeuse. Ainsi, la pérovskite déposée sur les poudres issues des synthèses S3 de pyrolyse laser, dont les nanoparticules sont deux fois plus petites que pour les séries S1 et S2, possède une moins bonne absorption et un gap optique légèrement différent selon les échantillons.

► Les propriétés physiques et photovoltaïques dépendent de la teneur en graphène dans les nanocomposites. Dans notre cas les nanocomposites 0,04rGO/S1TiO₂R430 et 0,04GNP/S2TiO₂R450 ont montré des propriétés intéressantes. Une étude plus fine permettrait de déterminer la teneur optimale en graphène, ce qui laisse à ce stade un potentiel d'amélioration des performances non négligeable.

Considérant donc une certaine teneur en graphène bénéfique pour les cellules photovoltaïque pérovskite (que ce soit de l'oxyde de graphène réduit rGO ou des nanoplaquettes de graphène GNP) nous pouvons souligner les points suivants :

► Le transfert de charge de la pérovskite vers la couche mésoporeuse à base de TiO₂ est plus rapide et plus efficace en présence de graphène (rGO ou GNP).

► La présence de graphène augmente de façon significative l'efficacité de la cellule photovoltaïque. Une augmentation de rendement de 13,8 % à 15,3 % a été observée dans le cas de l'utilisation du nanocomposite 0,04rGO/S1TiO₂R430 et une augmentation de 12,1 % à 14,1 % a été observée dans le cas du nanocomposite 0,04GNP/S2TiO₂R450.

► La présence de graphène permet d'améliorer la séparation des charges photo-générées, de réduire les phénomènes de recombinaison, d'améliorer le transport et la collecte des charges au sein de la cellule pérovskite.

► La présence de graphène semble réduire le phénomène d'hystérèse observé entre une mesure J-V en balayage direct et une mesure en balayage inverse. Cela peut traduire une réduction des défauts habituellement présents dans le TiO₂, plus précisément une réduction des

lacunes d'oxygène en présence de graphène. Cette observation est donc en faveur d'une interaction forte entre le TiO_2 et le graphène présents dans les nanocomposites synthétisés par pyrolyse laser.

► Le pourcentage d'amélioration de la cellule pérovskite grâce à la présence de graphène dépend de l'efficacité initiale de la cellule PV. Plus les rendements sont faibles, plus l'effet du graphène est bénéfique.

► Les nanocomposites TiO_2 /graphène synthétisés par pyrolyse laser semblent être particulièrement performants pour les cellules pérovskites, comparés à la littérature. Cela pourrait être expliqué par la présence de liaisons fortes entre le TiO_2 et le graphène, permettant ainsi d'obtenir un meilleur contact électronique ce qui favorise le transfert électronique du TiO_2 vers le graphène.

Conclusion & Perspectives autour des nanocomposites TiO_2 /graphène pour le photovoltaïque pérovskite

Le projet de recherche présenté dans les chapitres précédents s'est déroulé selon deux axes principaux : la synthèse de nanocomposites TiO_2 /graphène par la technique singulière de la pyrolyse laser et l'effet de l'utilisation de ces nanocomposites en tant que matériau transporteur d'électrons au sein des cellules photovoltaïques pérovskites.

La technique de la **pyrolyse laser** a été adaptée au cours de ce travail de thèse pour élaborer des **nanocomposites TiO_2 /graphène** aux propriétés contrôlées. Ces matériaux ont été synthétisés à partir de nano-feuillets carbonés, dispersés dans un précurseur liquide de titane (le tétraisopropoxyde de titane). L'intérêt de la pyrolyse laser réside dans sa **production** qui est **continue** ainsi que dans sa flexibilité qui permet de faire **varier les propriétés** des nanocomposites obtenus. Son développement à plus grande échelle a d'ailleurs déjà été réalisé en 2011 par l'entreprise française Nanomakers pour la production industrielle de nanoparticules de silicium et carbures de silicium de haute qualité¹²⁰.

Il a été possible au cours de ce travail de synthétiser un large panel de nanocomposites non seulement composés de nanoparticules de TiO_2 de phase majoritairement anatase, mais également composés de matériaux de type « graphène » qui présentent des propriétés différentes. En effet, des nanocomposites ont été élaborés à partir d'oxyde de graphène, d'oxyde de graphène réduit ou bien à partir de nanoplaquettes de graphène. La pyrolyse laser permet donc de synthétiser des nanoparticules de TiO_2 autour de matériaux type « graphène », indépendamment des propriétés de ce dernier.

Dans chaque cas, un **bon recouvrement des feuillets de graphène par les nanoparticules de TiO_2** a été observé. De plus, différentes teneurs en graphène ont été obtenues en faisant varier la quantité de graphène dans les précurseurs. La détermination exacte de cette teneur reste un point de recherche à approfondir. Néanmoins, certains nanocomposites **TiO_2 /oxyde de graphène réduit** et **TiO_2 /nanoplaquettes de graphène** élaborés dans le cadre de ce travail présentent des propriétés tout à fait intéressantes pour une application dans les cellules photovoltaïques pérovskites.

En effet, l'utilisation de nanocomposites de type TiO_2 /graphène (à la place du TiO_2 habituellement utilisé) en tant que **matériau transporteur d'électrons** au sein de **cellules PV pérovskites** a démontré des **améliorations significatives** de ces cellules en termes de **rendement de conversion de puissance**. Les meilleures cellules à base de TiO_2 élaborées dans le cadre de ce travail présentent un rendement moyen de 13,8 %, qui monte à 15,3 % pour les cellules à base de TiO_2 /graphène, soit une amélioration de 11 %. Ces améliorations sont dues plus particulièrement au bénéfice du graphène pour une meilleure séparation des charges, une réduction des phénomènes de recombinaison et enfin une meilleure collecte et un meilleur transport des électrons photo-générés.

Ces tendances ont également été observées dans la littérature qui émet l'hypothèse d'un **transfert de charge rapide du TiO_2 vers le graphène**. Cette hypothèse est renforcée par l'étude préliminaire par spectroscopie de photoluminescence, présentée dans ce travail de thèse, qui indique une injection des électrons de la pérovskite vers le TiO_2 plus efficace en présence de graphène.

Par ailleurs, le pourcentage d'amélioration des cellules photovoltaïques observé dans ce travail semble meilleur que celui relevé dans littérature pour une même architecture de cellule PV. Il est alors envisageable d'en déduire que synthétiser des nanocomposites par pyrolyse laser mène à une **interaction forte entre les nanoparticules de TiO_2 et les feuillets de graphène**, favorisant ainsi un transfert électronique entre les deux matériaux. Néanmoins cette hypothèse nécessiterait à minima davantage de statistiques, des mesures de conductivité et une étude poussée des liaisons formées entre le TiO_2 et le graphène pour être confirmée.

De plus, le **potentiel d'amélioration** des cellules photovoltaïques pérovskites grâce à l'utilisation de nanocomposites TiO_2 /graphène est **conséquent**. Il a été par exemple vu que les performances des cellules sont étroitement liées à la teneur en graphène dans la couche à base de TiO_2 et qu'il existe une **teneur en graphène optimale**. Celle-ci n'ayant pas été déterminée dans le cadre de ce travail, il est donc encore possible d'optimiser l'amélioration de l'efficacité des cellules pérovskites.

Il est également envisageable de jouer sur d'autres aspects pour augmenter les performances de ces cellules tels que l'**optimisation du procédé de dépôt de la couche de TiO_2** . En effet, les mêmes conditions ont été utilisées pour élaborer la couche mésoporeuse à base de TiO_2 et de TiO_2 /graphène, or il est tout à fait possible que la présence de graphène modifie la morphologie de la couche et par conséquent les propriétés photovoltaïques de la pérovskite infiltrée. De plus, les paramètres de recuit des poudres issues de pyrolyse laser, nécessaire à l'élimination de carbone amorphe résiduel, peuvent être très probablement encore optimisés, en particulier la température et durée du recuit.

Il pourrait également être intéressant d'élaborer une couche dense à partir de ces nanocomposites TiO_2 /graphène pour des cellules pérovskites aux architectures planaires. En effet, les architectures planaires offrent un intérêt du point de vue de l'élaboration de la couche de TiO_2 mais présentent l'inconvénient d'être fortement sujettes au phénomène d'hystérèse observé dans les cellules PV à base de pérovskite. Il a en effet été observé au cours de ce travail que l'utilisation d'une électrode à base de **TiO_2 /graphène** semble **réduire l'hystérèse**.

D'après la littérature l'atténuation du phénomène d'hystérèse peut provenir de la **réduction des défauts** habituellement présents dans le TiO_2 , plus particulièrement des lacunes d'oxygène, grâce à l'association du TiO_2 avec le graphène. Une réduction du nombre de lacunes d'oxygène, et donc une réduction du piégeage des électrons photo-générés, pourrait également participer significativement à l'amélioration de la collecte et du transport des charges observés dans les cellules pérovskites. Cette hypothèse est cohérente avec l'ensemble des observations faites, et compatible avec l'établissement d'un contact intime entre le TiO_2 et le graphène. Par ailleurs, un lien a été fait dans la littérature entre la stabilité de la pérovskite et les lacunes d'oxygène présentes dans le TiO_2 qui contribuent à la dégradation de la pérovskite. Une piste intéressante à étudier est donc **la stabilité des cellules photovoltaïques pérovskites** en présence d'une électrode de collecte TiO_2 /graphène qui pourrait améliorer leur durée de vie.

De plus, une observation notable de ce travail de thèse est l'amélioration du rendement qui s'est avéré d'autant plus significatif que la cellule était non optimale. Par exemple, pour des cellules PV pérovskite de référence (TiO_2 seul) possédant un rendement moyen de seulement 4,1 %,

une amélioration de 32 % a été observée, tandis que les améliorations des cellules photovoltaïques à l'état de l'art enregistrées sont quant à elles plutôt de l'ordre de 10 %. Cette observation est tout à fait intéressante pour la conservation des performances des cellules pérovskites dans le temps, et donc pour augmenter la **durée de vie** des cellules PV pérovskites. En effet, le bénéfice du graphène pour l'extraction et le transport efficaces des électrons photo-générés pourrait contrebalancer les pertes dues à l'instabilité du matériau pérovskite dans le temps. Il serait de plus intéressant d'étudier l'influence du graphène sur les performances des **pérovskites sans plomb**, actuellement moins performantes que celles contenant du plomb.

Par ailleurs, le bénéfice du graphène pourrait être significatif dans le développement à plus grande échelle de la filière PV à base de pérovskites. En effet, limiter la baisse du rendement associée au passage de la **technologie** des cellules vers celle **des modules** est un enjeu de taille pour cette filière. L'amélioration des rendements des modules élaborés avec une électrode à base de TiO₂/graphène a déjà été obtenue dans la littérature par Agresti *et al.* et semble être une perspective très prometteuse¹⁷⁶. Il serait donc d'intérêt de poursuivre l'étude présentée dans ce manuscrit sur des dispositifs possédant une plus grande surface active.

Un autre enjeu pour le développement à grande échelle de la filière PV pérovskite à base d'une électrode de TiO₂ est l'**abaissement de la température** nécessaire à son élaboration, généralement autour de 500°C, ce qui réduirait les coûts énergétiques de fabrication et serait compatible avec l'élaboration de cellules solaires sur **substrat flexible**. La pertinence de l'utilisation du graphène dans ce cadre a été montrée dans la littérature par Wang *et al.* dont les cellules possédant une électrode à base de TiO₂/graphène élaborée à 150°C ont montré de meilleures performances que les cellules possédant une électrode de TiO₂ élaborée à 500°C.

Enfin, une perspective de recherche incontournable est la combinaison d'une électrode TiO₂/graphène avec d'autres matériaux pérovskites, plus particulièrement avec des **pérovskites à triple cations** qui offrent actuellement aux dispositifs les meilleurs résultats en termes de stabilité et de performances.

L'ensemble de ces observations place les nanocomposites TiO₂/graphène comme matériau transporteur d'électrons de premier plan pour l'élaboration de cellules photovoltaïques pérovskites optimales, et la pyrolyse laser comme un procédé pertinent d'élaboration de nanocomposites TiO₂/graphène.

Chapitre V (Interlude) - Architecture Innovante à base de nanotubes de carbone alignés verticalement (VACNTs)

Chapitre V (Interlude) - Architecture Innovante à base de nanotubes de carbone alignés verticalement (VACNTs)

5.1. Motivations

5.2. Synthèse des VACNTs

5.2.1. *Synthèse de VACNTs de faible densité sur Silicium*

5.2.2. *Synthèse de VACNTs de forte densité sur Aluminium*

5.3. Infiltration de la pérovskite

5.3.1. *Tapis de VACNTs de faible densité sur silicium*

5.3.1.1. *Infiltration de pérovskite sur Si/NTCs (3 μm)*

5.3.1.2. *Infiltration de pérovskite sur Si/VACNTs (40 μm)*

5.3.1.3. *Récapitulatif*

5.3.2. *Tapis de VACNTs de forte densité sur aluminium*

5.3.2.1. *Electrodépôt de ZnO sur VACNTs*

5.3.2.2. *Dépôt de pérovskite*

5.3.2.3. *Stabilité de la pérovskite*

5.4. De l'électrode au dispositif

5.5. Conclusion & Perspectives du Chapitre V

Conclusion Générale & Perspectives

5.1. Motivations

Dans la volonté de développer une électrode collectrice d'électrons efficace pour le photovoltaïque à base de matériaux pérovskite, une stratégie originale a été explorée et est présentée dans ce chapitre. Elle vise à intégrer au sein des cellules pérovskites une électrode formée par un réseau de nanotubes de carbone multi-parois, alignés verticalement, et donc **favorables à un transport de charge directionnel**. On parle plus exactement de **tapis de nanotubes de carbone alignés verticalement** ou **VACNTs** (« *Vertically Aligned Carbon NanoTubes* »).

Comme mentionné dans le chapitre I, des efforts restent en effet à fournir pour améliorer le transport et la collecte des charges au sein des cellules photovoltaïques pérovskites. Dans une architecture classique de cellule pérovskite, la collecte et le transport des électrons à partir de la pérovskite sont assurés par une couche mésoporeuse transparente à base de TiO_2 . Afin d'améliorer cette partie de la cellule solaire, il a été proposé précédemment (chapitres I à IV) d'y intégrer du graphène. Nous nous intéressons dans ce chapitre aux nanotubes de carbone, qui sont également des nanostructures de carbone très prisées pour les applications nécessitant d'excellentes propriétés conductrices et une grande surface spécifique, telles que le photovoltaïque de 3^{ème} génération (cf. Chapitre I, section 1.B.2.).

Dans le cas de la filière photovoltaïque à base de matériaux pérovskites, plusieurs études qui mettent en évidence le bénéfice des NTCs pour le transport des charges dans les cellules pérovskite existent^{257–260}. La plupart du temps, les nanotubes de carbone ont été intégrés aux cellules PV pérovskites afin d'améliorer la collecte des trous, par exemple comme interface entre la pérovskite et le Spiro-OMeTAD, ou bien mélangés au Spiro-OMeTAD (cf. architecture typique d'une cellule pérovskite, Chapitre II, page 79, Figure II-16)²⁵⁸. Un transfert rapide des trous de la pérovskite vers les nanotubes a notamment été mis en évidence avec l'utilisation de nanotubes mono-feuillet, favorisant ainsi la séparation des charges et donc la réduction des phénomènes de recombinaison de charges au sein des cellules^{261,262}. De plus, une amélioration des performances photovoltaïques ainsi que de la stabilité des cellules pérovskites a été observée en présence de NTCs. La réduction de phénomènes de recombinaison de charges a également été observée par Bag *et al.*, avec l'incorporation de nanotubes de carbone multi-feuillets (MWCNTs) dans la couche active de pérovskite²⁵⁷.

D'une manière générale, les nanotubes de carbone sont la plupart du temps présents dans les cellules pérovskites sous forme de film mince élaboré à partir d'une dispersion de NTCs et/ou mélangés à un autre matériau. A ce jour, aucune utilisation de tapis de nanotubes de carbone alignés verticalement (VACNTs) pour le photovoltaïque pérovskite n'a été recensée dans la littérature, ce qui pourrait pourtant présenter un intérêt certain pour un transport rapide et efficace des électrons le long des nanotubes de carbone.

Les applications les plus proches qui utilisent des VACNTs ne concernent que les cellules solaires sensibilisées à colorant (DSSCs). Nous pouvons notamment citer les travaux de Anwar *et al.* qui relatent de nanotubes de carbone alignés verticalement pour l'élaboration d'une

contre-électrode dans le cas de DSSCs à électrolyte liquide, en vue de remplacer l'électrode à base de platine (Pt) habituellement utilisée et très coûteuse²⁶³. Cette architecture de cellule solaire a également été reportée par Dong *et al.* qui ont obtenu des rendements photovoltaïque compétitifs par rapport à leurs cellules de référence comportant une contre-électrode Pt²⁶⁴. Dans le cas d'une utilisation pour la collecte des électrons, il existe l'étude de Chen *et al.*, qui ont utilisé des VACNTs dans l'élaboration de DSSCs à nanocristaux à puits quantiques (*quantum dots*), ainsi que le travail de Zeng *et al.* qui ont élaboré des DSSCs possédant une anode de VACNTs sur substrat d'acier inoxydable. Ici aussi, l'électrolyte utilisé dans les cellules est liquide^{265,266}.

Les synthèses de VACNTs par dépôt chimique en phase vapeur (CVD – *Chemical Vapor Deposition*) sont généralement réalisées entre 600 et 850°C, suivant le support de croissance utilisé ou les caractéristiques des nanotubes de carbones (NTCs) souhaitées. Le verre, habituellement utilisé comme substrat pour les cellules solaires pérovskites, possède une température de transition vitreuse avoisinant les 550°C ; il ne peut donc pas être utilisé comme substrat dans le cadre de notre étude. Le procédé de croissance CVD assisté par aérosol développé au laboratoire LEDNA permet de faire croître des VACNTs sur des substrats tels que le silicium ou l'acier inoxydable, autour de 800-850°C. Plus récemment, il a été adapté pour la croissance sur des supports ne résistant pas à plus de 650°C, tels que aluminium. Ces substrats n'étant pas transparents, une architecture de cellule photovoltaïque où la pérovskite serait infiltrée dans l'espace vide présent entre chaque NTC est donc imaginée de telle sorte que la transparence soit assurée par le matériau transporteur de trous ainsi que par la contre-électrode, comme illustré en Figure V-1.

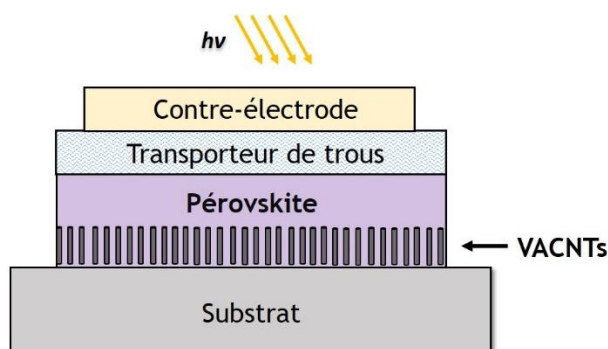


Figure V-1 Proposition d'une cellule solaire à base de pérovskite et bénéficiant d'un tapis de nanotubes de carbone favorisant le drainage des électrons photo-générés

Dans notre cas le dispositif PV final est tout solide, le premier défi en vue de l'élaboration d'un tel dispositif est donc la fabrication d'une électrode optimisée à base de VACNTs permettant une bonne infiltration et une bonne cristallisation de la pérovskite. Les parties suivantes se consacrent aux différentes électrodes élaborées à base de VACNTs et plus particulièrement à l'étude de l'infiltration de la pérovskite au sein du réseau de nanotubes. Les premiers résultats concernant les propriétés photo-physiques de ces systèmes sont également présentés.

5.2. Synthèse des VACNTs

Les synthèses de VACNTs présentées dans ce chapitre ont été réalisées par dépôt chimique en phase vapeur sur la base de la technique développée au LEDNA. La nature du substrat, des précurseurs et les paramètres de synthèse conditionnent les caractéristiques du tapis, telles que son épaisseur (qui correspond à la longueur des nanotubes) et sa densité.

Le procédé de synthèse développé au LEDNA permet de faire croître des VACNTs sur des substrats de quartz à température élevée (850 °C) en utilisant le ferrocène comme précurseur catalytique dissous dans le toluène qui correspond alors à la source carbonée. Par la suite, les croissances ont été réalisées sur des substrats plus conducteurs tel que l'acier inoxydable pour viser des applications de stockage de l'énergie mais qui nécessitaient un dépôt préalable de SiOx afin d'éviter la diffusion du catalyseur dans le substrat^{267,268}. Le procédé a également été adapté pour des croissances de VACNTs directement sur substrat de silicium²⁶⁹. Enfin, pour réaliser des croissances sur aluminium, la température de synthèse a dû être abaissée en dessous de sa température de fusion avoisinant 600 °C et qui rend difficile la décomposition du toluène et du ferrocène. Pour cela, l'utilisation d'une source carbonée se décomposant à plus basse température tel que l'acétylène ainsi que l'utilisation du dihydrogène qui favorise la décomposition du ferrocène sont nécessaires^{270,271}.

- A 850°C, le couple toluène (source de carbone) + ferrocène (catalyseur) est utilisé et conduit à de faibles densités surfaciques (10^9 NTCs/cm² – fort espace intertube autour de 100 nm).
- A 600°C l'acétylène est employé comme précurseur carboné et conduit à de fortes densités surfaciques (10^{10} à 10^{11} NTC/cm² - faible espace intertube autour de 10 nm).

L'idéal pour l'application PV semble d'élaborer des tapis d'une densité permettant de faciliter l'infiltration de la pérovskite entre les nanotubes et d'une épaisseur permettant un transfert de charges plus rapide dans une cellule photovoltaïque fine. Pour cette étude préliminaire, des essais d'infiltration ont été réalisés sur des VACNTs de faible densité sur substrat de silicium et sur des VACNTs de forte de densité sur substrat d'aluminium, dont les synthèses sont décrites ci-après en sections 5.2.1 et 5.2.2.

5.2.1. Synthèse de VACNTs de faible densité sur Silicium

Le procédé de synthèse de CCVD (*Catalytic Chemical Vapor Deposition*) assisté par aérosol consiste à injecter simultanément et continuellement dans un réacteur, le précurseur carboné sous forme liquide ou gazeuse ainsi qu'un précurseur catalytique (généralement un métallocène). Le

précurseur catalytique dissous dans un hydrocarbure liquide est introduit sous forme de fines gouttelettes dans le réacteur où il subit une décomposition thermique. Dès lors, des nanoparticules catalytiques sont formées puis se déposent à la surface du substrat permettant la décomposition du précurseur carboné. Les nanoparticules sont alors enrichies en carbone et rapidement saturées, entraînant la croissance des nanotubes de carbone²⁷². La proximité des nanoparticules catalytiques et la gêne stérique permettent ainsi aux NTCs de croître verticalement par un mécanisme de croissance par la base.

Deux séries de synthèse de tapis de nanotubes de carbone alignés verticalement (VACNTs) ont été réalisées par AACVD (*Aerosol-Assisted Chemical Vapor Deposition*) sur des substrats en silicium dopé p, de 250 μm d'épaisseur et d'une surface d'1 cm^2 . La Figure V-2 schématise le principe de cette synthèse. Le précurseur utilisé pour ces séries est un mélange Toluène/Ferrocène à 1,25 % qui est entraîné dans le réacteur sous forme d'aérosol par un gaz d'entraînement (argon) à un débit d'1 L/min. La synthèse est conduite à une température de 850°C pour permettre la décomposition des précurseurs. Les gaz chauds en sortie de four sont ensuite refroidis par un réfrigérant à eau. Ces conditions conduisent à une densité surfacique d'environ 10^9 NTC/ cm^2 , ce qui correspond à un espacement intertube d'environ 100 nm. Les nanotubes sont des multi-feuillets d'environ 40 nm de diamètre.

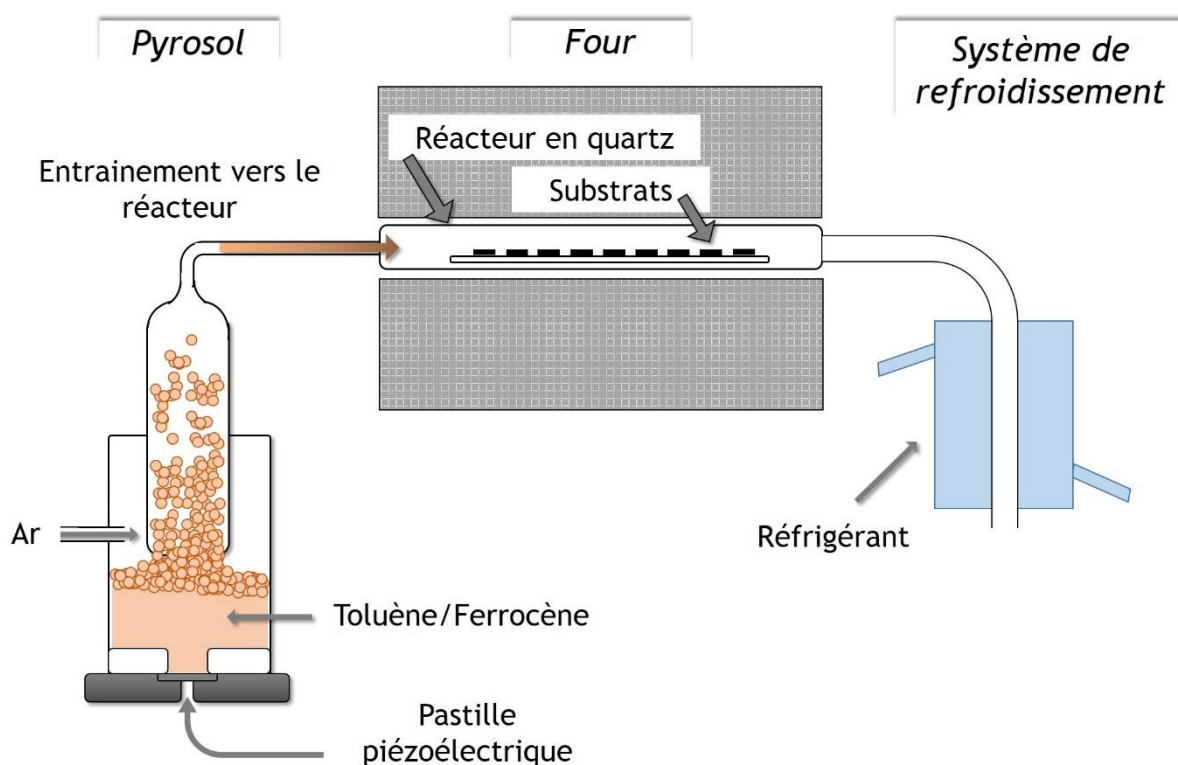


Figure V-2 Schéma illustrant le principe de synthèse de VACNTs sur substrat de silicium

Le montage expérimental correspondant à la synthèse de VACNTs sur silicium est présenté en Figure V-3.

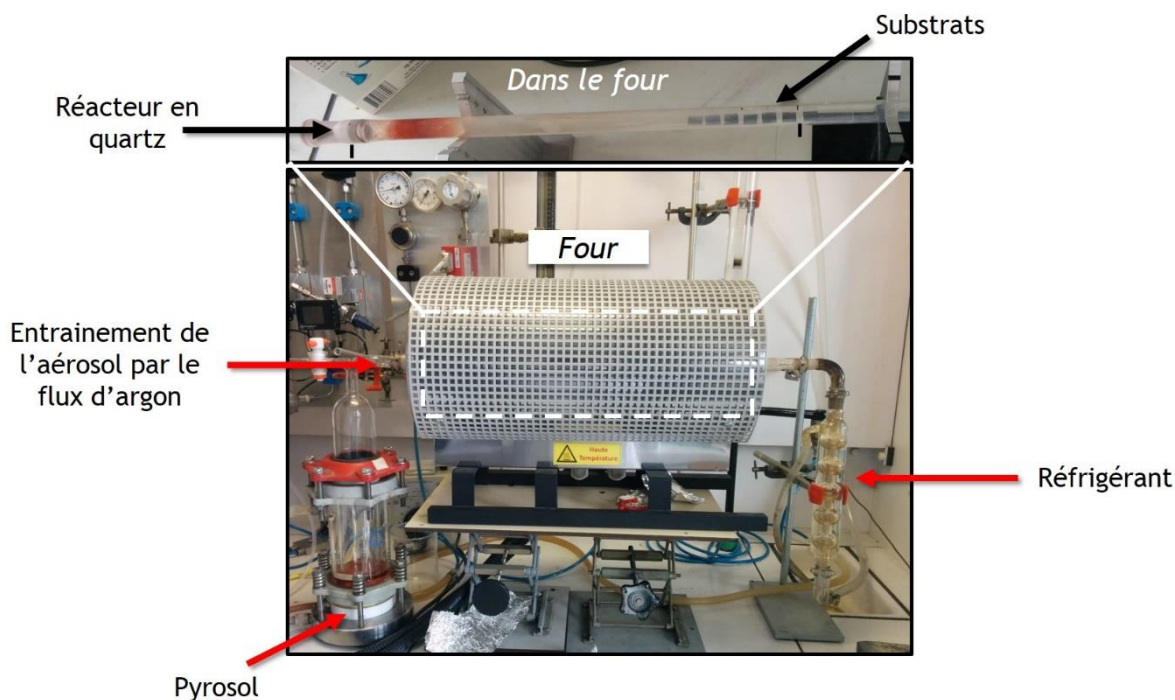


Figure V-3 Montage expérimental pour la synthèse de VACNTs sur silicium

Comme mentionné précédemment, pour une application photovoltaïque nous cherchons ici à obtenir une faible épaisseur de tapis afin de favoriser un transport rapide des charges jusqu'aux électrodes de collecte. Pour rappel, l'ensemble des couches qui constituent les cellules photovoltaïques à base de pérovskite est habituellement de l'ordre du micron (cf. Chapitre II, section 2.3.). Comme l'épaisseur finale du tapis est directement liée à la durée d'injection des précurseurs dans le réacteur, pour obtenir des épaisseurs de tapis les plus faibles possibles, la durée de synthèse est très courte. Deux synthèses ont ainsi été réalisées, l'une d'une durée de 2 minutes, et l'autre d'une durée de 5 minutes. La morphologie des échantillons obtenus est présentée en (Figure V-4).

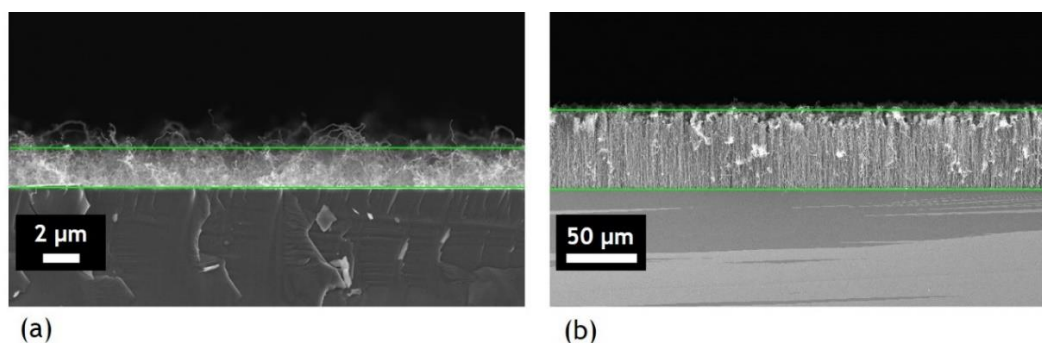


Figure V-4 Images MEB en coupe de VACNTs sur Si (a) après 2 min et (b) après 5 min de synthèse par AACVD à 850°C

Comme l'illustre la Figure V-4, la synthèse de 2 minutes conduit à la formation de nanotubes de carbone qui sont fortement enchevêtrés sur une épaisseur d'environ 3 μm , ce qui correspond au démarrage de la croissance²⁶⁹. La synthèse de 5 minutes mène quant à elle à un tapis de nanotubes de carbone alignés verticalement sur une épaisseur d'environ 50 μm . Comme il s'agit d'un mécanisme de croissance par la base, quelques microns de NTCs enchevêtrés sont également présents à la surface du tapis de 50 μm d'épaisseur. Néanmoins, cet enchevêtrement ne devrait pas perturber l'infiltration de la pérovskite car il y a une forte porosité.

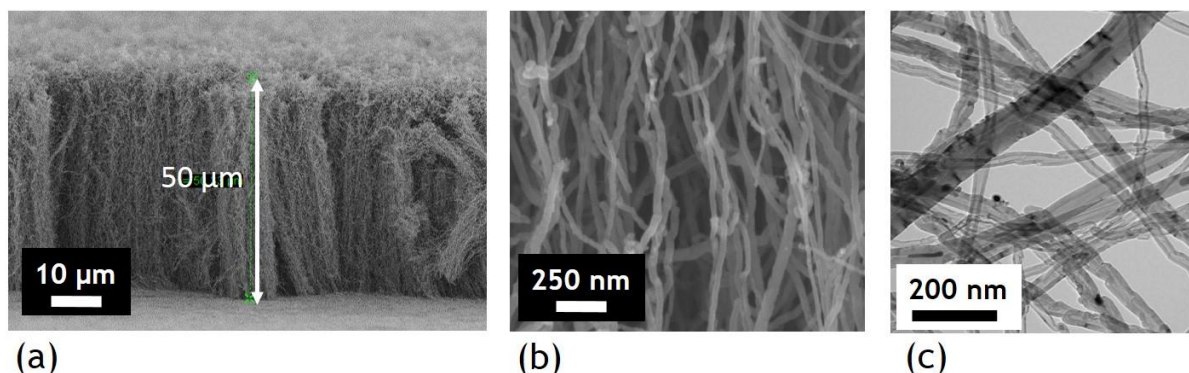


Figure V-5 (a) et (b) Images MEB en coupe d'un tapis de VACNTs de faible densité sur silicium (c) Image MET de NTCs synthétisés par AACVD sur Si

Plusieurs synthèses de tapis de VACNTs peu denses et de faible épaisseur ont été réalisées dans les conditions de cette seconde série de synthèse (durée de 5 minutes) et ont conduit à des tapis de $50 \mu\text{m} \pm 10 \mu\text{m}$ d'épaisseur, tel que présenté en Figure V-5 (a). Les tapis utilisés dans le cadre de l'étude présentée dans ce chapitre sont de l'ordre de 40 μm d'épaisseur. Leurs morphologies sont présentées en Figure V-5 (b) et (c), et leurs caractéristiques sont répertoriées dans le Tableau V-1.

Tableau V-1 Caractéristiques morphologiques et structurales des nanotubes de carbones (NTCs) obtenus après une synthèse AACVD sur silicium à une température de 850°C pour une durée de 5 minutes

Longueur	Diamètre externe moyen	Nombre de feuillets	Surface spécifique	Densité surfacique
40 μm	~40 nm	> 30	50 m^2/g	10^9 NTC/ cm^2

L'obtention de tapis de forte densité n'était pas maîtrisée au laboratoire sur support en Si et a donc nécessité un développement particulier au cours de cette thèse, présenté en Annexe A.3.9.

5.2.2. Synthèse de VACNTs de forte densité sur Aluminium

Dans un second temps des tests d'infiltration de pérovskite ont également été réalisés avec des VACNTs sur substrat d'aluminium (Al). Pour cela, il est nécessaire d'abaisser la température de synthèse en-dessous de la température de fusion du substrat d'aluminium ($\sim 600^\circ\text{C}$). La décomposition du mélange toluène/ferrocène réalisée à 850°C dans le cas des synthèses sur silicium (cf. section précédente 5.2.1.) est plus difficile en dessous de 600°C , c'est pourquoi la source carbonée principale employée ici est l'acétylène, et le ferrocène (catalyseur) est associé à du dihydrogène pour favoriser sa décomposition^{270,271}. La température du four est donc portée à 580°C à une vitesse de $30^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ et celle de l'évaporateur à 200°C sous flux d'argon et dihydrogène. Ces synthèses permettent d'obtenir des tapis alignés de plus forte densité.

Comme dans le cas de synthèse sur silicium, les échantillons sont placés dans le four dans un réacteur en quartz. En revanche, le système d'envoi des précurseurs est différent : ici l'aérosol est généré grâce à un système d'injection qui permet de contrôler la fréquence et la durée d'injection. Les précurseurs de toluène et de ferrocène sont envoyés sous forme de gouttelettes dans un évaporateur dont la température est de 200°C . Le gaz obtenu est alors entraîné dans le réacteur par un mélange d'argon (gaz porteur), de dihydrogène et d'acétylène. Une étude paramétrique détaillée a été réalisée durant les travaux de thèse de F. Nassoy permettant de définir l'influence des conditions d'injection des précurseurs carbonés et catalytiques sur la qualité et la répétabilité des croissances de VACNTs sur support d'aluminium²⁷⁰.

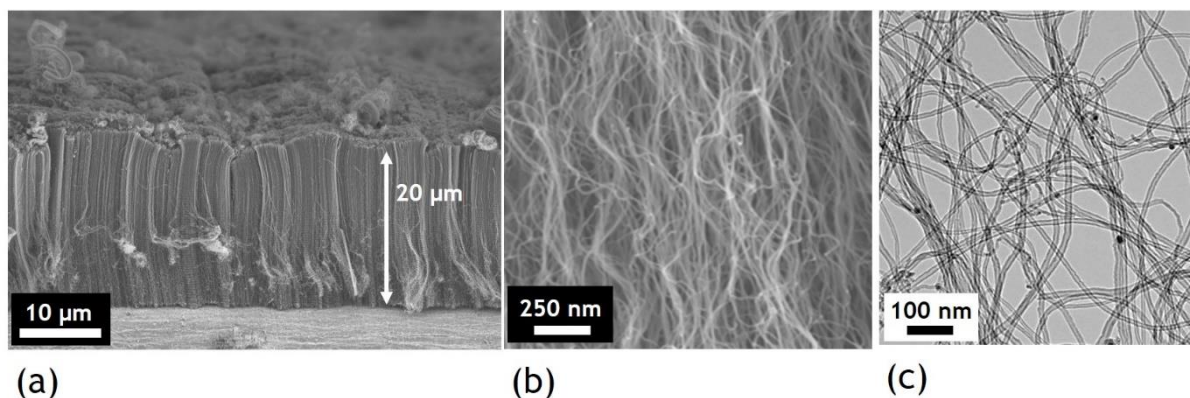


Figure V-6 (a) et (b) Images MEB en coupe d'un tapis de VACNTs de forte densité sur aluminium²⁷³ (c) Image MET de NTCs synthétisés par CVD sur Al

Les VACNTs ont été synthétisés sur des pastilles d'Al d'une épaisseur de $60\ \mu\text{m}$ et d'un diamètre de $12\ \text{mm}$. La température du four est de 580°C pour une durée d'injection de 10 minutes avec un débit total de $0,333\ \text{L/min}$. Ces échantillons ont été obtenus dans le cadre de la thèse de B. Pibaleau, leur morphologie est présentée en Figure V-6 (b) et (c)²⁷³. Les

caractéristiques des NTCs obtenus dans ces conditions sont présentées en Tableau V-2. Leur infiltration par une solution de précurseurs de pérovskite fait l'objet de la section 5.3.2.

Tableau V-2 Caractéristiques morphologiques et structurales des nanotubes de carbones (NTCs) obtenus après une synthèse CVD (système d'injection) sur aluminium à une température de 580°C pour une durée de 10 minutes.

Longueur	Diamètre externe moyen	Nombre de feuillets	Surface spécifique	Densité surfacique
20 μm	8,7 \pm 1,6 nm	5 à 9	410 m ² /g	10 ¹¹ NTC/cm ²

5.3. Infiltration de la pérovskite

Les essais d'infiltration visent à évaluer la qualité de remplissage de l'espace entre les nanotubes de carbone par la pérovskite, et ce par le biais d'analyses de microscopie électronique à balayage. L'objectif de ces analyses est notamment de pouvoir répondre aux questions suivantes :

- La perovskite s'infiltre-t-elle jusqu'à la base des nanotubes ?
- La cristallisation de la perovskite induit-elle une modification de l'alignement des nanotubes ?
- La morphologie de la perovskite change-t-elle dans la zone d'infiltration ?

Intuitivement, on peut penser que plus l'espace entre les nanotubes est grand, plus la solution de pérovskite est susceptible de s'infiltrer jusqu'à la base du tapis pour ensuite cristalliser. Les premiers essais d'infiltration ont donc été conduits sur les tapis de **VACNTs de faible densité** sur silicium et sont présentés ci-après.

5.3.1. Tapis de VACNTs de faible densité sur silicium

Les essais d'infiltration de la pérovskite sur les VACNTs de faible densité déposés sur silicium ont été réalisés à la fois sur les NTCs enchevêtrés sur 3 μm d'épaisseur (correspondant au début de croissance des VACNTs) et sur les tapis de 40 μm d'épaisseur (cf. Figure V-7). La première série de dépôt sur réseau de NTCs enchevêtrés de 3 μm permet de contribuer à la sélection de la meilleure approche d'infiltration de pérovskite à développer sur tapis de NTCs alignés plus épais (40 μm), qui possèdent également une zone de NTCs enchevêtrés (sommet du tapis).

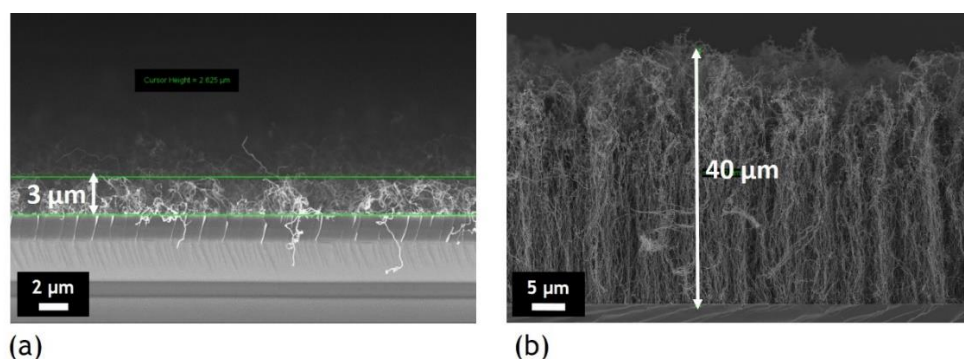


Figure V-7 Morphologie des NTCs sur Si – coupe MEB (a) après 2 min et (b) après 5 min de synthèse par AACVD à 850°C

Trois dépôts de pérovskite ont été comparés :

- Dépôt 1 : **MAPI-Cl (une étape)**
- Dépôt 2 : **MAPI (une étape)**
- Dépôt 3 : **MAPI (deux étapes)**

Le dépôt 1 s'effectue en **une étape** et conduit à la formation d'une pérovskite de type MAPI-Cl ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$). Le dépôt 2, également en une étape, conduit à une pérovskite de type MAPI ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$). Ces méthodes, dites « one-step », sont privilégiées par l'institut XLIM car elles sont plus faciles à transposer pour des techniques d'impression. Le dépôt 3 a quant à lui été effectué en **deux étapes** (« two-step ») et forme une pérovskite du type MAPI²⁷⁴. Le principe de ces trois synthèses de pérovskite est présenté en section 2.3.4. de ce manuscrit de thèse (Chapitre II). Dans les cas présentés ci-après, une goutte de 10 µL de solution de précurseur de pérovskite (à base de MAI, DMF, PbI_2 ou PbCl_2) a été déposée puis étalée par spin-coating (2000 rpm, 2000 rpm/s, 20 sec). Pour le procédé en deux étapes, la deuxième étape du procédé a été effectuée par trempage. De plus, dans chacun des cas, un recuit à 70°C a été effectué après chaque dépôt.

5.3.1.1. Infiltration de pérovskite sur Si/NTCs (3 µm)

MAPI-Cl déposée en une étape sur NTCs enchevêtrés

Le premier échantillon étudié est un dépôt de pérovskite MAPI-Cl en une étape sur un réseau de NTCs enchevêtrés sur une épaisseur de 3 µm. La pérovskite a cristallisé sur une épaisseur d'environ 2 µm (pour les zones les plus épaisses). Une analyse MEB de surface (cf. Figure V-8 (a) et (b)), révèle une irrégularité de la couche montrée par la présence de zones claires et de zones foncées. Ces nuances peuvent être dues aux différentes épaisseurs de la couche. Les zones les plus claires correspondent aux zones où la pérovskite est la plus épaisse, que l'on peut voir en coupe sur la Figure V-8 (c).

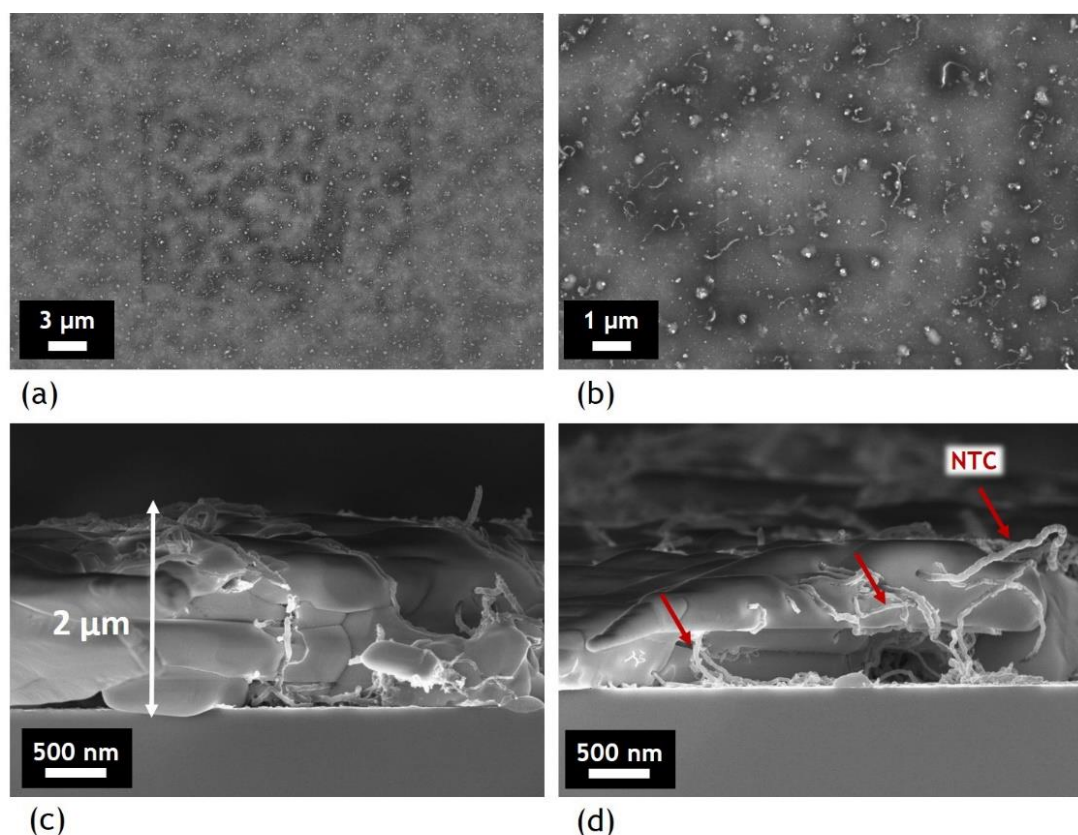


Figure V-8 Images MEB en surface (a) et (b) et en coupe (c) et (d), après dépôt en une étape de pérovskite de type $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ (MAPI-Cl) sur NTCs enchevêtrés

De plus, des points clairs sont observés en surface de dépôt, cf. Figure V-8 (b), correspondant à la partie supérieure des nanotubes de carbone. Des nanotubes sont visibles suivant leur longueur, dont certains sont indiqués par des flèches sur la Figure V-8 (d), où ils se mélangent à la pérovskite qui a formé de gros cristaux allongés. Bien que la couche ne soit pas homogène et les nanotubes de carbone initialement enchevêtrés, la solution de pérovskite semble s'être infiltrée et avoir cristallisé entre les nanotubes, avec peut-être un léger tassement puisque l'épaisseur finale est plutôt de 2 μm environ.

MAPI déposée en une étape sur NTCs enchevêtrés

La Figure V-9 montre des images MEB d'un échantillon après dépôt en une étape d'une solution de pérovskite MAPI sur le réseau de NTCs enchevêtrés. Une observation de la surface montre que la pérovskite a formé des épis à la surface de l'échantillon, entre lesquelles les nanotubes de carbone sont apparents (cf. Figure V-9 (a) et (b)). L'épaisseur de la couche est inhomogène et dépendante de ces zones comme on peut le voir d'après l'observation en coupe présentée en Figure V-9 (c). Elle est maximale ($\sim 4 \mu\text{m}$) pour les zones les plus recouvertes de pérovskite et minimale entre les épis, ainsi qu'à leur base.

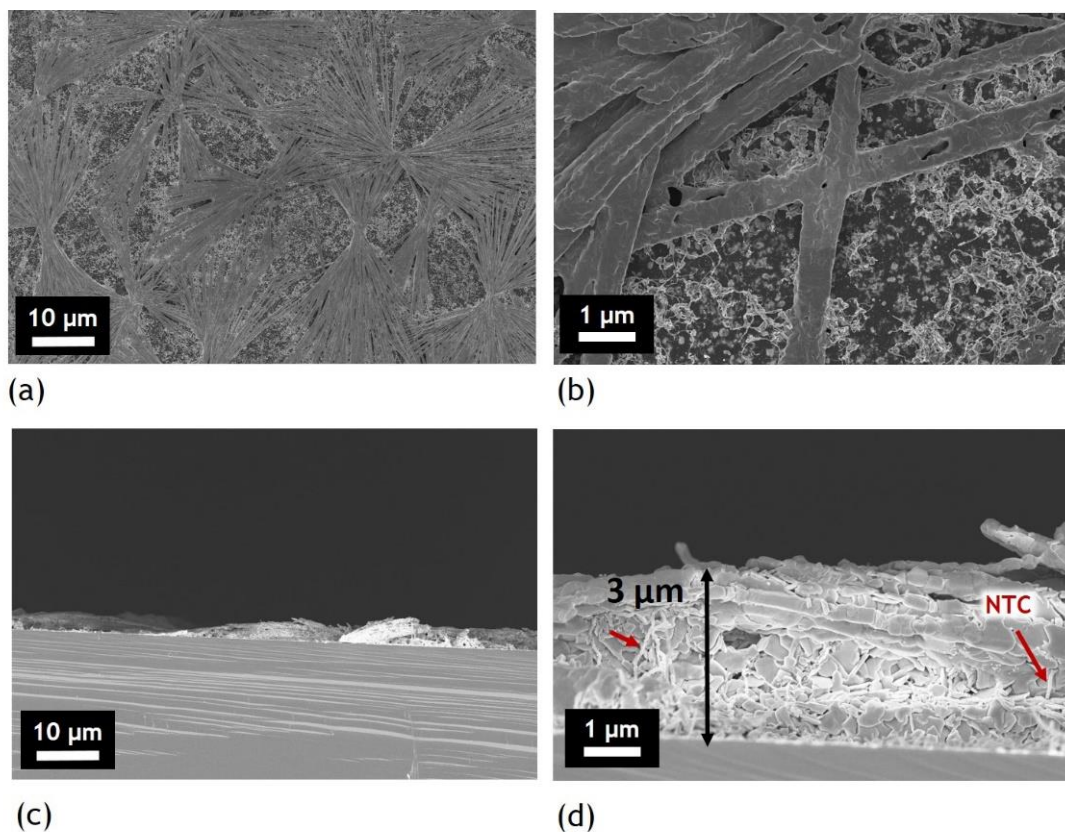


Figure V-9 Images MEB en surface (a) et (b) et en coupe (c) et (d), après dépôt en une étape de pérovskite de type $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (MAPI) sur NTCs enchevêtrés

Par ailleurs, la Figure V-9 (d), qui est une vue en coupe d'un des épis de pérovskite, nous montre un mélange entre la pérovskite et les nanotubes de carbone. La pérovskite est présente également sous forme de cristaux cubiques situés sous les cristaux allongés de pérovskite que l'on a pu observer à la surface. Dans le cas de ce dépôt de MAPI en une étape, le recouvrement des nanotubes n'est que partiel, ce qui n'est pas souhaitable.

MAPI déposée en deux étapes sur NTCs enchevêtrés

Le dépôt en deux étapes (« two-step ») de la même solution de pérovskite que précédemment (MAPI), mène à un meilleur recouvrement des nanotubes de carbone (cf. Figure V-10 (a)) qu'avec un procédé en une étape, bien que de nombreuses zones sans pérovskite existent encore (cf. Figure V-10 (b)). L'épaisseur de la couche est d'environ 3 μm (cf. Figure V-10 (c) et (d)). La pérovskite a cristallisé sous forme de plus petits cristaux et dans des formes diverses, tout en s'étant associée intimement au sein du réseau de nanotubes.

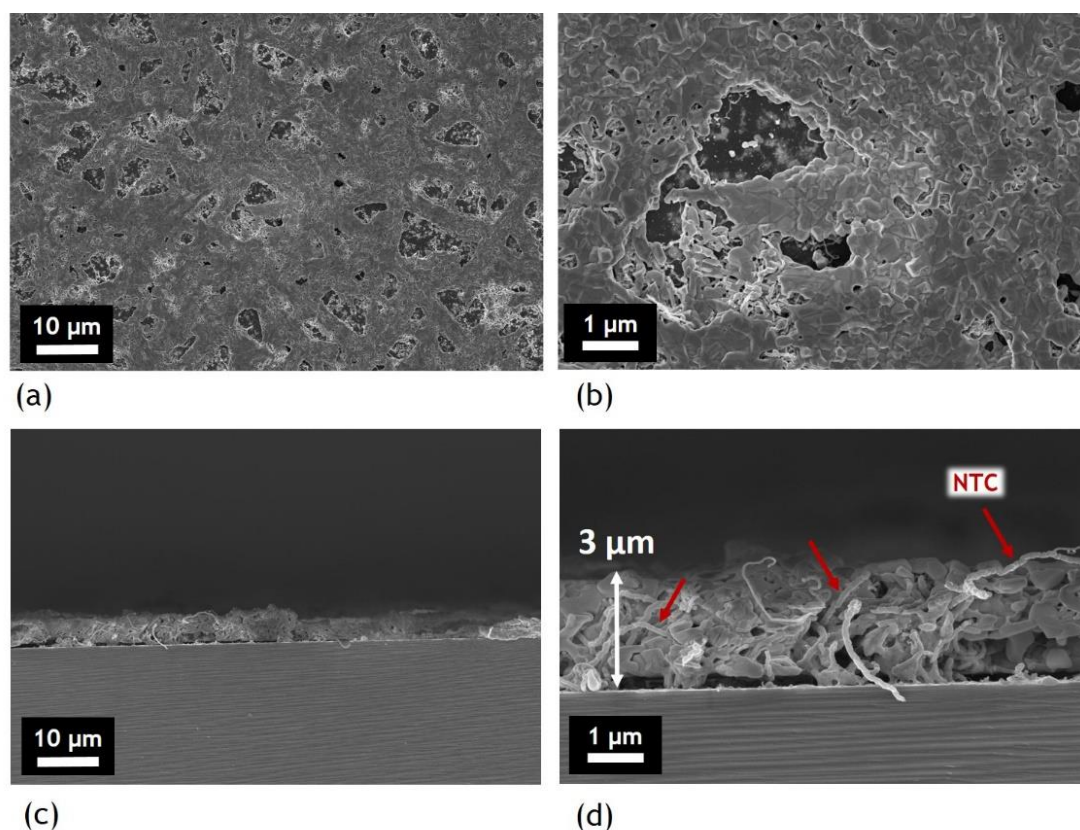


Figure V-10 Images MEB en surface (a) et (b) et en coupe (c) et (d), après dépôt en deux étapes de pérovskite de type $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (MAPI) sur NTCs enchevêtrés

D'une manière générale, la pérovskite présente une morphologie très différente selon sa nature (MAPI chlorée ou non) et son procédé de dépôt (une ou deux étapes). Dans aucun des cas elle n'a conduit à un dépôt homogène à la fois en surface du réseau de NTCs enchevêtrés (recouvrement partiel du substrat) et dans son épaisseur. De plus, les nanotubes de carbone qui ont poussé sur une hauteur de 3 μm ne sont pas alignés. Il est donc intéressant d'étudier le comportement de la pérovskite lorsqu'elle est infiltrée sur des tapis plus épais (40 μm) avec des nanotubes alignés verticalement.

Comme nous l'avons vu, l'enchevêtrement des NTCs est poreux et la solution de pérovskite a pu s'infiltrer et donner lieu à une perovskite qui a cristallisé entre les nanotubes du réseau enchevêtré et non uniquement en surface. Cette observation est donc positive quant à la faisabilité d'infiltrer la pérovskite entre des nanotubes sur une plus grande épaisseur. En effet, cet aspect est important car les nanotubes enchevêtrés sur quelques microns tels que présentés précédemment sont également présents en haut des tapis de 40 μm , puisqu'ils correspondent au début de croissance des nanotubes (croissance qui s'effectue par la base). La suite de cette section présente les morphologies obtenues après ces trois différents dépôts de pérovskite sur des nanotubes de carbone de faible densité alignés sur 40 μm .

5.3.1.2. Infiltration de pérovskite sur Si/VACNTs (40 μm)

MAPI-Cl déposée en une étape sur VACNTs 40 μm

La Figure V-11 présente l'aspect de l'échantillon de VACNTs de 40 μm sur Si après dépôt de la pérovskite chlorée en une étape. On remarque sur le cliché MEB de surface (a) que le dépôt a conduit à la formation de grandes cavités au sein du composite pérovskite/VACNTs. Cette morphologie est attribuée au regroupement des nanotubes de carbone lors de l'évaporation du solvant contenu dans la solution de pérovskite, créant des zones creuses. Ce phénomène de regroupement des NTCs a été observé dans la littérature dans le cas de l'évaporation de plusieurs solvants, y compris le DMF (solvant présent dans la solution de précurseurs de pérovskite)²⁷⁵⁻²⁷⁸.

Ici, la pérovskite a cristallisé essentiellement au niveau des « paquets » de nanotubes de carbone, sous la forme de gros cristaux. La Figure V-11 (b) présente le sommet d'un groupe de nanotubes où l'on voit ces gros cristaux de pérovskite, mélangés aux nanotubes.

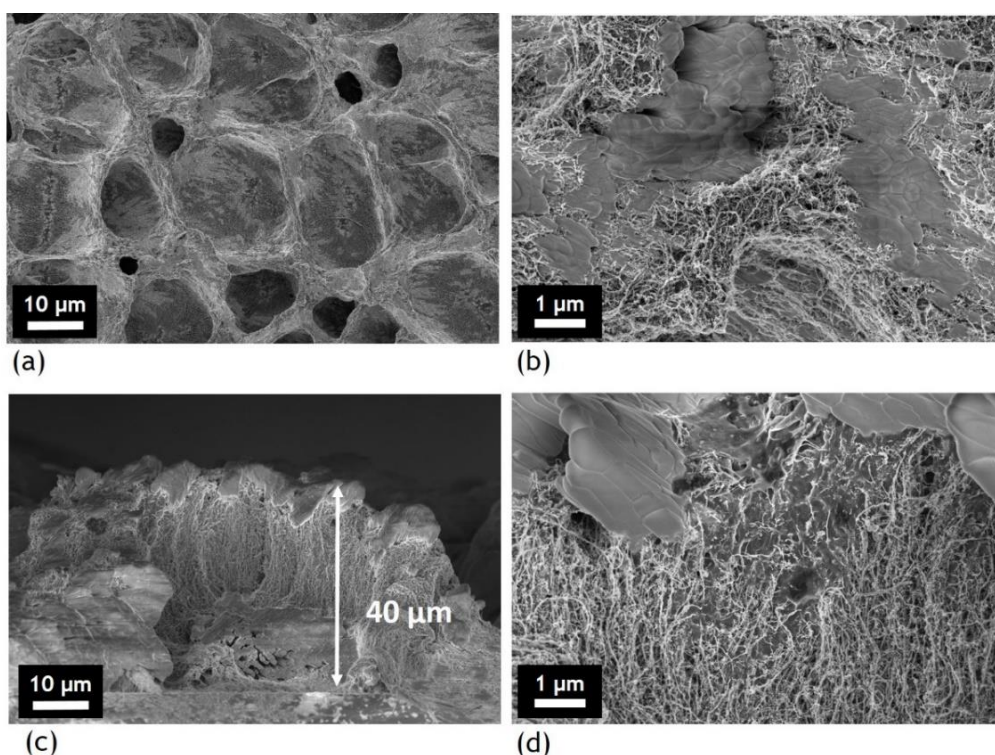


Figure V-11 Images MEB en surface (a) et (b) et en coupe (c) et (d), après dépôt en une étape de pérovskite de type $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ (MAPI-Cl) sur VACNTs de 40 μm

S'il l'on s'intéresse maintenant à l'observation MEB faite en coupe (cf. Figure V-11 (c)), il est intéressant de remarquer que malgré l'effet de regroupement des nanotubes, leur hauteur est relativement bien conservée ($\sim 40 \mu\text{m}$). On observe également les gros cristaux de pérovskite

en surface, recouvrant les nanotubes. Ils sont également présents par endroits, orientés horizontalement au fond des cavités. On retrouve donc ici en fond de cavité et en surface des nanotubes (zone enchevêtrée du début de croissance) la même morphologie de pérovskite que lors du dépôt de cette même pérovskite (MAPI-Cl) sur les NTCs enchevêtrés sur 3 μm présentés précédemment.

Lorsque l'on regarde plus en détails dans le tapis (cf. Figure V-11 (d)), on peut voir que la pérovskite s'est infiltrée entre les tubes et forme une matrice qui englobe les nanotubes. Quant à l'alignement, celui-ci semble globalement conservé (c) mais localement désordonné (d).

Ces observations indiquent donc que la morphologie de la pérovskite MAPI-Cl ne dépend pas uniquement du type de dépôt utilisé, mais également de la morphologie des nanotubes de carbone. Il semble de plus possible d'infiltrer la solution de pérovskite le long des nanotubes de carbone tout en conservant l'épaisseur initiale du tapis de VACNTs.

MAPI déposée en une étape sur VACNTs 40 μm

Le dépôt en une étape de solution de MAPI a conduit à une couche d'une épaisseur d'environ 30 μm formant des cavités moins bien définies qu'avec la MAPI-Cl (Figure V-12 (a)). On observe un mélange NTCs/pérovskite où les NTCs ne sont plus alignés mais sont enchevêtrés dans la pérovskite, formant ainsi une couche poreuse (Figure V-12 (c) et (d)).

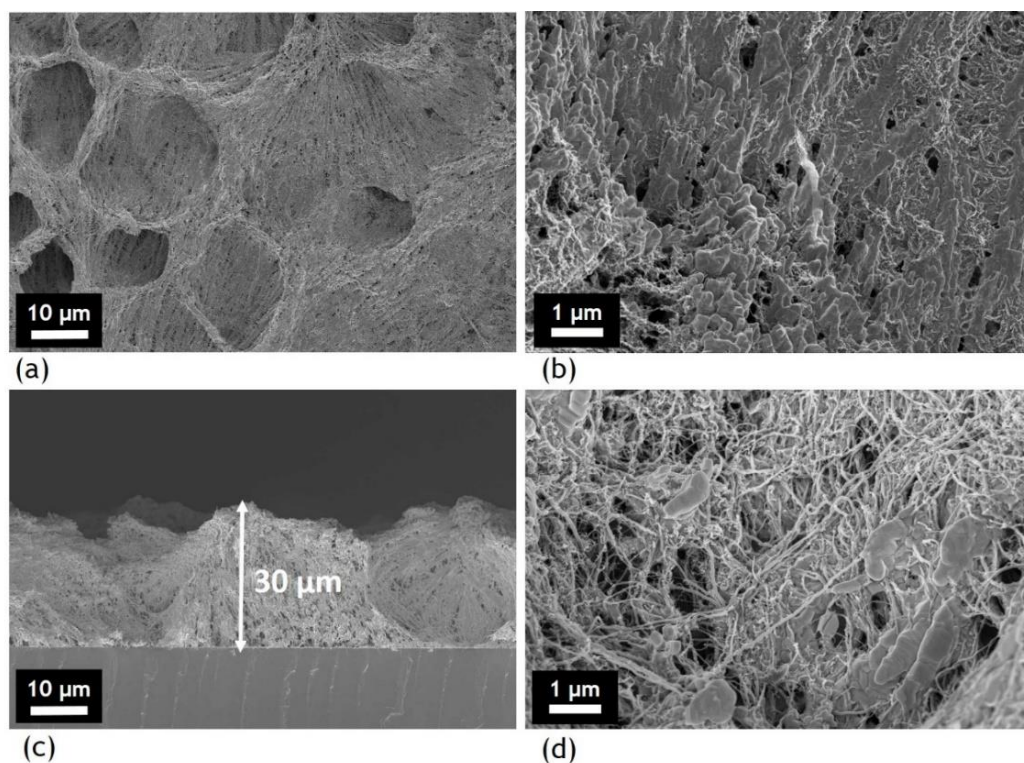


Figure V-12 Images MEB en surface (a) et (b) et en coupe (c) et (d), après dépôt en une étape de pérovskite de type $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (MAPI) sur VACNTs de 40 μm

Pour rappel, ce dépôt de MAPI a donné lieu à des cristaux allongés en épis lorsque déposé sur les NTCs enchevêtrés sur 3 μm d'épaisseur. Ici, la forme oblique se retrouve le long, ou bien autour des nanotubes, sans différence notable entre le sommet et la base du tapis de VACNTs.

MAPI déposée en deux étapes sur VACNTs 40 μm

D'après les analyses MEB, la présence de cavités, conséquence d'une compaction des tapis de VACNTs, est également observée après le dépôt en deux étapes de MAPI sur VACNTs de 40 μm . Néanmoins, on peut voir en Figure V-13 (a) que la pérovskite a également cristallisé en fond de cavité, ne laissant apparaître que quelques « trous ». De plus, contrairement à la MAPI déposée en une étape, la solution de MAPI déposée en deux étapes mène à une couche dense formée par de petits cristaux cubiques de pérovskite, bien visibles à la surface et dans l'épaisseur du tapis de NTCs, ainsi qu'au fond des cavités, cf. Figure V-13 (b).

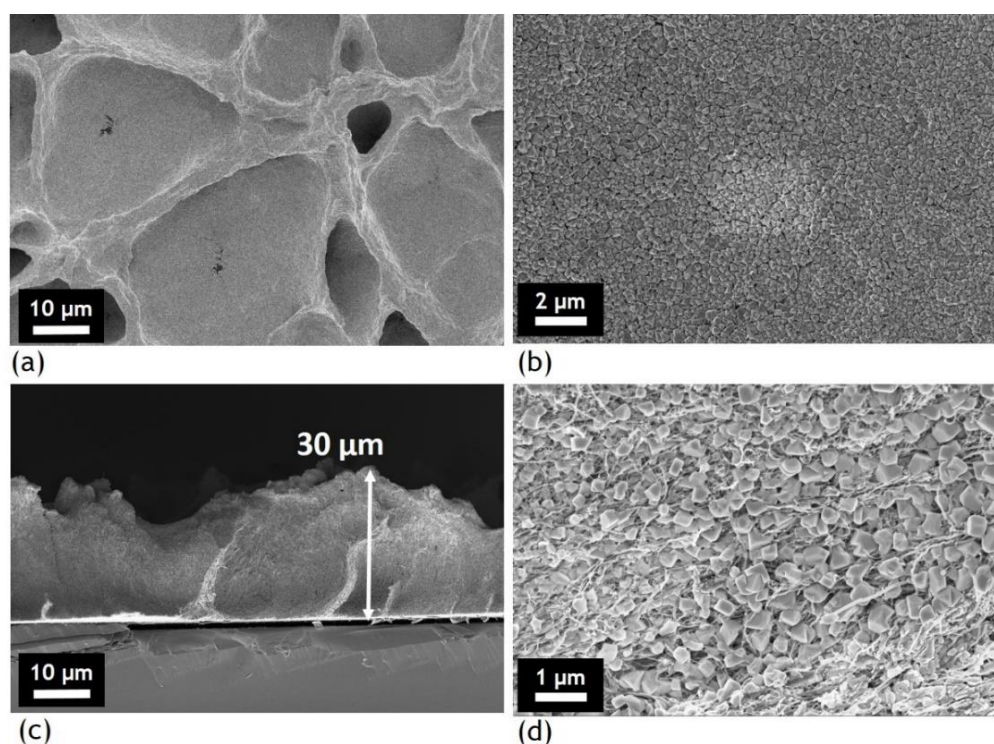


Figure V-13 Images MEB en surface (a) et (b) et en coupe (c) et (d), après dépôt en deux étapes de pérovskite de type $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (MAPI) sur VACNTs de 40 μm

La Figure V-13 (c) présente la morphologie en coupe de l'échantillon. Dans les zones où les VACNTs ont été « compactés » sous l'effet de l'évaporation du solvant, leur épaisseur est encore d'environ 30 μm par rapport aux 40 μm du tapis initial. Bien que fortement perturbé par endroits (leur orientation est parfois oblique dans les cavités (Figure V-13 (d)) leur alignement dans les zones compactées semble relativement bien conservé comme on peut le voir sur la Figure V-14 qui compare la morphologie du tapis avant et après dépôt.

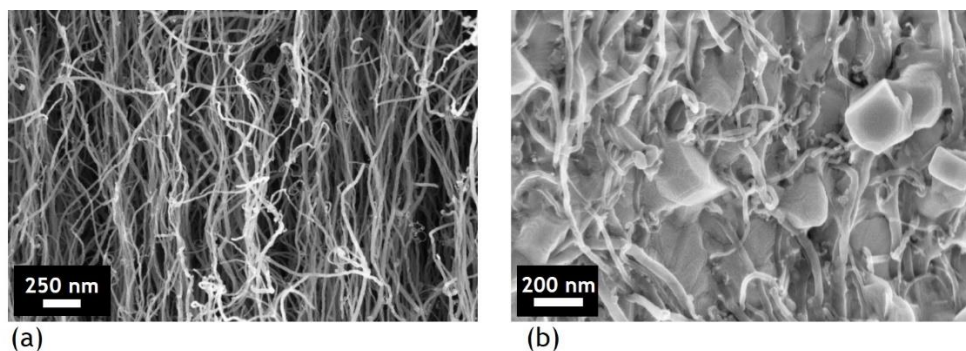


Figure V-14 Images MEB en coupe (a) du milieu du tapis de VACNTs de 40 μm d'épaisseur sur Si (b) du tapis après infiltration de la pérovskite qui a cristallisé sous la forme de petits cubes (dépôt en deux étapes)

Globalement, le dépôt de pérovskite MAPI en deux étapes a permis d'obtenir une cristallisation de la pérovskite sous formes de petits cubes de la base jusqu'au sommet du tapis, ainsi que dans les cavités créées lors de l'évaporation du solvant.

Homogénéité des dépôts (VACNTs 40 μm)

Il est intéressant de souligner que l'homogénéité en surface des dépôts de pérovskites sur les VACNTs de 40 μm peut être appréhendée rapidement par microscopie optique. La Figure V-15 compare la surface des différents échantillons étudiés. L'image (a) correspond à l'état de surface avant dépôt de pérovskite, c'est-à-dire à des nanotubes de carbone « nus ». Les images (b), (c) et (d) correspondent respectivement à l'état de surface après dépôt de pérovskite MAPI-Cl en une étape, de MAPI en une étape et de MAPI en deux étapes.

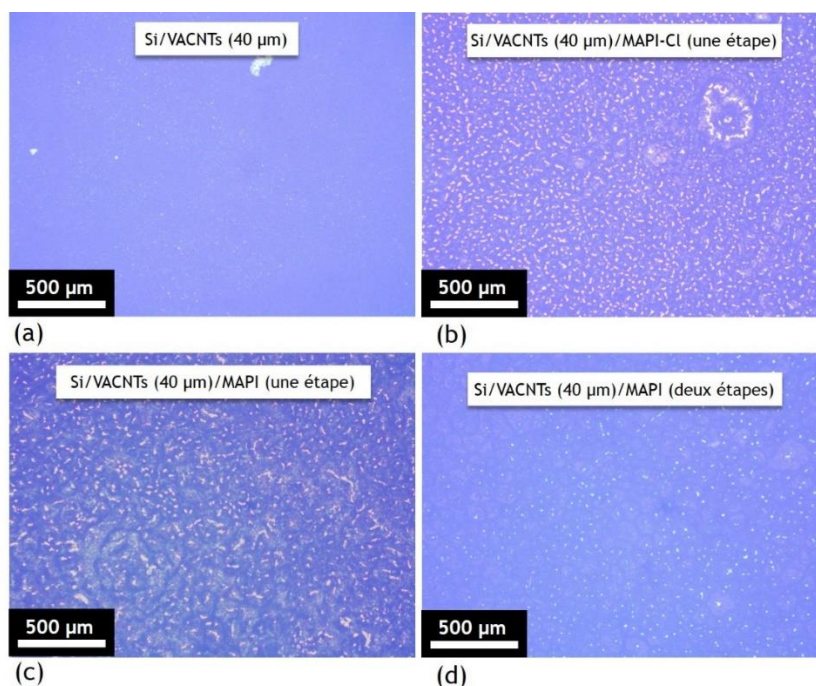


Figure V-15 Observation par microscopie optique de la surface des VACNTs sur Si (a) avant dépôt de pérovskite (b) après dépôt de pérovskite MAPI-Cl en une étape (c) après dépôt de MAPI en une étape (d) après dépôt de MAPI en deux étapes

Les points brillants observés à la surface de l'échantillon correspondent au substrat de silicium qui est très réfléchissant. Ces points sont donc à relier à la création des cavités au sein de tapis de VACNTs lors du dépôt de pérovskite et évaporation du solvant libérant ainsi la surface visible du support de Si. Ils sont particulièrement nombreux après un dépôt de MAPI-Cl (cf. Figure V-15 (b)). On les retrouve également après un dépôt de MAPI en une étape de façon disparate, avec des tailles et des formes aléatoires (cf. Figure V-15 (c)). Bien que le substrat soit également apparent par endroits après un dépôt de MAPI en deux étapes (cf. Figure V-15 (d)), la fréquence de ces points brillants est bien moins importante ce qui peut être relié à un dépôt de pérovskite plus homogène et plus recouvrant que dans les autres cas.

La partie suivante propose un récapitulatif des différentes observations présentées dans cette section 5.3.1.

5.3.1.3. *Récapitulatif*

Cette première étude avait pour objectif d'analyser l'infiltration de la pérovskite au sein d'un réseau de nanotubes de carbone alignés verticalement suivant différentes voies de dépôt et notamment de pouvoir répondre aux questions suivantes, citées en début de section :

- La pérovskite s'infiltré-t-elle jusqu'à la base des nanotubes ?
- La cristallisation de la pérovskite induit-elle une déformation dans l'alignement des nanotubes ?
- La morphologie de la pérovskite change-t-elle dans la zone d'infiltration ?

Grâce aux analyses MEB réalisées en surface et en coupe du composite pérovskite/VACNTs, il est possible de répondre d'une façon générale :

- Pour des tapis de VACNTs de faible densité (espace intertube de l'ordre de 100 nm), la pérovskite est capable d'infiltrer le tapis de nanotubes de carbone jusqu'à sa base, et de cristalliser sur toute l'épaisseur du tapis.
- La cristallisation induit une déformation dans l'alignement des nanotubes. Plus exactement, l'évaporation du solvant conduit à un phénomène de regroupement des NTCs qui crée des cavités. De plus, il n'est pas exclu que l'alignement des NTCs soit également influencé par les cristaux de pérovskite eux-mêmes.
- La morphologie de la pérovskite est dépendante de sa nature, de son procédé de dépôt, mais également de la morphologie des nanotubes ou de l'espace libre entre les NTCs. En effet, la cristallisation semble différente entre des nanotubes de carbone enchevêtrés et des nanotubes de carbone alignés.

De plus, nous pouvons également retenir que la pérovskite a cristallisé à la fois dans les zones de regroupement des NTCs mais également au fond des cavités. Il est par ailleurs possible de nuancer toutes ces observations, dont les détails sont répertoriés dans le tableau ci-après.

Tableau V-3 Récapitulatif des principales observations après infiltration de solutions de pérovskites sur des VACNTs de faible densité sur substrat de silicium

Substrat Si Tapis de faible densité		MAPI-CI (une étape)	MAPI (une étape)	MAPI (deux étapes)
Réseau de NTCs enchevêtrés sur 3 μm	Morphologie des cristaux de pérovskite	<ul style="list-style-type: none"> Grands Allongés Horizontaux 	<ul style="list-style-type: none"> Positionnés en épi Grands et allongés en surface Petits et cubiques en dessous 	<ul style="list-style-type: none"> Petits Formes diverses
	Recouvrement	<ul style="list-style-type: none"> Partiel 2 μm d'épaisseur 	<ul style="list-style-type: none"> Partiel Jusqu'à 3 μm d'épaisseur 	<ul style="list-style-type: none"> Présence de trous 2 μm d'épaisseur
VACNTs 40 μm	La pérovskite s'est-elle infiltrée ?	Oui	Oui	Oui
	Cristaux de pérovskite	<ul style="list-style-type: none"> Matrice de pérovskite Gros cristaux obliques 	<ul style="list-style-type: none"> Peu délimités 	<ul style="list-style-type: none"> Petits, cubiques
	Cavités	<ul style="list-style-type: none"> Grandes Gros cristaux de pérovskite présents au fond, ainsi que des NTCs couchés 	<ul style="list-style-type: none"> Présentes Pas de différence entre le fond des cavités et les bords 	<ul style="list-style-type: none"> Grandes Fond recouvert de pérovskite
	Alignement des NTCs	<ul style="list-style-type: none"> Perturbé 	<ul style="list-style-type: none"> Non conservé 	<ul style="list-style-type: none"> Conservé mais orienté par endroits
	Composite Pérovskite/NTCs (hormis cavités)	<ul style="list-style-type: none"> Dense 30-40 μm d'épaisseur 	<ul style="list-style-type: none"> Poreux 30-40 μm d'épaisseur 	<ul style="list-style-type: none"> Dense 30-40 μm d'épaisseur

A ce stade, le dépôt de MAPI en deux étapes sur VACNTs semble donner les meilleurs résultats. Contrairement aux autres dépôts, il donne lieu à la formation de petits cristaux cubiques de pérovskite répartis de manière homogène entre les NTCs. La Figure V-16 présente la photo et l'observation par microscopie optique de l'échantillon avant dépôt (a), après dépôt de pérovskite (b) ainsi qu'une image MEB en coupe de l'échantillon après le dépôt.

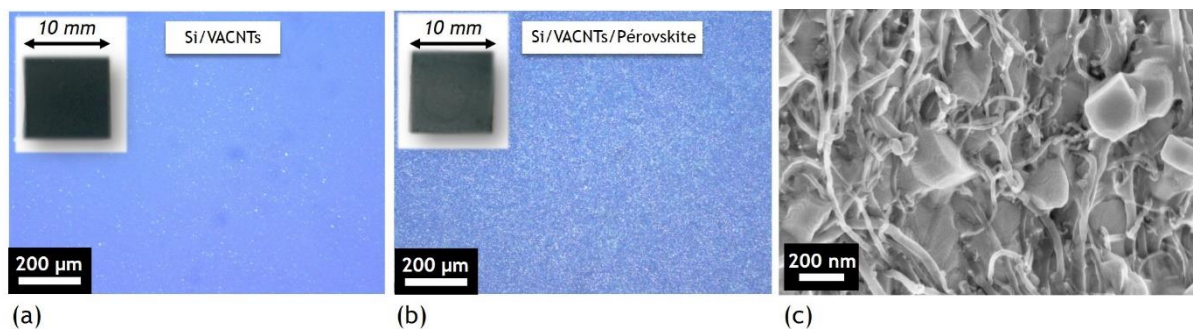


Figure V-16 Photo et microscopie optique (x100) de la surface des échantillons (a) avant et (b) après dépôt de pérovskite. (c) Image MEB en coupe du tapis de VACNTs après infiltration de la pérovskite associée à l'échantillon présenté en (b)

Les dépôts suivants seront donc préférentiellement réalisés à partir d'une solution de pérovskite de type $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (MAPI) déposé par un procédé en deux étapes.

Vers une électrode optimisée

Dans un souci d'améliorer l'homogénéité du revêtement, la synthèse en deux étapes a été ensuite réalisée sans spin-coating. Une goutte de 10 μL de solution de PbI_2 a simplement été déposée puis s'est étalée par capillarité (*drop-casting*). L'échantillon a ensuite été trempé dans la solution de MAI conduisant à la formation de pérovskite (*dip-coating*). La surface de l'échantillon a été analysée par MEB et est présentée en Figure V-17 : nous pouvons voir sur le cliché (a) que la surface a été entièrement couverte, sans formation de cavités, et que la pérovskite a cristallisé sous la forme de petits cristaux (cliché (b)).

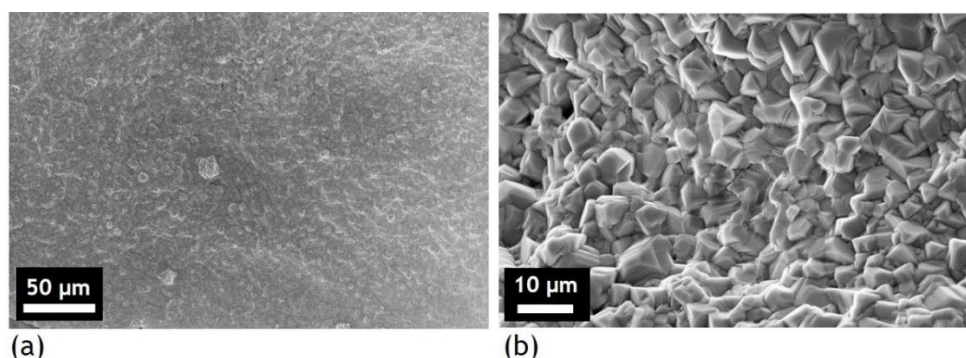


Figure V-17 Images MEB en surface (a) et (b) après dépôt en deux étapes sans spin-coating de pérovskite de type $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (MAPI) sur VACNTs de 40 μm

Cependant, si l'on s'intéresse à la vue en coupe de l'échantillon (cf. Figure V-18), on se rend compte que les NTCs se sont tout de même regroupés par paquets, créant ainsi des trous dans la couche. L'axe privilégié de leur alignement est également perturbé comme nous pouvons le voir en Figure V-18 (b), où les NTCs sont obliques.

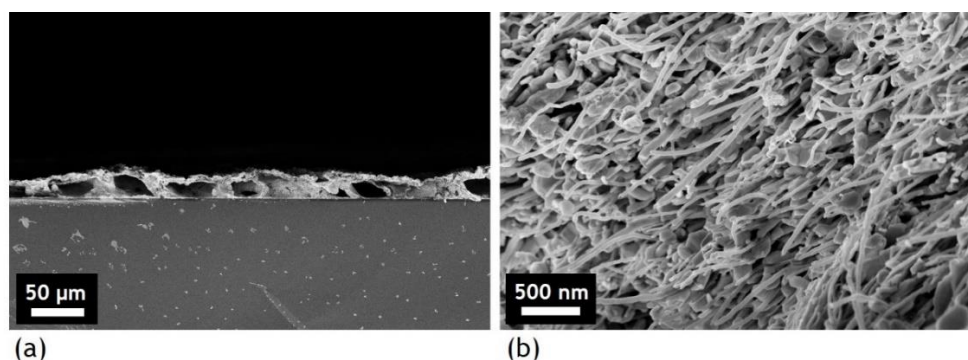


Figure V-18 Images MEB en coupe (a) et (b) après dépôt en deux étapes sans spin-coating de pérovskite de type $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (MAPI) sur VACNTs de 40 μm

En parallèle, la cristallisation de la pérovskite a pu être confirmée par spectroscopie UV-visible en réflexion. La Figure V-19 présente la réflexion mesurée dans le visible d'un échantillon de VACNTs sur silicium, avant et après le dépôt de pérovskite. Après le dépôt, on observe une pente dans la région des 780 nm, caractéristique du gap optique de la pérovskite.

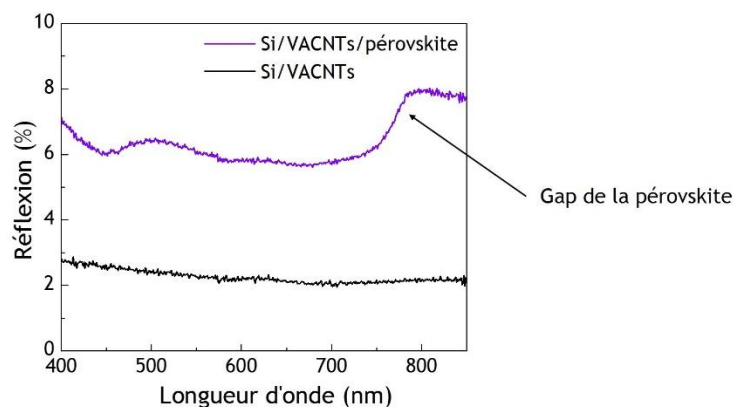


Figure V-19 Spectroscopie UV-Visible en réflexion d'un échantillon Si/VACNTs avant et après dépôt de pérovskite

Conclusion intermédiaire

Ces tests préliminaires ont permis de montrer la faisabilité d'infiltrer une solution de précurseurs de **pérovskite au sein d'un tapis de nanotubes de carbone**. Les meilleurs résultats ont été obtenus par un dépôt en deux étapes de MAPI ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) qui conduit à une cristallisation homogène de la pérovskite sous forme de petits cristaux cubiques. La cristallisation de la pérovskite s'est faite jusqu'à la base du tapis de nanotubes de carbone, bien que l'évaporation de son solvant ait conduit à un regroupement des nanotubes de carbone et donc à la formation de cavités.

Pour essayer de conserver l'alignement de ces VACNTs lors du dépôt de pérovskite, des essais préliminaires de dépôt d'une couche protectrice autour des nanotubes ont été réalisés. Cependant, ces expériences sur substrat de silicium se sont avérées délicates et les résultats peu probants sont présentés en Annexe A.3.8.

Il a alors été envisagé d'infiltrer la pérovskite sur des tapis de VACNTs de plus forte densité, étant donné que la pérovskite s'est infiltrée sans difficulté au sein des tapis de faible densité. Les tapis de forte densité présentent de plus l'avantage de posséder un bon alignement, dès les faibles épaisseurs (quelques microns). Nous pouvons également supposer que le plus grand nombre de NTCs par unité de surface est susceptible de mener à des cavités moins importantes, puisqu'elles découlent de l'effet de regroupement de NTCs.

Les **tapis de VACNTs de forte densité** sont obtenus sur aluminium dans les conditions de synthèse présentées précédemment en section 5.2.2. La bonne reproductibilité du procédé de croissance sur substrat d'Al fait que la majorité des travaux de recherche présentés s'est par la suite essentiellement focalisée sur les tapis de VACNTs de forte densité sur substrat d'aluminium. Comme mentionné précédemment (section 5.2.1), l'obtention de tapis de forte densité n'était pas maîtrisée au laboratoire sur support en Si et a donc nécessité un développement particulier au cours de cette thèse, présentée en A.3.9. C'est pourquoi, seuls quelques essais d'infiltration de ces tapis seront présentés, la recherche s'étant essentiellement focalisée sur les tapis de VACNTs de forte densité sur substrat d'aluminium.

5.3.2. Tapis de VACNTs de forte densité sur aluminium

Cette partie est consacrée à l'infiltration de la pérovskite au sein de tapis de nanotubes de forte densité formés sur aluminium. La synthèse de ces tapis est présentée en section 5.2.2, et conduit à des tapis d'une épaisseur de 20 μm . Pour rappel, la Figure V-20 présente la morphologie d'un tapis de VACNTs de forte densité synthétisé sur Al (vue en coupe).

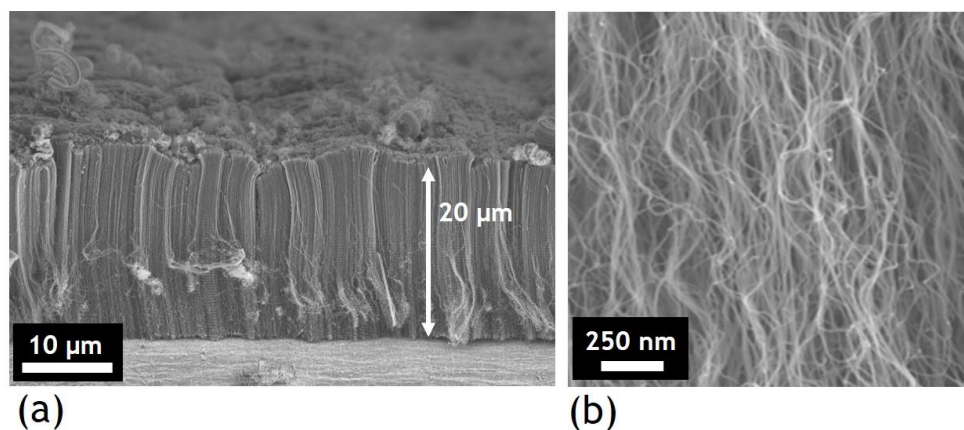


Figure V-20 (a) et (b) Images MEB en coupe d'un tapis de forte densité de nanotubes de carbone alignés verticalement (VACNTs) sur substrat d'aluminium²⁷³

Toujours dans un souci de préserver l'alignement du tapis et avec la stratégie de renforcer la structure des NTCs, le dépôt d'un oxyde sur les nanotubes a également été étudié. Le choix s'est porté sur le dépôt de ZnO le long des nanotubes de carbone. En effet, le ZnO est un oxyde qui peut être utilisé comme matériau transporteur d'électrons au sein des cellules solaires pérovskites tout en faisant également office de bloqueur de trous⁸⁴. Il ferait donc un bon candidat pour jouer un rôle protecteur autour des nanotubes et réduire l'effet de regroupement observé lors de l'évaporation des solvants de la solution de précurseurs de pérovskite. Le ZnO présente également l'avantage d'être facilement élaboré sous forme de couche mince par électrodépôt en milieu aqueux.

Des nanotubes de carbones alignés verticalement et décorés par des nanoparticules de ZnO ont été présentés par Parveen *et al.* Dans leur étude, les VACNTs ont été élaborés par PECVD (*Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition*) puis ont été recouverts de ZnO par une technique sous vide (évaporation thermique)²⁷⁹. Dans le travail de Zeng *et al.*, les VACNTs ont été recouverts de ZnO par CVD²⁶⁶. Dans l'étude de Chen *et al.*, le ZnO a été déposé par une méthode hydrothermale²⁶⁵.

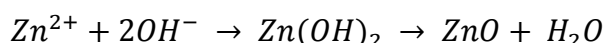
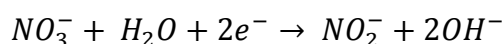
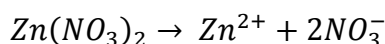
A ce jour et à notre connaissance, aucun dépôt de ZnO par électrodépôt le long de VACNTs n'a été reporté dans la littérature. L'étude présentée dans cette section a bénéficié d'un savoir-faire acquis au LEDNA dans le cadre d'un autre travail de thèse (B. Pibaleau), pour lequel l'électrodépôt de MnO₂ sur VACNTs a été réalisé²⁷³.

5.3.2.1. Electrodeposition de ZnO sur VACNTs

Les élaborations de films minces de ZnO par électrodépôt sont généralement réalisées par chronoampérométrie, c'est-à-dire en appliquant un potentiel fixe. Le courant résultant est alors mesuré en fonction du temps. Beaucoup de ces élaborations s'inspirent du travail de Izaki et Takashi, qui ont obtenu, en 1996, un film de ZnO électrodéposé à partir de nitrate de zinc²⁸⁰. Ils ont pour cela réalisé un dépôt de 20 minutes à 335 K (~62 °C), en appliquant un potentiel de -1,0 V par rapport à une électrode de référence Ag/AgCl. Aujourd'hui, les dépôts sont la plupart du temps réalisés avec des potentiels de $-1,1 \pm 0,3$ V, à des températures autour de 70-80°C et durent environ 1 heure²⁸¹⁻²⁸³. L'électrodépôt est une technique très facile à mettre en œuvre et très flexible. Selon la nature des précurseurs et les conditions de dépôt, il est possible d'obtenir des films de ZnO plus ou moins denses, avec des morphologies et des tailles de grain différentes^{282,284}.

Les tests électrochimiques qui ont été menés lors de ce travail de thèse ont eu pour but de déposer du ZnO le long de nanotubes de carbone alignés verticalement. La Figure V-21 ci-après représente le montage réalisé, avec d'un côté l'électrode de travail qui correspond à l'échantillon sur lequel on souhaite réaliser le dépôt, et de l'autre côté une contre-électrode en carbone activé. Une électrode de référence au calomel saturé (ECS) est également positionnée dans la cuve dans laquelle se trouve 3 mL d'électrolyte. L'électrolyte est composé d'un sel conducteur, le $\text{Li}(\text{NO}_3)$ (concentration 0,1 M), et d'un sel à base de zinc, le $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ (concentration 0,5 M).

Lors de l'électrodépôt, la formation de ZnO peut être décrite de la manière suivante^{281,283} :



Le sel de nitrate se dissout dans l'eau et forme les espèces ioniques Zn^{2+} et NO_3^- qui se redissout en NO_2^- , permettant la formation de groupes hydroxyles OH^- qui se situent alors au niveau de l'électrode de travail. Ces derniers réagissent avec le Zn^{2+} pour former des hydroxydes de zinc $\text{Zn}(\text{OH})_2$ qui se déshydratent ensuite en ZnO à la surface de l'électrode de travail.

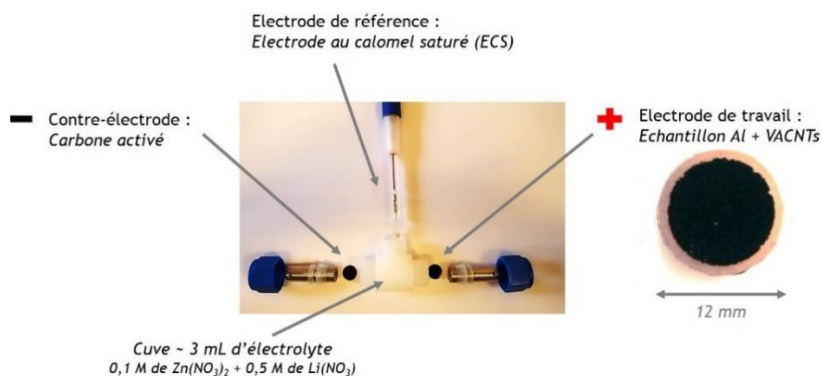


Figure V-21 Montage à trois électrodes pour l'électrodépôt de ZnO sur Al/VACNTs

Un premier essai de chronoampérométrie a été réalisé à température ambiante, en imposant un potentiel de $-1,4$ V/ECS pendant une durée d'une heure. Le courant est mesuré en fonction du temps et est présenté en Figure V-22 (a). Après cet essai, un blanchiment est observable en surface du tapis, ce qui peut être le signe d'un dépôt. Cependant, comme nous pouvons le voir en Figure V-22 (b), les nanotubes se sont complètement décollés du substrat. Ceci peut être expliqué par l'utilisation d'un potentiel appliqué trop important et sur une durée trop importante également, qui se traduit par une chute du courant, mesurée aux alentours de 5 minutes (300 s). C'est pourquoi, un deuxième essai a été mené à un potentiel de $-1,1$ V. La courbe de chronoampérométrie associée est présentée en Figure V-22 (c). Le dépôt a été stoppé à 10 minutes, afin d'éviter un nouveau décollage des nanotubes de carbone.

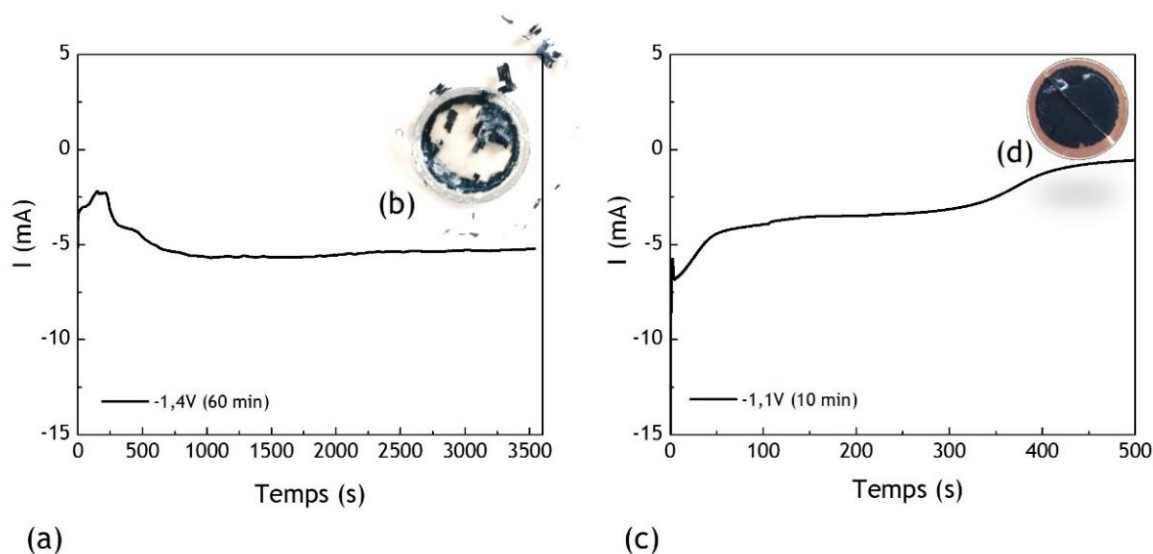


Figure V-22 (a) Courbe de chronoampérométrie lors de l'application d'un potentiel de $-1,4$ V/ECS pendant 1 heure sur une électrode Al/VACNTs (b) Aspect de l'échantillon associé (\varnothing 12 mm) après essai (c) Courbe de chronoampérométrie lors de l'application d'un potentiel de $-1,1$ V/ECS pendant 10 minutes sur une électrode Al/VACNTs (d) Aspect de l'échantillon (\varnothing 12 mm) associé après essai

L'aspect de l'échantillon après dépôt électrochimique est présenté en Figure V-22 (d). Ici, aucun décollage n'a été observé, et l'échantillon arbore une couleur laiteuse due à la présence d'un matériau déposé qui semble relativement transparent. L'échantillon a été observé en coupe au MEB. Les vues d'ensemble présentées en Figure V-23 (a) et (b) montrent les nanotubes de carbone dont l'alignement a été conservé. Les clichés (c) et (d) proposent un zoom sur le milieu du tapis, sur lequel on peut distinguer de petites particules sphériques le long des nanotubes.

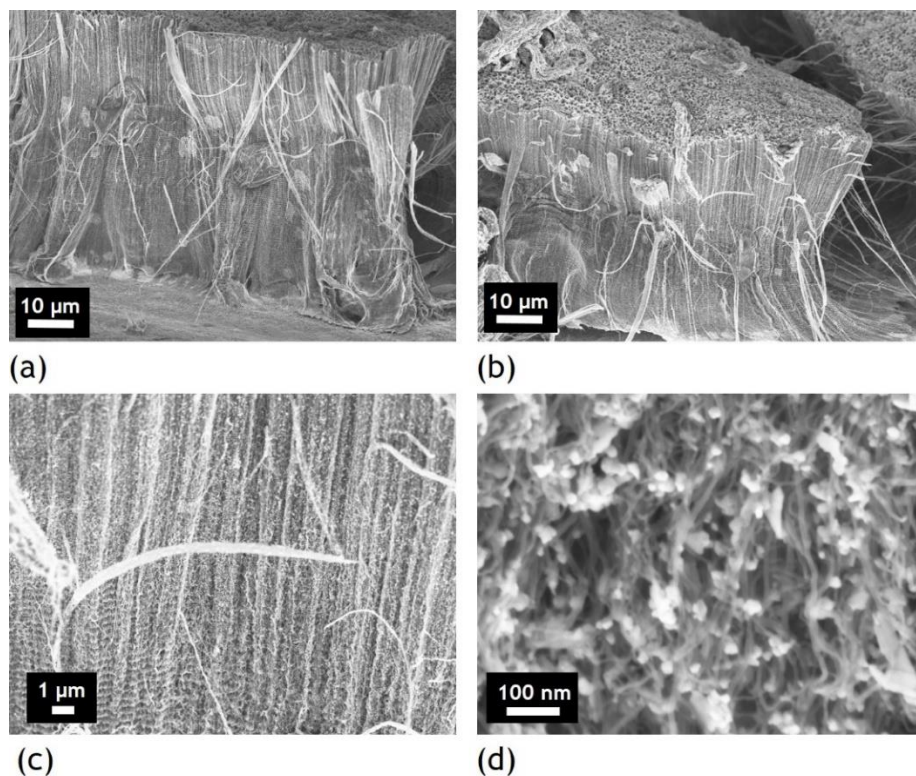


Figure V-23 Images MEB en coupe de VACNTs sur aluminium après électrodépôt de ZnO à deux endroits différents (a) et (b) et zoom sur le milieu du tapis (c) et (d)

Ces nanoparticules sont visibles tout le long des nanotubes de carbone, depuis la base (cf. Figure V-24 (a) et (b)) jusqu'au sommet où l'on voit que les nanotubes sont entièrement recouverts (cf. Figure V-24 (c) et (d)).

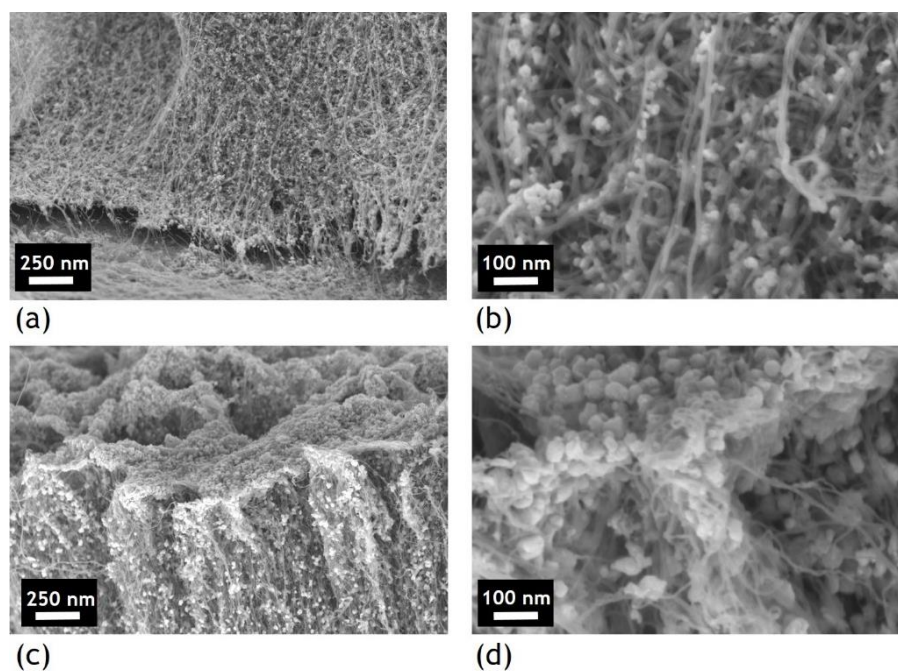


Figure V-24 Images MEB en coupe de VACNTs sur aluminium après électrodépôt de ZnO (a) et (b) zoom sur le bas du tapis (c) et (d) zoom sur le haut du tapis

La présence de ZnO a été confirmée par spectroscopie Raman (cf. Figure V-25). En effet, les pics caractéristiques du ZnO ont été détectés à 405 cm^{-1} , 434 cm^{-1} et 575 cm^{-1} et correspondent respectivement aux modes A_{1LO} , E_2 et E_{1LO} ²⁸⁵. De plus, le pic principal observé à 434 cm^{-1} (mode E_2) est caractéristique de la phase hexagonale wurtzite du ZnO^{286,287}. Par ailleurs, on observe une contribution à 331 cm^{-1} qui est attribuée à des phénomènes de diffusion liés aux modes de vibration de ZnO nanocristallin²⁸⁸.

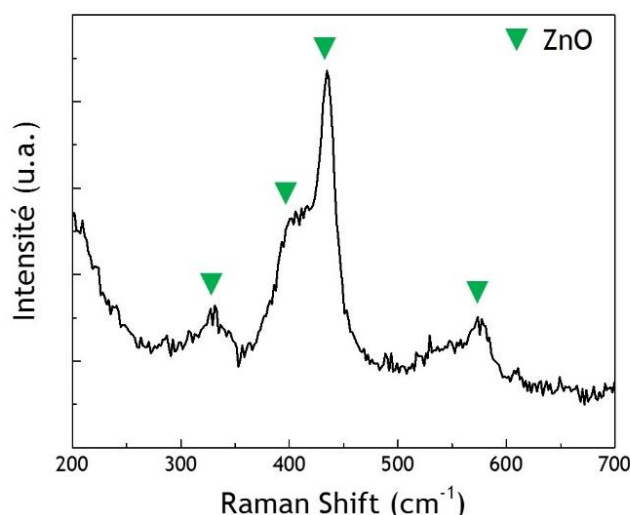


Figure V-25 Spectre Raman de VACNTs sur Al après électrodépôt, mise en évidence de signatures associées à la présence de ZnO

Plusieurs séries d'électrodépôt sur VACNTs ont alors été réalisées, dont l'une est présentée ci-après, en Figure V-26. Les conditions de dépôt sont identiques aux précédentes, c'est-à-dire qu'un potentiel de $-1,1\text{ V}$ a été appliqué pendant 10 minutes sur chaque échantillon. Par ailleurs, un dépôt dans ces mêmes conditions a également été réalisé sur substrat de silicium et est présenté en Annexe A.3.8.

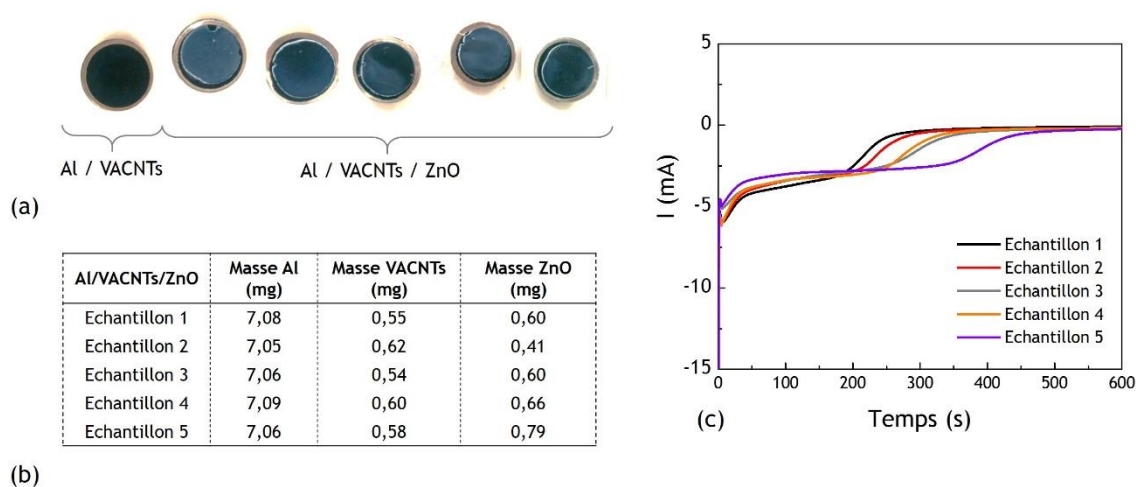


Figure V-26 (a) Echantillons (pastilles de $\varnothing 12\text{ mm}$), vues du dessus : Al/VACNTs (référence) et Al/VACNTs/ZnO (après électrodépôt) (b) Masse des différents matériaux constituant les échantillons (c) courbes de chronoampérométrie obtenues à $-1,1\text{ V/ECS}$ pendant 10 minutes pour 5 échantillons

La Figure V-26 (a) présente la vue du dessus des différents échantillons élaborés. Le premier échantillon de couleur noire correspond aux VACNTs seuls sur Al, tandis que les autres échantillons contiennent du ZnO déposé par électrodépôt, ce qui leur confère une couleur plus claire (le contraste des photos a été volontairement augmenté pour rendre cette observation plus aisée). Les échantillons ont été pesés avant et après chaque étape, c'est-à-dire avant et après dépôt de VACNTs puis après dépôt de ZnO. Ainsi, il est possible d'estimer la masse des différents matériaux constituant les échantillons. Celles-ci sont répertoriées en Figure V-26 (b). D'une manière générale, on peut voir que la prise de masse observée après le dépôt de ZnO est reproductible et voisine de $0,6 \pm 0,2$ mg. Ces résultats permettent d'indiquer rapidement si un dépôt a pu se former lors des tests électrochimiques. De plus, l'estimation des masses permet de s'assurer qu'il n'existe pas de différence notable entre les échantillons. Les courbes de chronoampérométrie associées aux dépôts sont présentées en Figure V-26 (c). Elles présentent toutes la même allure, ce qui témoigne d'une assez bonne reproductibilité. Nous pouvons donc considérer ici que les échantillons sont équivalents.

Des essais d'infiltration de pérovskite ont ensuite été conduits sur des échantillons Al/VACNTs ainsi que des échantillons Al/VACNTs/ZnO, et font l'objet de la section qui suit.

5.3.2.2. Dépôt de pérovskite

La pérovskite de type $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (MAPI) a été déposée selon le procédé en deux étapes présenté précédemment en section 5.3.1, et illustré en Figure V-27. Une goutte de PbI_2 dissout dans du DMF a été déposée à la surface de l'échantillon puis s'est étalée par capillarité. Un film de PbI_2 a été obtenu grâce à un recuit de 70°C pendant 30 minutes. L'échantillon est ensuite trempé pendant 30 secondes dans une solution de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ (MAI) dissout dans de l'isopropanol pour former la pérovskite, qui a cristallisé ensuite à 70°C de nouveau pendant 30 minutes.

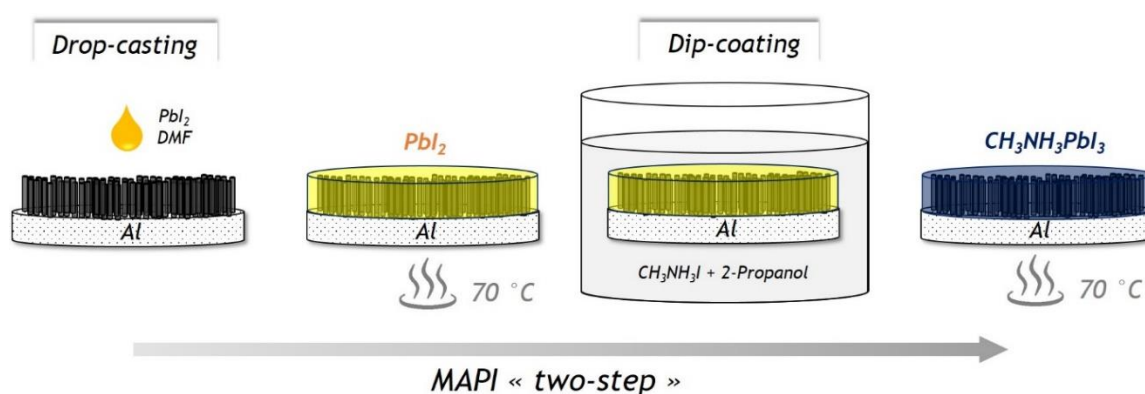


Figure V-27 Schéma illustrant le dépôt en deux étapes (« two-step ») de la pérovskite de type $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (MAPI) sur les échantillons de Al/VACNTs et Al/VACNTs/ZnO

Ce dépôt a été effectué à la fois sur un échantillon **Al/VACNTs** et un échantillon **Al/VACNTs/ZnO**. La Figure V-28 représente l'aspect des échantillons après dépôt de pérovskite, respectivement **Al/VACNTs/Pérovskite** à gauche et **Al/VACNTs/ZnO/Pérovskite** à droite. Sont associées à chacun de ces deux échantillons les images MEB en coupe (a) et (b) et en surface (c) et (d).

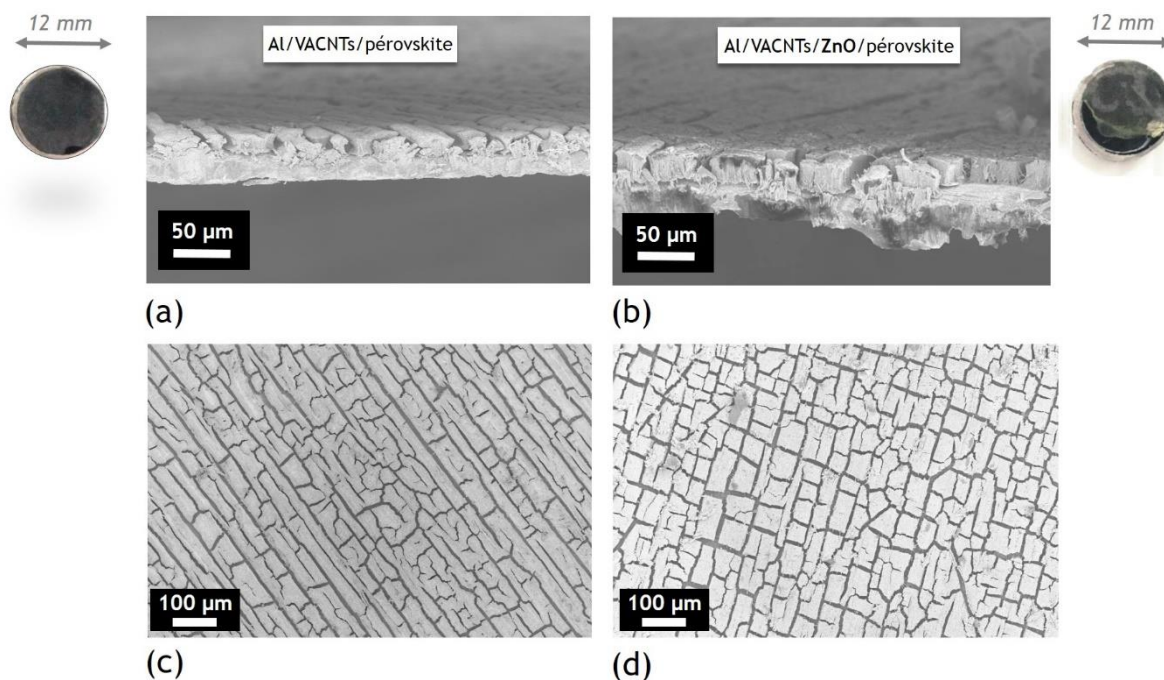


Figure V-28 Images MEB des échantillons **Al/VACNTs** (à gauche) et **Al/VACNTs/ZnO** (à droite) après dépôt de pérovskite. Les clichés (a) et (b) correspondent à des vues en coupe, (c) et (d) à des vues de surfaces

Les photographies des échantillons présentées en Figure V-28, montrent que le dépôt sur **Al/VACNTs** est plus homogène que celui sur **Al/VACNTs/ZnO**. Ceci peut s'expliquer d'une part par un défaut de planéité de l'échantillon. En effet, le substrat d'aluminium est malléable, très fin et n'est plus très plan après le procédé d'électrodépôt de ZnO. D'autre part, le recouvrement de ZnO à la surface des VACNTs rend probablement plus difficile l'étalement de la solution de pérovskite. On se retrouve alors avec des endroits où le dépôt est peut-être plus épais, ce qui se traduit par les variations de nuances de gris observées à l'œil nu. Cependant, les observations MEB confirment la présence d'un dépôt de pérovskite sur l'ensemble de l'échantillon. On peut voir sur les clichés en coupe (a) et (b) de la Figure V-28 que dans les deux cas, les nanotubes se sont regroupés par petit paquets denses et semblent encore très bien alignés. Ces regroupements donnent lieu à un effet de craquellement observé sur les clichés en vue de surface (c) et (d) qui se traduit par la création de sillons entre les blocs de VACNTs.

D'une manière générale, il ne semble pas y avoir de différence significative entre les deux échantillons. La Figure V-29 représente une vue en coupe (MEB) de l'échantillon **Al/VACNTs/Pérovskite** à différents grossissements. L'alignement global du tapis de

nanotubes est bien mieux conservé que dans les cas précédents (VACNTs sur Si), de par la plus grande densité du tapis. De plus, on peut voir de nombreux cristaux de pérovskite mélangés aux nanotubes de carbone pour former des blocs denses. L'image (c) a été prise en bas du tapis et montre la présence de cristaux de pérovskites sur les NTCs. Si l'on se focalise sur le milieu du tapis (cf. Figure V-29 (d)), on peut observer les cristaux de pérovskite qui sont toujours présents le long des nanotubes dont l'alignement vertical est également visible. Enfin, en Figure V-29 (e), on peut constater que la pérovskite a cristallisé de la même façon en haut du tapis de nanotubes.

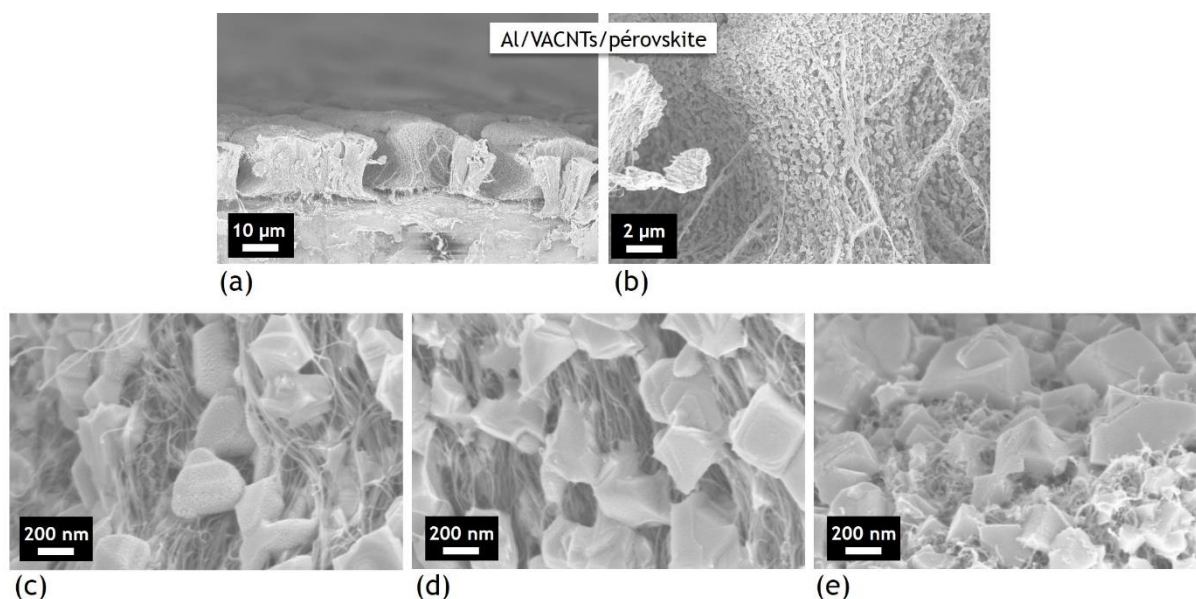


Figure V-29 Images MEB en coupe de l'échantillon Al/VACNTs/Pérovskite à différents grossissements (a) et (b) et différentes zones : (c) en bas du tapis (d) au milieu du tapis (e) en haut du tapis

Nous pouvons retenir de ces premières observations que la solution de pérovskite a été capable de s'infiltrer le long des nanotubes et ce jusqu'à leur base, bien que le tapis soit de forte densité, c'est-à-dire avec un espace intertube de l'ordre de 10 nm. De plus, la pérovskite a pu cristalliser sans altérer l'alignement vertical des nanotubes, bien qu'un effet de regroupement dû à l'évaporation du solvant soit visible. Par ailleurs, la pérovskite a cristallisé sous la forme de petits cristaux, caractéristiques du procédé de dépôt en deux étapes et en accord avec les observations faites après ce type de dépôt sur des tapis de faible densité sur silicium, présentées précédemment en section 5.3.1 (cf. Figure V-14).

La Figure V-30 présente les clichés MEB acquis à la surface de ce même échantillon Al/VACNTs/Pérovskite. L'image (a) correspond au sommet du tapis et témoigne d'un revêtement dense et homogène. Lorsque l'on regarde de plus près (cf. image (b)), on y voit les cristaux (plutôt cubiques) de pérovskite qui sont mélangés aux nanotubes. L'image (c), quant à elle, correspond à la vue du dessus d'un sillon, entre deux blocs créés par l'effet de regroupement des VACNTs. L'image (d) permet de confirmer la présence de cristaux de pérovskite dans les sillons, sur des nanotubes de carbone qui tapissent le substrat. De plus, on peut remarquer que les cristaux de pérovskites semblent être de plus grande taille au fond des sillons qu'au sommet des VACNTs.

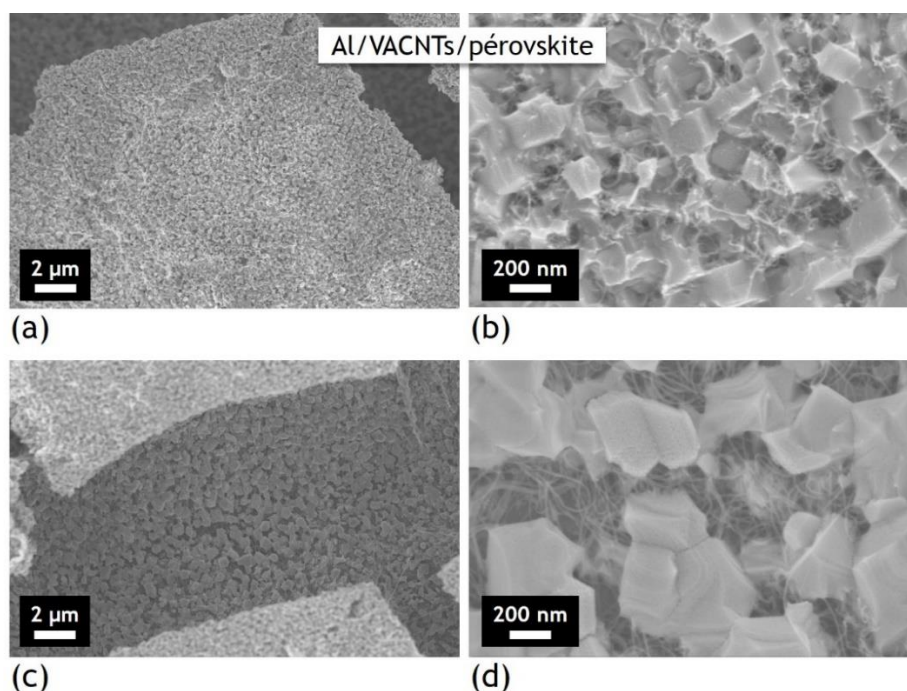


Figure V-30 Images MEB en surface de l'échantillon Al/VACNTs/Pérovskite à différents grossissements et différentes zones : (a) et (b) au sommet du tapis (c) et (d) au pied du tapis entre deux zones de regroupement de nanotubes

Nous nous sommes intéressés ensuite à l'échantillon **Al/VACNTs/ZnO/Pérovskite** dont les clichés MEB en coupe sont présentés en Figure V-31. Comme dans le cas précédent, on observe des blocs denses (image (a)), dans lesquels l'alignement vertical des nanotubes de carbone est préservé (image (b)). Les images (c), (d) et (e) de la Figure V-31 montrent l'aspect de l'échantillon à différents endroits : au pied, au milieu et en haut du tapis de VACNTs. Malgré la présence de ZnO, et donc une réduction de l'espace disponible entre les tubes, l'infiltration de la pérovskite semble homogène jusqu'à la base du tapis.

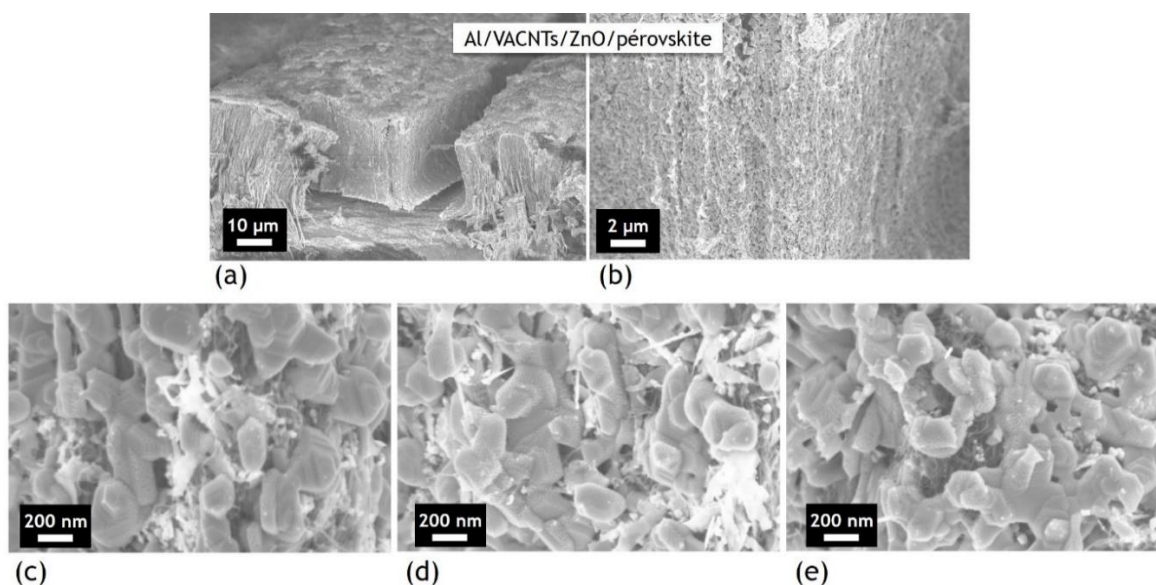


Figure V-31 Images MEB en coupe de l'échantillon Al/VACNTs/ZnO/Pérovskite à différents grossissements (a) et (b) et différentes zones : (c) en bas du tapis (d) au milieu du tapis (e) en haut du tapis

Les grains de pérovskite ont cristallisé uniformément le long des nanotubes de carbone, sous une forme plus plate que dans le cas précédent. Nous pouvons également voir encore la présence du ZnO (nanoparticules plus claires sur les images). Cette légère différence de cristallisation peut s'expliquer par la présence du ZnO qui d'une part change l'état de surface sur laquelle la pérovskite cristallise, et d'autre part réduit l'espace intertube, ce qui peut forcer la pérovskite à cristalliser selon la verticalité des nanotubes.

Les images (a) et (b) de la Figure V-32 montrent une vue de surface du haut du tapis de VACNTs. Nous pouvons remarquer qu'ici aussi, les grains de pérovskite sont plus plats et moins cubiques qu'en Figure V-30 (b). En effet, le dépôt de ZnO a changé l'état de surface du tapis de VACNTs et a densifié le revêtement, entraînant une modification dans la morphologie de la pérovskite. La pérovskite est de plus présente dans les sillons (cf. Figure V-32 (c) et (d)), au-dessus d'un mélange de nanotubes et de ZnO, sous la forme de cristaux de tailles différentes.

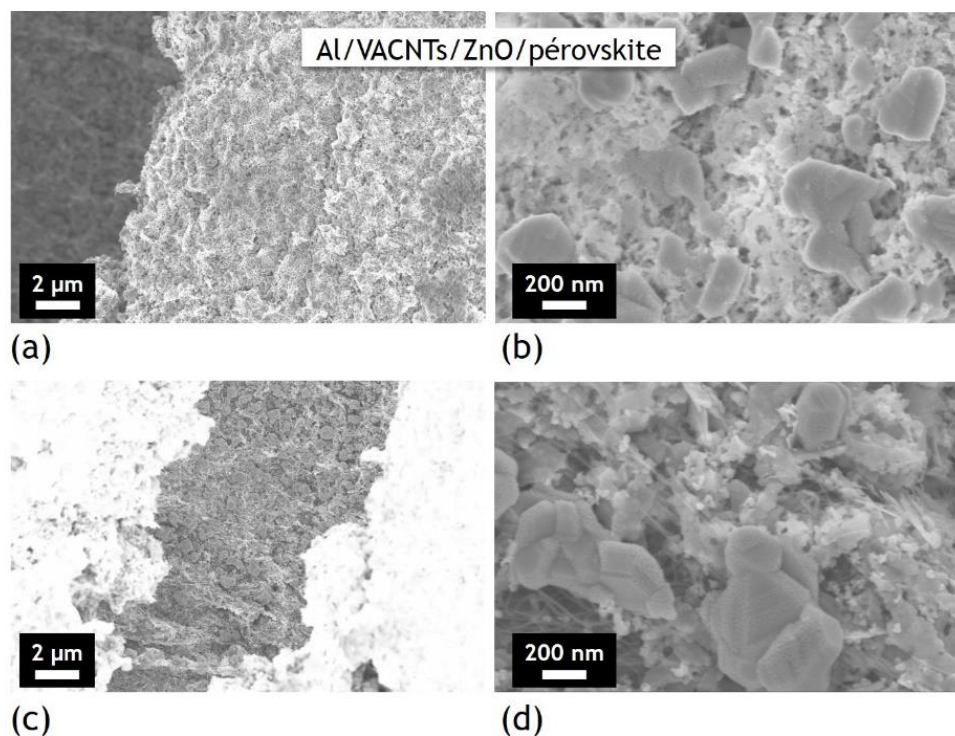


Figure V-32 Images MEB en surface de l'échantillon Al/VACNTs/ZnO/Pérovskite à différents grossissements et différentes zones : (a) et (b) au sommet du tapis (c) et (d) au pied du tapis entre deux zones de regroupement de nanotubes (sillon)

En complément de l'observation MEB, une analyse EDX en coupe a été faite pour le système Al/VACNTs/ZnO/Pérovskite, afin d'étudier la répartition de chaque élément chimique. La Figure V-33 (a) correspond à l'image MEB des zones qui ont été analysées.

L'image MEB-EDX de la Figure V-33 (b) correspond à la répartition du carbone, qui traduit la présence des nanotubes de carbone alignés verticalement. L'image (c) quant à elle correspond à la répartition du zinc, représentatif du ZnO. On peut voir que le ZnO s'est déposé tout au long

des nanotubes de carbone. Enfin, le plomb, représentatif de la pérovskite, est lui aussi présent partout au sein du tapis, témoignant de l'infiltration de la solution le long des VACNTs (cf. Figure V-33 (d)). De manière générale, l'échantillon semble donc homogène dans toute son épaisseur.

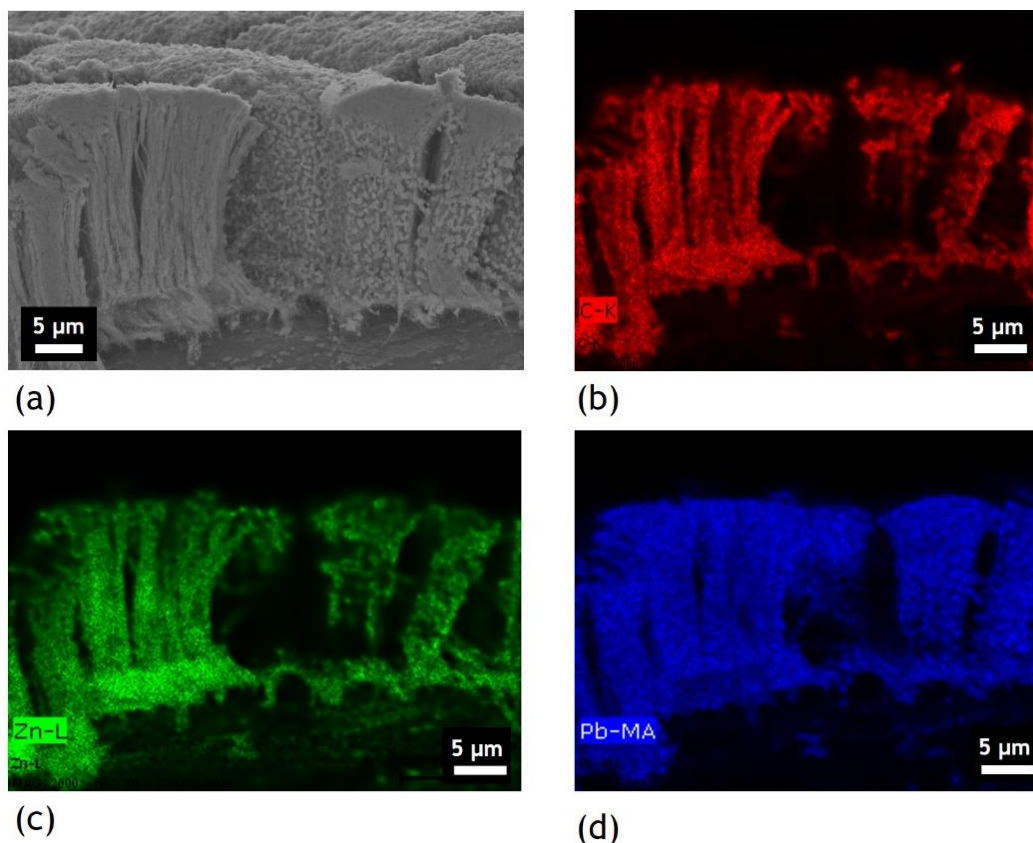


Figure V-33 Images MEB (a) et MEB-EDX (b), (c), (d) en coupe de l'échantillon Al/VACNTs/ZnO/Pérovskite. Répartition des éléments (b) carbone, (c) zinc et (d) plomb

La cristallisation de la pérovskite a aussi été étudiée par spectroscopie UV-visible. La pérovskite a été déposée comme référence sur un substrat d'aluminium seul. La Figure V-34 présente le spectre obtenu en réflexion associé à cet échantillon. Un changement dans la pente à lieu dans la zone des 780 nm, caractéristique du gap optique de la pérovskite. En effet, la MAPI absorbe la lumière dans la gamme du visible (~ 400 à 800 nm), c'est pourquoi le pourcentage de réflexion de l'échantillon est plus faible en-dessous des 800 nm.

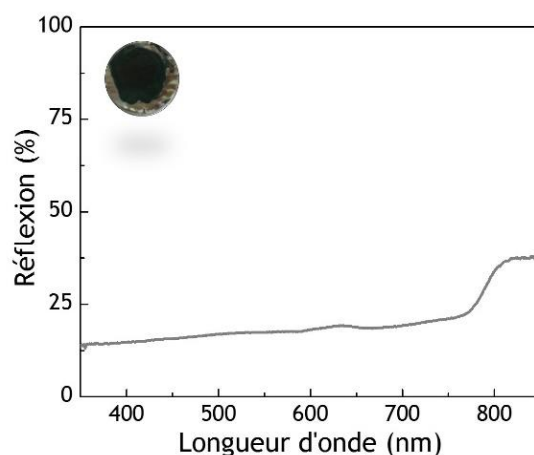


Figure V-34 Spectroscopie UV-Visible en réflexion d'un échantillon Al/Pérovskite

La Figure V-35 correspond aux spectres UV-visible en réflexion des échantillons Al/VACNTs et Al/VACNTs/ZnO avant et après dépôt de pérovskite MAPI. Nous retrouvons ce même changement de pente après dépôt de solution de pérovskite dans le cas des deux échantillons, ce qui témoigne de la cristallisation de la pérovskite. De plus, bien que la forme des cristaux de pérovskite observés au MEB soit légèrement différente entre l'échantillon sans ZnO et celui avec ZnO, la pérovskite présente un gap optique similaire.

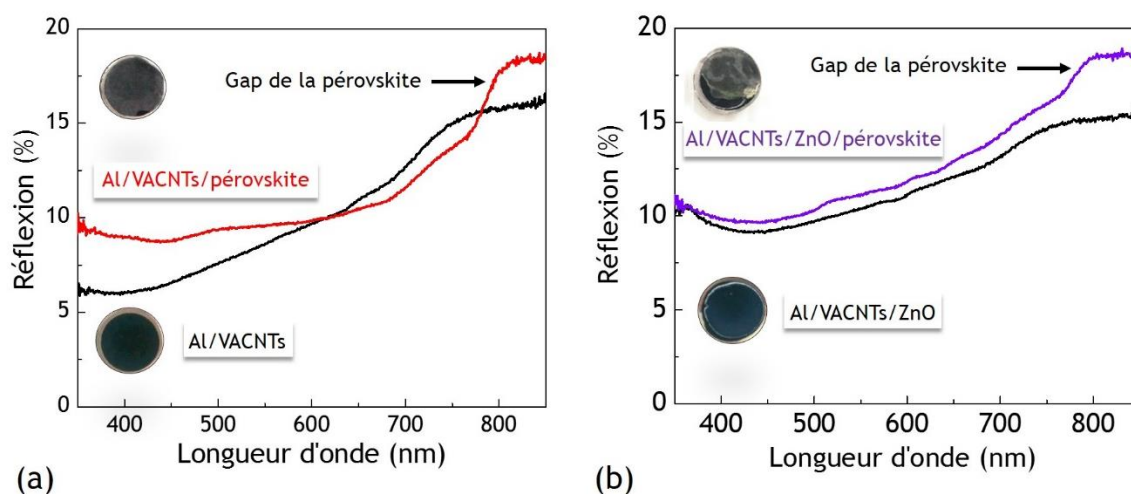


Figure V-35 Spectroscopie UV-Visible en réflexion (a) d'un échantillon Al/VACNTs avant et après dépôt de pérovskite MAPI (b) d'un échantillon Al/VACNTs/ZnO avant et après dépôt de pérovskite MAPI

Les échantillons ont été sondés par spectroscopie de photoluminescence en régime stationnaire (principe présenté en section 2.4.4. du chapitre II). La Figure V-36 (a) correspond à l'intensité de la luminescence de la pérovskite, détectée pour les échantillons Al/Pérovskite, Al/VACNTs/Pérovskite et Al/VACNTs/ZnO/Pérovskite. La pérovskite est excitée dans sa gamme d'absorption optique, ici à une longueur d'onde de 470 nm. Les électrons ainsi excités retournent à l'état fondamental en émettant une luminescence : c'est l'intensité que l'on mesure dans le cas de la pérovskite déposée sur l'aluminium. Le pic d'intensité est centré sur 782 nm, ce qui est en accord avec les observations faites précédemment en spectroscopie UV-visible. Il correspond à un gap d'environ 1,59 eV.

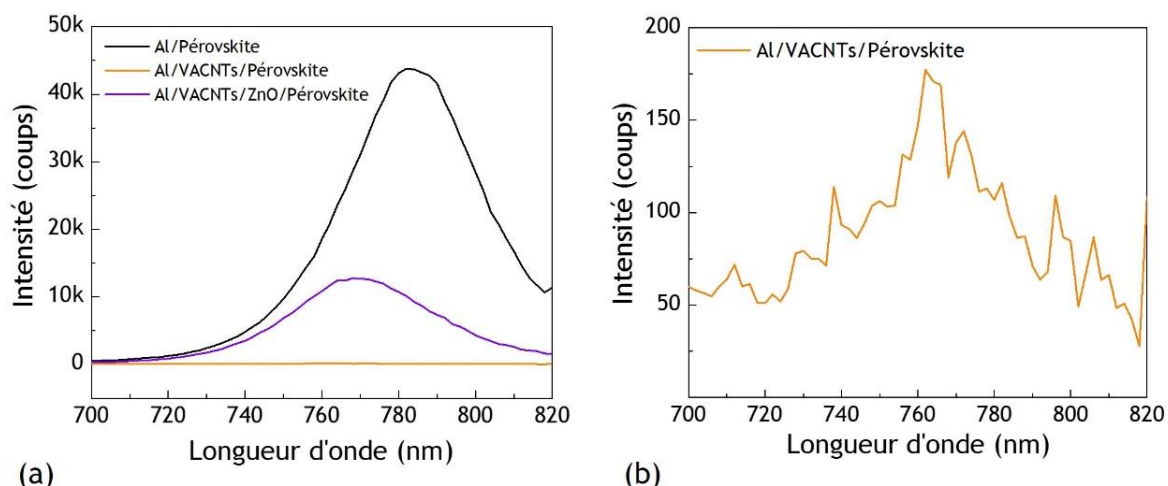


Figure V-36 Spectroscopie de photoluminescence en régime stationnaire – excitation à 470 nm - (a) des échantillons Al/Pérovskite, Al/VACNTs/Pérovskite, Al/VACNTs/ZnO/Pérovskite et (b) zoom sur la luminescence de l'échantillon Al/VACNTs/Pérovskite

On remarque que dans le cas de la pérovskite déposée sur des VACNTs, l'extinction de la luminescence est quasi-totale. Ceci traduit ainsi un **transfert d'électrons depuis la pérovskite vers les nanotubes de carbone**. Il est tout de même possible de détecter une luminescence caractéristique de la pérovskite, mais de faible intensité, comme montré en Figure V-36 (b) qui correspond à un zoom de la courbe présentée en (a). Dans le cas de la pérovskite déposée sur un système Al/VACNTs/ZnO on note également une diminution de l'intensité de la luminescence par rapport à la référence Al/Pérovskite. Dans les deux cas, un léger décalage vers les plus faibles longueurs d'ondes est observé, pour une luminescence plutôt centrée sur 768 nm. Cette valeur correspond à un gap optique de 1,61 eV. Il est délicat de dire si ce décalage est dû à des propriétés de la pérovskite qui sont différentes, ou bien s'il est simplement dû à la morphologie de l'échantillon sondé. Il a en effet été reporté dans littérature une influence de différents paramètres tels que l'humidité ou la morphologie sur la signature en émission de la pérovskite^{289–291}.

Par ailleurs, la différence d'intensité de luminescence entre l'échantillon Al/VACNTs/Pérovskite et Al/VACNTs/ZnO/Pérovskite peut être expliquée par une question de stabilité de la pérovskite, discutée dans la section qui suit.

5.3.2.3. Stabilité de la pérovskite

Il a été observé dans la littérature que la pérovskite est susceptible de se dégrader lorsqu'elle est déposée sur du ZnO. Plus particulièrement, des groupes hydroxyles (-OH) souvent issus du procédé de synthèse et présents à la surface des nanoparticules de ZnO favoriseraient la décomposition de la pérovskite en PbI_2 ^{292,293}.

Les mesures par spectroscopie de photoluminescence ont montré précédemment un transfert des électrons excités de la pérovskite vers les nanotubes de carbone (cf. Figure V-36). En présence de ZnO l'extinction de la luminescence de la pérovskite est moins prononcée, ce qui traduit un transfert moins efficace. L'une des hypothèses est donc la dégradation de la pérovskite en PbI_2 . En effet, un excès de PbI_2 à l'interface entre le système VACNTs/ZnO et la pérovskite peut rendre plus difficile l'extraction des électrons photo-générés. Il a en effet été observé dans la littérature qu'une trop grande quantité de PbI_2 nuit aux propriétés photovoltaïques des cellules pérovskites, y compris à l'efficacité de séparation des charges^{294,295}.

Par ailleurs, si des groupes $-\text{OH}$ sont présents en surface du ZnO, il est possible de les éliminer à l'aide d'un traitement thermique qui améliore la cristallisation de l'oxyde de zinc. Un échantillon de Al/VACNTs/ZnO a donc été recuit à 450°C et est nommé dans ce manuscrit Al/VACNTs/ZnO(450°C). Afin de vérifier l'hypothèse énoncée précédemment, des analyses DRX ont été réalisées sur les échantillons, avant et après le dépôt de pérovskite.

La Figure V-37 présente les diagrammes DRX normalisés des échantillons Al/VACNTs, Al/VACNTs/ZnO et Al/VACNTs/ZnO(450°C). Si l'on regarde tout d'abord l'échantillon Al/VACNTs, on détecte l'aluminium, avec un pic de diffraction localisé à $38,4^\circ$.

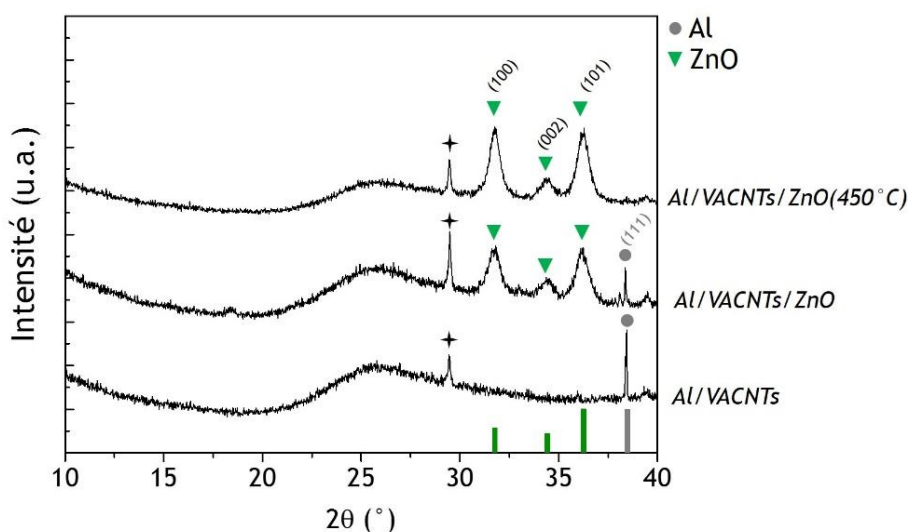


Figure V-37 Diagrammes DRX normalisés des échantillons Al/VACNTs, Al/VACNTs/ZnO et Al/VACNTs/ZnO(450°C) acquis en configuration de Bragg-brentano (Bruker D8 advance). L'attribution des pics s'est faite à partir de la fiche JCPDS 00-004-0787 pour l'aluminium et de la fiche JCPDS 00-036-1451 pour l'oxyde de zinc

On remarque également la présence sur ce diffractogramme d'un second pic, à $29,5^\circ$. Celui-ci ne peut pas être attribué à de l'aluminium, ni à de l'alumine (Al_2O_3) qui pourrait être présente à la surface du substrat. Le diffractogramme du substrat d'Al seul ne montre par ailleurs pas de pic à cette position. Les VACNTs, quant à eux, diffractent généralement dans le plan (002) à $25,9^\circ$. Ce pic observé à $29,5^\circ$ ne correspond pas non plus à une diffraction de composés ferreux (fer, oxyde de fer, cémentite) qui peuvent être issus de la décomposition du ferrocène utilisé comme catalyseur pendant la synthèse (cf. section 5.2). Il peut être dû aux impuretés présentes

dans le substrat d'aluminium et qui migrent à la surface lors du procédé de synthèse des VACNTs. Néanmoins, ce pic ne pouvant être clairement identifié, nous n'en tiendrons pas compte dans la discussion suivante.

Sur l'échantillon Al/VACNTs/ZnO, le pic de l'aluminium est toujours visible, et des pics associés au ZnO sont visibles à $31,7^\circ$, $34,4^\circ$ et $36,2^\circ$. Ces pics sont caractéristiques de la phase hexagonale de l'oxyde de zinc de type wurtzite (précédemment identifiée par spectroscopie Raman, cf. Figure V-25) et qui est appelée zincite. Le pic principal de la phase zincite est celui à $36,2^\circ$ et correspond aux plans (101). Son intensité est généralement deux fois plus élevée que l'intensité du pic secondaire, positionné à $31,7^\circ$, correspondant aux plans (100). On constate dans notre cas que le rapport des intensités de ces deux pics est proche de 1, ce qui montre que l'orientation (100) est favorisée. Il est possible que la cristallisation du ZnO soit influencée par les nanotubes de carbone sur lesquels on le dépose.

De plus, il a été observé plusieurs fois dans la littérature que les orientations varient en fonction des paramètres de dépôt électrochimique²⁸³. En effet, l'étude de Junwei *et al.* montre qu'un électrodépôt à un potentiel de $-0,7$ V mène à un film dont l'orientation préférentielle est (002), tandis qu'à un potentiel de $-0,9$ V l'orientation (002) est moins prononcée et laisse place à une orientation préférentielle de type (101)²⁹⁶. Enfin, lorsqu'on applique un potentiel allant de $-1,1$ à $-1,4$ V, le pic correspondant au plan (100) devient plus intense, et un mélange de différentes orientations a été observé dans les films minces de ZnO. Pour rappel, nous avons effectué ici un dépôt à un potentiel de $-1,1$ V. Les rapports d'intensités obtenus sont donc en cohérence avec les observations faites dans la littérature.

Après un recuit à 450°C , les trois pics de la phase zincite sont toujours identifiables et semblent plus intenses qu'avant recuit. En effet, sur le diffractogramme de l'échantillon Al/VACNTs/ZnO(450°C), on remarque que le pic du substrat d'aluminium n'est plus visible. De plus les largeurs à mi-hauteur des pics diminuent dans le cas de l'échantillon recuit. En effet, la largeur à mi-hauteur du pic associé au plan (100) est estimée à $0,758^\circ$ pour le ZnO et à $0,699^\circ$ pour le ZnO(450°C). De la même façon, les largeurs à mi-hauteur associées aux plans (002) et (101) sont respectivement d'environ $0,704^\circ$ et $0,768^\circ$ pour le ZnO et de seulement $0,677^\circ$ et $0,699^\circ$ pour le ZnO recuit à 450°C . Ces observations vont donc dans le sens d'une meilleure cristallisation de ZnO après un recuit à 450°C .

Les trois échantillons ont ensuite été analysés après dépôt de pérovskite MAPI en deux étapes : les diagrammes DRX normalisés associés sont présentés en Figure V-38. D'une manière globale, on peut voir que, quel que soit l'échantillon, deux matériaux sont présents : la pérovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ et l'iodure de plomb PbI_2 . La présence de PbI_2 n'est donc pas seulement due au ZnO. En effet, du PbI_2 a été détecté dans l'échantillon Al/VACNTs/pérovskite. Celui-ci peut avoir plusieurs origines. D'une part, il peut être issu du procédé de dépôt qui nécessite une première étape de synthèse de PbI_2 , qui ne s'est peut-être pas totalement converti en $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ lors de la seconde étape. D'autre part, il peut être issu de la décomposition de la pérovskite qui s'est très probablement dégradée entre le moment où le dépôt a été effectué, et le moment où l'analyse DRX a été réalisée (compte-tenu des conditions de stockage et de manipulation des échantillons, principalement à l'air ambiant). En

effet, la durée de vie de la pérovskite de type MAPI peut être limitée par des phénomènes de dégradation dus à des facteurs tels que l'humidité, ou encore l'exposition aux UV ou à des variations de température.

La comparaison de l'échantillon Al/VACNTs/pérovskite avec l'échantillon Al/VACNTs/ZnO/pérovskite montre que les rapports d'intensités entre le pic le plus intense de PbI_2 (à $12,7^\circ$) et les intensités des pics de pérovskite sont identiques pour ces deux échantillons. Cependant, dans le cas de l'échantillon contenant du ZnO, les autres pics de PbI_2 sont plus intenses (par rapport au pic principal à $12,7^\circ$) que ceux mesurés pour l'échantillon sans ZnO. Cette différence est la plus visible lorsque l'on considère l'évolution du pic à $39,5^\circ$, caractéristique du plan (110). C'est également le cas lorsque l'on regarde les pics associés au PbI_2 de l'échantillon Al/VACNTs/ZnO(450°C)/pérovskite. On peut donc faire l'hypothèse qu'une part de PbI_2 présent est due à la dégradation de la pérovskite par le ZnO.

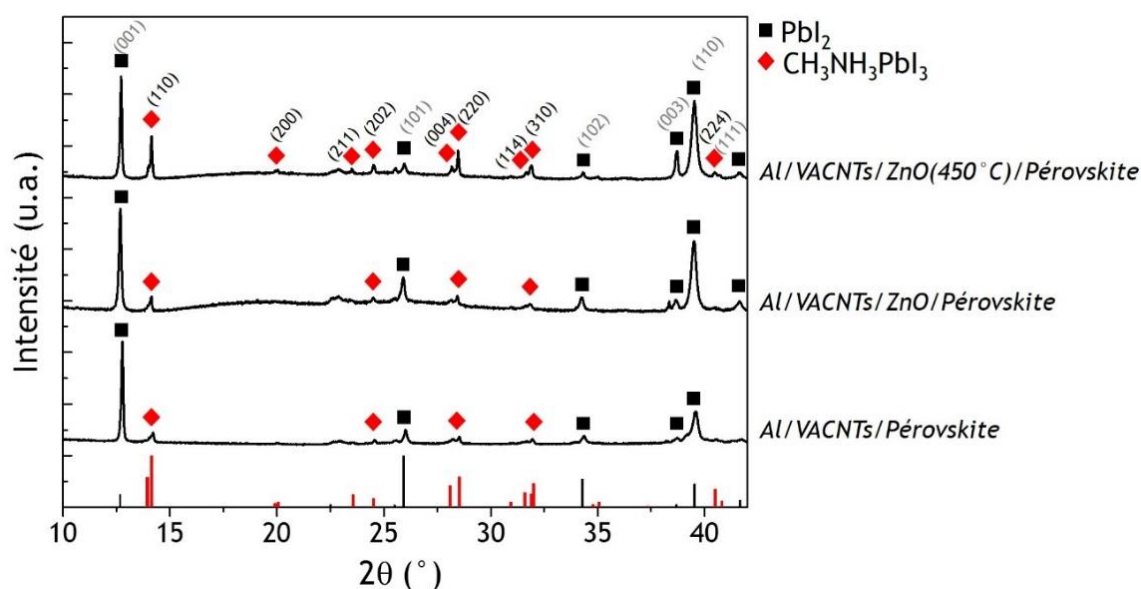


Figure V-38 Diagrammes DRX des échantillons Al/VACNTs/Pérovskite, Al/VACNTs/ZnO/Pérovskite et Al/VACNTs/ZnO(450°C)/Pérovskite acquis en configuration de Bragg-brentano (Bruker D8 advance). L'attribution des pics s'est faite à partir de la fiche JCPDS 01-084-7607 pour la pérovskite MAPI (iodure de plomb de méthylammonium) et de la fiche JCPDS 00-007-0235 pour le PbI_2

Si l'on compare maintenant l'échantillon Al/VACNTs/ZnO/Pérovskite avec l'échantillon Al/VACNTs/ZnO(450°C)/Pérovskite, on peut voir une différence significative de cristallisation de la pérovskite. Non seulement, le pic principal à $14,1^\circ$ est plus intense, mais on observe également l'apparition de nouveaux pics caractéristiques de la MAPI. Cette constatation va donc dans le sens d'une meilleure cristallisation de la pérovskite lorsque que le ZnO sous-jacent est recuit que lorsqu'il ne l'est pas.

Lorsque l'on regarde la morphologie en coupe de l'échantillon Al/VACNTs/ZnO(450°C)/Pérovskite sur la Figure V-39, on peut voir que l'alignement des nanotubes est conservé après le dépôt de pérovskite (images (a) et (b)) et de gros cristaux sont observables depuis la base des VACNTs (image (c)), et jusqu'au sommet (images (d) et (e)).

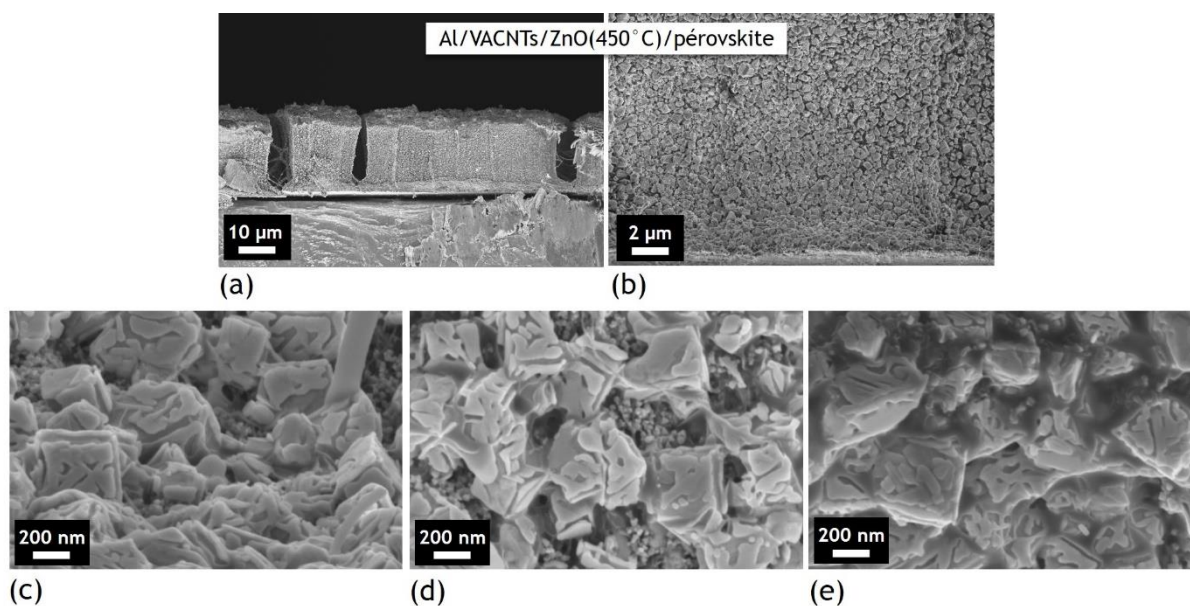


Figure V-39 Images MEB en coupe de l'échantillon Al/VACNTs/ZnO(450°C)/Pérovskite à différents grossissements (a) et (b) et différentes zones : (c) en bas du tapis (d) au milieu du tapis (e) en haut du tapis

On remarque par ailleurs que l'on ne voit pas de nanotubes. Seules des nanoparticules de ZnO sont visibles, notamment sur l'image (d), entre les cristaux de pérovskite. Cette observation est également faite à la surface de l'échantillon (cf. Figure V-40 (a) et (b)).

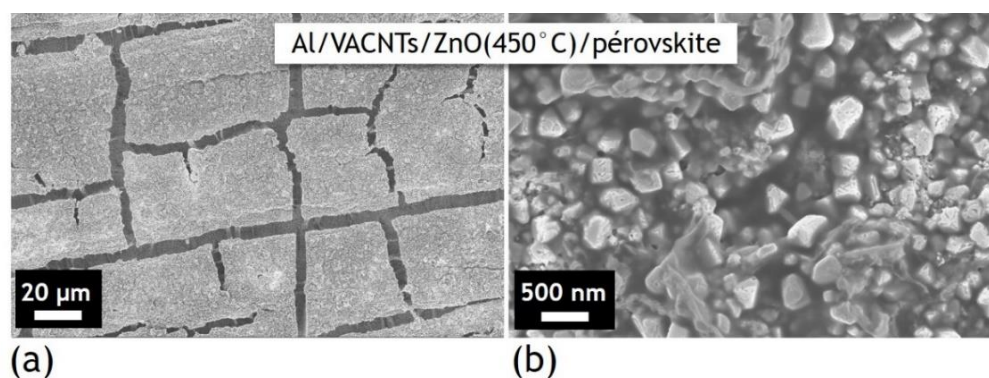


Figure V-40 (a) et (b) Images MEB en surface de l'échantillon Al/VACNTs/ZnO(450°C)/Pérovskite à différents grossissements

Pour résumer, entre un échantillon sans et avec ZnO, des différences ont été observées dans la cristallinité du PbI_2 ; et entre un échantillon avec ZnO et avec ZnO recuit à 450°C, des différences ont été observées dans la cristallinité de la pérovskite. Globalement, la pérovskite a mieux cristallisé sur l'échantillon dont le ZnO a été recuit à 450°C.

Les propriétés physiques de ces échantillons sont présentées dans la section suivante.

5.4. De l'électrode au dispositif

Afin d'évaluer le potentiel des systèmes à base de Al/VACNTs étudiés précédemment pour notre application photovoltaïque, des **mesures photo-physiques** ont été réalisées.

La Figure V-41 présente les résultats de spectroscopie de photoluminescence acquis en régime stationnaire pour les échantillons présentés précédemment, à savoir : Al/VACNTs/pérovskite, Al/VACNTs/ZnO/pérovskite, Al/VACNTs/ZnO(450°C)/pérovskite ainsi qu'une référence Al/pérovskite. Pour information, ces mesures ont été effectuées juste après le dépôt de pérovskite et avant l'analyse DRX présentée précédemment (section 5.3.2.3). Si l'on regarde les spectres de photoluminescence de la Figure V-41 (a), on remarque un comportement similaire à celui déjà observé précédemment (cf. Figure V-36 (a)), à savoir une extinction de la luminescence de la pérovskite en présence de VACNTs, qui est moins prononcée dans le cas de l'échantillon Al/VACNTs/ZnO/pérovskite. Cette fois-ci également, un léger décalage vers les plus petites longueurs d'ondes est observé, probablement influencé par la morphologie des échantillons, comme mentionné précédemment. Dans cette série d'échantillons, s'ajoute celui qui a été recuit à 450°C après l'électrodépôt de ZnO (courbe rouge, correspondant à l'échantillon Al/VACNTs/ZnO(450°C)/Pérovskite). On peut voir alors une extinction totale de la luminescence de la pérovskite.

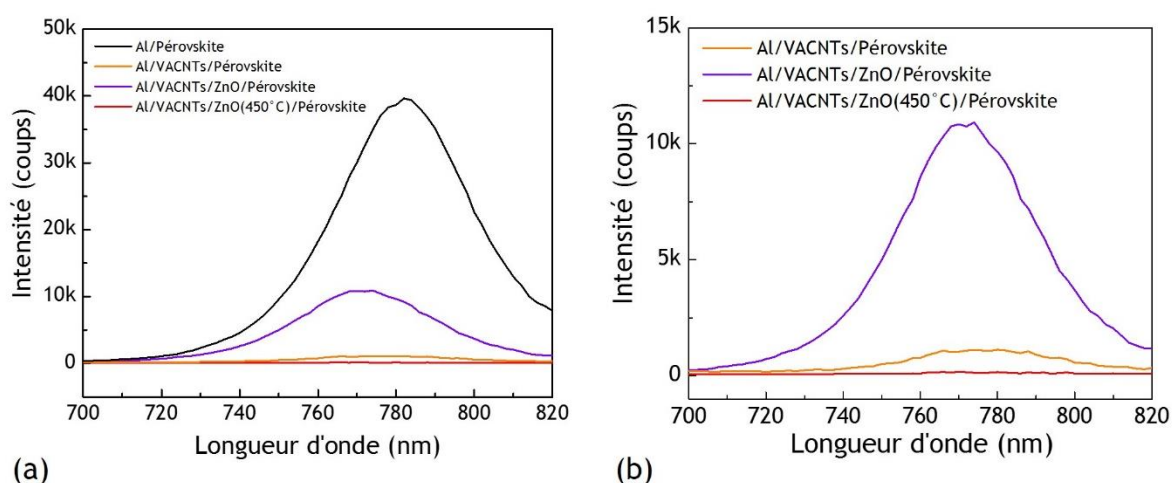


Figure V-41 Spectroscopie de photoluminescence en régime stationnaire – excitation à 470 nm - (a) des échantillons Al/Pérovskite, Al/VACNTs/Pérovskite, Al/VACNTs/ZnO/Pérovskite et Al/VACNTs/ZnO(450°C)/Pérovskite (b) zoom sur la luminescence de l'échantillon Al/VACNTs/Pérovskite

La Figure V-41 (b) propose une vue plus précise des courbes présentées en (a), présentant la luminescence de la pérovskite déposée sur les différents échantillons à base de VACNTs. L'extinction de la luminescence est la plus prononcée dans le cas de l'échantillon Al/VACNTs/ZnO(450°C)/Pérovskite, témoignant d'un transfert de charge optimal des électrons photo-générés de la pérovskite vers l'électrode de transport. Le transfert semble être également très efficace dans le cas de nanotubes de carbone seuls, c'est-à-dire le cas de l'échantillon Al/VACNTs/Pérovskite. Enfin, l'extinction est nettement moins forte pour

l'échantillon Al/VACNTs/ZnO/Pérovskite. Ces observations sont en adéquation avec la qualité de cristallisation de la pérovskite, étudiée précédemment par DRX sur l'ensemble de ces échantillons (cf. Figure V-38).

Le système Al/VACNTs/Pérovskite paraît donc efficace, ainsi que le système Al/VACNTs/ZnO(450°C)/Pérovskite qui de plus semble être un peu plus optimal (meilleure cristallisation de la pérovskite, extinction totale de la luminescence).

Pour aller de l'électrode vers un dispositif complet, **la prochaine étape est le dépôt d'un matériau transporteur de trous**. Pour cela, une solution de 10 μL de Spiro-OMeTAD (cf. Chapitre II, section 2.3.5. pour le détail de la préparation) a été déposée sur les échantillons après les mesures par spectroscopie de photoluminescence. L'aspect des échantillons est présenté dans les images MEB ci-après.

Le premier échantillon présenté ici est l'échantillon **Al/VACNTs/ZnO/Pérovskite/Spiro**, en Figure V-42. Celui-ci présentait déjà un aspect jauni lorsqu'il a été caractérisé par MEB, ce qui témoigne d'un vieillissement prématuré de la pérovskite qui s'est très probablement dégradée en PbI_2 . Au regard des images MEB (a) et (b), on constate que des sillons sont toujours présents dans l'échantillon, et que le dépôt de Spiro-OMeTAD (abrégé « Spiro » sur les figures) est inhomogène, laissant place à deux types de zones distinctes.

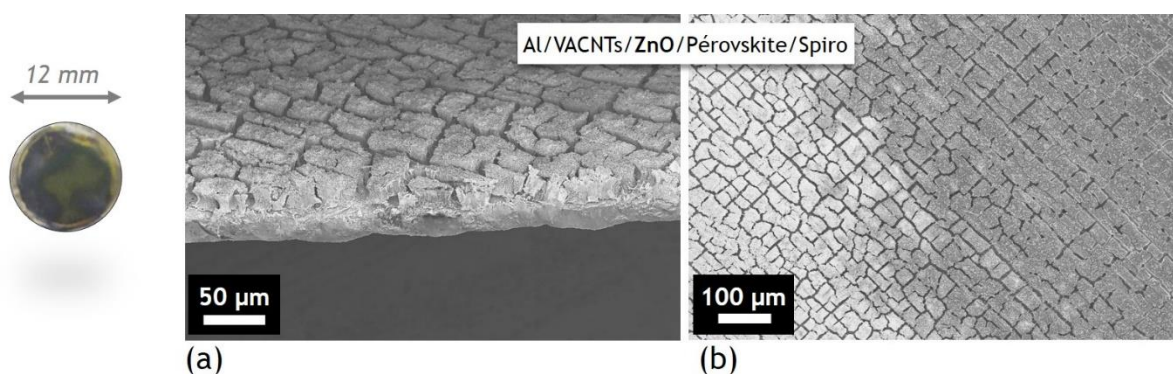


Figure V-42 Photo et Images MEB associées à l'échantillon Al/VACNTs/ZnO/Pérovskite après déposition de Spiro-OMeTAD. Le cliché (a) correspond à une vue en coupe et le cliché (b) à une vue de surface

En effet, la zone la plus claire n'est pas recouverte de Spiro-OMeTAD comme nous pouvons le voir sur la Figure V-43 (a) et (b), contrairement à la zone foncée présentée sur les images (c) et (d).

Dans les zones non recouvertes de Spiro-OMeTAD, que ce soit en coupe ou bien en surface (cf. Figure V-43 (a) et (b) et Figure V-44 (a) et (b)), les cristaux de pérovskite ne sont plus très visibles, laissant place à un matériau (probablement du PbI_2) liant les nanotubes et le ZnO, (cf. Figure V-43 (b) et Figure V-44 (b)).

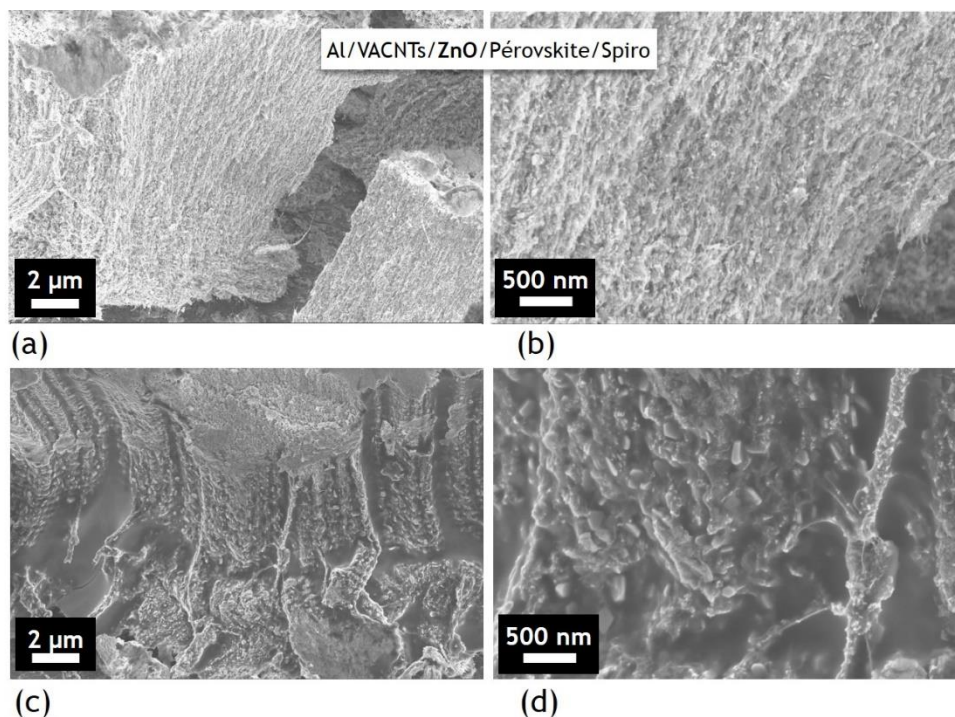


Figure V-43 Images MEB en coupe de l'échantillon Al/VACNTs/ZnO/Pérovskite/Spiro à différents grossissements d'une zone 1 (a) et (b) et d'une zone 2 (c) et (d) représentatives de l'échantillon

La vue de surface présentée en Figure V-44 (c) montre le recouvrement par le Spiro-OMeTAD de l'échantillon, dont les matériaux sous-jacents sont visibles ponctuellement, comme montré sur l'image (d).

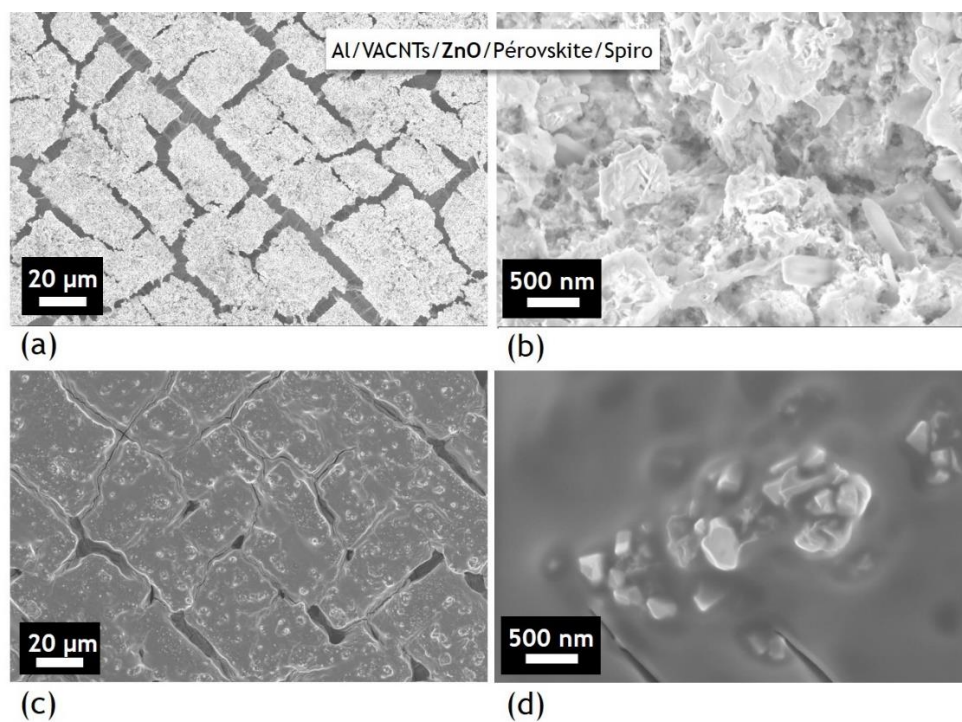


Figure V-44 Images MEB en surface de l'échantillon Al/VACNTs/ZnO/Pérovskite/Spiro à différents grossissements d'une zone 1 (a) et (b) et d'une zone 2 (c) et (d) représentatives de l'échantillon

La Figure V-45 montre les échantillons Al/VACNTs/Pérovskite/Spiro à gauche et Al/VACNTs/ZnO(450°C)/Pérovskite/Spiro à droite ainsi que des images MEB correspondantes, qui ne montrent pas d'aspect jauni (caractéristique du PbI₂).

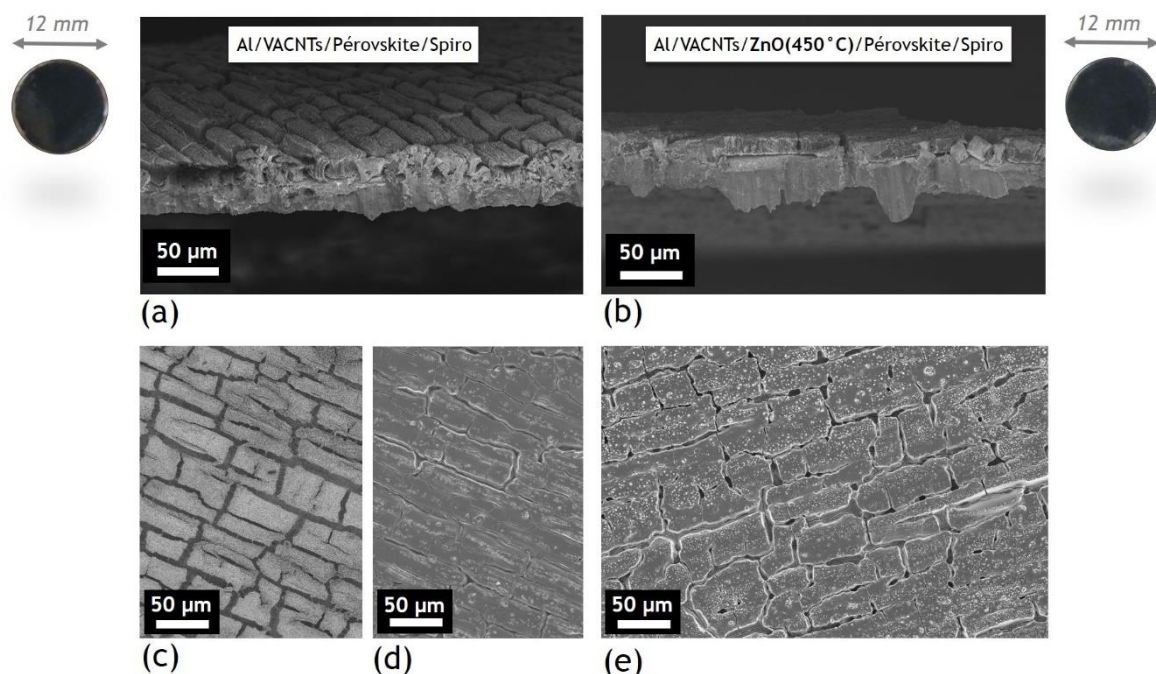


Figure V-45 Photos et Images MEB associées des échantillons Al/VACNTs/Pérovskite (à gauche) et Al/VACNTs/ZnO(450°C)/Pérovskite (à droite) après déposition de Spiro-OMeTAD. Les clichés (a) et (b) correspondent à des vues en coupe, (c), (d) et (e) à des vues de surfaces

Macroscopiquement, le dépôt de Spiro-OMeTAD, paraît homogène et a recouvert l'ensemble de l'échantillon. Les images (a) et (b) correspondent à des vues en coupe. On remarque que les sillons sont toujours visibles sur l'échantillon Al/VACNTs/Pérovskite/Spiro tandis que l'échantillon Al/VACNTs/ZnO(450°C)/Pérovskite/Spiro est composé de blocs plus compacts. Si l'on s'intéresse à la surface du premier échantillon on voit également ces sillons (image (c)), mais d'autres zones plus denses sont aussi présentes (image (d)). Lorsque l'on parcourt la surface de l'échantillon, on se rend compte que le dépôt est inhomogène et constitué de grandes zones représentées par les images (c) et (d). En ce qui concerne la surface du second échantillon présentée en image (e), le dépôt semble uniforme et dense sur tout l'échantillon. Ces différentes zones sont illustrées sur le schéma en Figure V-46.

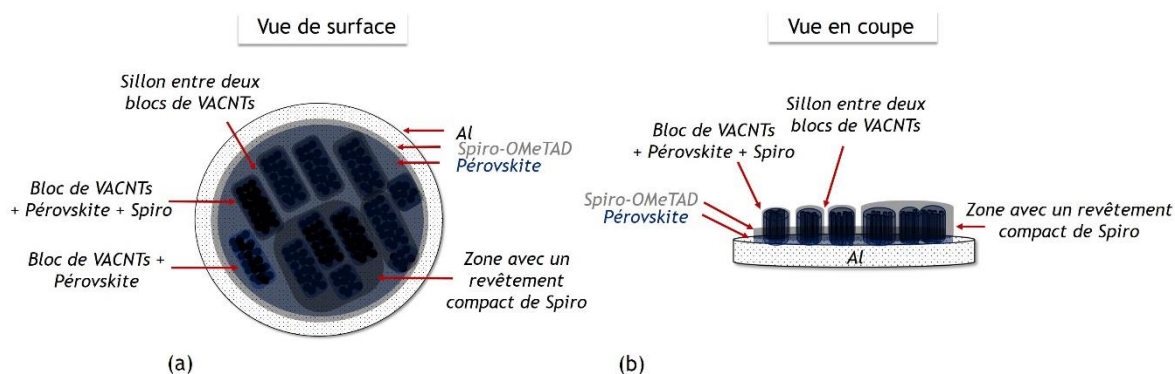


Figure V-46 Schéma illustrant les différentes zones observées sur l'échantillon Al/VACNTs/Pérovskite/Spiro (a) vue de surface (b) vue en coupe

Une observation plus précise en coupe de l'échantillon **Al/VACNTs/Pérovskite/Spiro** a été réalisée. Les principaux clichés sont présentés en Figure V-47, où l'on peut voir, notamment en (a), que le procédé de dépôt n'a pas altéré la morphologie générale de l'échantillon : les blocs de tapis de nanotubes alignés verticalement sont toujours présents. Le dépôt de Spiro-OMeTAD est bien visible sur les clichés (b) à (d) où il apparaît sous la forme d'un revêtement continu foncé. On peut voir sur l'image (b) que le dépôt est présent sur toute la hauteur de l'échantillon. L'image (c) propose un grossissement du milieu du tapis. La solution de Spiro-OMeTAD a recouvert tout l'échantillon, bien que les cristaux de pérovskite soient encore bien visibles.

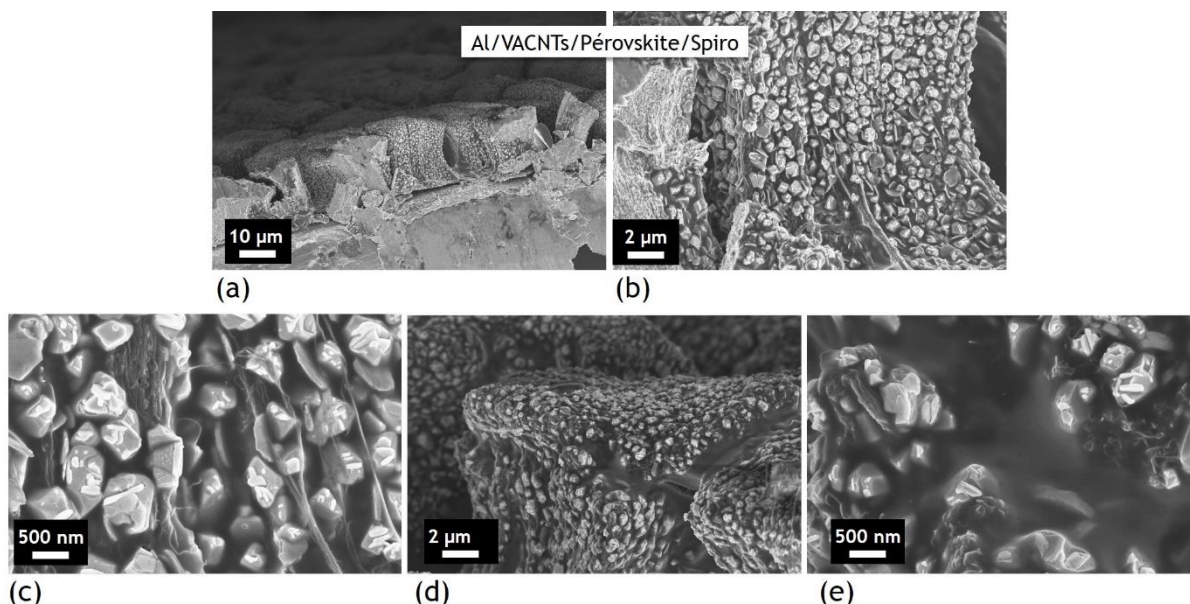


Figure V-47 Images MEB en coupe de l'échantillon Al/VACNTs/Pérovskite/Spiro à différents grossissements et différentes zones : (b) et (c) au milieu du tapis (d) et (e) en haut du tapis

Les images (d) et (e) de la Figure V-47 correspondent au haut du tapis où le Spiro-OMeTAD est également très présent. Celui-ci semble avoir épousé la forme de l'échantillon, créant un revêtement plus épais et continu sur les nanotubes de carbone et plus fin sur les cristaux de pérovskite. La Figure V-48 complète ces observations par des vues de surface de l'échantillon.

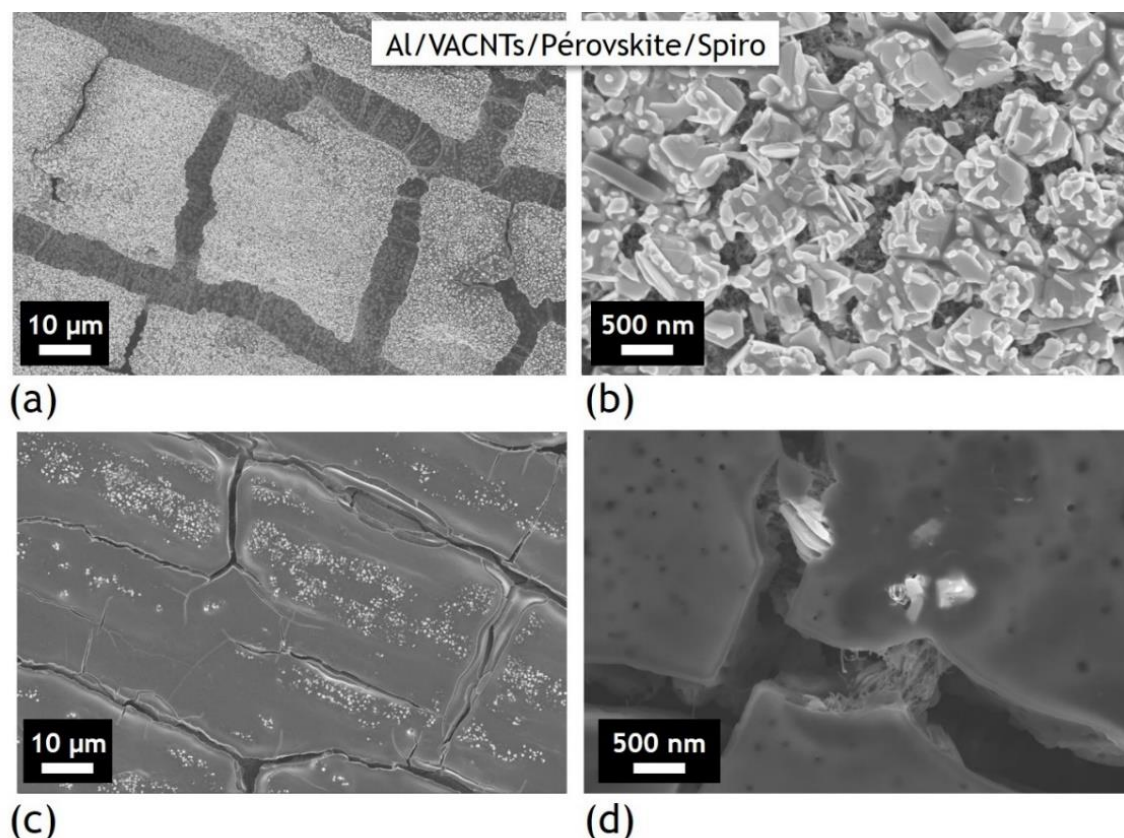


Figure V-48 Images MEB en surface de l'échantillon Al/VACNTs/Pérovskite/Spiro à différents grossissements d'une zone 1 (a) et (b) et d'une zone 2 (c) et (d) représentatives de l'échantillon

Les images (a) et (b) sont représentatives des zones où les sillons sont encore visibles. Des NTCs sont visibles sous les cristaux de pérovskite eux-mêmes recouverts finement de Spiro-OMeTAD, que ce soit au sommet des tapis ou bien entre les sillons. Les images (c) et (d) sont quant à elles représentatives de zones où le revêtement est plus dense. Ceci est clairement dû à la couche de Spiro-OMeTAD qui est suffisamment épaisse pour recouvrir les nanotubes et la pérovskite. Seulement quelques trous à sa surface laissent apparaître le haut du tapis.

L'échantillon **Al/VACNTs/ZnO(450°C)/Pérovskite/Spiro** est sensiblement différent des autres. Son revêtement forme un bloc très compact (cf. Figure V-49 (a) et (b)). On remarque par endroits une couche très lisse de Spiro-OMeTAD sur la tranche de l'échantillon. Celui-ci a très probablement enrobé les blocs de Al/VACNTs/ZnO(450°C)/Pérovskite et s'est infiltré dans les étroits sillons présentés initialement, densifiant ainsi l'ensemble du revêtement (cf. schéma en Figure V-46).

De plus, on voit sur les images (c) et (d) de la Figure V-49 que de gros cristaux de pérovskite enrobés de Spiro-OMeTAD forment une croûte au-dessus du tapis de VACNTs. Une analyse du cœur du tapis en Figure V-49 (d) montre que les VACNTs sont entièrement recouverts de petits cristaux allongés de pérovskite et d'une couche de Spiro-OMeTAD. Les nanoparticules sphériques de ZnO ont également été décelées à un plus fort grossissement. Les images (c), (d) et (e) correspondent à un bloc de VACNTs qui a été découpé, contrairement à l'image (a) par exemple, où le découpage de l'échantillon s'est sûrement fait dans un sillon.

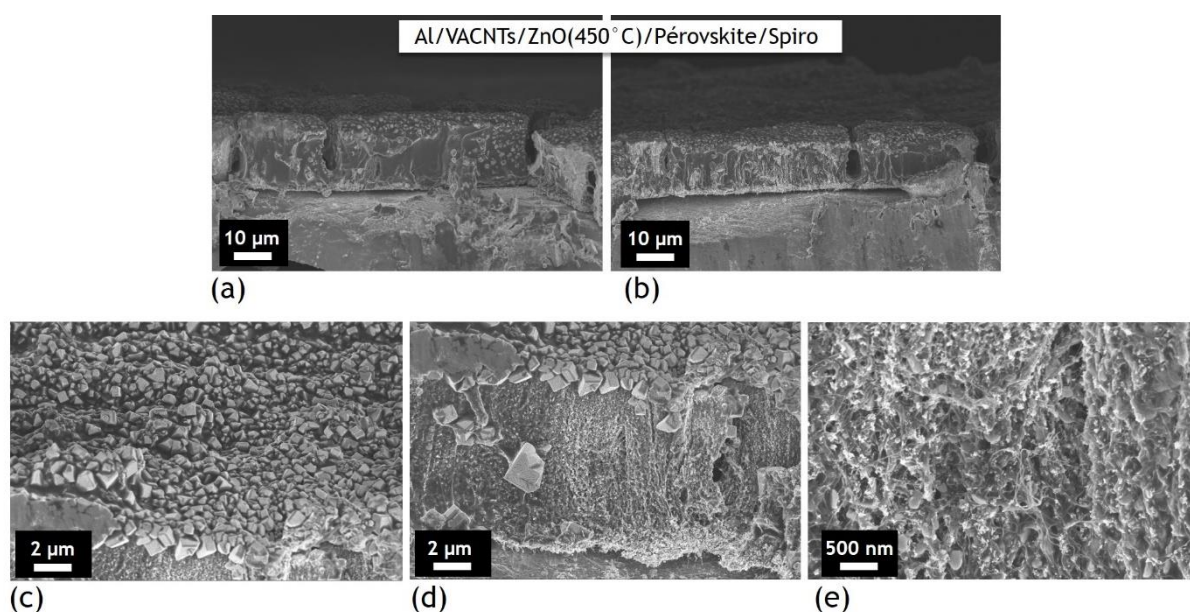


Figure V-49 Images MEB en coupe de l'échantillon Al/VACNTs/ZnO(450°C)/Pérovskite/Spiro à différents grossissements et différentes zones (images (a) et (b)). Le cliché (c) correspond au haut du tapis, (d) au milieu du tapis (e) au milieu du tapis à plus fort grossissement

Les images de surface de l'échantillon renforcent ces observations. Le revêtement est dense sur tout l'échantillon (cf. Figure V-50 (a) et (b)). Les délimitations des blocs de VACNTs et des sillons sous-jacents sont encore identifiables, cependant la couche de Spiro-OMeTAD est présente partout, y compris dans les sillons où elle semble très épaisse (cf. Figure V-50 (c)). La surface de l'échantillon est similaire à celle observé pour l'échantillon sans ZnO, avec une couche de Spiro-OMeTAD laissant des cristaux de pérovskite apparents au sommet des VACNTs.

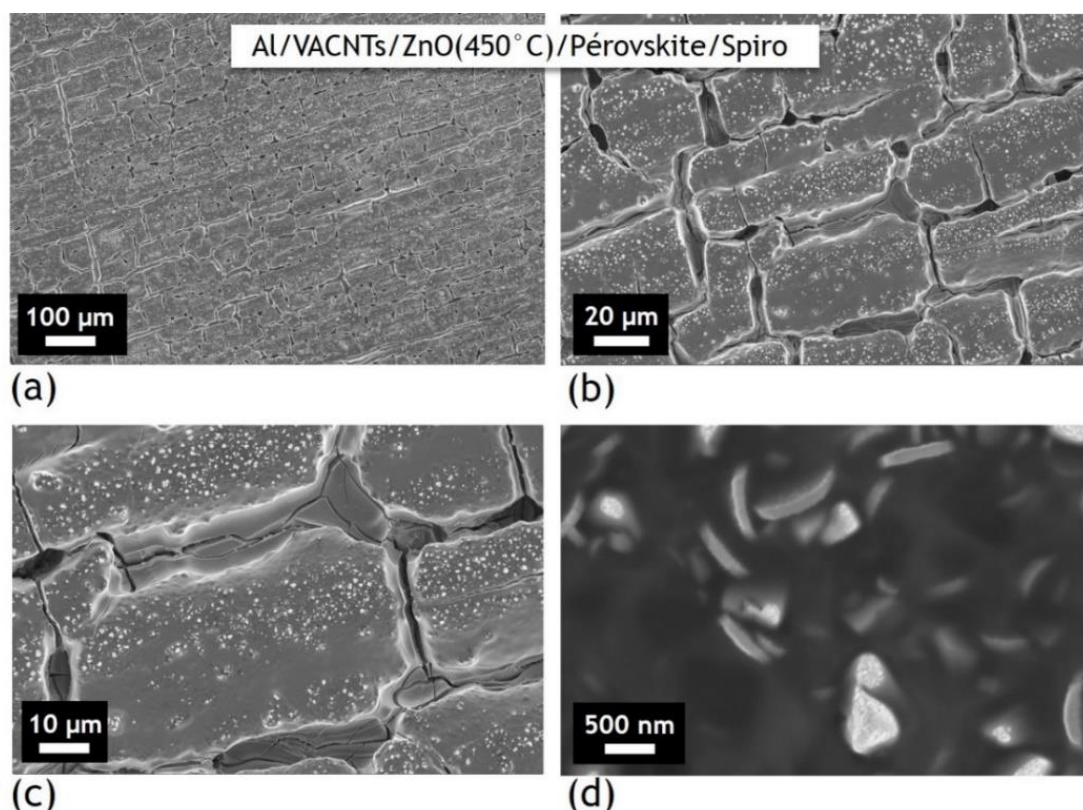


Figure V-50 Images MEB en surface de l'échantillon Al/VACNTs/ZnO(450°C)/Pérovskite/Spiro à différents grossissements d'une zone 1 (a) et (b) et d'une zone 2 (c) et (d) représentatives de l'échantillon

Pour rappel, l'objectif est l'élaboration d'un dispositif photovoltaïque à base de nanotubes de carbone alignés verticalement, pour favoriser le drainage des charges photo-générées.

Nous avons à ce stade :

- Un substrat qui fait également office d'électrode de contact (aluminium)
- Une électrode de collecte d'électrons
(tapis de nanotubes de carbone alignés verticalement, avec ou sans nanoparticules de ZnO)
- Un absorbeur solaire (pérovskite)
- Un matériau transporteur de trous (Spiro-OMeTAD)

Il manque donc un dernier matériau, permettant de faire le contact de l'autre côté de l'échantillon, c'est-à-dire au-dessus du Spiro-OMeTAD.

Une architecture très simple a alors été réalisée dans le but d'élaborer des dispositifs de façon préliminaire et d'étudier les propriétés électriques de ces systèmes. L'**architecture du dispositif** est présentée en Figure V-51 (a).

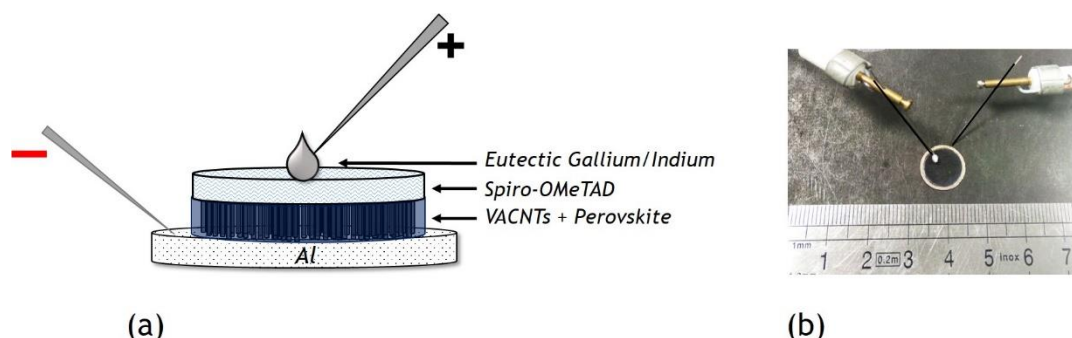


Figure V-51 (a) Schéma du dispositif électronique comportant différentes couches déposées sur substrat d'aluminium : un matériau transporteur d'électrons (tapis de VACNTs recouvert ou non de nanoparticules de ZnO), un absorbeur solaire (pérovskite), un matériau transporteur de trous (le Spiro-OMeTAD) et une goutte d'alliage eutectique gallium:indium pour assurer le contact (b) Photo de l'échantillon relié à deux pointes pour une mesure courant-tension

Le dispositif se compose d'un ensemble de couches : Al/VACNTs(ZnO)/Pérovskite/Spiro-OMeTAD sur lesquelles une goutte d'alliage eutectique gallium/indium (EGa:In) a été déposée. Cette composition d'alliage présente l'avantage d'être liquide à température ambiante. Deux pointes sont ensuite mises au contact de l'aluminium et de l'alliage EGa:In pour pouvoir faire des mesures courant-tension (I-V), cf. Figure V-51 (b).

Des premières mesures I-V ont été faites dans le noir sur un échantillon sans ZnO et un échantillon avec ZnO(450°C). Elles sont présentées en Figure V-52. Le contact entre la goutte de EGa:In déposée et le reste de l'échantillon est un disque d'environ 1 mm de diamètre, ce qui représente une surface active de 0,0079 cm².

Le signal mesuré pour l'échantillon possédant une électrode à base de VACNTs (cf. Figure V-52 (a)), est une droite passant par l'origine. Ce dispositif se comporte comme un conducteur ohmique, d'une résistance d'environ 8 Ω . Le courant évolue proportionnellement avec la tension appliquée (loi d'ohm). En revanche, l'échantillon possédant une **électrode** à base de **VACNTs/ZnO(450°C)** a un **comportement rectifiant caractéristique d'une diode**, comportement attendu d'une cellule photovoltaïque dans le noir. Le courant augmente indépendamment de la tension au-delà d'une tension seuil, aux environs de 0,7 V.

La Figure V-52 (b) correspond à la représentation de ces mesures en échelle semi-logarithmique. La parfaite symétrie observée pour l'échantillon à base de VACNTs (courbe noire) est caractéristique du comportement ohmique de l'échantillon, observé précédemment sur la figure (a). On remarque de plus que les niveaux de courant sont plus faibles dans le cas l'échantillon à base de VACNTs/ZnO(450°C) (courbe violette), témoignant d'une réduction des courants de fuite pour cet échantillon.

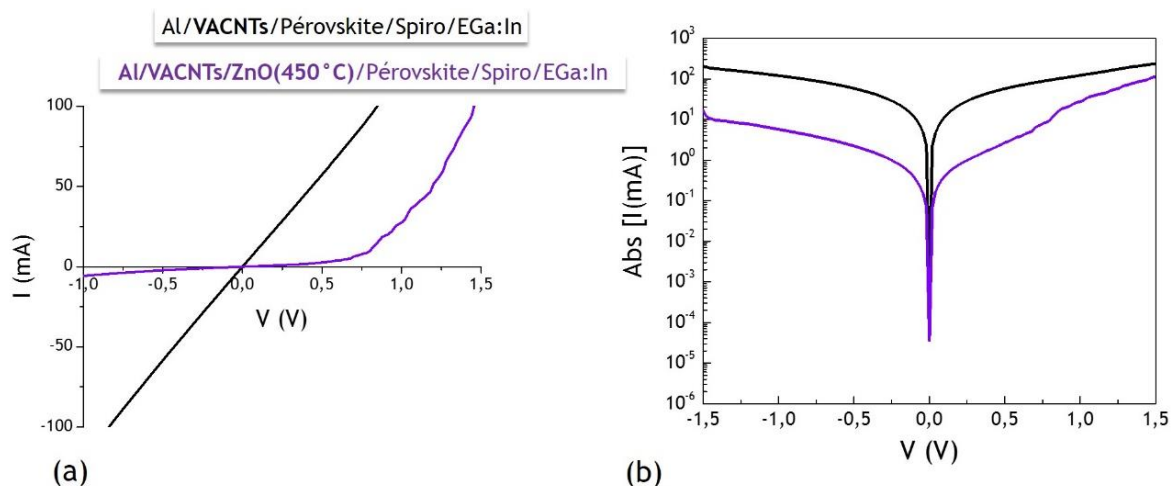


Figure V-52 (a) Mesures I-V dans le noir sur (a) Al/VACNTs/Pérovskite/Spiro/EGa:In et Al/VACNTs/ZnO(450°C)/Pérovskite/Spiro/EGa:In possédant une surface active de 0,0079 cm² (b) mesures représentées en échelle semi-logarithmique

Une seconde série de mesures I-V a ensuite été réalisée sur les échantillons à base de VACNTs, VACNTs/ZnO et VACNTs/ZnO(450°C). La goutte de EGa:In déposée sur cette série a été mesurée et conduit à une surface de contact de 0,002 cm². La Figure V-53 (a) présente l'allure d'une courbe I-V obtenue pour un échantillon à base de VACNTs/ZnO. Celle-ci tend à se comporter comme une diode. Néanmoins, en polarisation directe, la courbe peine à se redresser, à cause de phénomènes de résistance série. Par ailleurs, en polarisation inverse (diode non passante), le dispositif a également du mal à s'opposer au passage du courant, témoignant de courants de fuite importants peu surprenant compte-tenu de la nature des dispositifs.

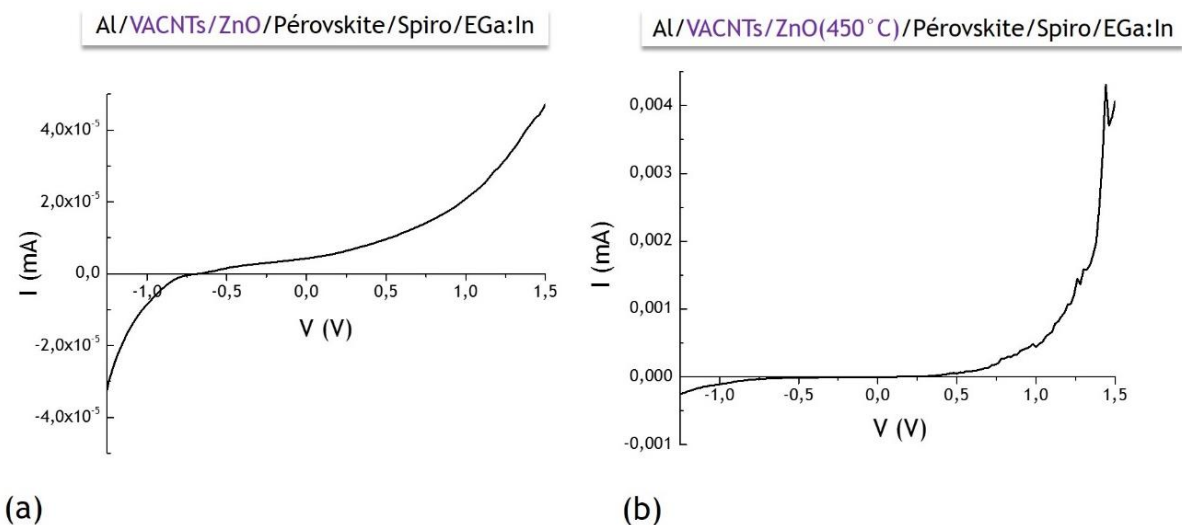


Figure V-53 Mesures I-V dans le noir sur (a) Al/VACNTs/ZnO/Pérovskite/Spiro/EGa:In et (b) Al/VACNTs/ZnO(450°C)/Pérovskite/Spiro/EGa:In possédant une surface active de 0,002 cm²

A contrario, le dispositif à base de VACNTs/ZnO(450°C) se comporte comme une diode relativement rectifiante (cf. Figure V-53 (b)). C'est également le cas pour l'échantillon à base de VACNTs seul, dont une courbe I-V caractéristique est présentée en Figure V-54 (a).

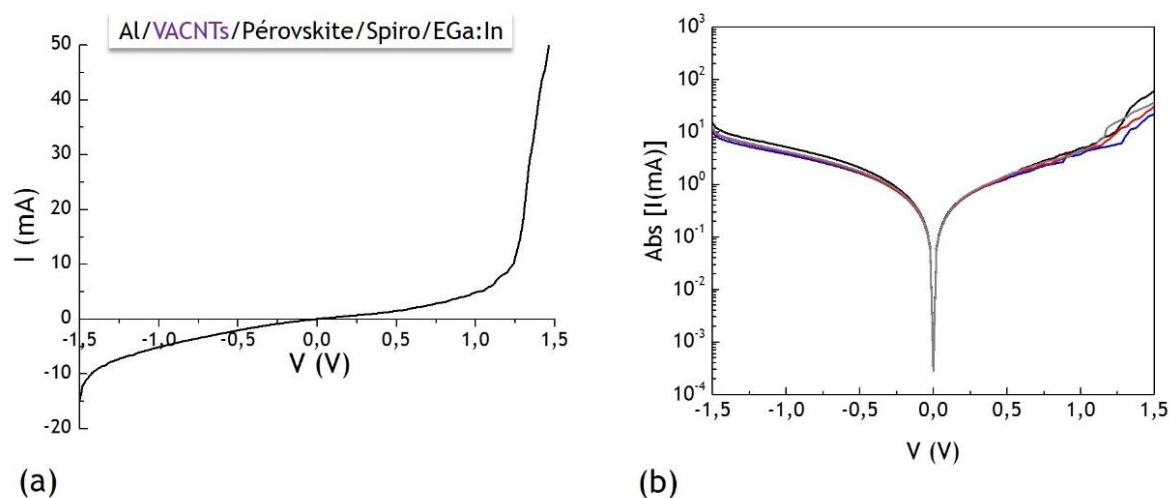


Figure V-54 Mesures I-V dans le noir sur Al/VACNTs/Pérovskite/Spiro/EGa:In possédant une surface active de 0,002 (a) mesure en un point (b) mesures en plusieurs points représentées en échelle semi-logarithmique

Plusieurs points ont été acquis sur l'échantillon dont les représentations en échelle logarithmique sont présentées en Figure V-54 (b). Un comportement identique a été observé en chaque point, témoignant d'une homogénéité plutôt bonne de l'échantillon.

Ces **résultats** très **préliminaires** indiquent qu'il est ainsi tout à fait possible d'obtenir des dispositifs pérovskites fonctionnels à base de tapis de nanotubes de carbone alignés verticalement. Le caractère rectifiant des empilements est clairement identifié, et bien que leur comportement reste éloigné d'un dispositif idéal, il permet d'envisager leur utilisation pour l'extraction de charge au sein de dispositifs photovoltaïques de 3^{ème} génération. Les courants mesurés sont néanmoins encore fortement dépendants des échantillons, et des études plus systématiques restent nécessaires. Notamment, la présence des sillons, de même que la difficulté liée au dépôt du matériau transporteur de trous (Spiro-OMeTAD) pour certains échantillons, rendent les mesures complexes. Il conviendrait aussi de préparer un plus grand nombre de tapis de nanotubes couverts par une couche de ZnO, afin d'aboutir à une réelle statistique des données électriques. L'utilisation d'une électrode supérieure semi-transparente est aussi indispensable. Ceci permettrait en particulier des mesures sous éclairage lumineux permettant d'envisager la mise en évidence d'une photo-génération de courant plus importante.

Un montage a cependant été expérimenté afin de réaliser des mesures sous illumination à partir de l'architecture présentée précédemment. Les montages ainsi que les mesures réalisées sur l'échantillon Al/VACNTs/Pérovskite/Spiro/EGa:In sont présentées en Annexe A.3.10.

5.5. Conclusion & Perspectives du Chapitre V

Ce chapitre s'est intéressé à la faisabilité d'élaborer une **cellule photovoltaïque pérovskite innovante** qui intègre une **architecture à base de nanotubes de carbone alignés verticalement** (VACNTs) comme électrode de transport des électrons.

L'étude s'est particulièrement intéressée à l'infiltration de la pérovskite au sein du tapis de nanotubes. Cette étape délicate est critique pour conserver l'alignement des nanotubes tout en assurant une bonne cristallisation de la pérovskite. En effet, l'alignement des NTCs est sensible à l'évaporation des solvants nécessaires aux étapes de dépôts des précurseurs de la couche active de pérovskite et peut être détérioré. C'est la raison pour laquelle nous avons fait évoluer les densités en nombre de NTC des tapis utilisés dans le but de limiter cet effet de compaction lors du séchage.

Des morphologies différentes ont été observées en fonction du procédé de dépôt de la solution de pérovskite, de la hauteur des tapis de VACNTs mais aussi de leur densité. Les meilleurs résultats ont été obtenus pour un **dépôt en deux étapes de pérovskite MAPI** sur les **tapis les plus denses**, qui présentent une hauteur de 20 μm . Ces tapis sont synthétisés par AACVD (*Aerosol Assisted Chemical Vapor Deposition*) sur substrat d'aluminium. Sur ces tapis, la pérovskite s'est formée le long de nanotubes de carbone sous forme de petits cristaux et sans altérer l'alignement des nanotubes.

Lors de l'évaporation du solvant de la solution de précurseurs de pérovskite, les VACNTs se sont regroupés par paquets et des sillons se sont créés autour des blocs de VACNTs/Pérovskite. Afin de limiter ce phénomène, un dépôt de ZnO (semi-conducteur très utilisé comme matériau transporteur d'électrons dans les cellules pérovskites) a été réalisé sur les nanotubes de carbone. Ce dépôt a été réalisé par **électrodépôt**, technique courante pour l'élaboration de films minces de ZnO mais jusqu'à présent encore jamais appliquée pour déposer du **ZnO le long de VACNTs**. La Figure V-55 présente la morphologie (sur substrat d'aluminium) au cœur de tapis de (a) VACNTs, (b) VACNTs avec ZnO puis (c) après infiltration de pérovskite.

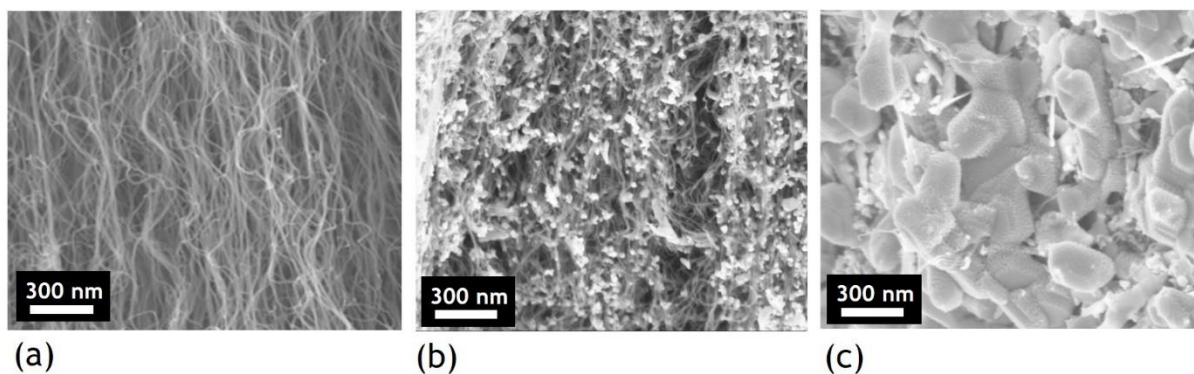


Figure V-55 Images MEB de milieu de tapis de (a) VACNTs (b) VACNTs/ZnO et (c) VACNTs/ZnO/Pérovskite

Les propriétés physiques des systèmes Al/VACNTs/Pérovskite et Al/VACNTs/ZnO/Pérovskite ont alors été étudiés. Des mesures par spectroscopie de photoluminescence ont mis en évidence un **transfert de charge de la pérovskite vers les NTCs** dans les deux cas. Cependant, un phénomène de dégradation de la pérovskite accentué en présence de ZnO a été constaté. Un recuit à 450°C (avant dépôt de pérovskite) est nécessaire pour assurer une bonne cristallisation du ZnO et éliminer les composés responsables de la dégradation de la pérovskite (notamment les composés hydroxylés $\text{Zn}(\text{OH})_2$ résiduels).

Le Spiro-OMeTAD a ensuite été déposé comme matériau transporteur de trous. Pour évaluer les propriétés électroniques des dispositifs, un contact supérieur a été réalisé grâce à une goutte d'alliage eutectique Ga:In (métal liquide à T_{amb}). Des mesures I-V dans le noir ont montré que des dispositifs à base de VACNTs et de VACNTs/ZnO(450°C) peuvent se comporter comme des diodes, **comportement caractéristique d'une cellule photovoltaïque dans le noir**. Ceci constitue un résultat très prometteur.

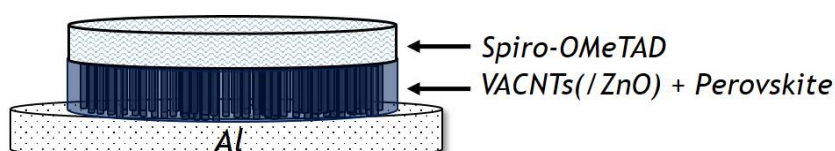


Figure V-56 Schéma illustrant une architecture innovante en vue d'élaborer une cellule photovoltaïque pérovskite. Celle-ci se compose d'un substrat en aluminium de 60 μm d'épaisseur (électrode de contact), d'un tapis de nanotubes de carbone alignés verticalement sur 20 μm et qui peuvent être (ou non) recouverts de nanoparticules de ZnO (transporteur d'électrons), d'une couche de pérovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (absorbeur) et d'un matériau transporteur de trous : le Spiro-OMeTAD (transporteur de trous)

L'architecture retenue suite à cette étude est présentée en Figure V-56. Des optimisations peuvent cependant encore être réalisées, notamment au niveau des dépôts de pérovskite et de Spiro-OMeTAD. En effet, les dépôts se sont avérés parfois inhomogènes créant ainsi des couches qui ne sont pas suffisamment couvrantes, ce qui peut causer des courts-circuits responsables de niveaux de courant parfois difficile à maîtriser.

Pour remédier à cela, une stratégie serait de modifier légèrement le procédé de dépôt de la pérovskite²⁹⁷. Par exemple, la durée de trempage dans la solution de MAI peut très probablement être encore optimisée. Nous nous sommes basés ici sur des durées caractéristiques reportées dans la littérature, or aucun dépôt par spin-coating n'a été réalisé pour la couche de PbI_2 , la quantité de matière et l'épaisseur de la couche qui cristallise est donc différente des films classiques de PbI_2 . Des durées plus importantes de trempage pourraient être employées pour obtenir un meilleur taux de conversion de PbI_2 en pérovskite.

Par ailleurs, le film de Spiro-OMeTAD n'a pas non plus été étalé par spin-coating. Ce choix a été fait dans le but de préserver le caractère aligné des nanotubes de carbone. Cependant, si ceux-ci sont suffisamment bien recouverts de pérovskite (et même protégés par du ZnO), formant ainsi un système dense, ils pourraient résister à un dépôt par spin-coating. Ceci permettrait peut-être d'obtenir une couche plus homogène et avec une épaisseur mieux maîtrisée.

De plus, pour fabriquer un dispositif photovoltaïque complet, la dernière étape est l'élaboration d'une contre-électrode transparente, permettant ainsi à la lumière d'atteindre le matériau pérovskite. Ce type d'électrode transparente fait d'ores et déjà l'objet de recherche au sein de la communauté scientifique. Il existe notamment des électrodes transparentes à base de nanofils d'argent²⁹⁸, dont le dépôt en solution est relativement bien maîtrisé au laboratoire XLIM et pourrait être adapté à la technologie des pérovskites²⁹⁹.

On peut sinon imaginer une électrode transparente à base, elle aussi, de matériaux carbonés tel que le graphène¹⁴⁸. De plus, il est possible de créer un film de nanotubes de carbone alignés horizontalement par « filage » sur un tapis de nanotubes qui, à condition d'en mettre très peu, ne perturbent pas la transparence du dispositif³⁰⁰.

Enfin, cette architecture présente un fort potentiel de par son adaptabilité à être élaborée à grande échelle. En effet, tout comme le dépôt de pérovskite et de Spiro-OMeTAD, la synthèse CVD de VACNTs sur aluminium est compatible avec un procédé roll-to-roll. Le transfert du procédé de croissance CVD développée au CEA a été démontré sur grandes surfaces allant jusqu'au format A4 à l'échelle d'un pilote de laboratoire. De plus, l'adaptation de ce procédé à des supports nécessitant de faibles températures de croissance (comme l'aluminium) a été réalisée sur dispositif de laboratoire de taille moyenne puis sur le dispositif semi-industriel, par l'entreprise Nawatechnologies^{301,302}.

Conclusion Générale & Perspectives

Conclusion générale & Perspectives

Dans le contexte de la transition énergétique, la filière à base de pérovskites est une technologie très prometteuse en vue du développement de dispositifs photovoltaïques efficaces et « bas-coût » pour la conversion d'énergie. Néanmoins, pour améliorer cette technologie et rendre possible son développement à grande échelle, la recherche de nouveaux matériaux est aujourd'hui nécessaire.

Ce projet de recherche s'est concentré sur l'amélioration de l'électrode de collecte des électrons au sein des cellules photovoltaïques de 3^{ème} génération à base de matériaux pérovskites, par le biais de l'utilisation de nanostructures carbonées. Plus particulièrement, la stratégie proposée dans ce projet est de remplacer la couche mésoporeuse de TiO_2 (électrode de transport des électrons) par une couche mésoporeuse à base de nanocomposites TiO_2 /graphène, afin de bénéficier des excellentes propriétés conductrices du graphène et de sa grande surface spécifique pour améliorer le transport et la collecte des charges au sein des cellules photovoltaïques pérovskites.

Pour cela, plusieurs nanocomposites TiO_2 /graphène ont été synthétisés sous forme de poudre par pyrolyse laser (de 0,1 à 1 g/h) au laboratoire des édifices nanométriques (LEDNA) du CEA de Saclay à partir de différents matériaux carbonés : oxyde de graphène réduit, nanoplaquettes de graphène. Les nanocomposites ont été caractérisés d'un point de vue structural et morphologique puis ont été intégrés à des cellules photovoltaïques pérovskites élaborées au sein de l'équipe Electronique Imprimée pour les Télécoms et l'Energie (ELITE) de l'institut XLIM.

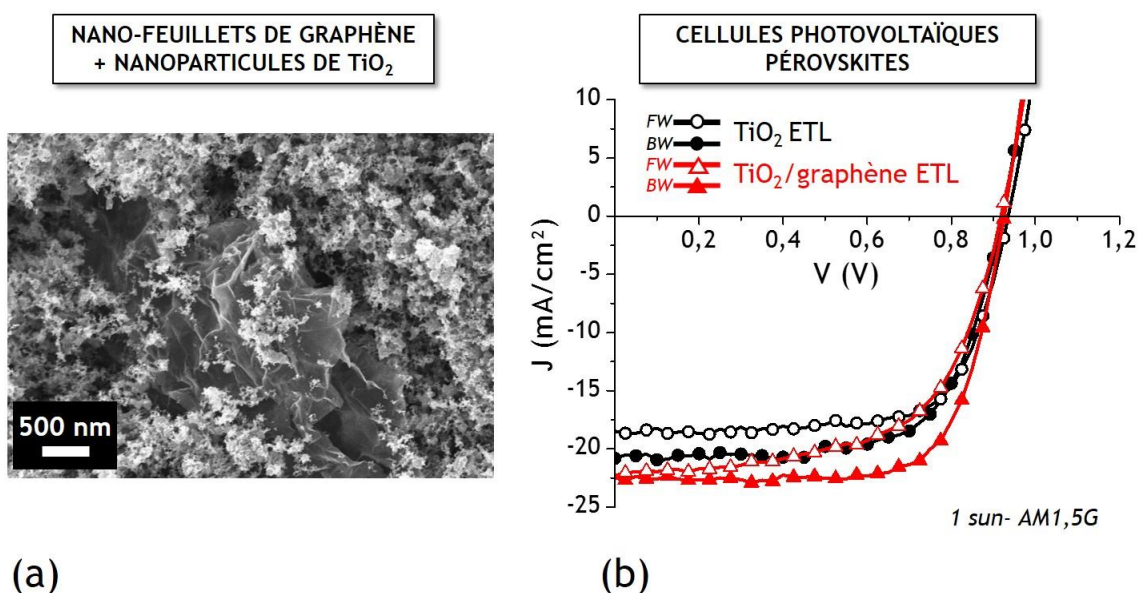


Figure 1 (a) Image MEB d'une poudre de nanocomposites TiO_2 /graphène synthétisée par pyrolyse laser : feuillets de graphène entourés de nanoparticules de TiO_2 (b) Courbes JV d'une cellule photovoltaïque pérovskite à base de TiO_2 (noir) et d'une cellule photovoltaïque pérovskite à base de TiO_2 /graphène (rouge). La cellule à base de TiO_2 /graphène présente de meilleures performances photovoltaïques, principalement grâce à un photo-courant plus élevé traduisant une meilleure collecte des électrons

Une amélioration globale des performances des cellules pérovskites a été observée en présence de graphène. Les cellules possédant une électrode à base de TiO_2 pur ont montré des rendements moyens de 13,8 %, tandis que celles possédant une électrode à base de TiO_2 /graphène ont montré des rendements de 15,3 %. Ces améliorations sont attribuées à une meilleure séparation des charges photo-générées, ainsi qu'une meilleure collecte et un meilleur transport des électrons au sein des cellules, rendus possibles par une association de qualité entre le TiO_2 et le graphène des nanocomposites élaborés par pyrolyse laser.

Le bénéfice du graphène pour les cellules PV pérovskites s'applique ici sur les rendements de conversion de puissance, mais il laisse également des perspectives pour améliorer la stabilité et la durée de vie, ainsi que pour réduire la température d'élaboration de la cellule solaire et pour limiter les pertes énergétiques observées lors de la fabrication de modules PV. Le graphène présente également un intérêt pour l'amélioration des cellules à base de pérovskites sans plomb.

Par ailleurs, il pourrait être envisagé d'étendre l'utilisation de ces nanocomposites synthétisés par pyrolyse laser à d'autres applications telles que la photocatalyse, domaine pour lequel la recherche autour des nanocomposites TiO_2 /graphène est également très active.

Enfin, la mise en commun des savoir-faire et expertises détenus par le LEDNA et l'équipe ELITE a permis d'initier une recherche préliminaire autour de l'élaboration d'une électrode à base de nanotubes de carbone alignés verticalement. Une architecture innovante a été réalisée en vue d'élaborer un dispositif PV. Celle-ci se compose d'un substrat d'aluminium, de nanotubes de carbone alignés verticalement, de nanoparticules électrodéposées de ZnO , de pérovskite infiltrée dans le réseau des nanotubes ainsi que de Spiro-OMeTAD (transporteur de trous). Bien qu'une optimisation soit encore nécessaire, son comportement dans le noir caractéristique des cellules photovoltaïques est très prometteur.

D'une manière générale, ces travaux illustrent les fortes potentialités des matériaux à base de nanostructures de carbone pour l'optoélectronique, et plus particulièrement pour le photovoltaïque de 3^{ème} génération.

Annexes

A.1 Synthèses

A.1.1. *Synthèse avec séparation des précurseurs de titane et de graphène*

Face à la difficulté d'aérosolisation du mélange « TTIP + graphène », un montage permettant de séparer l'approvisionnement en graphène du TTIP a été pensé et installé. Une dispersion (0,01 %m.) de graphène SIMBATT (**G1**) dans de l'isopropanol a été placée dans le pyrosol. L'aérosolisation a été ainsi facilitée, l'isopropanol étant moins visqueux que le TTIP. En parallèle, le TTIP a été chauffé grâce à un système de bain-marie, et envoyé dans le réacteur sous forme de vapeur. Le montage est présenté dans la Figure A1 ci-après.

Des synthèses ont été conduites en faisant varier les débits des gaz argon (entre 400 et 700 cm³/min) et éthylène (entre 100 et 350 cm³/min) dans le pyrosol, et celui d'argon (entre 300 et 500 cm³/min) dans le bain-marie, ainsi que la puissance laser. Plusieurs poudres aux caractéristiques similaires, en termes de morphologie, structure et teneur en carbone, ont été obtenues ; l'une d'entre elle est présentée ci-après à titre d'exemple. Sa synthèse s'est déroulée dans des conditions stables : nuage présent dans le pyrosol (circulation d'eau à 20°C pour favoriser l'aérosolisation), vapeurs de TTIP créées par le bain-marie, flamme jaune-orangée stable, production de poudre à raison de 1,1 g/h.

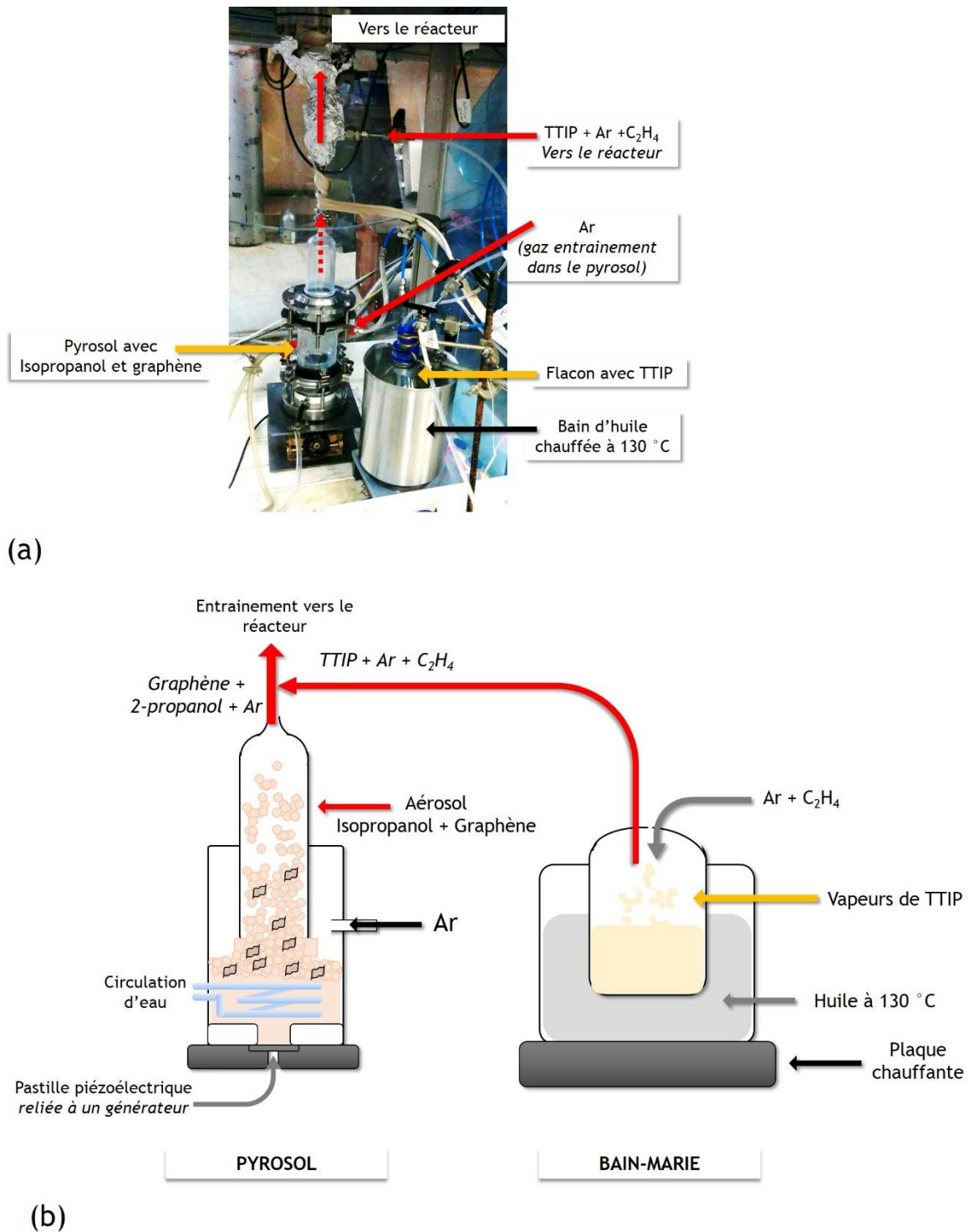


Figure A1 (a) Photo et (b) Schéma du système d'entraînement des précurseurs dans le réacteur de pyrolyse laser, dans le cas d'une séparation des précurseurs de titane et de graphène

La poudre brute, obtenue après synthèse, est d'une couleur noire due à la présence de carbone issu de la décomposition de l'éthylène, de l'isopropanol et du TTIP. La Figure A2 (a) présente un cliché MEB de cette poudre brute obtenue après synthèse. Les nanoparticules semblent entièrement enrobées dans du carbone amorphe. Après un recuit à 430°C pendant 6 heures, les

nanoparticules sont alors visibles au MEB (Figure A2 (b)). Cependant, l'échantillon n'est pas homogène et des zones recouvertes de carbone amorphe sont encore observées. Après ce recuit, la poudre a blanchi et perdu 91 % de sa masse.

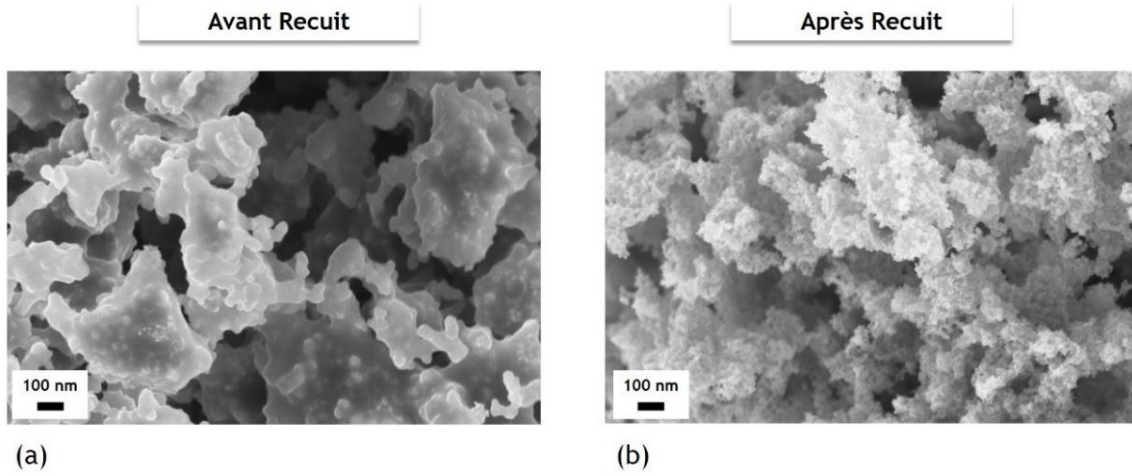


Figure A2 Clichés MEB de la poudre synthétisée par pyrolyse laser à partir d'un montage "pyrosol + bain-marie"
(a) avant recuit (poudre brute) et (b) après recuit à 430°C

L'analyse de cette poudre par diffraction des rayons X a confirmé la présence de nanoparticules de TiO_2 dans sa forme anatase et est présentée en Figure A3 (avant et après recuit à 430°C).

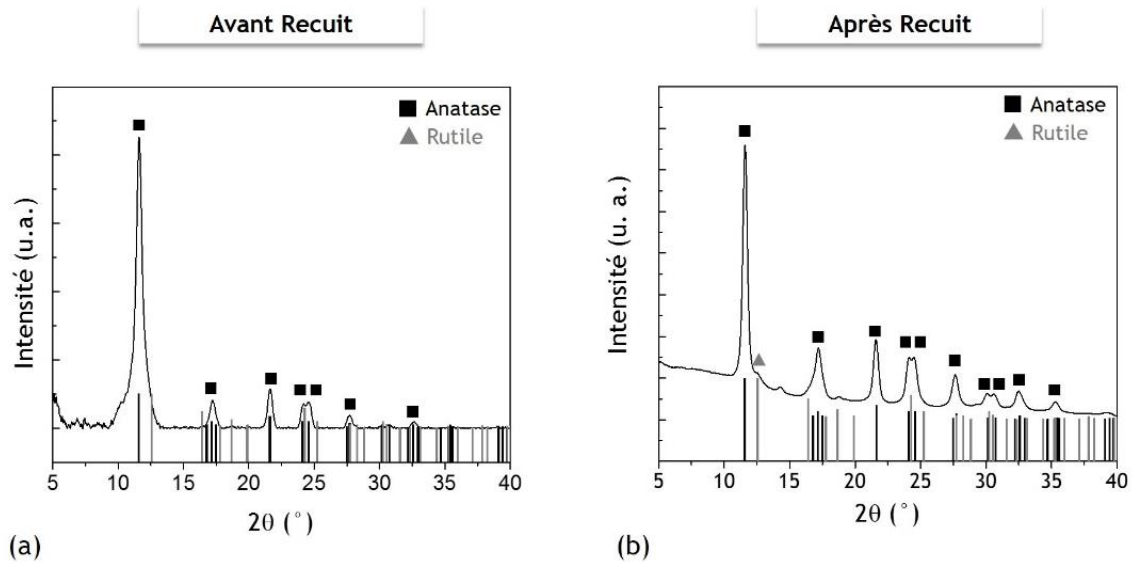


Figure A3 Diagrammes DRX de la poudre synthétisée par pyrolyse laser à partir d'un montage "pyrosol + bain-marie"
(a) avant recuit (poudre brute) et (b) après recuit à 430°C

NB : ces mesures ont été réalisées par un diffractomètre à rayons X Rigaku Ru200BH possédant une anode en molybdène ($\lambda = 0,70932 \text{ \AA}$)

En parallèle, la spectroscopie Raman a également mis en évidence la phase anatase de TiO_2 mais aussi la présence de carbone dans la poudre recuite à 430°C (Figure A4(a)). Afin d'éliminer plus de carbone amorphe, le recuit a été porté à 450°C menant à une perte de masse de 93 %. Néanmoins, malgré ce traitement, la présence de carbone a été facilement détectée (Figure A4 (b)).

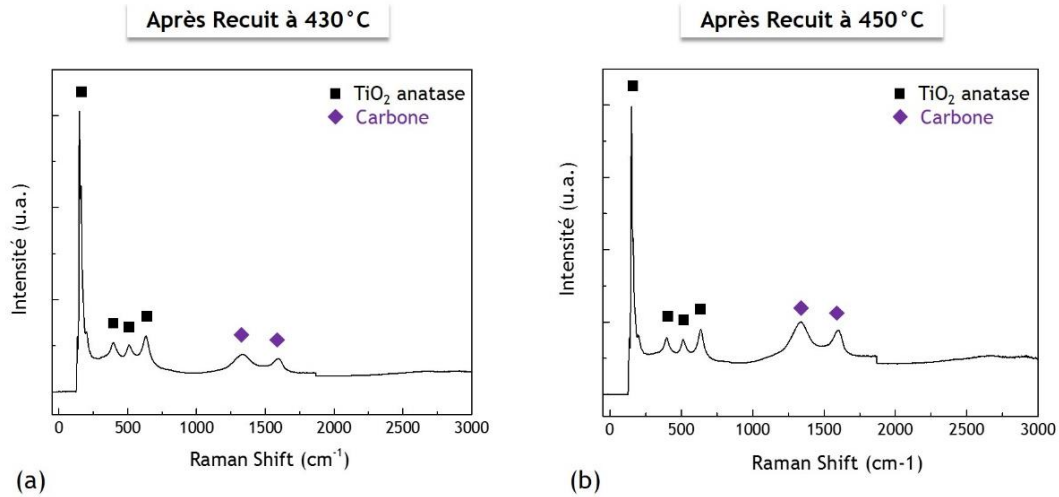
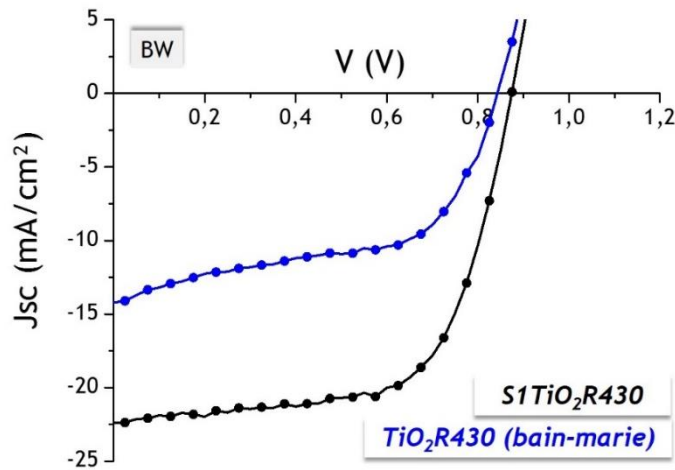


Figure A4 Spectres Raman de la poudre synthétisée par pyrolyse laser à partir d'un montage "pyrosol + bain-marie"
(a) avant recuit (poudre brute) et (b) après recuit à 430 °C

La présence trop importante de ce carbone amorphe est nuisible aux propriétés photovoltaïques du TiO_2 . La Figure A5 (a) présente les courbes J-V d'une cellule pérovskite à base de TiO_2 dont la synthèse a été réalisée avec le montage présenté précédemment en Figure A1, en l'absence de graphène pour obtenir une poudre de référence de TiO_2 pur. Celle-ci est comparée à une cellule à base d'un TiO_2 de référence synthétisé par pyrolyse laser de façon classique, c'est-à-dire sans bain-marie, où le TTIP est envoyé dans le réacteur à partir du pyrosol. Il s'agit de la poudre $\text{S1TiO}_2\text{R430}$ (cf. Chapitre III, section 3.1.1.1.). Le tableau de la Figure A5 (b) correspond aux propriétés photovoltaïques associées à ces cellules pérovskites (qui proviennent de la même séquence d'élaboration).



(a)

			PCE (%)	Jsc (mA/cm²)	Voc (V)	FF (%)	Rs (Ω)	Rsh (Ω)
BW	TiO_2	$\text{S1TiO}_2\text{R430}$	12,6	22,4	0,87	65	31	1298
	TiO_2	$\text{TiO}_2\text{R430 (bain-marie)}$	6,5	14,3	0,84	54	45	478

(b)

Figure A5 Courbes J-V (mesures inverses BW) sous illumination standard (1 sun, AM1,5G) - comparaison entre des cellules PV pérovskite de $\text{S1TiO}_2\text{R430}$ (noir) et à base de $\text{TiO}_2\text{R430}$ issu du bain-marie (bleu)

On constate alors qu'une cellule élaborée à partir du TiO_2 présenté dans cette annexe (synthèse avec bain-marie) est près de deux fois moins performante qu'une cellule à base du TiO_2 de référence S1TiO₂R430. Sa densité de courant J_{sc} est particulièrement faible, ce qui peut être relié à la présence de carbone amorphe à la surface du TiO_2 qui altère les propriétés d'extraction et de transport de charges du TiO_2 .

En conclusion, cette étude a permis la fabrication de nanoparticules de TiO_2 anatase à partir de vapeurs de TTIP. Bien que le taux de production soit élevé (plus de 1 g/h), sa perte de masse dépasse 90 % après élimination de carbone résiduel issu de la décomposition des précurseurs. Parallèlement, un nuage composé d'isopropanol et de graphène a pu être envoyé dans le réacteur. Néanmoins, la présence de carbone amorphe rend difficile la détection du graphène utilisé dans ce travail, l'oxyde de graphène réduit rGO (cf. Chapitre III, sections 3.1.1.2. et 3.2.2.). En effet, les pics carbonés D et G observés au Raman se positionnent à 1330 et 1590 cm^{-1} et sont très probablement dus aux contributions du carbone amorphe ; et s'il y avait une contribution du graphène elle serait impossible à différencier (car même position).

Compte-tenu de la faible quantité de poudre de TiO_2 obtenue après recuit (et donc d'une trop grande proportion de carbone amorphe), de la difficulté à éliminer le carbone amorphe et de l'incertitude quant à la présence de graphène dans cette poudre, la synthèse de nanocomposites TiO_2 /graphène par ce biais n'a pas été étudiée davantage.

A.1.2. Synthèse à partir de Tyzor TE[®]

Le graphène existe souvent de façon commerciale sous forme de suspension aqueuse, c'est pourquoi il serait intéressant de pouvoir réaliser la synthèse de nanoparticules de TiO_2 par pyrolyse laser à partir de précurseurs compatibles avec ce type de suspension. Des essais de synthèse de TiO_2 à partir d'une solution de triéthanolamine isopropoxyde de titane (de formule $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{NO}_4\text{Ti}$ et dont la molécule est représentée en Figure A6) ont été réalisés. Le précurseur utilisé ici est le Tyzor TE[®] qui s'hydrolyse en présence d'eau pour former un chélate, composé stable, à base de titane.

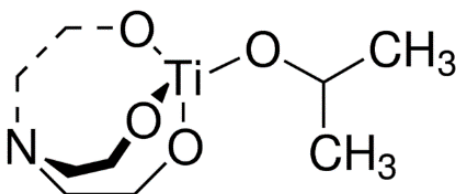


Figure A6 Représentation de la molécule de triéthanolamine isopropoxyde de titane

Le Tyzor TE[®] seul ne permet pas de créer un aérosol à partir du système de pyrosol (cf. Chapitre II section 2.2.2.), c'est pourquoi un mélange de Tyzor TE[®] et d'eau a été placé dans le pyrosol. Cette solution peu visqueuse a permis de d'obtenir un nuage dense (aérosol) qui a été envoyé dans le réacteur avec de l'éthylène (gaz sensibilisateur) et de l'argon. Plusieurs paramètres ont été testés afin de produire de la poudre : principalement le débit d'éthylène, le

débit d'argon et la puissance laser. D'une manière générale, les synthèses ont produit des poudres avec des taux de production de plusieurs grammes par heure, la flamme de pyrolyse s'est présentée sous la forme d'une boule jaune très lumineuse et la poudre synthétisée est de couleur noire. Les mêmes propriétés ont été obtenues pour toutes les poudres fabriquées. Les poudres ont été recuites à 450°C pendant 6h : une perte de masse de 75% a été observée et la poudre a conservé sa couleur noire. Un spectre Raman d'une des poudres recuites est présenté en Figure A7.

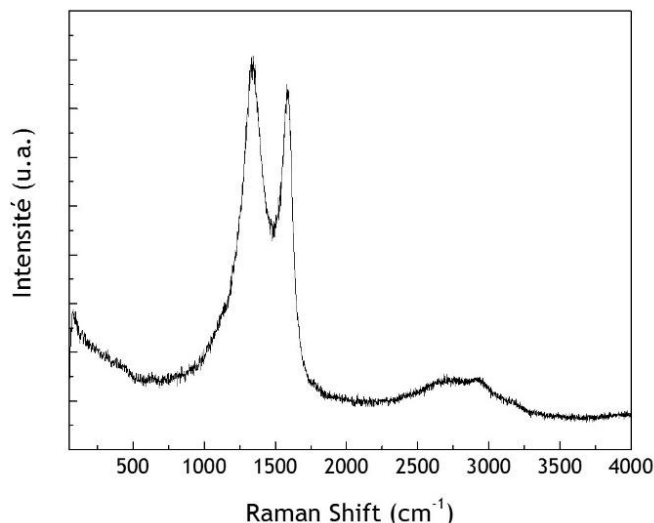


Figure A7 Spectre Raman d'une poudre de pyrolyse laser synthétisée à partir de Tyzor TE© et après recuit à 450°C

Les deux pics à 1340 cm^{-1} et 1580 cm^{-1} témoignent de la présence de carbone issu de la décomposition des précurseurs. De plus, aucun pic de TiO_2 n'est détecté. C'est pourquoi, il a été décidé d'arrêter les essais à ce stade.

A.2 Caractérisations

A.2.1 Méthode Brunauer-Emmett-Teller (BET) ► Surface spécifique

Il est intéressant d'avoir une grande surface d'interaction entre le TiO_2 et la pérovskite, afin de maximiser les lieux de transferts électroniques et de réduire la distance à parcourir par les électrons dans la pérovskite. Par conséquent, il est d'intérêt d'évaluer la surface spécifique du TiO_2 , c'est-à-dire la surface réelle de TiO_2 accessible par unité de masse.

Pour déterminer la surface développée par les poudres de nanoparticules de TiO_2 et nanocomposites TiO_2 /graphène, la méthode Brunauer-Emmett-Teller (BET) a été utilisée³⁰³. Cette méthode se base sur la mesure d'un phénomène d'adsorption et de désorption d'azote. Cette mesure consiste à déterminer le nombre de molécules d'azote adsorbées à la surface de l'échantillon. La connaissance de l'aire occupée par une molécule d'azote permet de déterminer alors la surface totale de l'échantillon. Connaissant la masse de l'échantillon analysé, il est alors possible de calculer la **surface spécifique** :

$$S_{BET} (m^2/g) = \frac{\text{surface totale de la poudre}}{\text{masse de la poudre}}$$

Afin de pouvoir réaliser la mesure, il est nécessaire de dégazer au préalable l'échantillon pour évacuer les molécules d'eau ou de CO₂ qui ont pu se déposer à la surface des particules. Le procédé de dégazage dépend de la nature de l'échantillon, dans le cas du TiO₂ les poudres sont dégazées à 150°C pendant une heure avant la mesure de surface. Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un analyseur Micrometrics (Flowsorb 2300).

De plus, en faisant l'hypothèse que les nanoparticules sont sphériques, il est possible d'estimer leur taille à partir de la surface spécifique :

$$\varnothing (nm) = \frac{6000}{\rho \times S_{BET}}$$

Avec S_{BET} la surface spécifique en m²/g et ρ la masse volumique en g/cm³ afin d'obtenir une valeur de **diamètre de particule \varnothing en nm**. On peut noter que la densité du TiO₂ synthétisé par pyrolyse laser a été évaluée lors de précédents travaux, et correspond à la densité théorique du TiO₂.

A.2.2 Analyse Chimique Élémentaire ► Pourcentage massique de carbone

Le taux de carbone dans les poudres a été estimé par analyse chimique élémentaire. Le dosage a été réalisé à l'aide d'un analyseur HORIBA Scientific EMIA-320V, dont le principe consiste à brûler l'échantillon et analyser les gaz carbonés générés (CO, CO₂) à l'aide de détecteurs infrarouge. A partir de la masse de l'échantillon mesuré, l'analyse aboutit à une valeur de pourcentage massique de l'élément carbone.

A.2.3 Spectroscopie UV-Visible (UV-Vis) ► Propriétés Optiques

La spectroscopie UV-Visible a été utilisée pour mesurer les propriétés optiques des couches minces à base de TiO₂ ou TiO₂/graphène mésoporeux et des films de pérovskite. Cette technique consiste à mesurer l'absorption, ou bien la transmittance (les deux étant liées), de l'échantillon en fonction de la longueur d'onde dans la gamme UV-Visible (200 à 800 nm). Plus l'échantillon est transparent, plus il va laisser passer la lumière ce qui correspond à une transmittance proche de 100% et une absorption proche de 0% (la réflectivité étant dans ce cas-ci négligée).

De plus, le coefficient d'absorption α (en cm⁻¹) peut s'exprimer en fonction du gap optique du matériau pour la transition considérée :

$$\alpha = \frac{[A(h\nu - E_g)^n]}{h\nu}$$

Avec A une constante, $h\nu$ l'énergie du photon, E_g le gap optique du matériau et n égal à $\frac{1}{2}$ dans le cas d'une transition directe et égal à 2 dans le cas d'une transition indirecte. Le coefficient d'absorption correspond à l'absorption du film mince en fonction de son épaisseur.

Dans le cas d'une transition directe, (cas de la pérovskite), le gap optique peut être déterminé grâce à l'équation de Tauc suivante :

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) = Ah\nu - AE_g$$

Ainsi, en traçant l'évolution de $(\alpha h\nu)$ en fonction de l'énergie du photon $h\nu$, il est possible de déduire la valeur du gap optique en utilisant la zone linéaire de la courbe. La Figure A8 (a) ci-dessous représente le spectre d'absorption d'une couche mince de pérovskite de 500 nm et la Figure A8 (b) le tracé de Tauc associé, permettant d'en déduire un gap optique E_g de 1,56 eV.

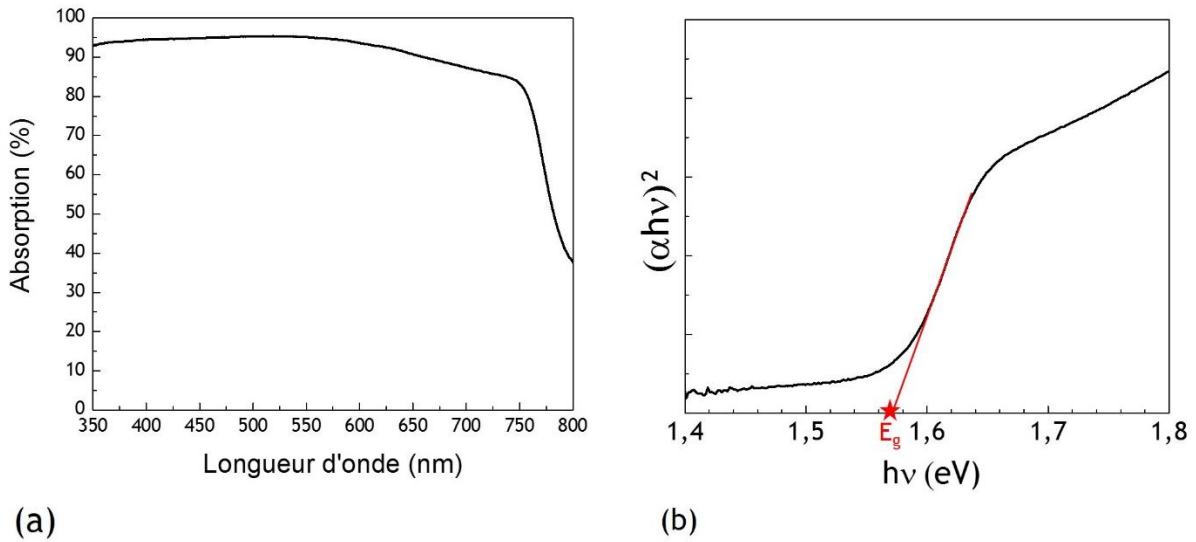


Figure A8 (a) Spectre d'absorption d'une pérovskite de type MAPI-Cl (b) Tauc's plot associé et détermination du gap E_g (transition directe)

A.2.4 Rendement quantique externe (IPCE) ► Performances photovoltaïques

La mesure du rendement quantique externe EQE ou IPCE (*Incident Photon-to-electron Conversion Efficiency*) est une méthode (complémentaire aux mesures J-V) permettant d'évaluer l'efficacité d'une cellule photovoltaïque. L'IPCE correspond au rapport entre le flux d'électrons générés dans le circuit extérieur de la cellule solaire et le flux de photons incidents.

Pour mesurer l'IPCE, une lampe blanche à vapeur de Xenon, couplée à une fente monochromatique permet d'illuminer la cellule solaire à une longueur d'onde λ précise. Le courant photo-généré dans la cellule placée en court-circuit (le plus souvent) est ainsi mesuré tous les 5 nm dans le domaine du visible, plus exactement de 300 à 800 nm. Une calibration est réalisée au préalable à l'aide d'une photodiode de silicium dont la réponse spectrale est connue et certifiée.

L'IPCE peut être exprimé en pourcentage comme ci-après :

$$IPCE(\lambda) = \frac{hc}{\lambda e} \times \frac{SR(\lambda)}{J_{sc}^{Si}(\lambda)} \times J_{sc}(\lambda)$$

Où, pour chaque longueur d'onde incidente λ , h est la constante de Planck, c la vitesse de la lumière, e la charge d'un électron, $SR(\lambda)$ la réponse spectrale de la photodiode, $J_{sc}^{Si}(\lambda)$ la densité de courant de court-circuit de la photodiode sous l'illumination λ et $J_{sc}(\lambda)$ la densité de courant délivrée par la cellule mesurée à la longueur λ .

Il est possible d'estimer le courant de court-circuit J_{sc} que délivrerait la cellule photovoltaïque placée sous irradiation solaire en intégrant le produit de l'IPCE avec l'irradiance solaire standard (AM1,5G), sur la totalité du spectre :

$$J_{sc} = q \int_{\lambda} b(\lambda) IPCE(\lambda) d\lambda$$

Où q est la charge élémentaire et $b(\lambda)$ la densité du flux de photon incident correspondant à l'irradiance solaire.

Mismatch Factor

La mesure d'IPCE permet d'évaluer le facteur correctif « mismatch factor » (cf. Section 2.4.5) permettant de corriger l'écart entre le spectre solaire standard et le spectre du simulateur solaire, sur le domaine spectral de sensibilité de la cellule solaire à tester^{304,305}.

La sensibilité et le mismatch factor sont définis respectivement comme :

$$S(\lambda) = \frac{e\lambda}{hc} \times IPCE(\lambda)$$

$$M = \frac{\int E_{AM1,5G}(\lambda) S_{Ref}(\lambda) d\lambda}{\int E_{Sim}(\lambda) S_{Ref}(\lambda) d\lambda} \times \frac{\int E_{Sim}(\lambda) S_{cell}(\lambda) d\lambda}{\int E_{Ref}(\lambda) S_{cell}(\lambda) d\lambda}$$

Où $E_{AM1,5G}$ est l'intensité d'irradiation spectrale standard AM1,5G

E_{Sim} est l'intensité d'irradiation spectrale du simulateur solaire

S_{Ref} est la sensibilité spectrale de la cellule de référence

S_{cell} est la sensibilité spectrale de la cellule à caractériser

La cellule de référence est une cellule de silicium monocristallin, certifiée et fournie par Newport. Les facteurs de mismatch associés aux composants réalisés au cours de cette thèse ont été évalués de façon régulière, et utilisés pour calibrer le simulateur solaire de sorte à aboutir à une irradiance standard de type AM1,5G (conformément à la norme IEC). En moyenne, le facteur de mismatch était de l'ordre de 1,09.

On estime que la valeur de J_{sc} obtenue sous simulateur solaire est « correcte » si elle remplit la condition : $J_{sc} = J_{sc}^{IPCE} \pm 20\%$, tel que discuté dans la littérature récemment³⁰⁶.

A.3 Résultats

A.3.1. Valorisation du TiO_2 enrobé carbone ($TiO_2@C$) pour les batteries

Les batteries lithium-ion sont aujourd'hui très largement utilisées pour le stockage de l'énergie, notamment dans les dispositifs électroniques portables ou les véhicules électriques. Elles possèdent en effet une bonne cyclabilité pour une grande densité d'énergie et un coût de production raisonnable. L'anode des batteries lithium-ion est souvent composée de graphite qui présente certaines limites en particulier en termes de capacité de stockage relativement faible (372 mAh/g). Cette limitation ne permettra pas de faire face aux besoins en termes de stockage d'énergie au vu du développement des sources d'énergie intermittente.

La communauté scientifique travaille donc intensivement à la recherche d'un matériau qui pourrait remplacer le graphite. Le TiO_2 possède une capacité théorique comparable à celle du graphite, il présente aussi une grande stabilité permettant d'envisager plusieurs milliers de cycles de charge/décharge, de plus c'est un matériau envisagé pour les électrodes dans les batteries « post-Li-ion », ce qui en fait un bon candidat³⁰⁷. Ses propriétés sont étroitement liées à sa taille, structure cristallographique mais aussi sa forme (nanoparticules, nanotubes, etc) et nécessite encore des améliorations pour améliorer ses performances en tant qu'anode, telles que sa conductivité³⁰⁸. Plusieurs stratégies sont proposées dans la littérature, notamment pour doper le TiO_2 mais aussi pour le revêtir de carbone^{307,309}.

Dominic Bresser *et al.* ont en effet montré de meilleures performances en utilisant du TiO_2 enrobé carbone : réduction des variations de volume dues aux cycles d'insertion du lithium, excellente durée de vie sur plus de 500 cycles et une capacité de stockage prometteuse (130 mAh/g au cycle 10)³¹⁰. Dans cette étude, l'enrobage de carbone a été réalisé par carbonisation d'un greffage de copolymère de polyacrylonitrile, présenté en Figure A9³¹⁰.

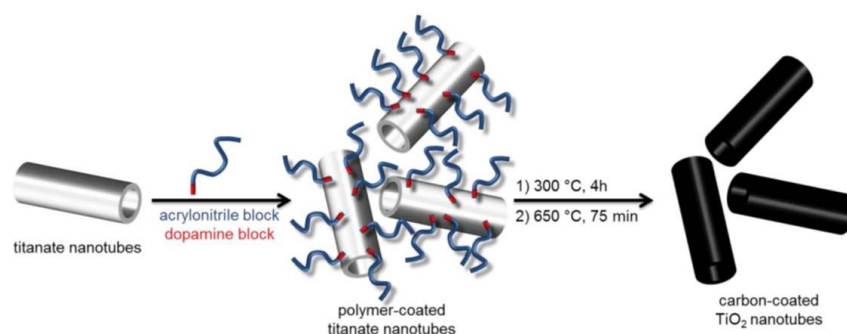


Figure A9 Schéma illustrant l'élaboration d'un revêtement carboné sur des nanotubes de TiO_2 par greffage d'un copolymère de polyacrylonitrile suivi d'un traitement thermique³¹⁰

Dans l'étude citée précédemment, l'élaboration de nano-objets à base de TiO_2 et revêtus de carbone nécessite plusieurs étapes par cette approche. La pyrolyse laser présente ici un intérêt majeur dans l'élaboration de $\text{TiO}_2@\text{C}$ puis qu'elle se fait en une étape. De plus, sa souplesse permettrait d'adapter à la fois les propriétés du TiO_2 (taille, cristallinité) et la quantité de carbone (en faisant varier le débit d'éthylène lors de la synthèse).

Ces chercheurs du *Karlsruhe Institute of Technology (KIT)/Helmholtz Institute Ulm (HIU)*, Adele Birrozzi, Dominic Bresser et Stefano Passerini, ont donc étudié le potentiel des poudres de TiO_2 enrobé carbone, $\text{TiO}_2@\text{C}$, synthétisées par pyrolyse laser en tant qu'anode pour des applications dans les batteries au lithium.

Ces matériaux ont été synthétisés sous forme de poudre par pyrolyse laser en une étape, procédé décrit en section 2.2.1., suivant les paramètres présentés en section 2.2.2. avec un taux de production de 3,97 g/h. Il s'agit de poudres de TiO_2 majoritairement anatase, l'une contenant environ 6,6% en masse de carbone et l'autre 3,9%.

Des résultats préliminaires de l'étude de performances électrochimiques semblent montrer que la capacité atteinte par ces matériaux est comparable à l'état de l'art. La Figure A10 montre aussi un bon comportement en puissance (quand on cycle de plus en plus vite).

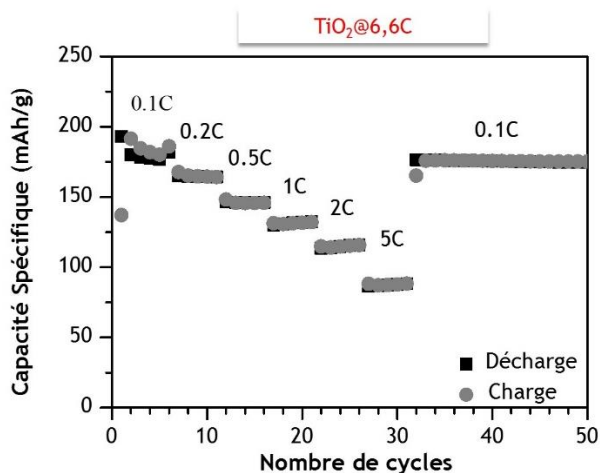


Figure A10 Capacité en puissance d'électrode à base de $\text{TiO}_2@\text{C}$ – capacité spécifique en fonction du nombre de cycles

Ces résultats encourageants montrent la pertinence de la synthèse de $\text{TiO}_2@\text{C}$ par pyrolyse laser pour des applications dans les batteries type lithium-ion. De plus, l'intérêt des nanocomposites $\text{TiO}_2/\text{graphène}$ a également été mentionné dans la littérature pour cette application car le graphène permet d'améliorer la conductivité du matériau (notamment l'oxyde de graphène réduit rGO)^{307,309}. Il serait alors intéressant d'étudier les composites $\text{TiO}_2/\text{graphène}@\text{C}$ élaborés en une étape par pyrolyse laser : le graphène ayant pour rôle d'augmenter la conductivité.

A.3.2. Diagramme DRX du graphène GNP

La Figure A11 ci-dessous correspond au diagramme DRX obtenu pour le graphène GNP. Son pic de diffraction correspondant aux plans (002) se situe à $25,6^\circ$.

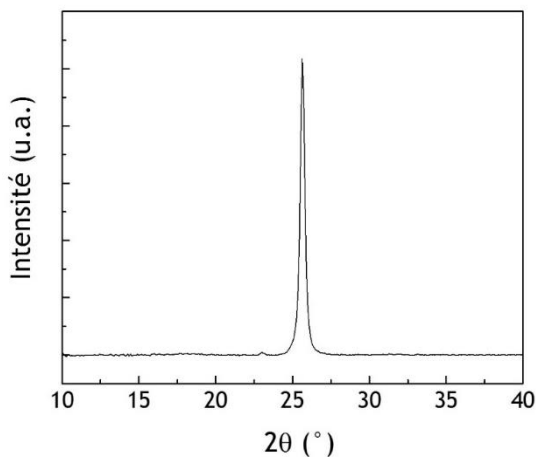


Figure A11 Diagramme DRX du graphène GNP

A.3.3. Surface spécifique des nanocomposites $\text{TiO}_2/\text{graphène}$

Une particularité des poudres de nanocomposites $\text{TiO}_2/\text{graphène}$ est sa surface spécifique, dont la valeur est supérieure à celle d'une poudre seule de TiO_2 . Le Tableau A-1 regroupe les surfaces spécifiques mesurées par BET sur les poudres recuites de la série de synthèses S2.

Tableau A-1 Surfaces spécifiques des poudres de la série de synthèse S2 – mesurées par la méthode BET

Echantillon	Surface spécifique (m ² /g)
S2TiO ₂ R450	77
0,01GNP/S2TiO ₂ R450	96
0,02GNP/S2TiO ₂ R450	93
0,04GNP/S2TiO ₂ R450	96
0,08GNP/S2TiO ₂ R450	101

La surface spécifique du TiO₂ de référence S2TiO₂ est de 77 m²/g, tandis que les nanocomposites possèdent une surface spécifique comprise entre 90 et 100 m²/g. Cette tendance existe également dans le cas de série de synthèse S3, pour laquelle quelques poudres ont été analysées. Le TiO₂ de référence S3 possède une surface spécifique d'environ 134 m²/g, tandis que celles mesurées pour les nanocomposites sont comprises entre 150 et 170 m²/g.

A.3.4. Spectroscopie UV-Visible

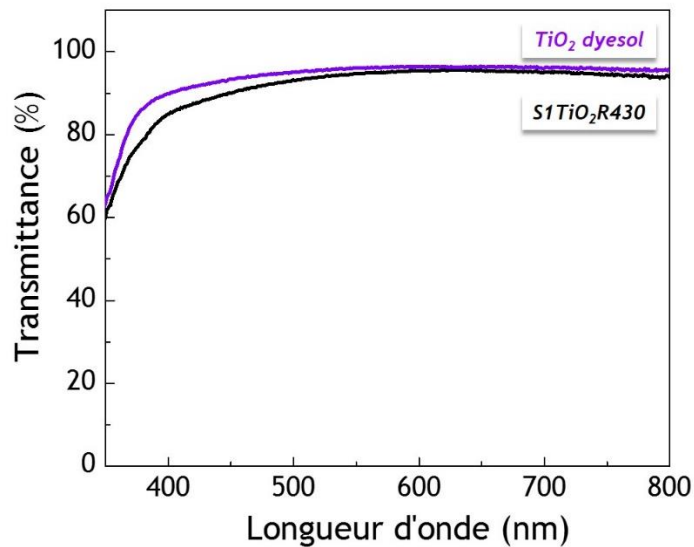


Figure A12 Spectres en transmission des couches mésoporeuses de TiO₂ à partir de TiO₂ synthétisé par pyrolyse laser (S1TiO₂R430) et d'une colle de TiO₂ commerciale (dyesol)

A.3.5. Caractéristiques des poudres S1bTiO₂R430 et 0,04rGO/S1bTiO₂R430

Cette annexe regroupe les différentes informations relatives aux matériaux S1bTiO₂R430 et 0,04rGO/S1bTiO₂R430 synthétisés par pyrolyse laser et donc les performances photovoltaïques des cellules associées sont présentées en section 4.2.1 chapitre IV.

Le Tableau A1 ci-après décrit les paramètres utilisés en pyrolyse laser pour la synthèse de ces poudres. Les conditions de synthèses sont identiques à celles utilisées pour S1TiO_2 et $0,04\text{rGO/S1TiO}_2$ décrites dans le chapitre III (Tableau III-3, section 3.1.1.1.), excepté la température de la circulation d'eau dans le pyrosol qui est ici de 20°C (contre 18°C pour les matériaux de la série S1).

Tableau A1 Paramètres de synthèse par pyrolyse laser des poudres S1bTiO_2 et $0,04\text{rGO/S1bTiO}_2$

Echantillon	Graphène	Teneur en graphène dans la solution (%m)	Volume précurseurs dans le pyrosol (mL)	Température - Circulation d'eau dans le pyrosol ($^\circ\text{C}$)	Taux de production (g/h)
S1bTiO_2 (Ref.)		0	250	20	0,756
$0,04\text{rGO/S1bTiO}_2$	rGO	0,04	250	20	0,167

Tout comme pour les autres poudres issues de pyrolyse laser présentées dans ce manuscrit, le TiO_2 est présent majoritairement en phase anatase (cf. Figure A13).

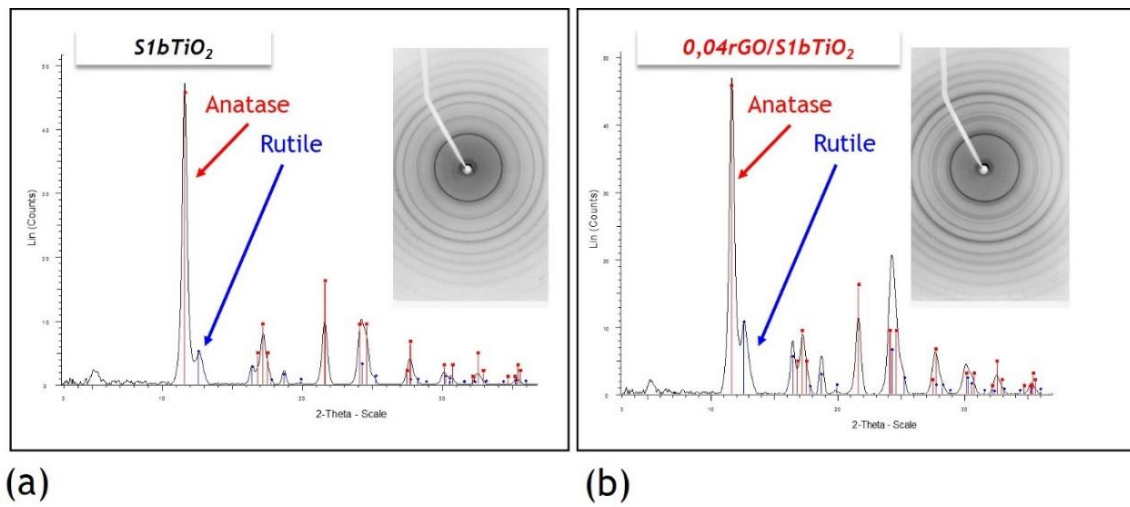


Figure A13 Diagrammes DRX des poudres S1bTiO_2 et $0,04\text{rGO/S1bTiO}_2$ synthétisées par pyrolyse laser

La morphologie de la poudre de référence S1bTiO_2 est présentée en Figure A14, tandis que celle du composite $0,04\text{rGO/S1bTiO}_2$ est présentée en Figure A15, où l'on peut voir un feuillet de graphène rGO dans la matrice de TiO_2 .

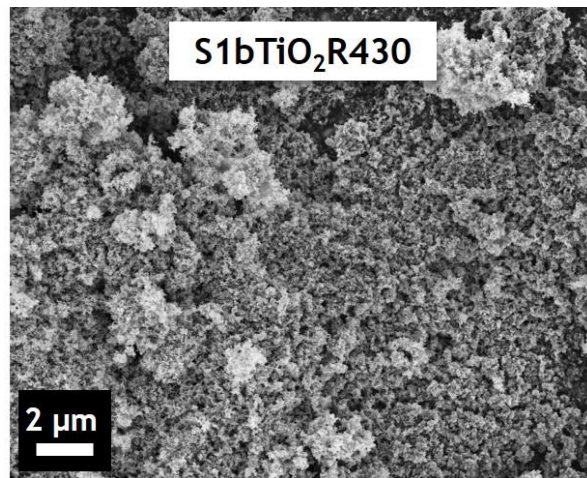


Figure A14 Image MEB de la poudre de TiO_2 issue de pyrolyse laser $\text{S1bTiO}_2\text{R430}$

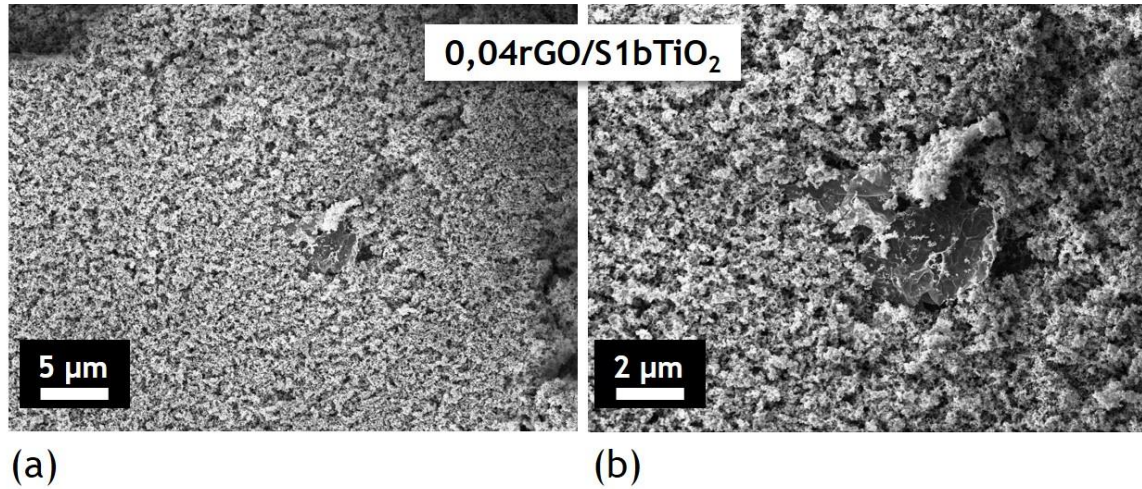


Figure A15 Images MEB de la poudre brute de nanocomposites TiO_2 /graphène synthétisée par pyrolyse laser 0,04rGO/S1bTiO₂ (a) feuillet de graphène rGO observé au sein de la poudre de nanoparticules de TiO_2 (b) zoom sur le feuillet de graphène rGO

Comme on peut le voir en Figure A16, les deux films de TiO_2 et TiO_2 /rGO possèdent une grande transmittance et sont donc très transparents dans le domaine du visible. A contrario, la transmittance de la pérovskite déposée sur ces films est très proche de 0 % c'est-à-dire qu'elle absorbe la quasi-totalité du spectre lumineux dans le domaine du visible, ce qui est souhaitable. Le tracé à partir de l'équation de Tauc appliqué à la pérovskite est en Figure A16 (b). Le gap optique de la pérovskite est le même dans les deux cas et a été estimé à 1,58 eV. Ces résultats sont identiques à ceux observés pour les composites issus de de la série S1 et étudiés dans le chapitre III (cf. Figure IV-3).

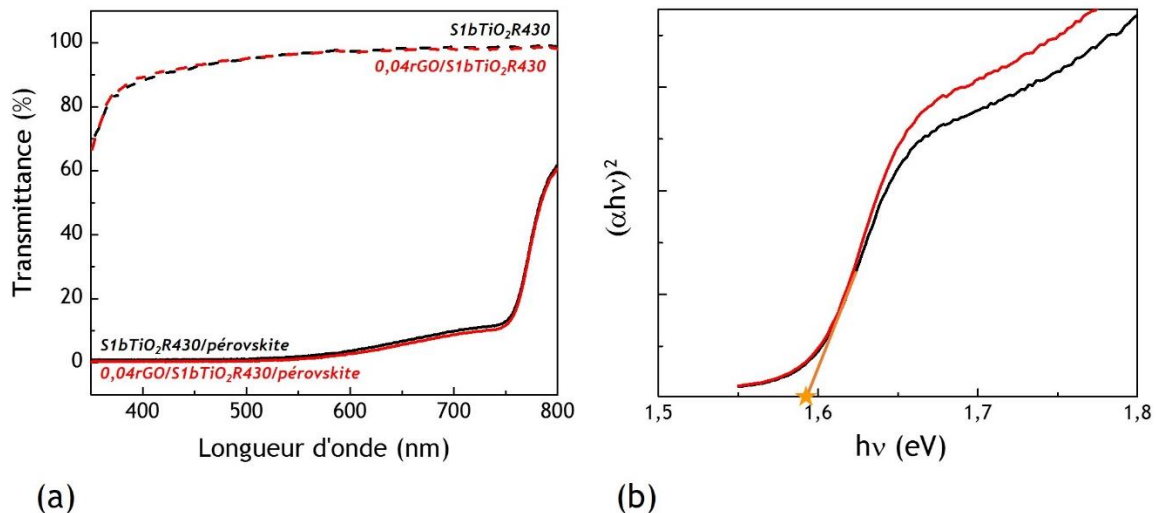


Figure A16 Spectres en transmission des couches mésoporeuses de TiO_2 et TiO_2 / (oxyde de graphène réduit rGO) à partir des poudres synthétisées par pyrolyse laser S1bTiO₂R430 et 0,04rGO/S1bTiO₂R430, avant (pointillés) et après (traits pleins) infiltration de pérovskite (b) « Tauc's plot » associés pour la détermination du gap optique de la pérovskite déposée sur les couches S1TiO₂R430 et 0,04rGO/S1TiO₂R430

La Figure A17 présente une vue en coupe des cellules PV pérovskite élaborées à partir des poudres de la série S1b.

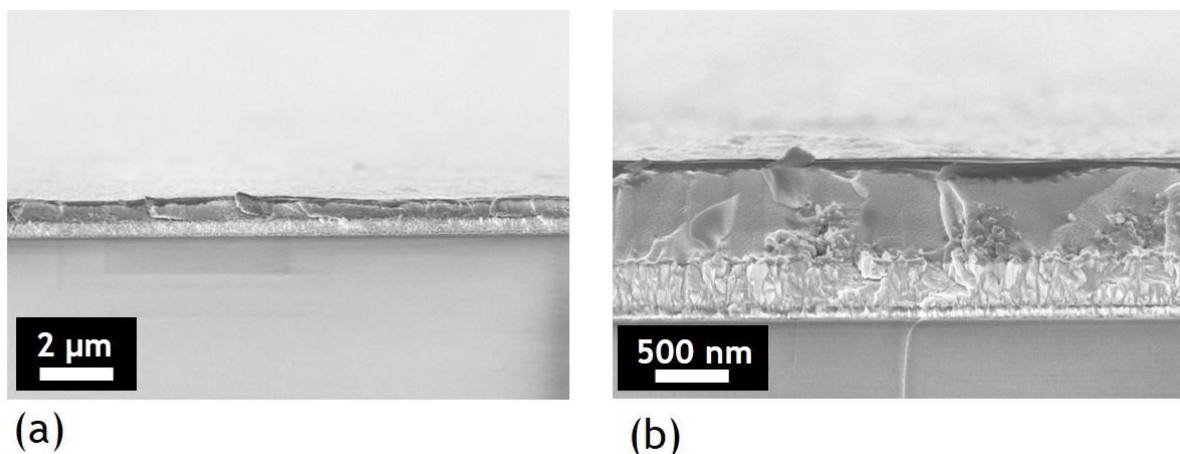


Figure A17 (a) et (b) Images MEB en coupe d'une cellule photovoltaïque pérovskite élaborée à base de $\text{S1bTiO}_2\text{R430}$ à différents grossissements

A.3.6. IPCE

La Figure A18 présente les IPCE moyennes des cellules à base de $\text{S1TiO}_2\text{R430}$, $0,02\text{rGO/S1TiO}_2\text{R430}$ et $0,04\text{rGO/S1TiO}_2\text{R430}$. Pour rappel (cf. Annexe A.2.4.), l'IPCE correspond au rendement quantique externe, c'est-à-dire le rapport entre le flux d'électrons générés dans le circuit extérieur de la cellule solaire et le flux de photons incidents. Ainsi, une valeur d'IPCE de 100 % signifie que 100 % des photons incidents ont généré des électrons qui ont de plus tous été collectés à la sortie de la cellule.

Le domaine d'absorption de la pérovskite étant la partie visible du spectre solaire, les mesures d'IPCE ont été effectuées de 300 à 800 nm. La valeur maximale d'IPCE correspond au maximum d'absorption de la pérovskite. On peut voir sur la Figure A18 que le maximum correspond à une longueur d'onde 470 nm, ce qui est cohérent avec les mesures de spectroscopie présentées en section 4.1.1 (cf. Figure IV-3 (a)).

Si l'on considère la valeur de 470 nm, l'IPCE maximale est alors de 72 % pour les cellules à base de $\text{S1TiO}_2\text{R430}$ et les cellules à base de $0,02\text{rGO/S1TiO}_2\text{R430}$, et de 82 % pour les cellules à base de $0,04\text{rGO/S1TiO}_2\text{R430}$. Ces résultats sont en cohérence avec les paramètres photovoltaïques présentés en section 4.2.2.1 du chapitre IV.

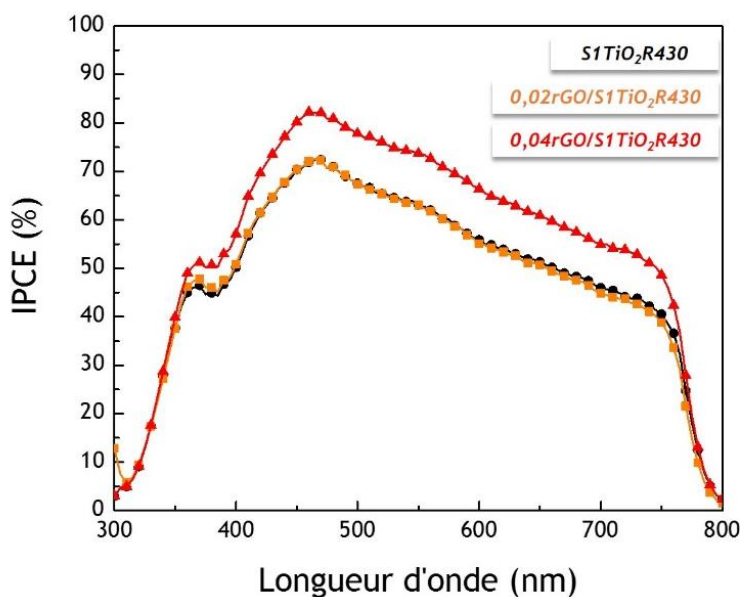


Figure A18 Mesures d'IPCE des cellules pérovskites à base de $S1TiO_2R430$, $0,02rGO/S1TiO_2R430$ et $0,04rGO/S1TiO_2R430$ dont les performances photovoltaïques sont présentées en page 173, Tableau IV-4 du chapitre IV

On peut noter par ailleurs une décroissance de l'IPCE vers les plus grandes longueurs d'ondes. Cet effet est attribué au phénomène de migration ionique dans la pérovskite, qui se manifeste à partir d'un certain après le début de la mesure qui dure plusieurs minutes et qui est réalisée sous une illumination chromatique peu intense (de l'ordre du $\mu W/cm^2$), en l'absence de polarisation initiale et en conditions de court-circuit. C'est pourquoi, les valeurs de J_{sc} extraites des mesures d'IPCE (estimées à partir de l'aire sous les courbes), sont inférieures à celles extraites des mesures J-V sous illumination standard. Ainsi, un J_{sc} de 14 mA/cm^2 pour les cellules solaires à base de $S1TiO_2R430$ (référence), de $13,9\text{ mA/cm}^2$ pour les cellules solaires à base de $0,02rGO/S1TiO_2R430$ et de $16,4\text{ mA/cm}^2$ pour les cellules à base $0,04rGO/S1TiO_2R430$ de ont été mesurés.

Néanmoins, la tendance générale entre les différents échantillons est conservée, à savoir qu'un plus grand photo-courant est obtenu dans le cas des cellules à base de $0,04rGO/S1TiO_2R430$, mettant ainsi en évidence une amélioration de l'efficacité de collecte des charges grâce à la présence de graphène (selon une certaine teneur).

A.3.7. Evolution du % d'amélioration du rendement à partir des mesures FW

Les valeurs de rendement reportées dans la littérature correspondent parfois seulement aux mesures effectuées en balayage inverse. Il n'est donc pas possible d'évaluer l'amélioration des performances des cellules photovoltaïques grâce à l'ajout de graphène, à partir des données en balayage direct. L'étude présentée dans cette annexe a donc été réalisée uniquement sur les résultats obtenus lors de ce travail de thèse.

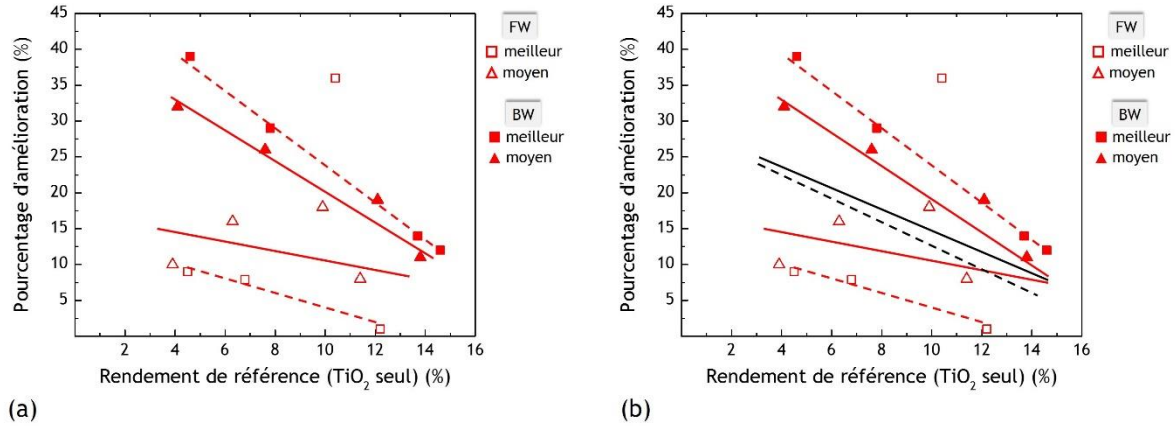


Figure A19 (a) Evolution du pourcentage d'amélioration des rendements des cellules photovoltaïques pérovskite recensé avec l'ajout de graphène (tout type de graphène confondu) au sein du TiO_2 mésoporeux, en fonction du pourcentage de référence (TiO_2 pur) – amélioration des rendements moyens et des meilleurs rendements en mesures directes (FW) et inverse (BW) observés dans ce travail de thèse (b) Possible symétrie entre le comportement FW et BW

La Figure A19 (a) présente l'amélioration des cellules photovoltaïques grâce à l'ajout de graphène, d'après les mesures FW et BW. On remarque que dans le cas des mesures FW, le pourcentage d'amélioration du rendement semble évoluer avec le rendement de référence. De plus, on peut s'apercevoir que les évolutions des pourcentages d'amélioration en FW et en BW semblent répondre à une certaine symétrie dont l'axe est imaginé en Figure A19 (b). A ce stade, plus de statistiques sont nécessaires pour pouvoir conclure sur ces tendances, notamment dans la littérature.

A.3.8. *Electrodépôt sur VACNTs de faible densité sur silicium*

Afin de protéger les nanotubes de carbone alignés de l'effet de regroupement observé lors de l'élaboration de la couche pérovskite, des essais de dépôt d'un matériau semi-conducteur transporteur d'électrons ont été réalisés sur des VACNTs de faible densité sur silicium. L'objectif ici est d'élaborer un matériau structurant autour des VACNTs en amont du dépôt de pérovskite, et compatible avec l'objectif d'application PV.

Dépôts de TiO_2 sur VACNTs

Les premiers tests ont consisté à former du TiO_2 à l'image du film de TiO_2 dense élaboré de façon classique dans les cellules solaires pérovskites. Le procédé de dépôt reprend donc celui décrit en section 2.3.2. du Chapitre II, à savoir l'utilisation d'une solution à base de TTIP dissout dans de l'éthanol, son dépôt suivi du recuit de l'échantillon à 450°C .

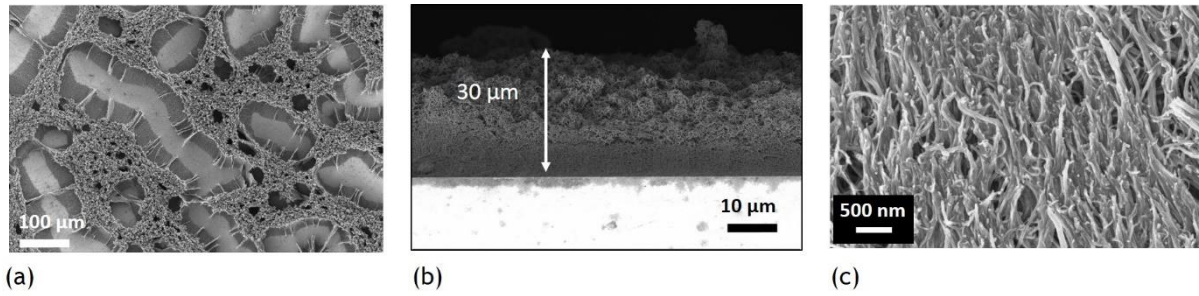


Figure A20 Images MEB (a) en surface et (b), (c) en coupe de Si/VACNTs (40μm) après dépôt de TiO₂.

Après ce traitement, l'effet de regroupement des nanotubes est encore plus prononcé qu'après un dépôt de pérovskite (cf. Figure A20). C'est pourquoi, nous nous sommes tournés vers une autre technique de déposition : l'électrodépôt.

Pour déposer du TiO₂ par voie électrochimique, un milieu acide est nécessaire. Le montage réalisé dans le cadre de cette thèse s'est inspiré du travail de Zhao *et al.* qui ont électrodéposé des nanoparticules de TiO₂ le long de nanotubes de carbone³¹¹. Une solution de sulfate de titane (III) dans de l'acide sulfurique (Ref. 495182 – 100 ML chez Sigma-Aldrich) est utilisée comme précurseur de titane et est diluée dans de l'eau dans un rapport vol. 50/50. Il s'agit d'un montage à trois électrodes : électrode de travail (échantillon Si/VACNTs), contre-électrode (carbone activé), électrode référence (fil d'argent). L'électrolyte est composé de 0,5M de Na₂SO₄ dissout dans le mélange acide/eau.

Les essais d'électrodépôt ont été réalisés par chronopotentiométrie dans différentes conditions (à 0,3 mA, à 3 mA, de 10 minutes à 1 heure). Il n'a pas été possible de conclure quant à la formation de TiO₂. De plus, les cavités sont toujours présentes comme le montre la Figure A21.

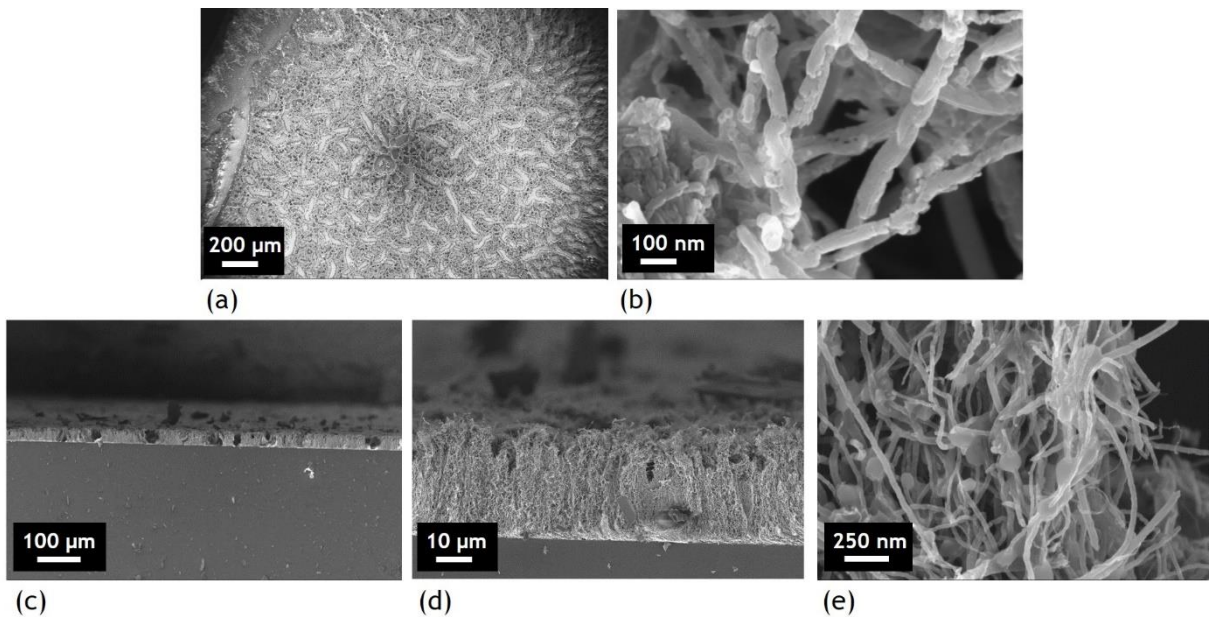


Figure A21 Images MEB (a), (b) en surface et (b), (c), (d) en coupe de Si/VACNTs après essai d'électrodépôt de TiO₂.

Nous nous sommes alors tournés vers un autre matériau : le ZnO.

Dépôts de ZnO sur VACNTs

Un essai d'électrodépôt de ZnO sur Si/VACNTs (faible densité) a été réalisé par chronoampérométrie avec le même montage et dans les mêmes conditions que celui fait sur Al/VACNTs (forte densité), présenté en section 5.3.2.1 du Chapitre V. Un potentiel de -1,1V a été imposé pendant 10 minutes. La Figure A22 (a) montre l'aspect de l'échantillon avant et après électrodépôt. Après l'essai, on remarque la présence d'un dépôt blanc sur une partie de l'échantillon, ainsi qu'une prise de masse d'environ 1 mg, attribuées à du ZnO (cf. Figure A22 (b)). La Figure A22 (c) présente la courbe de chronoampérométrie associée.

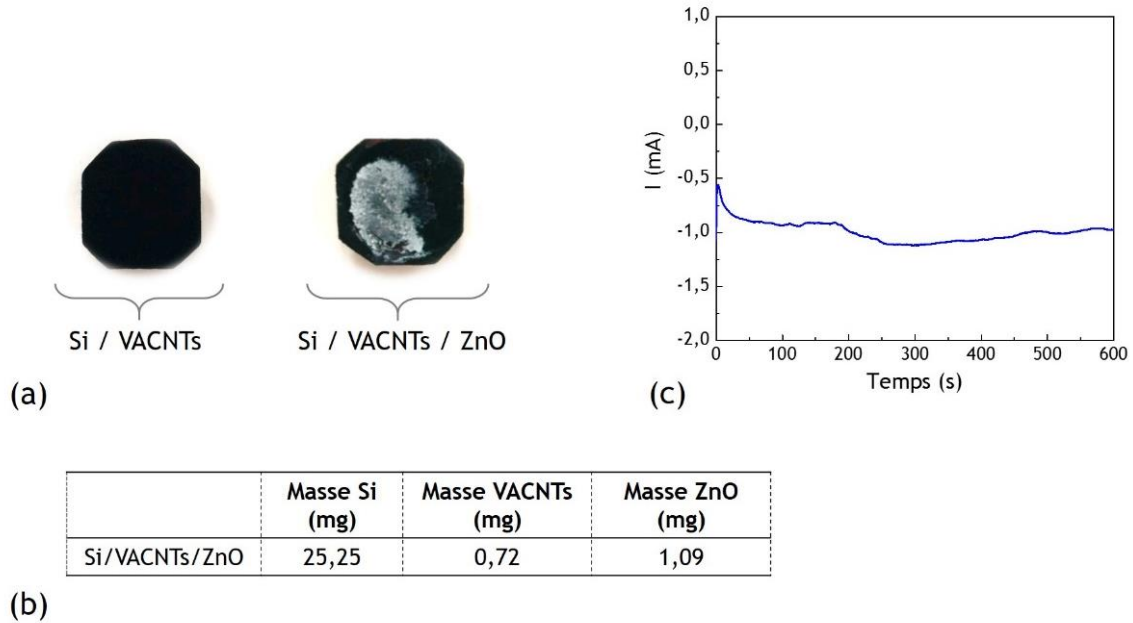


Figure A22 (a) photo (vue du dessus) d'un échantillon Si/VACNTs et Si/VACNTs après électrodépôt de ZnO (b) masse des différents échantillons (c) Courbe de chronoampérométrie associée, obtenue à -1,1V/ECS pendant 10 minutes

La présence de ZnO a été confirmée par spectroscopie Raman (cf. Figure A23), puisque les pics caractéristiques de la présence de ZnO ont été détectés à 408 cm^{-1} , 434 cm^{-1} et 574 cm^{-1} ²⁸⁵. Le pic principal observé à 434 cm^{-1} est caractéristique de la phase hexagonale wurtzite du ZnO. De plus, on observe une contribution à 331 cm^{-1} qui est attribuée à des phénomènes de diffusion liés aux modes de vibration de ZnO nanocristallin. Ce spectre est très proche de celui observé sur Al/VACNTs/ZnO, bien que le rapport des intensités varie, notamment entre le pic à 408 cm^{-1} et celui à 434 cm^{-1} (cf. Chapitre V, Figure V-25 page 217).

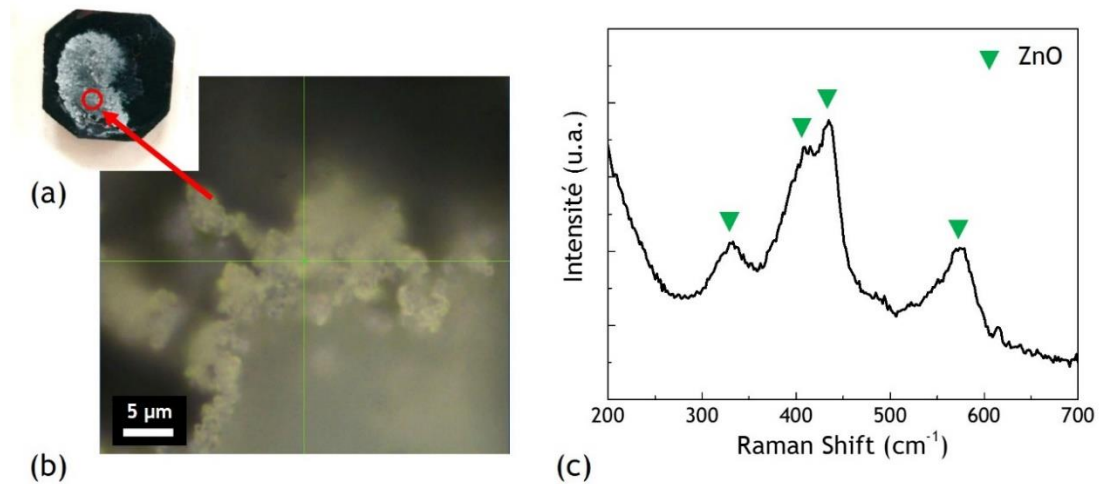


Figure A23 (a) Echantillon Si/VACNTs/ZnO (b) Image en surface de composite par microscopie optique de la zone entourée en rouge (objectif x100) (c) Spectre Ramam correspondant – mise en évidence de la signature du ZnO

La morphologie de l'échantillon a été étudiée par MEB. Sur certaines zones telles que celle illustrée en Figure A24 (a), l'alignement des nanotubes est conservé. Le ZnO s'est déposé sous la forme de petites particules sphériques tout le long des nanotubes (cf. image (b)) sauf au pied du tapis, où les nanotubes sont restés nus (cf. image (c)). En haut du tapis, le ZnO forme une croûte, visible sur l'image (a), et dont le détail est présenté sur l'image (d).

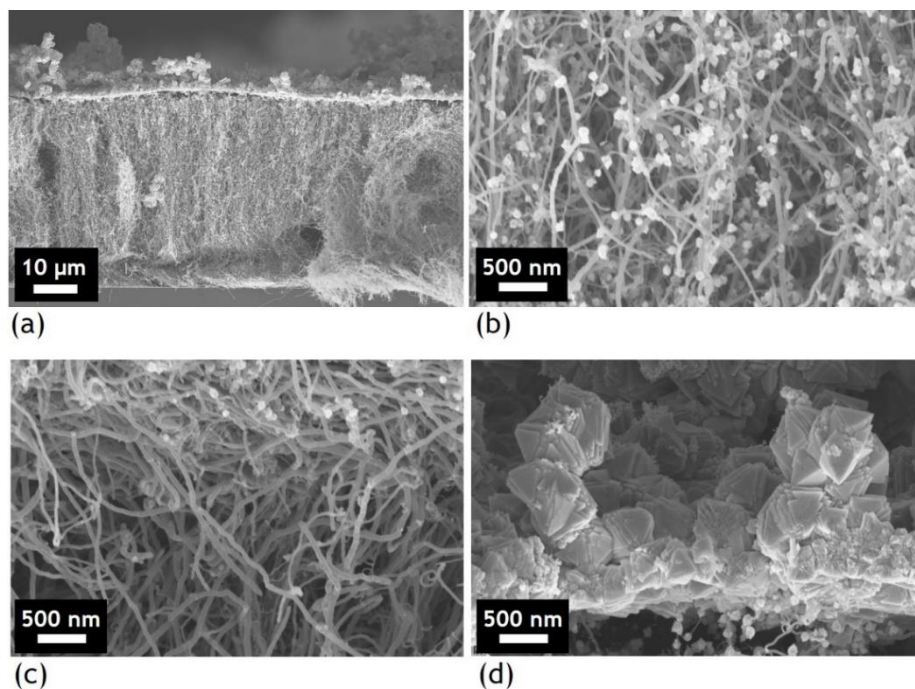


Figure A24 Images MEB en coupe de VACNTs sur silicium après électrodépôt de ZnO (a) aspect global du tapis et zoom (b) sur le milieu du tapis (c) sur le bas du tapis et (d) sur le haut du tapis

A la surface du tapis de NTCs, le ZnO a cristallisé de façon continue sous la forme de gros cristaux. A d'autres endroits, la couche de ZnO semble être suffisamment épaisse pour faire plier les nanotubes de carbone, ce qui donne lieu la formation de rouleaux, comme présenté en

Figure A25 (a). D'après la Figure A25 (d), cette couche est composée de cristaux qui s'empilent de façon colonnaire. Cette morphologie semble relativement différente de celle obtenue dans la littérature. D'après les travaux reportés, la structure et la morphologie du ZnO (généralement sous forme de couche mince) dépend en effet très fortement des paramètres d'électrodépôt^{280,284,296,312}. De plus, le ZnO est généralement électrodéposé sous forme de couche mince sur une surface plane. La nature et la texture du substrat influencent donc très probablement les propriétés du ZnO.

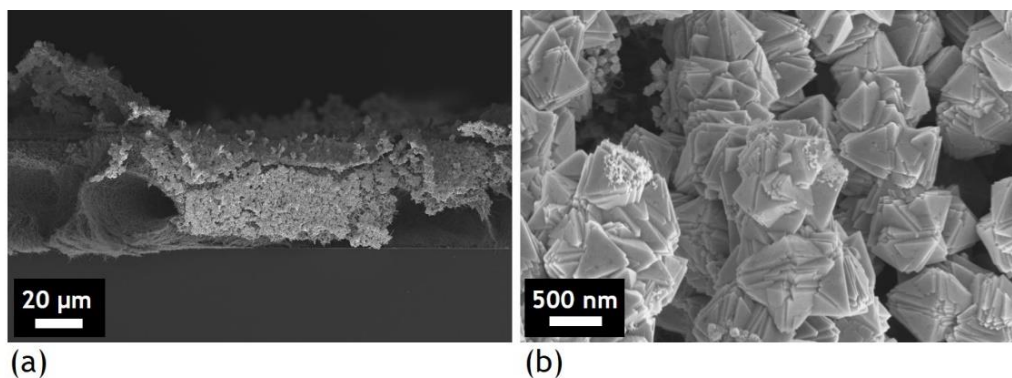


Figure A25 Images MEB en coupe de VACNTs sur silicium après électrodépôt de ZnO (a) Nanotubes de carbone pliés sous le poids des cristaux de ZnO (b) Zoom sur la couche électrodéposée de ZnO

Le dépôt n'étant pas homogène et les zones où l'alignement des nanotubes a été perturbé étant trop nombreuses, les essais sur ces échantillons « Si/VACNTs faible densité » n'ont pas été poussés plus loin. Cela reste cependant une piste intéressante, dans la mesure où une étude des paramètres de dépôts pourrait permettre d'optimiser le dépôt de ZnO pour le rendre plus homogène et plus fin sur les tapis de nanotubes.

A.3.9. Tapis de VACNTs de forte densité sur silicium

La synthèse de VACNTs sur silicium, présentée en section 5.2.1, s'effectue à 850°C à partir de précurseurs Toluène/Ferrocène. Elle conduit à des tapis de faible densité ($\sim 10^9$ NTCs/cm²). Pour pouvoir synthétiser des tapis plus denses ($\sim 10^{11}$ NTCs/cm²) ayant la capacité de mieux conserver l'alignement des VACNTs lors de l'évaporation du solvant (au moment du dépôt de pérovskite), la température de synthèse doit être abaissée et de l'acétylène est utilisé comme précurseur carboné (cf. section 5.2.2). Dans ces conditions, l'injection du catalyseur métallique est effectuée à l'aide d'un système de génération des gouttelettes d'aérosol de type injecteur automobile. Pour certaines natures de support de croissance tel que le silicium, la diffusion du catalyseur métallique dans le support est importante et nécessite de déposer au préalable une couche barrière²⁶⁸.

Pour ce travail de thèse, une nouvelle approche a été initiée utilisant une couche d'accroche (à base d'aluminium) déposée par dépôt physique en phase vapeur ou PVD (*Physical Vapor Deposition*) avant l'étape de croissance des VACNTs de forte densité synthétisés à 615°C. Sans ce dépôt préalable de la couche d'Al (150-200 nm), seuls quelques nanotubes enchevêtrés sont

formés en surface de Si nu. La Figure A26 ci-après montre à droite le tapis de VACNTs formé lorsque le dépôt d'Al PVD est présent et à gauche en l'absence de couche d'Al (bord du Si nu).



Figure A26 Images MEB en coupe d'un échantillon Si/VACNTs lorsqu'une couche PVD d'Al est présente : partie droite du cliché MEB

Deux lots d'échantillons ont donc été fabriqués suivant cette approche avec couche barrière d'Al : l'un possédant un tapis d'une hauteur d'environ 40 μm , l'autre possédant un tapis d'une hauteur d'environ 20 μm . La Figure A27 (a) correspond à une vue en coupe d'un tapis de 40 μm d'épaisseur, la couche d'accroche est quant à elle visible sur la figure (b) et possède une épaisseur d'environ 200 nm.

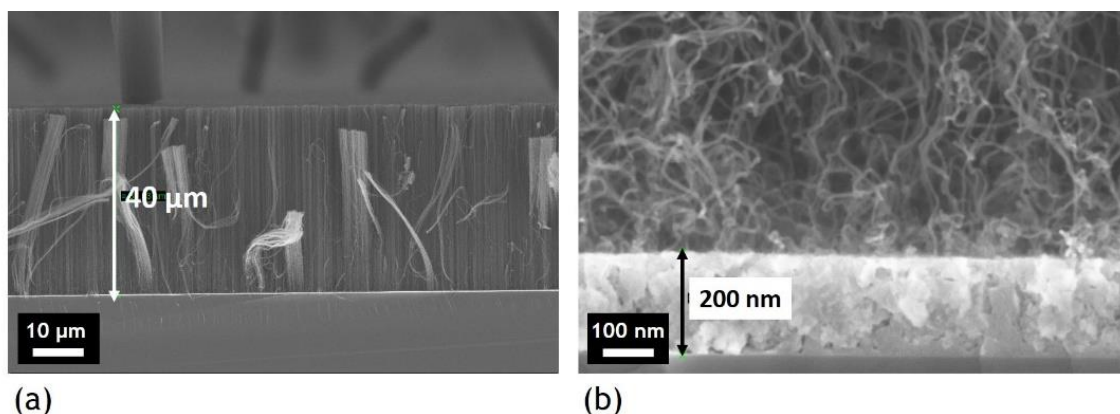


Figure A27 Images MEB en coupe (a) d'un échantillon Si/Al/VACNTs (b) zoom sur la couche d'accroche Al faite par PVD

D'après les images MEB réalisées suivant la section des tapis de VACNTs sur Si, les densités en nombre de VACNTs semblent assez voisines de celles obtenues sur support d'Al traités dans la section 5.3.2 de ce manuscrit. Même si les précurseurs carbonés et métalliques utilisés ont donc été les mêmes pour la croissance CVD sur supports d'Al et Si recouvert d'Al, il serait intéressant d'analyser la distribution en diamètre de NTCs formés par microscopie MET pour vérifier ce point.

La Figure A28 présente l'échantillon Si/Al/VACNTs avec un tapis de 40 μm d'épaisseur, après dépôt de pérovskite (images (a) et (b)) puis dépôt de Spiro-OMeTAD (images (c) et (d)).

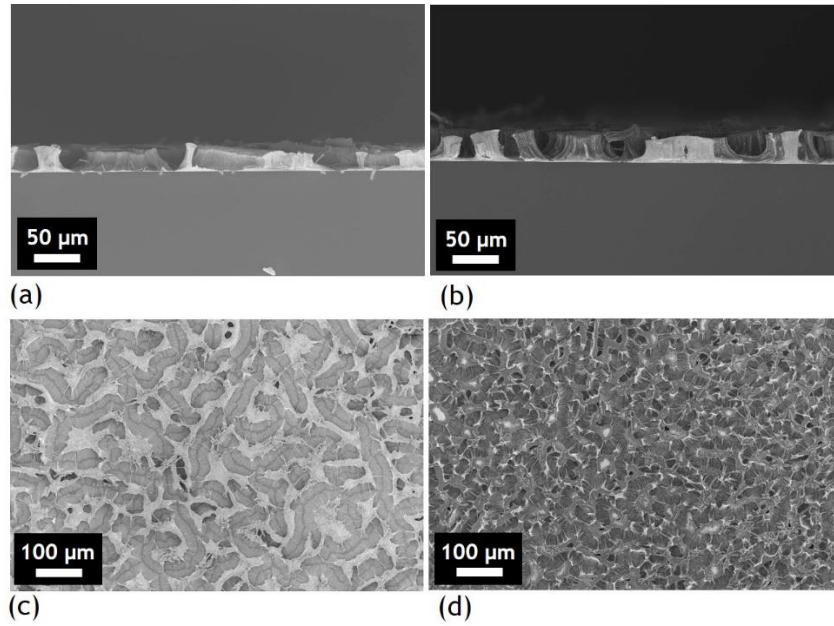


Figure A28 Images MEB (a) coupe de l'échantillon Si/Al/VACNTs(40μm) après dépôt de pérovskite (b) coupe de l'échantillon Si/Al/VACNTs(40μm)/Pérovskite après dépôt de Spiro-OMeTAD (c) et (d) vues de surfaces respectives

Le dépôt de pérovskite a créé un effet de regroupement de nanotubes de carbone. Cet effet est toujours visible même après le dépôt de Spiro-OMeTAD. Néanmoins, le dépôt de Spiro-OMeTAD n'accroît pas la création de ces cavités. De plus, ce dernier n'est pas homogène, laissant certains blocs de NTCs à découvert.

Le même traitement effectué sur un tapis de VACNTs de 20 μm a également conduit à un effet de regroupement des nanotubes (cf. Figure A29 (a)), mais les dépôts sont moins hétérogènes, notamment celui de Spiro-OMeTAD qui semble mieux recouvrir le tapis de nanotubes (cf. Figure A29 (b)).

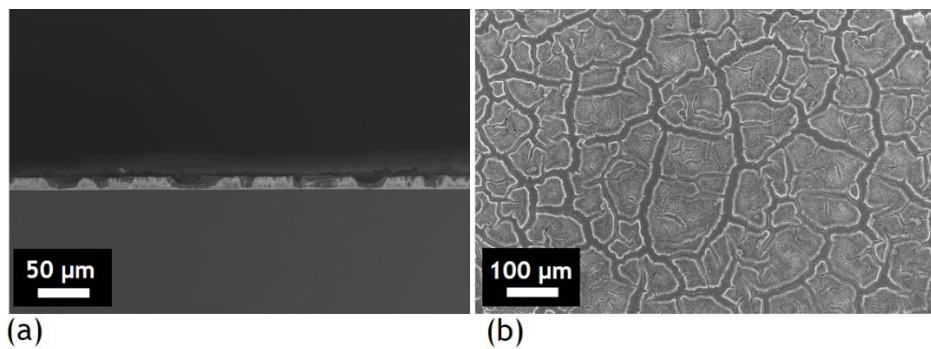


Figure A29 Images MEB de l'échantillon Si/Al/VACNTs(20μm)/Pérovskite/Spiro-OMeTAD (a) coupe (b) surface

L'effet de hauteur du tapis de nanotubes de carbone est donc significatif. Il semble logique de privilégier un tapis de VACNTs le plus fin possible. Cependant, le détail des images MEB montre que la cristallisation de la pérovskite n'est pas aussi homogène que celle observée sur Al/VACNTs (section 5.3.2.2 du chapitre V) et que l'alignement des nanotubes n'est pas si bien conservé, et ce pour une même hauteur de tapis de NTCs. C'est un point qu'il reste donc à

éclaircir. Une analyse MET permettrait d'évaluer précisément la distribution des diamètres des nanotubes ainsi formés et de confirmer la densité du tapis de VACNTs.

A.3.10. Mesures sous illumination du dispositif Al/VACNTs/Pérovskite/Spiro-OMeTAD/EGa:In

Les mesures I-V dans le noir de l'échantillon Al/VACNTs/Pérovskite/Spiro/EGa:In ont révélé un comportement similaire à celui d'une diode, ce qui est prometteur dans le but d'élaborer un dispositif photovoltaïque. Nous avons essayé de mesurer chacun de ces points sous éclaircissement. Cependant notre dispositif manque de transparence c'est pourquoi, pour éclairer au mieux la surface active, un laser vert (longueur d'onde correspondante à une forte absorption optique de la pérovskite MAPI) a été positionné à ras de l'échantillon (cf. Figure A30 (a)). On note que cette géométrie est très loin d'être idéale pour illuminer de façon satisfaisante la couche active. Néanmoins, elle permet les premiers tests sur ces architectures non optimisées.

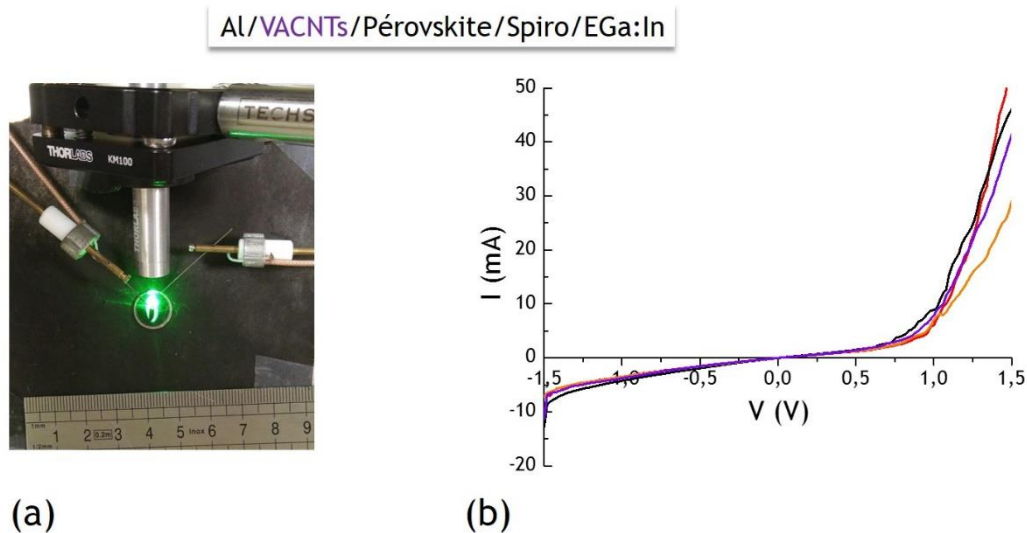


Figure A30 (a) Photo de l'échantillon Al/VACNTs/Pérovskite/Spiro/EGa:In relié à deux pointes pour une mesure courant-tension sous éclaircissement laser (b) Courbes I-V associées

La Figure A30 (b) présente les courbes I-V obtenues sous éclaircissement. Celles-ci sont semblables aux courbes obtenues dans le noir (cf. Figure V-54 (a), section 5.4 du chapitre V), ce qui ne permet pas de conclure sur l'effet photovoltaïque de ce dispositif. C'est pourquoi l'élaboration d'une électrode de contact transparente (permettant un éclaircissement classique avec simulateur solaire au-dessus de l'échantillon) est la prochaine étape dans l'élaboration d'un dispositif photovoltaïque élaboré à partir de cette architecture. La photo-génération peut être ici relativement masquée par des courants de fuite importants (liés à des courts-circuits locaux associés aux sillons ou aux inhomogénéités des couches actives). En effet, même si une rectification est toujours visible sous illumination, le caractère ohmique des dispositifs semblent être plus marqué sous éclaircissement. Les densités de courant sont ainsi très élevées (de l'ordre de 1-10 A/cm²) par rapport à des cellules conventionnelles (20 mA/cm²).

Références

1. BP. Statistical Review of World Energy 2018. *Stat. Rev. World Energy* 1–56 (2018).
2. Key World Energy Statistics 2018. (2018). doi:10.1002/art.1780270204
3. International Energy Agency (IEA) & Agency, I. E. Renewables Information 2018 Overview. (2018). doi:10.1787/re_mar-2018-en
4. International Energy Agency (IEA). Solar energy perspectives. *Renew. Energy Technol.* **9789264124**, (2011).
5. Jaeger-Valdau, A. & Joint Research Centre (JRC) of European Commission. *PV Status Report 2017*. (2017). doi:10.2760/452611
6. International Renewable Energy Agency (IRENA). *Solar PV in Africa: Costs and Markets*. (2016). doi:10.1007/s00521-007-0098-6
7. RTE - Bilan 2017. Available at: <https://bilan-electrique-2017.rte-france.com/>.
8. Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC). IPCC Special Report on 1.5°C - Chapter 1. *IPCC Spec. Rep. 1.5°C Chapter I* (2018). doi:10.1203/00006450-199705000-00009
9. Uk, S. B. *et al.* Impacts of 1.5°C of Global Warming on Natural and Human Systems. *IPCC Spec. Rep. 1.5°C* (2018).
10. Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC). GLOBAL WARMING OF 1.5°C - Summary for Policymakers. *IPCC Spec. Rep. 1.5°C*
11. Service de la donnée et des études statistiques (SDES). Chiffres clés du climat - France, Europe et Monde. *DATALAB* (2019).
12. Joint Research Centre (JRC) of European Commission. EDGAR - Emissions Database for Global Atmospheric Research. Available at: <http://data.jrc.ec.europa.eu/collection/EDGAR>.
13. ADEME. Base Carbone. *Documentation des facteurs d'émissions de la Base Carbone* (2014).
14. Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems. Photovoltaic Reports. (2019). Available at: <https://www.ise.fraunhofer.de/content/dam/ise/de/documents/publications/studies/Photovoltaics-Report.pdf>.
15. NREL Chart. (2019). Available at: <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>.
16. Shockley, W. & Queisser, H. J. Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells. *J. Appl. Phys.* **32**, 510–519 (1961).
17. Solar Bag GCell Graetzel. Available at: <https://gcell.com/product/gratzel-solar-backpack>.
18. Kojima, A., Teshima, K., Shirai, Y. & Miyasaka, T. Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic. *J. AM. Chem. Soc.* **131**, 6050–6051 (2009).

19. Microquanta Semiconductor. 17,9 % *Microquanta set a new world record for perovskite solar mini-module* Available at: <http://www.microquanta.com/en/newsinfo/B204B496727A58F3/>.
20. Yang, Z., Zhang, S., Li, L. & Chen, W. Research progress on large-area perovskite thin films and solar modules. *J. Mater.* **3**, 231–244 (2017).
21. Saule Technologies. Available at: <https://sauletech.com/about/>.
22. Li, Z. *et al.* Scalable fabrication of perovskite solar cells. 1–20 (2018). doi:10.1038/natrevmats.2018.17
23. Wei, J. *et al.* Potentials and challenges towards application of perovskite solar cells. *Sci. China Mater.* **59**, 769–778 (2016).
24. Qiu, L., Ono, L. K. & Qi, Y. Advances and challenges to the commercialization of organic - inorganic halide perovskite solar cell technology. *Mater. Today Energy* (2017). doi:10.1016/j.mtener.2017.09.008
25. Solliance - Thin Film Solar Research. Available at: <https://www.solliance.eu/>.
26. Galagan, Y. *et al.* Roll-to-Roll Slot Die Coated Perovskite for Efficient Flexible Solar Cells. *Adv. Energy Mater.* **8**, 1801935 (2018).
27. Gheno, A. *et al.* Toward Highly Efficient Inkjet-Printed Perovskite Solar Cells Fully Processed Under Ambient Conditions and at Low Temperature. *Sol. RRL* **2**, 1800191 (2018).
28. Zi, W., Jin, Z., Liu, S. & Xu, B. Flexible perovskite solar cells based on green, continuous roll-to-roll printing technology. *J. Energy Chem.* **27**, 971–989 (2018).
29. Bhandari, K. P., Collier, J. M., Ellingson, R. J. & Apul, D. S. Energy payback time (EPBT) and energy return on energy invested (EROI) of solar photovoltaic systems: A systematic review and meta-analysis. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **47**, 133–141 (2015).
30. Ibn-mohammed, T. *et al.* Perovskite solar cells: An integrated hybrid lifecycle assessment and review in comparison with other photovoltaic technologies. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **80**, 1321–1344 (2017).
31. Koppelaar, R. H. E. M. Solar-PV energy payback and net energy: Meta-assessment of study quality, reproducibility, and results harmonization. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **72**, 1241–1255 (2017).
32. Rong, Y. *et al.* Challenges for commercializing perovskite solar cells. *Science*. **361**, (2018).
33. Diau, E. W. G. & Chen, P. C.-Y. *Perovskite Solar Cells: Principle, Materials and Devices*.
34. Wang, D., Wright, M., Elumalai, N. K. & Uddin, A. Stability of perovskite solar cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **147**, 255–275 (2016).
35. Celik, I. *et al.* Life Cycle Assessment (LCA) of perovskite PV cells projected from lab to fab. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **156**, 157–169 (2016).
36. Gong, J., Darling, S. B. & You, F. Perovskite photovoltaics: Life-cycle assessment of energy and environmental impacts. *Energy Environ. Sci.* **8**, 1953–1968 (2015).

37. Kadro, J. M. & Hagfeldt, A. The End-of-Life of Perovskite PV. *Joule* **1**, 1–18 (2017).
38. Huang, L. *et al.* Efficient electron-transport layer-free planar perovskite solar cells via recycling the FTO/glass substrates from degraded devices. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **152**, 118–124 (2016).
39. Binek, A. *et al.* Recycling Perovskite Solar Cells to Avoid Lead Waste. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8**, 12881–12886 (2016).
40. Kim, B. J. *et al.* Selective dissolution of halide perovskites as a step towards recycling solar cells. *Nat. Commun.* **7**, 1–9 (2016).
41. Kadro, J. M. *et al.* Proof-of-concept for facile perovskite solar cell recycling. *Energy Environ. Sci.* **9**, 3172–3179 (2016).
42. Poll, C. G. *et al.* Electrochemical recycling of lead from hybrid organic-inorganic perovskites using deep eutectic solvents. *Green Chem.* **18**, 2946–2955 (2016).
43. Tableau de Mendeleiev.
44. Sani, F., Shafie, S., Lim, H. N. & Musa, A. O. Advancement on lead-free organic-inorganic halide perovskite solar cells: A review. *Materials*. **11**, 1–17 (2018).
45. Zhang, J., Gao, X., Deng, Y., Zha, Y. & Yuan, C. Comparison of life cycle environmental impacts of different perovskite solar cell systems. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **166**, 9–17 (2017).
46. Hauck, M., Ligthart, T., Schaap, M., Boukris, E. & Brouwer, D. Environmental benefits of reduced electricity use exceed impacts from lead use for perovskite based tandem solar cell. *Renew. Energy* **111**, 906–913 (2017).
47. Recyclex. Available at: <http://www.recyclex.fr/>.
48. World Health Organization. *Recycling used lead-acid batteries: health considerations*. (2016).
49. Chen, P. Y. *et al.* Environmentally responsible fabrication of efficient perovskite solar cells from recycled car batteries. *Energy Environ. Sci.* **7**, 3659–3665 (2014).
50. Zhang, S. *et al.* Cyclic Utilization of Lead in Carbon-Based Perovskite Solar Cells. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **6**, 7558–7564 (2018).
51. Löper, P. *et al.* Organic-inorganic halide perovskite/crystalline silicon four-terminal tandem solar cells. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 1619–1629 (2015).
52. Sahli, F. *et al.* Fully textured monolithic perovskite/silicon tandem solar cells with 25.2% power conversion efficiency. *Nat. Mater.* **17**, 820–826 (2018).
53. Bush, K. A. *et al.* 23.6%-Efficient Monolithic Perovskite/Silicon Tandem Solar Cells With Improved Stability. *Nat. Energy* **2**, 1–7 (2017).
54. Albrecht, S. *et al.* Monolithic perovskite/silicon-heterojunction tandem solar cells processed at low temperature. *Energy Environ. Sci.* **9**, 81–88 (2016).
55. Werner, J., Niesen, B. & Ballif, C. Perovskite/Silicon Tandem Solar Cells: Marriage of Convenience or True Love Story? – An Overview. *Adv. Mater. Interfaces* **5**, 1–19 (2018).
56. Werner, J. *et al.* Efficient Monolithic Perovskite/Silicon Tandem Solar Cell with Cell

- Area >1 cm². *J. Phys. Chem. Lett.* **7**, 161–166 (2016).
57. Lal, N. N. *et al.* Perovskite Tandem Solar Cells. *Adv. Energy Mater.* **1602761**, 1–18 (2017).
 58. Korver Corp. Available at: <https://korvercorp.com/technology/>.
 59. Solar-Tectic. Available at: <http://www.solartecticllc.com/photovoltaic-technology/1c-si-perovskitesilicon-tandem/>.
 60. Oxford PV. Available at: <https://www.oxfordpv.com/>.
 61. Snaith, H. J. Present status and future prospects of perovskite photovoltaics. *Nat. Mater.* **17**, 372–376 (2018).
 62. Oxford PV - 28 % Efficiency.
 63. Itten, R. & Stucki, M. Highly efficient 3rd generation multi-junction solar cells using silicon heterojunction and perovskite tandem: Prospective life cycle environmental impacts. *Energies* **10**, (2017).
 64. CHEOPS. Life Cycle Analysis of CHEOPS technologies and benchmarking : Screening. (2017).
 65. Vangerven, T. *et al.* Organic and perovskite solar cells for space applications. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **182**, 121–127 (2018).
 66. Snaith, H. J. Perovskites: The emergence of a new era for low-cost, high-efficiency solar cells. *J. Phys. Chem. Lett.* **4**, 3623–3630 (2013).
 67. Correa-Baena, J. P. *et al.* The rapid evolution of highly efficient perovskite solar cells. *Energy Environ. Sci.* **10**, 710–727 (2017).
 68. Chen, Q. *et al.* Under the spotlight : The organic — inorganic hybrid halide perovskite for optoelectronic applications. *Nano Today* **10**, 355–396 (2015).
 69. Park, N. *Organic-Inorganic Halide Perovskite Photovoltaics*.
 70. Stranks, S. D. *et al.* Electron-hole diffusion lengths exceeding 1 micrometer in an organometal trihalide perovskite absorber. *Science*. **342**, 341–344 (2013).
 71. Xie, F. X., Su, H., Mao, J., Wong, K. S. & Choy, W. C. H. H. Evolution of diffusion length and trap state induced by chloride in perovskite solar cell. *J. Phys. Chem. C* **120**, 21248–21253 (2016).
 72. Goldschmidt, Ber. Dtsch. Chem. **60** (1927) 1263—1268.
 73. Bouchard, M. *et al.* Direct Evidence of Chlorine Induced Preferential Crystalline Orientation in Methylammonium Lead Iodide Perovskites Grown on TiO₂. *J. Phys. Chem.* **121**, 7596–7602 (2017).
 74. Ono, L. K., Juarez-perez, E. J. & Qi, Y. Progress on Perovskite Materials and Solar Cells with Mixed Cations and Halide Anions. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9**, 30197–30246 (2017).
 75. Mesquita, I., Andrade, L. & Mendes, A. Perovskite solar cells: Materials, configurations and stability. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **82**, 2471–2489 (2018).

76. Asghar, M. I., Zhang, J., Wang, H. & Lund, P. D. Device stability of perovskite solar cells – A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **77**, 131–146 (2017).
77. Grätzel, M. The light and shade of perovskite solar cells. *Nat. Mater.* **13**, 838–842 (2014).
78. Chen, J. *et al.* Recent progress in stabilizing hybrid perovskites for solar cell applications. *J. Power Sources* **355**, 98–133 (2017).
79. Miyata, A. *et al.* Direct measurement of the exciton binding energy and effective masses for charge carriers in organic-inorganic tri-halide perovskites. *Nat. Phys.* **11**, 582–588 (2015).
80. Tonui, P., Oseni, S. O., Sharma, G., Yan, Q. & Tessema Mola, G. Perovskites photovoltaic solar cells: An overview of current status. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **91**, 1025–1044 (2018).
81. Habibi, M., Zabihi, F., Ahmadian-Yazdi, M. R. & Eslamian, M. Progress in emerging solution-processed thin film solar cells - Part II: Perovskite solar cells. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **62**, 1012–1031 (2016).
82. Aristidou, N. *et al.* Fast oxygen diffusion and iodide defects mediate oxygen-induced degradation of perovskite solar cells. *Nat. Commun.* **8** (15218), 1–10 (2017).
83. Aristidou, N. *et al.* The Role of Oxygen in the Degradation of Methylammonium Lead Trihalide Perovskite Photoactive Layers. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **54**, 8208–8212 (2015).
84. Chen, L.-C. & Tseng, Z.-L. ZnO-Based Electron Transporting Layer for Perovskite Solar Cells. *Nanostructured Sol. Cells* (2017). doi:10.5772/65056
85. Chen, Y. *et al.* SnO₂-based electron transporting layer materials for perovskite solar cells: A review of recent progress. *J. Energy Chem.* (2018). doi:10.1016/j.jechem.2018.11.011
86. Luo, J., Wang, Y. & Zhang, Q. Progress in perovskite solar cells based on ZnO nanostructures. *Sol. Energy* **163**, 289–306 (2018).
87. Xiong, L. *et al.* Review on the Application of SnO₂ in Perovskite Solar Cells. *Adv. Funct. Mater.* **28**, 1802757 (2018).
88. Zhang, P. *et al.* Perovskite Solar Cells with ZnO Electron-Transporting Materials. *Adv. Mater.* **30**, 1–20 (2018).
89. Noh, M. F. M. *et al.* The architecture of the electron transport layer for a perovskite solar cell. *J. Mater. Chem. C* **6**, 682–712 (2018).
90. Sun, S., Buonassisi, T. & Correa-Baena, J. P. State-of-the-Art Electron-Selective Contacts in Perovskite Solar Cells. *Adv. Mater. Interfaces* **5**, 1800408 (2018).
91. Gaffet, E. Nanomatériaux: Une revue des définitions, des applications et des effets sur la santé. Comment implémenter un développement sûr. *Comptes Rendus Phys.* **12**, 648–658 (2011).
92. Sigma-Aldrich. Next Generation Nanomaterials for Energy and Electronics Nanomaterials – Making Big Advances. *Mater. Matters* **11**, 15–19 (2016).

-
93. Bai, Y. *et al.* Titanium Dioxide Nanomaterials for Photovoltaic Applications. *Chem. Rev.* **114**, 10095–10130 (2014).
 94. Nowotny, J. *Oxide semiconductors for solar energy conversion: titanium dioxide*. *Green Chemistry and Chemical Engineering* **37**, (2012).
 95. Fujishima, A. & Honda, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature* **238**, 226–229 (1972).
 96. Rahimi, N., Pax, R. A. & Gray, E. M. A. Review of functional titanium oxides. I: TiO₂ and its modifications. *Prog. Solid State Chem.* **44**, 86–105 (2016).
 97. Wu, X. P. A Review - The Properties and Applications of Nano-Structured Titanium Oxide Materials. *Key Eng. Mater.* **727**, 314–321 (2017).
 98. Cassaignon, S. & Durupthy, O. *Nanomaterials: A Danger or a Promise ? Chapter 6 : Titanium Dioxide in Photocatalysis*. doi:10.1007/978-1-4471-4213-3_6
 99. Spektor, K., Trung, D., Leinenweber, K. & Häussermann, U. Transformation of rutile to TiO₂-II in a high pressure hydrothermal environment. *J. Solid State Chem.* **206**, 209–216 (2013).
 100. Zhu, T. & Gao, S. P. The stability, electronic structure, and optical property of TiO₂ polymorphs. *J. Phys. Chem. C* **118**, 11385–11396 (2014).
 101. Wu, S. *et al.* Premixed Stagnation Flame Synthesized TiO₂ Nanoparticles with Mixed Phases for Efficient Photocatalytic Hydrogen Generation. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **6**, 14470–14479 (2018).
 102. Mukai, K. & Yamada, I. Columbite-Type TiO₂ as a Negative Electrode Material for Lithium-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **164**, A3590–A3594 (2017).
 103. Ranade, M. R. *et al.* Energetics of nanocrystalline TiO₂. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **99**, 6476–6481 (2002).
 104. Sohlberg, K., Nie, X., Zhuo, S., Maeng, G. & Sohlberg, K. Doping of TiO₂ Polymorphs for Altered Optical and Photocatalytic Properties. *Int. J. Photoenergy* **2009**, 1–22 (2009).
 105. Hanaor, D. A. H. & Sorrell, C. C. Review of the anatase to rutile phase transformation. *J. Mater. Sci.* **46**, 855–874 (2011).
 106. Zhang, H. & Banfield, J. F. Understanding Polymorphic Phase Transformation Behavior during Growth of Nanocrystalline Aggregates : Insights from TiO₂. *J. Phys. Chem. B* **104**, 3481–3487 (2000).
 107. Zhang, H. & Banfield, J. F. Thermodynamic analysis of phase stability of nanocrystalline titania. *J. Mater. Chem.* **8**, 2073–2076 (1998).
 108. Sabyrov, K., Burrows, N. D. & Penn, R. L. Size-Dependent Anatase to Rutile Phase Transformation and Particle Growth. *Chem. Mater.* **25**, 1408–1415 (2013).
 109. Ma, W., Lu, Z. & Zhang, M. Investigation of structural transformations in nanophase titanium dioxide by Raman spectroscopy. *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* **66**, 621–627 (1998).
 110. Ullattil, S. G. & Periyat, P. Advances in Sol-Gel Derived Materials and Technologies. Chapter 9 : Sol-gel synthesis of Titanium Dioxide. *Sol-Gel Mater. Energy Environ.*
-

- Electron. Appl.* 271–283 (2017). doi:10.1007/978-3-319-50144-4_9
111. Sugimoto, T., Zhou, X. & Muramatsu, A. Synthesis of uniform anatase TiO₂ nanoparticles by gel – sol method 3. Formation process and size control ☆. *J. Colloid Interface Sci.* **259**, 43–52 (2003).
 112. Sugimoto, T., Zhou, X. & Muramatsu, A. Synthesis of uniform anatase TiO₂ nanoparticles by gel – sol method 4. Shape Control. *J. Colloid Interface Sci.* **259**, 53–61 (2003).
 113. Cassaignon, S., Koelsch, M. & Jolivet, J. P. Selective synthesis of brookite, anatase and rutile nanoparticles: Thermolysis of TiCl₄ in aqueous nitric acid. *J. Mater. Sci.* **42**, 6689–6695 (2007).
 114. Kumar, A. & Pandey, G. Different Methods Used for the Synthesis of TiO₂ Based Nanomaterials : A Review. *Am. J. Nano Res. Appl.* **6**, 1–10 (2018).
 115. Vemury, S., Pratsinis, S. E. & Kibbey, L. Electrically controlled flame synthesis of nanophase TiO₂, SiO₂, and SnO₂ powders. *J. Mater. Res.* **12**, 1031–1042 (1997).
 116. Wegner, K., Stark, W. J. & Pratsinis, S. E. Flame-nozzle synthesis of nanoparticles with closely controlled size , morphology and crystallinity. *Mater. Lett.* **55**, 318–321 (2002).
 117. Cannon, W. R., Danforth, S. C., Flint, J. H., Haggerty, J. S. & Marra, R. A. Sinterable Ceramic Powders from Laser-Driven Reactions: I, Process Description and Modeling. *J. Am. Ceram. Soc.* **65**, 324–330 (1982).
 118. Cauchetier, M. *et al.* Laser Synthesis of Ultrafine Powders. *Ceram. Int.* **13**, 13–17 (1987).
 119. Erven, J. Van *et al.* The Improvement and Upscaling of a Laser Chemical Vapor Pyrolysis Reactor. *KONA POWder Part. J.* **27**, 157–173 (2009).
 120. Nanomakers. Available at: <https://www.nanomakers.fr/>.
 121. Wang, J. *et al.* Single-step preparation of TiO₂/MWCNT nanohybrid materials by laser pyrolysis and application to efficient photovoltaic energy conversion. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7**, 51–56 (2015).
 122. Bouhadoun, S. *et al.* One step synthesis of N-doped and Au-loaded TiO₂ nanoparticles by laser pyrolysis: Application in photocatalysis. *Appl. Catal. B Environ.* **174–175**, 367–375 (2015).
 123. Pradhan, S. K., Reucroft, P. J., Yang, F. & Dozier, A. Growth of TiO₂ nanorods by metalorganic chemical vapor deposition. *J. Cryst. Growth* **256**, 83–88 (2003).
 124. Seifried, S., Winterer, M. & Hahn, H. Nanocrystalline titania films and particles by chemical vapor synthesis. *Chem. Vap. Depos.* **6**, 239–244 (2000).
 125. Shakeel Ahmad, M., Pandey, A. K. & Abd Rahim, N. Advancements in the development of TiO₂ photoanodes and its fabrication methods for dye sensitized solar cell (DSSC) applications. A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **77**, 89–108 (2017).
 126. Iijima, S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature* **354**, 56–58 (1991).
 127. Iijima, S. & Ichihashi, T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature* **363**, 603–605 (1993).

128. Geim, A. K. & Novoselov, K. S. The rise of Graphene. *Nat. Mater.* **6**, 183–191 (2017).
129. Zhang, Z., Wei, L., Qin, X. & Li, Y. Carbon nanomaterials for photovoltaic process. *Nano Energy* **15**, 490–522 (2015).
130. Benkstein, K. D., Kopidakis, N., Van de Lagemaat, J. & Frank, A. J. Influence of the Percolation Network Geometry on Electron Transport in Dye-Sensitized Titanium Dioxide Solar Cells. *J. Phys. Chem. B* **107**, 7759–7767 (2003).
131. Chen, J., Li, B., Zheng, J., Zhao, J. & Zhu, Z. Role of carbon nanotubes in dye-sensitized TiO₂-based solar cells. *J. Phys. Chem. C* **116**, 14848–14856 (2012).
132. Dembele, K. T., Selopal, G. S., Soldano, C., Nechache, R. & Vomiero, A. Hybrid Carbon Nanotubes – TiO₂ Photoanodes for High Efficiency Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Phys. Chem. C* **117**, 14510–14517 (2013).
133. Chen, J., Li, B., Zheng, J., Zhao, J. & Zhu, Z. Role of Carbon Nanotubes in Dye-Sensitized TiO₂ -Based Solar Cells. (2012).
134. Yang, N., Zhai, J., Wang, D., Chen, Y. & Jiang, L. Two-Dimensional Graphene Bridges Enhanced Photoinduced Charge Transport in Dye-Sensitized Solar Cells. *ACS Nano* **4**, 887–894 (2010).
135. Ray, S. C. *Applications of graphene and graphene-oxide based nanomaterials*. (2015).
136. Partoens, B. & Peeters, F. M. From graphene to graphite: Electronic structure around the K point. *Phys. Rev. B* **74**, 075404 (1-11) (2006).
137. Yusoff, R. bin M. *Graphene Optoelectronics - Synthesis, Characterization, Properties and Applications*. **1**, (2014).
138. Hansora, D. P., Shimpi, N. G. & Mishra, S. Graphite to Graphene via Graphene Oxide: An Overview on Synthesis, Properties, and Applications. *Jom* **67**, 2855–2868 (2015).
139. Shams, S. S., Zhang, R. & Zhu, J. Graphene synthesis: A Review. *Mater. Sci. Pol.* **33**, 566–578 (2015).
140. Avouris, P. & Dimitrakopoulos, C. Graphene: Synthesis and applications. *Mater. Today* **15**, 86–97 (2012).
141. Xu, Y., Cao, H., Xue, Y., Li, B. & Cai, W. Liquid-Phase Exfoliation of Graphene: An Overview on Exfoliation Media, Techniques, and Challenges. *Nanomaterials* **8**, 942 (2018).
142. Yu, P., Lowe, S. E., Simon, G. P. & Zhong, Y. L. Electrochemical exfoliation of graphite and production of functional graphene. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **20**, 329–338 (2015).
143. Hummers, W. S. & Offeman, R. E. Preparation of Graphitic Oxide. *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 1339 (1958).
144. Yang, Y. *et al.* Graphene-based materials with tailored nanostructures for energy conversion and storage. *Mater. Sci. Eng. R* **102**, 1–72 (2016).
145. Liang, E. *et al.* A Mini Review: Can Graphene Be a Novel Material for Perovskite Solar Cell Applications ? *Nano-Micro Lett.* (2018). doi:10.1007/s40820-017-0182-0

146. Milić, J. V., Arora, N., Dar, M. I., Zakeeruddin, S. M. & Grätzel, M. Reduced Graphene Oxide as a Stabilizing Agent in Perovskite Solar Cells. *Adv. Mater. Interfaces* **1800416**, 1–8 (2018).
147. Bouclé, J. & Herlin-Boime, N. The benefits of graphene for hybrid perovskite solar cells. *Synth. Met.* **222**, 3–16 (2016).
148. Rosli, N. N., Ibrahim, M. A., Ahmad Ludin, N., Mat Teridi, M. A. & Sopian, K. A review of graphene based transparent conducting films for use in solar photovoltaic applications. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **99**, 83–99 (2019).
149. Palma, A. L. *et al.* Reduced graphene oxide as efficient and stable hole transporting material in mesoscopic perovskite solar cells. *Nano Energy* **22**, 349–360 (2016).
150. Jiao, Y. *et al.* Graphene-covered perovskites: an effective strategy to enhance light absorption and resist moisture degradation. *RSC Adv.* **5**, 82346–82350 (2015).
151. Morales-Torres, S., Pastrana-Martínez, L. M., Figueiredo, J. L., Faria, J. L. & Silva, A. M. T. Design of graphene-based TiO₂ photocatalysts — a review. *Env. Sci Pollut Res* **19**, 3676–3687 (2012).
152. Tayel, A., Ramadan, A. R. & El Seoud, O. A. Titanium Dioxide/Graphene and Titanium Dioxide/Graphene Oxide Nanocomposites: Synthesis, Characterization and Photocatalytic Applications for Water Decontamination. *Catalysts* **8**, 491 (1-45) (2018).
153. Atout, H. *et al.* Enhanced photocatalytic degradation of methylene blue: Preparation of TiO₂/reduced graphene oxide nanocomposites by direct sol-gel and hydrothermal methods. *Mater. Res. Bull.* **95**, 578–587 (2017).
154. Yadav, H. M. & Kim, J. S. Solvothermal synthesis of anatase TiO₂-graphene oxide nanocomposites and their photocatalytic performance. *J. Alloys Compd.* **688**, 123–129 (2016).
155. Chen, Y., Gao, H., Xiang, J., Dong, X. & Cao, Y. Enhanced photocatalytic activities of TiO₂-reduced graphene oxide nanocomposites controlled by Ti–O–C interfacial chemical bond. *Mater. Res. Bull.* **99**, 29–36 (2018).
156. Saleem, H. & Habib, A. Study of band gap reduction of TiO₂ thin films with variation in GO contents and use of TiO₂/Graphene composite in hybrid solar cell. *J. Alloys Compd.* **679**, 177–183 (2016).
157. Shi, M. *et al.* Preparation of graphene-TiO₂ composite by hydrothermal method from peroxotitanium acid and its photocatalytic properties. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **405**, 30–37 (2012).
158. Nouri, E., Mohammadi, M. R. & Lianos, P. Impact of preparation method of TiO₂-RGO nanocomposite photoanodes on the performance of dye-sensitized solar cells. *Electrochim. Acta* **219**, 38–48 (2016).
159. Huang, Q. *et al.* Enhanced photocatalytic activity of chemically bonded TiO₂/graphene composites based on the effective interfacial charge transfer through the C-Ti bond. *ACS Catal.* **3**, 1477–1485 (2013).
160. Ha, N. T., Long, P. D., Trung, N. T. & Hong, L. Van. Graphene Effect on Efficiency of TiO₂-based Dye Sensitized Solar Cells (DSSC). *Commun. Phys.* **26**, 43–49 (2016).

161. Cheng, G., Akhtar, M. S., Yang, O. B. & Stadler, F. J. Novel preparation of anatase TiO₂@reduced graphene oxide hybrids for high-performance dye-sensitized solar cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **5**, 6635–6642 (2013).
162. Zhu, M., Li, X., Liu, W. & Cui, Y. An investigation on the photoelectrochemical properties of dye-sensitized solar cells based on graphene-TiO₂ composite photoanodes. *J. Power Sources* **262**, 349–355 (2014).
163. Chen, L. *et al.* Enhanced photovoltaic performance of a dye-sensitized solar cell using graphene-TiO₂ photoanode prepared by a novel in situ simultaneous reduction-hydrolysis technique. *Nanoscale* **5**, 3481–3485 (2013).
164. Kazmi, S. A., Hameed, S., Ahmed, A. S., Arshad, M. & Azam, A. Electrical and optical properties of graphene-TiO₂ nanocomposite and its applications in dye sensitized solar cells (DSSC). *J. Alloys Compd.* **691**, 659–665 (2017).
165. Kusumawati, Y., Martoprawiro, M. A. & Pauporté, T. Effects of Graphene in Graphene/TiO₂ Composite Films Applied to Solar Cell Photoelectrode. *J. Phys. Chem. C* **118**, 9974–9981 (2014).
166. Ma, H. *et al.* Porous activated graphene nanoplatelets incorporated in TiO₂ photoanodes for high-efficiency dye-sensitized solar cells. *J. Mater. Chem. A* **3**, 8890–8895 (2015).
167. Liu, J. *et al.* Stacked graphene-TiO₂ photoanode via electrospray deposition for highly efficient dye-sensitized solar cells. *Org. Electron. physics, Mater. Appl.* **23**, 158–163 (2015).
168. Mehmood, U., Harrabi, K., Hussein, I. A. & Ahmed, S. Enhanced photovoltaic performance of dye-sensitized solar cells using TiO₂-graphene microplatelets hybrid photoanode. *IEEE J. Photovoltaics* **6**, 196–201 (2016).
169. Dembele, K. T. *et al.* Graphene below the percolation threshold in TiO₂ for dye-sensitized solar cells. *J. Mater. Chem. A* **3**, 2580–2588 (2015).
170. Mehmood, U., Ahmed, S., Hussein, I. A. & Harrabi, K. Improving the efficiency of dye sensitized solar cells by TiO₂-graphene nanocomposite photoanode. *Photonics Nanostructures - Fundam. Appl.* **16**, 34–42 (2015).
171. Wang, Y. C. & Cho, C. P. Application of TiO₂-graphene nanocomposites to photoanode of dye-sensitized solar cell. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **332**, 1–9 (2017).
172. Wang, J. T.-W. *et al.* Low-Temperature Processed Electron Collection Layers of Graphene/ TiO₂ Nanocomposites in Thin Film Perovskite Solar Cells. *Nano Lett.* **14**, 724–730 (2014).
173. Umeyama, T. *et al.* Boosting of the Performance of Perovskite Solar Cells through Systematic Introduction of Reduced Graphene Oxide in TiO₂ Layers. *Chem. Lett.* **44**, 1410–1412 (2015).
174. Han, G. S. *et al.* Reduced Graphene Oxide/Mesoporous TiO₂ Nanocomposite Based Perovskite Solar Cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7**, 23521–23526 (2015).
175. Agresti, A., Pescetelli, S., Taheri, B., Del, E. & Castillo, R. Graphene – Perovskite Solar Cells Exceed 18 % Efficiency : A Stability Study. (2016). doi:10.1002/cssc.201601092
176. Agresti, A. *et al.* Graphene Interface Engineering for Perovskite Solar Modules: 12.6%

- Power Conversion Efficiency over 50 cm² Active Area. *ACS Energy Lett.* **2**, 279–287 (2017).
177. Sidhik, S. *et al.* Interfacial Engineering of TiO₂ by Graphene Nanoplatelets for High-Efficiency Hysteresis-free Perovskite Solar Cells. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **6**, 15391–15401 (2018).
178. Yang, P. *et al.* Cesium-Containing Perovskite Solar Cell Based on Graphene/TiO₂ Electron Transport Layer. *Chem. Sel. Commun.* **2**, 9433–9437 (2017).
179. Khenfouch, M. *et al.* Artemisia herba-alba Asso eco-friendly reduced few-layered graphene oxide nanosheets: Structural investigations and physical properties. *Green Chem. Lett. Rev.* **9**, 122–131 (2016).
180. Dreyer, D. R., Park, S., Bielawski, W. & Ruoff, R. S. The chemistry of graphene oxide. (2010). doi:10.1039/b917103g
181. Casey, J. D. & Haggerty, J. S. Laser-induced vapour-phase synthesis of titanium dioxide. *J. Mater. Sci.* **22**, 4307–4312 (1987).
182. Curcio, F., Musci, M., Notaro, N. & Michele, G. De. Synthesis of ultrafine TiO₂ powders by a CW CO₂ laser. *Appl. Surf. Sci.* **46**, 225–229 (1990).
183. Fei, B. *et al.* Multi-functional microcapsules produced by aerosol reaction. *J. Aerosol Sci.* **39**, 1089–1098 (2008).
184. NIST. National Institute of Standards and Technology. Available at: <https://webbook.nist.gov/chemistry/>.
185. Pignon, B. *et al.* Versatility of laser pyrolysis applied to the synthesis of TiO₂ nanoparticles - Application to UV attenuation. *Eur. J. Inorg. Chem.* 883–889 (2008). doi:10.1002/ejic.200700990
186. Ilie, A. G. *et al.* Study of phase development and thermal stability in as synthesized TiO₂ nanoparticles by laser pyrolysis: ethylene uptake and oxygen enrichment. *Appl. Surf. Sci.* **427**, 798–806 (2018).
187. Scarisoreanu, M. *et al.* Effects of some synthesis parameters on the structure of titania nanoparticles obtained by laser pyrolysis. *Appl. Surf. Sci.* **253**, 7908–7911 (2007).
188. Melhem, H. *et al.* TiO₂ Nanocrystals Synthesized by Laser Pyrolysis for the Up-Scaling of Efficient Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells. *Adv. Energy Mater.* **1**, 908–916 (2011).
189. Melhem, H. *et al.* Direct photocurrent generation from nitrogen doped TiO₂ electrodes in solid-state dye-sensitized solar cells: Towards optically-active metal oxides for photovoltaic applications. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **117**, 624–631 (2013).
190. Wirth, E., Guitteny, F. & Wirth, E. Thermogravimétrie. *Tech. l'ingénieur* **P1260 V3**, (2014).
191. Park, J. & Lee, M. Performance Enhancement of Dye-Sensitized Solar Cell with a TiCl₄-Treated TiO₂ Compact Layer. *Electron. Mater. Lett.* **11**, 271–275 (2015).
192. Knorr, F. J., Zhang, D. & Mchale, J. L. Influence of TiCl₄ Treatment on Surface Defect Photoluminescence in Pure and Mixed-Phase Nanocrystalline TiO₂. *Langmuir* **23**,

- 8686–8690 (2007).
193. Xu, Y. *et al.* Comprehensive understanding of TiCl_4 treatment on the compact TiO_2 layer in planar perovskite solar cells with efficiencies over 20%. *J. Alloys Compd.* (2019). doi:10.1016/j.jallcom.2019.02.027
194. Murakami, T. N. *et al.* Adjustment of Conduction Band Edge of Compact TiO_2 Layer in Perovskite Solar Cells Through TiCl_4 Treatment. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9**, 36708–36714 (2017).
195. Dhungel, S. K. & Park, J. G. Optimization of paste formulation for TiO_2 nanoparticles with wide range of size distribution for its application in dye sensitized solar cells. *Renew. Energy* **35**, 2776–2780 (2010).
196. Fan, K., Liu, M., Peng, T., Ma, L. & Dai, K. Effects of paste components on the properties of screen-printed porous TiO_2 film for dye-sensitized solar cells. *Renew. Energy* **35**, 555–561 (2010).
197. Ito, S. *et al.* Fabrication of thin film dye sensitized solar cells with solar to electric power conversion efficiency over 10 %. *Thin Solid Films* **516**, 4613–4619 (2008).
198. Abdi-jalebi, M. *et al.* Impact of Mesoporous Titania-Perovskite Interface on the Performance of Hybrid Organic-Inorganic Perovskite Solar Cells. *J. Phys. Chem. Lett.* **7**, 3264–3269 (2016).
199. Marchioro, A., Dualeh, A., Punzi, A., Grätzel, M. & Moser, J.-E. Effect of post-treatment of titania mesoscopic films by TiCl_4 in solid-state dye-sensitized solar cells : A time-resolved spectroscopy study. *J. Phys. Chem. C* (2012). doi:10.1021/jp309799u
200. Ostapchenko, V., Huang, Q., Zhang, Q. & Zhao, C. Effect of TiCl_4 treatment on different TiO_2 blocking layer deposition methods. *Int. J. Electrochem. Sci.* **12**, 2262–2271 (2017).
201. Adli, H. ., Harada, T., Nakanishi, S. & Ikeda, S. Effects of TiCl_4 Treatment on Structural and Electrochemical Properties of a Porous TiO_2 Layer in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Perovskite Solar Cells. *Phys. Chem. Chem. Phys.* (2017). doi:10.1039/C7CP04132B
202. Lee, J. & Park, N. Two-step deposition method for high-efficiency perovskite solar cells. *MRS Bull.* **40**, 654–659 (2015).
203. Chen, S., Lei, L., Yang, S., Liu, Y. & Wang, Z.-S. Characterizations of Perovskite Obtained from Two-Step Deposition on Mesoporous Titania. *ACS Appl. Mater. Interfaces* (2015). doi:10.1021/acsami.5b07511
204. Wang, M., Feng, Y., Bian, J., Liu, H. & Shi, Y. A comparative study of one-step and two-step approaches for MAPbI_3 perovskite layer and its influence on the performance of mesoscopic perovskite solar cell. *Chem. Phys. Lett.* **692**, 44–49 (2018).
205. Im, J., Kim, H. & Park, N. Morphology-photovoltaic property correlation in perovskite solar cells : One-step versus two-step deposition of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. *APL Mater.* **2**, 81510 (2014).
206. Colella, S. *et al.* $\text{MAPbI}_3\text{-xCl}_x$ Mixed Halide Perovskite for Hybrid Solar Cells: The Role of Chloride as Dopant on the Transport and Structural Properties. *Chem. Mater.* **25**, 4613–4618 (2013).
207. Chen, Q. *et al.* The optoelectronic role of chlorine in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3(\text{Cl})$ -based perovskite

- solar cells. *Nat. Commun.* **6**, 7269 (2015).
208. Bouchard, M. *et al.* Direct Evidence of Chlorine-Induced Preferential Crystalline Orientation in Methylammonium Lead Iodide Perovskites Grown on TiO₂. *J. Phys. Chem. C* **121**, 7596–7602 (2017).
209. Luo, S. & Daoud, W. A. Crystal Structure Formation of CH₃NH₃PbI_{3-x}Cl_x Perovskite. *Materials (Basel)*. **9**, 123 (2016).
210. Gheno, A. *et al.* Printable WO₃ electron transporting layer for perovskite solar cells: Influence on device performance and stability. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **161**, 347–354 (2017).
211. Bach, U. *et al.* Solid-state dye-sensitized mesoporous TiO₂ solar cells with high photon-to-electron conversion efficiencies. *Nature* **395**, 583–585 (1998).
212. Hawash, Z., Ono, L. K. & Qi, Y. Recent Advances in Spiro-MeOTAD Hole Transport Material and Its Applications in Organic–Inorganic Halide Perovskite Solar Cells. *Adv. Mater. Interfaces* **5**, 1–22 (2018).
213. Juarez-perez, E. J. *et al.* Role of the Dopants on the Morphological and Transport Properties of Spiro-MeOTAD Hole Transport Layer. *Chem. Mater.* **28**, 5702–5709 (2016).
214. Spurr, R. A. & Myers, H. Quantitative Analysis of Anatase-Rutile Mixtures with an X-Ray Diffractometer. *Anal. Chem.* **29**, 760–762 (1957).
215. Klug, H. P. & Alexandre, L. E. *X-Ray Diffraction Procedures*. (1974).
216. Kernazhitsky, L. A. *et al.* Laser-excited excitonic luminescence of nanocrystalline TiO₂ powder. *Ukr. J. Phys.* **59**, 246–253 (2014).
217. Ohsaka, T., Izumi, F. & Fujiki, Y. Raman spectrum of anatase, TiO₂. *J. Raman Spectrosc.* **7**, 321–324 (1978).
218. Porto, S. P. S., Fleury, P. A. & Damen, T. C. Raman Spectra of TiO₂, MgF₂, ZnF₂, FeF₂, and MnF₂. *Phys. Rev.* **154**, 522–526 (1967).
219. Ferrari, A. C. & Basko, D. M. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. *Nat. Nanotechnol.* **8**, 235–246 (2013).
220. Ferrari, A. C. Raman spectroscopy of graphene and graphite : Disorder, electron – phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. *Solid State Commun.* **143**, 47–57 (2007).
221. Konios, D., Stylianakis, M. M., Stratakis, E. & Kymakis, E. Dispersion behaviour of graphene oxide and reduced graphene oxide. *J. Colloid Interface Sci.* **430**, 108–112 (2014).
222. EM Resolutions - Supporting Electronic Microscopy. Lacey carbon film. Available at: <https://emresolutions.com/product/lacey-carbon-film>.
223. Chen, B., Yang, M., Priya, S. & Zhu, K. Origin of J-V Hysteresis in Perovskite Solar Cells. *J. Phys. Chem. Lett.* **7**, 905–917 (2016).
224. Elumalai, N. K. & Uddin, A. Hysteresis in organic-inorganic hybrid perovskite solar cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **157**, 476–509 (2016).

-
225. Eames, C. *et al.* Ionic transport in hybrid lead iodide perovskite solar cells. *Nat. Commun.* (2015). doi:10.1038/ncomms8497
226. Snaith, H. J. *et al.* Anomalous Hysteresis in Perovskite Solar Cells. *J. Phys. Chem. Lett.* **5**, 1511–1515 (2014).
227. Gheno, A. Printable and printed perovskites photovoltaic solar cells for autonomous sensors network. (Université de Limoges, 2017).
228. Yea Sze Chang, B. *et al.* Facile hydrothermal preparation of titanium dioxide decorated reduced graphene oxide nanocomposite. *Int. J. Nanomedicine* **7**, 3379–3387 (2012).
229. Xie, G. *et al.* Fluorescent graphene oxide composites synthesis and its biocompatibility. *J. Mater. Chem.* **22**, 9308–9314 (2012).
230. Cai, D. & Song, M. Recent advance in functionalized graphene/polymer nanocomposites. *J. Mater. Chem.* **20**, 7906–7915 (2010).
231. Xiong, L., Li, J., Yang, B. & Yu, Y. Ti³⁺ in the Surface of Titanium Dioxide : Generation, Properties and Photocatalytic Application. *J. Nanomater.* **2012**, (2012).
232. Xiao-quan, C., Huan-bin, L. & Guo-bang, G. Preparation of nanometer crystalline TiO₂ with high photo-catalytic activity by pyrolysis of titanyl organic compounds and photo-catalytic mechanism. *Mater. Chem. Phys.* **91**, 317–324 (2005).
233. Tan, Z. *et al.* Shock synthesis and characterization of titanium dioxide with α -PbO₂ structure. *J. Phys. Condens. Matter* **30**, 264006 (2018).
234. Nicol, M. & Fong, M. Y. Raman Spectrum and Polymorphism of Titanium Dioxide at High Pressures. *J. Chem. Phys.* **54**, 3167–3170 (1971).
235. Simons, P. Y. & Dachille, F. The structure of TiO₂ II, a high-pressure phase of TiO₂. *Acta Cryst.* **23**, 334–336 (1967).
236. Ren, R., Yang, Z. & Shaw, L. L. Polymorphic transformation and powder characteristics of TiO₂ during high energy milling. *J. Mater. Sci.* **35**, 6015– 6026 (2000).
237. Withers, A. C., Essene, E. J., Zhang, Y. & Tio, R. Rutile/TiO₂ II phase equilibria. 199–204 (2003). doi:10.1007/s00410-003-0445-2
238. Manuputty, M. Y. *et al.* Polymorphism of nanocrystalline TiO₂ prepared in a stagnation flame: formation of the TiO₂-II phase. *Chem. Sci.* **10**, 1342–1350 (2019).
239. Zhao, W.-N., Zhu, S.-C., Li, Y.-F. & Liu, Z.-P. Three-phase junction for modulating electron-hole migration in anatase-rutile photocatalysts. *Chem. Sci.* **6**, 3483–3494 (2015).
240. Bukowski, B. & Deskins, N. A. The interactions between TiO₂ and graphene with surface inhomogeneity determined using density functional theory. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 29734–29746 (2015).
241. Lee, D. G. *et al.* Effect of TiO₂ Particle Size and Layer Thickness on Mesoscopic Perovskite Solar Cells. *Appl. Surf. Sci.* **477**, 131–136 (2019).
242. Yang, Y. *et al.* The size effect of TiO₂ nanoparticles on a printable mesoscopic perovskite solar cell. *J. Mater. Chem. A* **3**, 9103–9107 (2015).
-

-
243. Jo, E. H. *et al.* Pore size-controlled synthesis of PEG-derived porous TiO₂ particles and photovoltaic performance of dye-sensitized solar cells. *Mater. Lett.* **131**, 244–247 (2014).
244. Shahiduzzaman, M. *et al.* Compact TiO₂/Anatase TiO₂ Single-Crystalline Nanoparticle Electron-Transport Bilayer for Efficient Planar Perovskite Solar Cells. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **6**, 12070–12078 (2018).
245. Wehrenfennig, C., Liu, M., Snaith, H. J., Johnston, M. B. & Herz, L. M. Homogeneous Emission Line Broadening in the Organo Lead Halide Perovskite CH₃NH₃PbI_{3-x}Cl_x. *J. Phys. Chem. Lett.* **5**, 1300–1306 (2014).
246. Roiati, V. *et al.* Stark Effect in Perovskite/TiO₂ Solar Cells: Evidence of Local Interfacial Order. *Nano Lett.* **14**, 2168–2174 (2014).
247. Roiati, V. *et al.* Investigating charge dynamics in halide perovskite sensitized mesostructured solar cells. *Energy Environ. Sci.* **7**, 1889–1894 (2014).
248. Biccari, F. *et al.* Graphene-Based Electron Transport Layers in Perovskite Solar Cells: A Step-Up for an Efficient Carrier Collection. *Adv. Energy Mater.* **7**, 1701349 (1-8) (2017).
249. Saliba, M. *et al.* How to Make over 20% Efficient Perovskite Solar Cells in Regular (n-i-p) and Inverted (p-i-n) Architectures. *Chem. Mater.* **30**, 4193–4201 (2018).
250. Eperon, G. E. *et al.* The Importance of Moisture in Hybrid Lead Halide Perovskite Thin Film Fabrication. *ACS Nano* **9**, 9380–9393 (2015).
251. Nelson, J. *The physics of solar cells.* (World Scientific Publishing Company, 2003).
252. Sanchez, R. S. *et al.* Slow Dynamic Processes in Lead Halide Perovskite Solar Cells. Characteristic Times and Hysteresis. *J. Phys. Chem. Lett.* **5**, 2357–2363 (2014).
253. Agresti, A. *et al.* Graphene-Perovskite Solar Cells Exceed 18 % Efficiency: A Stability Study. *ChemSusChem* **9**, 2609–2619 (2016).
254. Agresti, A. *et al.* Efficiency and Stability Enhancement in Perovskite Solar Cells by Inserting Lithium-Neutralized Graphene Oxide as Electron Transporting Layer. *Adv. Funct. Mater.* **26**, 2686–2694 (2016).
255. Reenen, S. van, Kemerink, M. & Snaith, H. J. Modeling Anomalous Hysteresis in Perovskite Solar Cells. *J. Phys. Chem. Lett.* **6**, 3808–3814 (2015).
256. Zhang, F. *et al.* Interfacial Oxygen Vacancies as a Potential Cause of Hysteresis in Perovskite Solar Cells. *Chem. Mater.* **28**, 802–812 (2016).
257. Bag, M. *et al.* Evidence for reduced charge recombination in carbon nanotube/perovskite-based active layers. *Chem. Phys. Lett.* **662**, 35–41 (2016).
258. Habisreutinger, S. N., Nicholas, R. J. & Snaith, H. J. Carbon Nanotubes in Perovskite Solar Cells. *Adv. Sci. News* **7**, 1601839 (2017).
259. Ahn, N. *et al.* Carbon-sandwiched perovskite solar cell. *J. Mater. Chem. A* **6**, 1382–1389 (2018).
260. Jeon, I. *et al.* Perovskite solar cells using carbon nanotubes both as cathode and as anode. *J. Phys. Chem. C* **121**, 25743–25749 (2017).
-

261. Schulz, P. *et al.* Charge Transfer Dynamics between Carbon Nanotubes and Hybrid Organic Metal Halide Perovskite Films. *J. Phys. Chem. Lett.* **7**, 418–425 (2016).
262. Ihly, R. *et al.* Efficient charge extraction and slow recombination in organic – inorganic perovskites capped with semiconducting single-walled carbon nanotubes. *Energy Environ. Sci.* **9**, 1439–1449 (2016).
263. Anwar, H., George, A. E. & Hill, I. G. Vertically-aligned carbon nanotube counter electrodes for dye-sensitized solar cells. *Sol. Energy* **88**, 129–136 (2013).
264. Dong, P. *et al.* Vertically Aligned Single-Walled Carbon Nanotubes as Low-cost and High Electrocatalytic Counter Electrode for Dye-Sensitized Solar Cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **3**, 3157–3161 (2011).
265. Chen, J. *et al.* A quantum dot sensitized solar cell based on vertically aligned carbon nanotube templated ZnO arrays. *Electrochem. commun.* **12**, 1432–1435 (2010).
266. Zeng, G. Y., Nian, K. S. & Lee, K. Y. Characteristics of a dye-sensitized solar cell based on an anode combining ZnO nanostructures with vertically aligned carbon nanotubes. *Diam. Relat. Mater.* **19**, 1457–1460 (2010).
267. Porcher, M. Matériaux nanostructurés Polymères Conjugués/Nanotubes de Carbone Verticalement Alignés pour la réalisation de supercondensateurs. (Université de Tours, 2016).
268. Delmas, M. *et al.* Growth of long and aligned multi-walled carbon nanotubes on carbon and metal substrates. *Nanotechnology* **23**, (2012).
269. Pinault, M. *et al.* Carbon nanotubes produced by aerosol pyrolysis : growth mechanisms and post-annealing effects. *Diam. Relat. Mater.* **13**, 1266–1269 (2004).
270. Nassoy, F. Développement et étude de la synthèse par CVD à basse température de nanotubes de carbone alignés sur substrat d'aluminium. (Université Paris Saclay, 2018).
271. Castro, C., Pinault, M., Porterat, D., Reynaud, C. & Mayne-L'Hermite, M. The role of hydrogen in the aerosol-assisted chemical vapor deposition process in producing thin and densely packed vertically aligned carbon nanotubes. *Carbon N. Y.* **61**, 585–594 (2013).
272. Landois, P. *et al.* In situ time resolved wide angle X-ray diffraction study of nanotube carpet growth : Nature of catalyst particles and progressive nanotube alignment. *Carbon N. Y.* **87**, 246–256 (2015).
273. Pibaleau, B. Elaboration et caractérisation d'électrodes VACNTs/MnO₂ pour application aux supercondensateurs hybrides. (Université de Tours, 2018).
274. Yang, Y., Yu, W., Wang, S. & Zhang, L. Crystallization process of PbI₂ solution in two-step deposition of CH₃NH₃PbI₃ for high-performance perovskite solar cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **161**, 444–448 (2017).
275. Yu, X. *et al.* Solvent-Tunable Microstructures of Aligned Carbon Nanotube Films. *Adv. Mater. Interfaces* **3**, 1600352 (2016).
276. Zhang, K. *et al.* Facile synthesis of high density carbon nanotube array by a deposition-growth-densification process. *Carbon N. Y.* **114**, 435–440 (2017).

277. Li, Q. *et al.* Drying induced upright sliding and reorganization of carbon nanotube arrays. *Nanotechnology* **17**, 4533–4536 (2006).
278. Chakrapani, N., Wei, B., Carrillo, A., Ajayan, P. M. & Kane, R. S. Capillarity-driven assembly of two-dimensional cellular carbon nanotube foams. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **101**, 4009–4012 (2004).
279. Parveen, S. *et al.* Decoration of zinc oxide nanoparticles on vertically aligned single wall carbon nanotubes: An efficient field emitter. *Mater. Res. Bull.* **83**, 12–18 (2016).
280. Izaki, M. & Takashi, O. Transparent zinc oxide films prepared by electrochemical reaction. *Appl. Phys. Lett.* **68**, 2439 (1996).
281. Mahalingam, T., John, V. S., Raja, M., Su, Y. K. & Sebastian, P. J. Electrodeposition and characterization of transparent ZnO thin films. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **88**, 227–235 (2005).
282. Jiao, S. *et al.* Morphological control of ZnO Nanostructures by Electrodeposition. *J. Phys. Chem. B* **109**, 13519–13522 (2005).
283. Kumar, M. & Sasikumar, C. Electrodeposition of Nanostructured ZnO Thin Film : A Review. *Am. J. Mater. Sci. Eng.* **2**, 18–23 (2014).
284. Dai, S., Li, Y., Du, Z. & Carter, K. R. Electrochemical Deposition of ZnO Hierarchical Nanostructures from Hydrogel Coated Electrodes. *J. Electrochem. Soc.* **160**, D156–D162 (2013).
285. Nikitenko, V. A., Plekhanov, V. G., Mukhin, S. V & Tkachev, M. V. Raman Spectra of Oxide Zinc Powders and Single Crystals. *J. Appl. Spectrosc.* **63**, 290–292 (1996).
286. Bouclé, J., Snaith, H. J. & Greenham, N. C. Simple approach to hybrid polymer/porous metal oxide solar cells from solution-processed ZnO nanocrystals. *J. Phys. Chem. C* **114**, 3664–3674 (2010).
287. Damen, T. C., Porto, S. P. S. & Tell, B. Raman Effect in Zinc Oxide. *Phys. Rev.* **142**, 570 (1966).
288. Li, C. *et al.* Raman and excitonic photoluminescence characterizations of ZnO star-shaped nanocrystals. *J. Lumin.* **122–123**, 415–417 (2007).
289. Grancini, G. *et al.* CH₃NH₃PbI₃ Perovskite Single Crystals : Surface Photophysics and their interaction with the environment. *Chem. Sci.* **6**, 7305–7310 (2015).
290. Bass, K. K. *et al.* Influence of moisture on the preparation, crystal structure, and photophysical properties of organohalide perovskites. *Chem. Comm.* 15819–15822 (2014). doi:10.1039/c4cc05231e
291. Innocenzo, V. D. *et al.* Tuning the Light Emission Properties by Band Gap Engineering in Hybrid Lead Halide Perovskite. *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 17730–17733 (2014).
292. Cheng, Y. *et al.* Decomposition of Organometal Halide Perovskite Films on Zinc Oxide Nanoparticles. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7**, 19986–19993 (2015).
293. Yang, J., Siempelkamp, B. D., Mosconi, E., Angelis, F. De & Kelly, T. L. Origin of the Thermal Instability in CH₃NH₃PbI₃ Thin Films Deposited on ZnO. *Chem. Mater.* **27**, 4229–4236 (2015).

-
294. Jacobsson, T. J. *et al.* Unreacted PbI₂ as a Double-Edged Sword for Enhancing the Performance of Perovskite Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 10331–10343 (2016).
295. Wang, H. *et al.* Adverse Effects of Excess Residual PbI₂ on Photovoltaic Performance, Charge Separation, and Trap-State Properties in Mesoporous Structured Perovskite Solar Cells. *Chem. Eur. J.* **23**, 3986–3992 (2017).
296. Junwei, L. I., Zhifeng, L. I. U., Lei, E. & Zhichen, Z. H. U. Effects of Potential and Temperature on the Electrodeposited Porous Zinc Oxide Films. *J. Wuhan Univ. Technol.* **26**, 47–51 (2011).
297. Shao, F. *et al.* A Modified two-step sequential deposition method for preparing perovskite CH₃NH₃PbI₃ solar cells. *RSC Adv.* **6**, 42377–42381 (2016).
298. Guo, F. *et al.* High-performance semitransparent perovskite solar cells with solution-processed silver nanowires as top electrodes. *Nanoscale* **7**, 1642–1649 (2015).
299. Chalh, M., Vedraïne, S., Lucas, B. & Ratier, B. Plasmonic Ag nanowire network embedded in zinc oxide nanoparticles for inverted organic solar cells electrode. *Sol. Energy Mater. & Solar Cells* **152**, 34–41 (2016).
300. Zhang, M. *et al.* Strong, Transparent, Multifunctional Carbon Nanotube Sheets. *Science* (80-.). **309**, 1215–1220 (2005).
301. Boulanger, P. *et al.* Towards large scale aligned carbon nanotube composites: An industrial safe-by-design and sustainable approach. *J. Phys. Conf. Ser.* **429**, (2013).
302. Nawatechnologies. Available at: <http://www.nawatechnologies.com/>.
303. Brunauer, S., Emmett, P. H. & Teller, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 309–319 (1938).
304. Shrotriya, B. V. *et al.* Accurate Measurement and Characterization of Organic Solar Cells. *Adv. Funct. Mater.* **16**, 2016–2023 (2016).
305. Snaith, H. J. How should you measure your excitonic solar cells ? *Energy Environ. Sci.* **5**, 6513–6520 (2012).
306. Zimmermann, E. *et al.* Erroneous efficiency reports harm organic solar cell research. *Nat. Photonics* **8**, 669–672 (2014).
307. Madian, M., Eychmüller, A. & Giebeler, L. Current Advances in TiO₂-Based Nanostructure Electrodes for High Performance Lithium Ion Batteries. *Batteries* **4**, 7 (2018).
308. Yan, X. *et al.* TiO₂ Nanomaterials as Anode Materials for Lithium-Ion Rechargeable Batteries. *Energy Technol.* **3**, 801–814 (2015).
309. Liu, Y. & Yang, Y. Recent progress of TiO₂-based anodes for Li ion batteries. *J. Nanomater.* **2016**, (2016).
310. Bresser, D. *et al.* Carbon-Coated Anatase TiO₂ Nanotubes for Li- and Na-Ion Anodes. *J. Electrochem. Soc.* **162**, 3013–3020 (2015).
311. Zhao, Y. *et al.* Super-long aligned TiO₂/carbon nanotube arrays. *Nanotechnology* **21**, (2010).
-

312. Goux, A., Pauporté, T., Chivot, J. & Lincot, D. Temperature effects on ZnO electrodeposition. *Electrochim. Acta* **50**, 2239–2248 (2005).

Titre : Architectures à base de nanostructures de carbone et TiO₂ pour le photovoltaïque

Mots clés : Nanocomposites, TiO₂, Graphène, Pyrolyse Laser, Photovoltaïque, Pérovskites

Résumé : Le photovoltaïque est une énergie renouvelable pouvant aider à lutter contre le réchauffement climatique et l'épuisement des ressources fossiles utilisées pour la production d'énergie. La filière émergente à base de matériaux pérovskites (photovoltaïque de 3^{ème} génération) est très prometteuse car elle utilise des matériaux abondants et faciles à mettre en œuvre (technologie bas-coût) et a montré de plus des rendements records compétitifs en peu de temps.

Il reste cependant des verrous technologiques à lever afin de pouvoir développer cette technologie à grande échelle. L'un deux consiste à améliorer la couche de TiO₂ qui transporte les électrons et dont les défauts limitent les performances et la durée de vie des cellules photovoltaïques pérovskites.

Ce travail propose l'utilisation de matériaux à base de nanostructures de carbone et de TiO₂ pour améliorer le transport et la collecte des électrons au sein de ces cellules photovoltaïques et ainsi améliorer leur rendement. Pour cela, la pyrolyse laser, technique singulière de production continue de nanoparticules, a été adaptée pour l'élaboration de nanocomposites TiO₂/graphène aux propriétés contrôlées. Ces matériaux ont été caractérisés puis intégrés aux cellules photovoltaïques pérovskites qui ont démontré une meilleure efficacité en présence de graphène.

Par ailleurs, ce travail présente une architecture innovante à base de nanotubes de carbone alignés verticalement, en vue d'une application pour la collecte des électrons photo-générés des cellules photovoltaïques pérovskites.

Les matériaux carbonés présentent donc de fortes potentialités pour l'optoélectronique, et plus particulièrement pour le photovoltaïque de 3^{ème} génération.

Title : Architectures based on TiO₂ and carbon nanostructures for photovoltaic

Keywords : Nanocomposites, TiO₂, Graphene, Laser Pyrolysis, Photovoltaic, Perovskites

Abstract : Photovoltaic is a promising renewable energy to tackle global warming and the depletion of fossil resources. The emerging field of perovskite solar cells (3rd generation photovoltaic) is very attractive because it uses abundant and easy-processing materials (low-cost technology) and provides competitive efficiencies.

Still, efforts remain to be performed to develop this technology, especially concerning the improvement of efficient and reliable charge transporting electrodes. Titanium dioxide layer, commonly used for electron extraction, presents defects that limit the performance and lifetime of the perovskite solar cells.

This work proposes the use of materials based on TiO₂ and carbon nanostructures to improve the electron transport and collection within the solar cells, in order to enhance the power conversion efficiency. The singular technique of laser pyrolysis, which is a continuous process of nanoparticles synthesis, was adapted to produce TiO₂/graphene nanocomposites with well-controlled properties. These materials have been characterized and integrated into perovskite solar cells that demonstrate an improved efficiency in presence of graphene.

Besides, this work presents an innovating architecture based on vertically aligned carbon nanotubes for the electron collection of a perovskite solar cell. We show then the strong potential of carbon materials for optoelectronic, especially 3rd generation photovoltaic.