



HAL
open science

ÉLABORATION ET CARACTÉRISATION DES STRUCTURES COEUR-COQUILLE À BASE DE NANOFILS DE ZNO POUR DES APPLICATIONS PHOTOVOLTAIQUES

Chantal Karam

► **To cite this version:**

Chantal Karam. ÉLABORATION ET CARACTÉRISATION DES STRUCTURES COEUR-COQUILLE À BASE DE NANOFILS DE ZNO POUR DES APPLICATIONS PHOTOVOLTAIQUES. Chimie. Univ. Montpellier, 2017. Français. NNT: . tel-01681364

HAL Id: tel-01681364

<https://hal.umontpellier.fr/tel-01681364v1>

Submitted on 11 Jan 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

En Chimie et physico-chimie des matériaux

École doctorale Sciences chimiques 'Balard'

Unité de recherche Institut Européen des Membranes

ÉLABORATION ET CARACTÉRISATION DES STRUCTURES CŒUR-COQUILLE À BASE DE NANOFILS DE ZNO POUR DES APPLICATIONS PHOTOVOLTAIQUES

Présentée par Chantal KARAM

Le 22 Septembre 2017

Sous la direction des directeurs de thèse Philippe MIELE, Roland HABCHI
et des co-directeurs de thèse Mikhael BECHELANY, Antonio KHOURY

Devant le jury composé de

M. Houssam El-Rassy, Pr, Université Américaine de Beyrouth

M. Lionel Santinacci, Pr-HDR, Centre interdisciplinaire de Nanoscience de Marseille

Mme Laurence Latu-Romain, HDR, Institut polytechnique de Grenoble

Mme Nancy Zgheib, DR, Université du Saint Esprit Kaslik

M. Mikhael Bechelany, Chargé de recherches, IEM

M. Antonio Khoury, Pr, Université Libanaise

M. Philippe Miele, Pr-HDR, IEM

M. Roland Habchi, Pr, Université Libanaise

Rapporteur

Rapporteur

Examineur

Examineur

Encadrant

Président

Directeur de thèse

Directeur de thèse



UNIVERSITÉ
DE MONTPELLIER

Remerciements

Cette thèse a été effectuée en cotutelle entre l'université de Montpellier et l'université Libanaise. Le travail a été financé par une bourse de l'université de Montpellier et le CNRS libanais (Bourse doctorale CNRS-L/UM).

En préambule, je souhaite adresser tous mes remerciements aux personnes qui m'ont apporté leur aide et qui ont ainsi contribué à l'élaboration de ce mémoire.

Je tiens dans un premier temps à remercier M. Philippe MIELE, le directeur du laboratoire IEM et directeur de la thèse, pour son accueil dans son équipe de recherche, et pour m'avoir permis de mener avec réussite ce travail de thèse. Merci pour le temps qu'il a bien voulu me consacrer et pour sa gentillesse qu'il exprimait en répondant à mes interrogations et en me donnant des remarques et des conseils.

Mes profonds remerciements et reconnaissance vont à M. Roland HABCHI, le directeur de la thèse, qui n'hésitait jamais de m'aider et de me donner ses conseils prudents quand j'en avais besoin. Il était toujours prêt à répondre à mes questions.

J'adresse mes plus sincères remerciements à M. Mikhael BECHELANY, l'encadrant de cette thèse, pour ses remarques judicieuses et pour le temps qu'il a consacré à la discussion ainsi qu'à ma formation sur les différentes techniques de caractérisation.

Je tiens également à remercier M. Antonio KHOURY, encadrant de cette thèse, pour sa gentillesse et ses compétences qui couvrent de nombreux domaines, et avec qui j'ai eu le bonheur d'interagir durant cette thèse.

Un merci spécial à Mme Sophie TINGRY, pour son introduction au niveau expérimental des techniques de dépôts, ses remarques judicieuses et pour le temps qu'elle m'a consacré pour les discussions après mes premiers dépôts des nanofils de ZnO.

Ma gratitude va aussi à: i) Toute l'équipe du laboratoire LPA, directeur (M. Youssef ZAATAR) et personnels, pour leur surveillance de mon travail et leur soutien. ii) Toute l'équipe au laboratoire IEM, directeur (M. Philippe MIELE) et personnels qui m'ont formée et m'ont aidée à caractériser mes échantillons, surtout Mme Valérie Bonniol.

Je remercie vivement M. Ivo Utke et M. Carlos Guerra Nunez, pour leur accueil au laboratoire EMPA en Suisse, pour leurs remarques judicieuses et pour le temps qu'ils ont consacré à la discussion. Ce fut pour moi un réel plaisir de collaborer avec eux pour publier un article ensemble.

Je tiens également à remercier M. Houssin Makhlouf pour sa gentillesse et ses compétences qui couvrent de nombreux domaines, et avec qui j'ai eu le bonheur d'interagir et de travailler durant cette thèse.

Ma reconnaissance va également à M. Edy AZRAK pour ses conseils et son aide précieuse au Liban aussi bien qu'en France, et pour avoir accepté de partager ses précieuses connaissances.

Je tiens à remercier M. Houssam El-Rassy, M. Lionel Santinacci, Mme Laurence Latu-Romain et Mme Nancy Zgheib d'avoir accepté d'être membres de Jury.

Mes dernières pensées iront vers ma famille, et surtout mes parents, qui m'auront permis de poursuivre mes études jusqu'aujourd'hui.

Sommaire

Introduction générale.....	4
Chapitre I: Généralité.....	8
Chapitre II: Synthèse des nanostructures de ZnO.....	56
Chapitre III: Fabrication de la cellule solaire à colorant (DSSC)...	82
Chapitre IV: Autres Applications pour ZnO : Capteur d'UV et cellule solaire de type II : ZnO/Cu₂O.....	148
Chapitre V: Les piles à combustibles.....	173
Conclusion générale.....	200
Publications et Conférences.....	203
Annexe A.....	204
Annexe B.....	215
Annexe C.....	216
Annexe D.....	217
Annexe E.....	218
Annexe F.....	219

Liste des figures

Figure I.1 : Structure cristalline de ZnO (Wurtzite).....	12
Figure I.2 : Graphe montrant les différents types d'applications de l'oxyde de zinc.....	15
Figure I.3 Image MEB de la coupe transverse d'un réseau de nanofils de ZnO obtenu par la méthode de réduction de l'oxygène moléculaire O ₂	21
Figure I.4 Différentes étapes du mécanisme de formation de ZnO par réduction de l'oxygène moléculaire.....	25
Figure I.5 Différentes étapes du mécanisme de revêtement par centrifugation (spin-coating)....	28
Figure I.6 Différentes étapes du mécanisme de revêtement par immersion (dip-coating).....	29
Figure I.7 Réacteur plasma O ₂	31
Figure I.8 Réduction homogène de la taille des sphères de PS par traitement par plasma O ₂	32
Figure I.9 Représentation schématique des deux techniques de dépôt CVD et ALD.....	34
Figure I.10 Représentation schématique du processus de fabrication des oursins organisés à base de nanofils de ZnO.....	37
Figure I.11 Représentation schématique de la cellule solaire (jonction p-n).....	39
Figure I.12 : Schéma de la cellule solaire nanocristalline à colorant basée sur les nanoparticules de TiO ₂ et ses différents constituants.....	41
Figure I.13 : Schéma énergétique de la cellule solaire à colorant.....	42
Figure II.1 : Le réacteur ALD.....	61
Figure II.2 : Système utilisé pour les différents types d'électrodépôt.....	63
Figure II.3 : Dépôts de sphères de PS par revêtement par immersion.....	66
Figure II.4 : Réduction homogène de la taille des sphères de PS par plasma d'oxygène.....	68
Figure II.5 : Représentation schématique des oursins organisés à base de nanofils de ZnO obtenus.....	69
Figure II.6 : Image MEB de nanofils de ZnO organisés et homogènes déposés sur l'ensemble verre / ITO / ZnO ALD.....	70
Figure II.7 : Images MEB des oursins organisés à base de nanofils de ZnO (U-ZnO NWs).....	72
Figure II.8 : Image STEM montrant la qualité cristalline élevée des nanofils de ZnO, une Transformée de Fourier (FFT) représente l'orientation préférentielle à [0001] et la distance entre les plans atomiques dans cette direction est de 5,2 Å.....	73

Figure II.9 : Image MEB en coupe transversale des oursins organisés à base de nanofils de ZnO individuels (U-ZnO NWs) élaborés sur les sphères de PS recouvertes de 20 nm de couche de ZnO par ALD, après gravure au plasma pendant 25 min.....	76
Figure II.10 : Diffractogrammes de rayons X des différentes nanostructures à base de ZnO sur le substrat en verre / ITO.....	77
Figure II.11 : Spectre d'absorbance des différentes nanostructures à base de ZnO sur le substrat en verre / ITO.....	78
Figure II.12 : a) et b) Spectres Raman des différents nanostructures à base de ZnO sur le substrat de verre / ITO.....	79
Figure II.13 : Spectre infrarouge des différentes nanostructures à base de ZnO sur le substrat en verre / ITO.....	80
Figure III.1 : Réduction homogène de la taille des sphères de PS (5 μm) par plasma d'oxygène pendant 25 min (a), 30 min (b) et 35 min (c).....	86
Figure III.2 : Images MEB des sphères de PS ordonnées avant électrodéposition traitées par plasma O ₂ pendant 25 min (a) et 30 min (c). Les oursins organisés à base de nanofils de ZnO disposés de façon régulière ont été obtenus après électrodéposition (b) et (d).....	87
Figure III.3 : Dépôt de couche tampon de ZnO de différentes épaisseurs par ALD sur des sphères de PS (5 μm) traités par plasma O ₂	90
Figure III.4 : Diffractogrammes de rayons X des différentes épaisseurs des couches tampon de ZnO déposées sur le substrat en verre / ITO.....	91
Figure III.5 : Spectre d'absorbance des différentes épaisseurs de couche tampon de ZnO sur le substrat en verre / ITO.....	92
Figure III.6 : Vues des nanofils de ZnO individuels électrodéposés sur les sphères de PS recouvertes de 20 nm (a) et de 50 nm (b) de couche tampon de ZnO par ALD après traitement au plasma O ₂ pendant 25 min.....	93
Figure III.7 : diagramme de diffraction MET sur deux nanofils de ZnO : (a) et (c) zone sélectionnée (SA) de chacun des deux nanofils et (b) et (d) modèle de diffraction électronique de la zone sélectionnée correspondant à chacun des deux nanofils, respectivement (SAEDP).....	95
Figure III.8 : Images MEB du concept cœur / coquille à base de nanostructure de ZnO recouvert d'une couche de TiO ₂ anatase.....	96

Figure III.9 : a) diagramme de diffraction des rayons X des oursins organisés à base de nanofils de ZnO sur les substrats en verre / ITO recouverts de différentes épaisseurs de couche de TiO ₂ et b) spectres Raman des oursins organisés à base de nanofils de ZnO avec et sans couche de TiO ₂ . c) diagramme de diffraction des rayons X des nanofils de ZnO sur les substrats en verre / ITO avec et sans couche de TiO ₂	98
Figure III.10 : Représentation schématique de la technique de revêtement de ‘doctor blade’.....	100
Figure III.11 : Images MEB des nanostructures cœur / coquille à base de ZnO / TiO ₂ et en présence de nanoparticules de TiO ₂	101
Figure III.12 : a) diagramme de diffraction des rayons X des nanofils de ZnO sur les substrats en verre / ITO et de la structure cœur/coquille à base de l’ensemble : Nanofils de ZnO / TiO ₂ couche / TiO ₂ nanoparticules. b) Spectre Raman des oursins de ZnO et de la structure cœur/coquille à base de l’ensemble : oursins de ZnO / TiO ₂ couche / TiO ₂ nanoparticules.....	102
Figure III.13 : Spectres de transmission (a) des structures cœur/coquille à base de ZnO / TiO ₂ avant l’illumination et étude comparative des échantillons basés sur les oursins de ZnO avec différentes épaisseurs de couches de TiO ₂ et (b) comparaison de la transmittance de lumière dans les nanofils et oursins de ZnO avant illumination.....	103
Figure III.14: Spectres de transmittance (a) des oursins de ZnO et de la structure cœur / coquille formée de l’ensemble ZnO oursins / TiO ₂ 10 nm couche et ZnO oursins / TiO ₂ 10 nm couche / TiO ₂ NPs et (b) comparaison de la transmittance de lumière dans les nanofils et oursins de nanofils de ZnO avant illumination.....	105
Figure III.15: Spectres de transmission des structures cœur / coquille à base de ZnO / TiO ₂ avant l’illumination et étude comparative de l’influence de la géométrie des oursins organisés à base de nanofils de ZnO sur la diffusion de la lumière.....	106
Figure III.16 : Représentation schématique des différentes étapes de fabrication de la cellule solaire à colorant DSSC.....	107
Figure III.17 : Spectres de transmission des structures cœur/coquille à base de ZnO / TiO ₂ après l’illumination et étude comparative des échantillons basés sur les nanofils et oursins de ZnO avec différentes épaisseurs de couches de TiO ₂	108
Figure III.18 : Spectres de réflectance des structures cœur/coquille à base de ZnO / TiO ₂ après l’illumination en fonction de l’épaisseur de la couche TiO ₂	109

Figure III.19 : Spectres de transmittance (a) des oursins de ZnO et de la structure cœur / coquille formée de l'ensemble ZnO oursins / TiO ₂ 10 nm couche et ZnO oursins / TiO ₂ 10 nm couche / TiO ₂ NPs et (b) comparaison de la transmittance de lumière dans les nanofils et oursins de nanofils de ZnO après illumination.....	110
Figure III.20 : Spectres de réflectance des cellules DSSC à base de ZnO oursins/ TiO ₂ 10 nm couche après illumination en fonction de l'addition de TiO ₂ NPs.....	111
Figure III.21 : a) Caractéristique courant-tension d'une cellule solaire avec illumination et b) Schéma de la cellule DSSC.....	112
Figure III.22 : a) et b) Montage expérimentale pour tester les cellules solaires DSSC.....	113
Figure III.23 : Courbes J-V pour les échantillons DSSC basées sur des structures cœur/coquille Oursins de ZnO -TiO ₂ avec différentes épaisseurs de la couche de TiO ₂	114
Figure III.24: Courbes J-V pour les échantillons DSSC basés sur des structures cœur-coquille Oursins de ZnO / TiO ₂ avec et sans addition de nanoparticules de TiO ₂	116
Figure III.25: Comparaison entre deux cellules solaires DSSC à base de nanofils et d'oursins de nanofils de ZnO (a) sous l'illumination et (b) en obscurité.....	118
Figure III.26: Etude de l'effet de la géométrie des oursins de ZnO sur l'efficacité de conversion (a) sous l'illumination et (b) à l'obscurité.....	119
Figure III.27: Schéma d'une cellule solaire à colorant à base de multicouches d'oursins de ZnO.....	122
Figure III.28: Différentes tailles de sphères de PS utilisés pour la synthèse des multicouches d'oursins de ZnO : (a) 1 µm et (b) 5 µm.....	122
Figure III.29: Images MEB/ FIB de l'assemblage de multicouches ordonnées de sphères de PS.....	124
Figure III.30: Images MEB des multicouches de PS à base d'oursins de ZnO.....	126
Figure III.31 : pics de diffraction des rayons X des multicouches d'oursins de ZnO.....	127
Figure III.32 : Spectres de transmission (a et b) et d'absorbance (c et d) de multicouches d'oursins de ZnO.....	129
Figure III.33: Images MEB des structures cœur-coquille à base de multicouches d'oursins de ZnO-TiO ₂ et de nanoparticules de TiO ₂	132

Figure III.34: Spectres de transmission des cellules solaires DSSC à base de multicouches de l'ensemble Oursins de ZnO / TiO ₂ 10 nm couche / TiO ₂ NPs (a), (b) avant et (c), (d) après l'illumination.....	135
Figure III.35. Les spectres d'absorbance des cellules solaires DSSC à base de multicouches de Oursins de ZnO / TiO ₂ 10 nm couche/ TiO ₂ NPs (a), (b) avant et (c), (d) après l'illumination.....	137
Figure III.36. Courbes J-V pour les échantillons DSSC basés sur des multicouches d'oursins de ZnO recouvert d'une couche ALD de 10 nm de TiO ₂ et en présence de nanoparticules de TiO ₂	140
Figure IV.1 : Schéma illustratif de la création de l'hétérojonction en combinant ZnO et Cu ₂ O.....	152
Figure IV.2 : Images MEB de l'électrodéposition de la couche Cu ₂ O sur les substrats de verre/ITO/ZnO _{ALD} /ZnO _{Oursins} à T= 80 °C.....	154
Figure IV.3 : Diffraction des Rayons X des oursins de ZnO (déposés à 80 °C à E = -1,0 V Vs Ag /AgCl) et des structures cœur-coquille ZnO/Cu ₂ O.....	156
Figure IV.4 : Les spectres d'absorption (a) des oursins de ZnO et des structures cœur-coquille à base de ZnO _{oursins} /Cu ₂ O et (b) Extraction des valeurs de la bande interdite des courbes de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie photonique (hν) des structures cœur-coquille à base de ZnO _{oursins} /Cu ₂ O.....	158
Figure IV.5 : Les courbes J-V pour l'échantillon basé sur la structure cœur/coquille ZnO _{oursins} /Cu ₂ O (a) sous une puissance lumineuse de 500 Wm ⁻² et (b) à l'obscurité.....	159
Figure IV.6 : Représentation schématique du dispositif à base d'oursins de ZnO avec contacts en argent.....	163
Figure IV.7 : Courbes courant-potential de nanofils de ZnO (a) et oursins de ZnO (b) à l'obscurité (courbes noires) et sous éclairage UV (courbes rouges) déterminé par mesures voltammétriques.....	164
Figure IV.8 : Courbes d'intensité en fonction du temps pour les échantillons à base de nanofils et d'oursins de ZnO sous l'éclairage UV (365 nm) entre 100 et 200 s, déterminé par des mesures chronoamperométriques.....	167
Figure V.1 : Schéma illustratif du procédé d'obtention des nanofibres de PAN par électrofilage.....	178
Figure V.2 : Schéma illustratif de la pulvérisation cathodique d'or en phase vapeur.....	180

Figure V.3 : Voltamétrie cyclique de l'électrode Or / PAN avant et après l'électropolymérisation du MG dans le tampon borate (pH 9,0, 0,1 M).....	181
Figure V.4 : Schéma illustratif du procédé de préparation de la bioélectrode.....	183
Figure V.5 : (a) Images MEB des nanofibres de PAN obtenus par électrofilage pendant 1 h et pour les électrodes PAN / Or après pulvérisation d'Or (b) pendant 10 min et (c) pendant 20 min.....	184
Figure V.6 : Diffractogrammes de rayons X des électrodes PAN/Or pour différents temps de pulvérisation d'Or.....	185
Figure V.7 : Voltamétrie cyclique du ferrocyanate $K_3Fe(CN)_6$ (10 mM) sur les électrodes d'Or et d'Or / PAN avec différent temps de pulvérisation d'Or dans le tampon phosphate (pH 7, 0,1 M).....	187
Figure V.8 : Schéma illustratif du transfert d'électrons entre l'électrode FDH/PMG/Or/ PAN et le CO_2 dans une solution saturée.....	189
Figure V.9 : Mesures chronoampérométriques en utilisant les bioélectrodes FDH/PMG/Or/PAN et FDH/ PMG/Or à -0,8 V vs ECS dans le tampon phosphate (pH 8,0).....	190
Figure V.10 : Stabilité à long terme de la densité de courant délivrée par les bioélectrodes FDH / PMG/Or/PAN et FDH/PMG/Or mesurées par chronoamperométrie sur une période de 8 mois.....	191
Figure V.11 : Activité électrochimique des bioélectrodes dans le tampon phosphate saturé de CO_2 (pH 8,0) analysée par des mesures chronoampérométriques à -0,8 V.....	192
Figure V.12 : Activité électrochimique des bioélectrodes dans le tampon phosphate saturé de CO_2 (pH 8,0) analysée par des mesures chronoampérométriques à -0,8 V.....	193

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Les différentes propriétés physiques du ZnO.....	12
Tableau I.2 : Les différences entre CVD et ALD.....	32
Tableau I.3 : Les différents types de matériaux déposés par ALD.....	34
Tableau II.1 : Description de la fonction de l'ALD.....	60
Tableau II.2 : Longueur, diamètre et densité des nanofils de ZnO en fonction de l'épaisseur de la couche tampon de ZnO.....	71
Tableau II.3 : Analyse élémentaire et pourcentage atomique des éléments présents dans les nanofils et les oursins organisés à base de nanofils de ZnO.....	73
Tableau II.4 : Nombre de nanofils et surface active totale des nanofils et des oursins organisés à base de nanofils de ZnO.....	76
Tableau III.1 : Nombre de nanofils et surface active totale des oursins organisés à base de nanofils de ZnO en fonction du temps de traitement (25 min et 30 min) des sphères de PS par plasma O ₂	88
Tableau III.2 : Tableau récapitulatif montrant l'influence de l'épaisseur de la couche tampon et de la nature de l'échantillon sur le diamètre et la densité des cristallites et des nanofils obtenus.....	93
Tableau III.3 : Analyse élémentaire et pourcentage atomique des éléments présents dans la structure cœur/coquille à base de ZnO / TiO ₂	97
Tableau III.4 : Surface spécifique totale des nanostructures cœur/coquille à base de ZnO / TiO ₂	104
Tableau III.5. Dépendance de V _{OC} , FF, J _{dark} , J _{SC} , et l'efficacité avec l'épaisseur de la couche de TiO ₂	115
Tableau III.6. Dépendance de V _{OC} , FF, J _{dark} , J _{SC} , et l'efficacité avec l'épaisseur de la couche de TiO ₂ en présence de TiO ₂ NPs.....	117
Tableau III.7. Densité des nanofils et la surface active totale des oursins de ZnO en fonction du nombre de couches et de la taille des sphères de PS.....	126
Tableau III.8. Epaisseur de la couche de nanoparticules de TiO ₂ (TiO ₂ NPs) et surface active totale de l'ensemble Oursins de ZnO/ TiO ₂ NPs en fonction du nombre de couches et de la taille des sphères de PS.....	132

Tableau III.9. Dépendance de V_{OC} , FF, J_{SC} et efficacité avec le nombre de couches d'oursins de ZnO et la taille des sphères de PS utilisées en présence de couche de TiO ₂ et de TiO ₂ NPs.....	140
Tableau IV.1. Analyse élémentaire et pourcentage atomique des éléments présents dans les oursins de ZnO revêtus par une couche de Cu ₂ O par électrodéposition.....	155
Tableau IV.2. V_{OC} , FF, J_{SC} et l'efficacité de la cellule solaire à base d'oursins de ZnO et de ZnO _{oursins} /Cu ₂ O.....	159
Tableau IV.3. $I_{obscurité}$ et I_{UV} avec le rapport de courant $I_{UV}/I_{obscurité}$ au potentiel $E = -1V$; Courant de photoréponse UV et le temps de récupération (τ) pour les échantillons à base de nanofils de ZnO et d'oursins de ZnO.....	167
Tableau V.1. Analyse élémentaire et pourcentage atomique des éléments présents dans les nanofibres de PAN revêtus par une couche d'Or par pulvérisation pendant 20 min.....	184
Tableau V.2. Taille des cristallites en fonction du temps de pulvérisation d'Or.....	185
Tableau V.3. Conductivité électronique ΔE et densité de courant anodique i_p en fonction du temps de pulvérisation de pulvérisation d'Or.....	187

Liste des abréviations

ZnO	Oxyde de Zinc
DSSC	Dye Sensitized Solar Cell (Cellule solaire à colorant)
U-ZnO NWs	Oursins organisés à base de nanofils de ZnO
CVD	Chemical Vapor Deposition (Dépôt chimique en phase vapeur)
ALD	Atomic layer Deposition (Dépôt de couche atomique)
PS	Polystyrène
O ₂	Oxygène
ECD	Électrodéposition
MEB	Microscopie électronique à balayage
FTO	Fluorine-doped tin oxide
ITO	Indium Tin Oxide
TCO	Transparent Conductive Oxide
UV	Ultraviolet
TiO ₂	Oxide de titane
GaN	Nitride de gallium
Si	Silicium
ETA	Extremely Thin Absorber
CdSe	Sélénure de cadmium
CuSCN	Thiocyanate cuivreux
1D	Unidimensionnel
3D	Tridimensionnel
DEZ	Diéthylzinc
ET	Electrode de travail
ER	Electrode de référence
CE	Contre électrode
EDX	Energy-dispersive X-ray
Ru	Ruthénium
NADH	Nicotinamide adénine dinucleotide reduced
NAD ⁺	Nicotinamide adénine dinucleotide

FDH	Formate dehydrogenase
CS	Chitosan
GA	Glutaraldéhyde
CV	Voltamétrie cyclique
PAN	Polyacrylonitrile
PNR	Poly(neutral red)
PMG	Polyméthylene green
HCOOH	Acide formique ou formate
DMF	Diméthylformamide
PVD	Physical Vapor Deposition
Ar	Argon
SCE	Saturated calomel electrode
BET	Brunauer-Emmett-Teller

Résumé

Le but de cette thèse était de fabriquer des structures cœur / coquille à base de nanofils d'oxyde de zinc (ZnO) pour des applications en photovoltaïques principalement, et ensuite pour des détecteurs UV. Des réseaux de nanofils de ZnO de dimensions contrôlées ont été synthétisés en utilisant la méthode d'électrodéposition de ZnO (ECD). Nous avons également synthétisé des oursins organisés à base de nanofils de ZnO (U-ZnO NWs) en combinant les méthodes de nanostructuration de surface (auto-assemblage de sphères de polystyrène), dépôt de couche atomique (ALD) et ECD de ZnO. Plusieurs approches concernant le contrôle des dimensions de ces nanofils ont été envisagées. Les diamètres, la densité et la morphologie de ces nanofils ont été ajustés soit en modifiant les diamètres des sphères utilisés soit en modulant les paramètres expérimentaux durant la déposition (ALD et/ou ECD). Des monocouches et des multicouches de U-ZnO NWs de longueur variant de 750 nm jusqu'à 1500 nm ont été obtenus dans une large gamme de diamètre (57-170 nm).

Ces matériaux ont été utilisés pour la construction de cellules solaires à colorant (DSSC) à base de réseaux de nanofils et des U-ZnO NWs, recouverts de couches minces d'oxyde de titane (TiO_2) par dépôt de couches atomiques (ALD). Des rendements de conversion solaire de $\sim 2\%$ ont été atteints, sachant que le ZnO absorbe seulement dans l'UV. Ces matériaux ont été également utilisés pour la construction de cellules solaires de type II formés des U-ZnO NWs recouverts de couches d'oxyde de cuivre (Cu_2O) de différentes épaisseurs par ECD. Les effets de la morphologie et des dimensions des nanofils et des U-ZnO NWs sur la diffusion de la lumière et la performance électronique des dispositifs ont été étudiés. Des capteurs d'ultraviolet ont été testés en utilisant les nanofils et les U-ZnO NWs. Une amélioration significative de la performance et de la stabilité en matière de détection UV a été observée en utilisant ces nanostructures de ZnO. Cela est dû à l'augmentation de la surface active offerte par les nanofils et les U-ZnO NWs en comparaison avec la performance obtenue avec les couches minces de ZnO. Finalement, une bioélectrode à base de nanofibres de polyacrylonitrile (PAN) recouverts par une couche d'or a été préparée pour la réduction électrochimique du CO_2 en biocarburants utiles. L'électrode de PAN / Or a été préparée en utilisant une méthode de synthèse basée sur l'électrofilage suivi d'une pulvérisation d'Or. Une amélioration significative de l'activité électrochimique et de la stabilité de la bioélectrode a été observée.

Summary

The aim of this thesis was to fabricate core / shell structures based on zinc oxide (ZnO) nanowires for photovoltaic applications mainly, and UV sensors as well. ZnO nanowire arrays of controlled size were grown using electrodeposition method (ECD). We also synthesized organized urchins based on ZnO nanowires by combining methods of surface nanostructuring (self-assembly of polystyrene spheres), atomic layer deposition (ALD) and electrodeposition of ZnO (ECD). Several approaches concerning the control of dimensions on these nanowires have been investigated. The diameter, density and morphology of these nanowires were adjusted either by modifying the diameters of spheres or by modulating the experimental parameters during deposition (ALD and / or ECD). Organized monolayers and multilayers of urchins based on ZnO nanowires ranging between 750 -1500 nm in length were obtained in a diameter range between 50-170 nm. The construction of dye solar cells (DSSC) was based on nanowire arrays and organized urchins based on ZnO nanowires coated with thin shells of titanium oxide (TiO₂) obtained by atomic layer deposition (ALD). As proof of concept, solar conversion efficiencies of ~ 2% were achieved, bearing in mind that ZnO absorbs only in UV range. These materials have also been used for solar cells construction of type II based on organized urchin-like ZnO nanowires coated with copper oxide (Cu₂O) layers of different thicknesses by electrodeposition of Cu₂O. The effects of the morphology and the dimension of the organized nanowires and urchin-like ZnO nanowires on light scattering and electronic performance of the devices have been studied. UV sensors were tested using nanowires and urchin-like ZnO nanowires. A significant improvement in the performance and stability in UV detection was observed when using these ZnO nanostructures. This is due to the increase in active area offered by the ZnO nanowires and urchins compared to the performance obtained with ZnO thin films. Finally, a bioelectrode based on polyacrylonitrile nanofibers (PAN) coated with a layer of gold has been prepared for the electrochemical reduction of CO₂ into useful biofuels. The PAN/gold electrode was prepared using a homemade synthesis method, based on electrospinning followed by gold sputtering. A significant improvement in the electrochemical activity and the stability of the bioelectrode was observed.

Introduction générale

La nécessité de trouver une alternative au pétrole, et d'aller vers des énergies propres et renouvelables, favorise depuis quelques années l'émergence de nouvelles technologies. Parmi ces dernières, la géothermie, l'éolien, le photovoltaïque et l'hydroélectrique sont les seuls procédés utilisés à grande échelle. Jusqu'à maintenant, ces énergies représentent seulement 7,5 % de l'énergie totale mondiale. Parmi les différents types d'énergie renouvelable, l'énergie photovoltaïque, reposant sur la transformation directe des rayons lumineux du soleil en électricité, présente un potentiel important [1]. L'énergie solaire qui atteint chaque année la surface de la terre équivaut à plus de 10000 fois la consommation mondiale d'énergie primaire. Selon la majorité des prévisionnistes, la consommation de l'énergie primaire commerciale devrait doubler d'ici 2030, puis tripler aux horizons de 2050 [2]. L'épuisement proche des réserves d'énergie fossile, notamment sous ces formes liquides (pétroles) ou gazeuses (gaz naturel), ainsi que la faible disponibilité en stocks d'uranium pour une énergie pleinement nucléaire sont désormais les problèmes confrontés au monde entier.

De plus, l'augmentation continue de la consommation de combustibles fossiles a considérablement stimulé la concentration du CO₂ atmosphérique à un niveau dangereux. Ce problème alarmant a incité les chercheurs à mettre leurs efforts pour la réduction de l'effet du changement climatique en explorant de nouvelles sources d'énergie verte, par exemple en transformant l'énergie solaire en électricité (domaine photovoltaïque) ou en produisant des ressources en carburant à partir de la réduction du CO₂ (domaine des piles à combustibles). Ainsi, le travail de cette thèse porte sur : i) la fabrication de cellule solaire à faible coût et ii) la conversion du CO₂ en biocarburants.

La conversion du CO₂ en biocarburants offre un grand potentiel pour diminuer la concentration de CO₂ dans l'atmosphère et, par conséquent, résoudre le problème des gaz à effet de serre. De plus, l'un des principaux objectifs de cette thèse est de réduire les coûts de traitement des modules photovoltaïques, en utilisant des matériaux largement disponibles et abondants qui peuvent être incorporés dans des processus de fabrication propres. Parmi les matériaux semi-conducteurs de type n à large bande interdite, l'oxyde de zinc (ZnO) a été largement étudié en raison de sa non toxicité et de son abondance sur Terre. Ces avantages font des nanofils de ZnO une structure idéale pour collecter les électrons et assurer leur transfert dans les cellules solaires nanostructurées. Bien que le transport direct des électrons à travers les nanofils de ZnO vers l'électrode garantisse la collecte rapide des électrons générés dans l'ensemble du dispositif, il s'avère que l'efficacité de conversion est limitée par la surface du réseau de nanofils. Ces nanostructures 1D ont une efficacité

de récolte inférieure à 10%, ce qui peut être amélioré en augmentant la surface de nanofils avec le contrôle de leurs dimensions.

Ces considérations nous ont conduits à étudier le mécanisme de croissance des réseaux des nanofils de ZnO par la méthode de réduction électrochimique de l'oxygène moléculaire afin de contrôler leurs dimensions d'une façon précise. Un objectif de cette étude est de faire croître les nanofils de ZnO sur une couche mince de ZnO_{ALD} (couche de germination) de différentes épaisseurs, afin de mieux contrôler la croissance des nanofils et également d'essayer de trouver des méthodes simples pour obtenir des morphologies tridimensionnelles alternatives aux nanofils. Par exemple, des oursins organisés à base de nanofils de ZnO pour augmenter la surface spécifique et le contrôle des dimensions de ces nanofils. Ensuite, il s'agira d'appliquer ces nanostructures 1D et 3D de ZnO de différentes dimensions et morphologies dans les cellules solaires à colorant (Dye Sensitized Solar Cells, DSSC) afin d'augmenter leur rendement photovoltaïque et de mieux comprendre leur mécanisme de fonctionnement.

Le présent mémoire sera divisé en cinq chapitres.

- Le premier est une revue bibliographique dans laquelle nous décrivons brièvement les propriétés physiques, optoélectroniques et les applications du ZnO. Nous introduisons ensuite les différentes nanostructures du ZnO, leurs méthodes de synthèse et leurs applications. Nous terminons par l'introduction de ces nanostructures de ZnO dans les cellules solaires nanostructurées.
- Le deuxième chapitre expose les protocoles de synthèse des nanofils de ZnO et des oursins organisés à base de nanofils de ZnO. Nous décrivons ensuite l'influence de chaque étape de synthèse de ces nanostructures 1D et 3D et nous terminons par la présentation des techniques de caractérisation.
- Le troisième chapitre est consacré à la fabrication de la cellule solaire à colorant (DSSC). Nous abordons d'abord une étude systématique en fonction des conditions de croissance des nanostructures. Nous décrivons ensuite en détail la méthode de fabrication des DSSC à base de monocouches et de multicouches d'oursins organisés de nanofils de ZnO et nous terminons par la présentation des rendements photovoltaïques obtenus.

- Le quatrième chapitre présente les autres applications testées pour les nanostructures de ZnO telles que la fabrication d'un capteur d'UV et d'une cellule solaire de type II à base de ZnO/Cu₂O. Nous décrivons ensuite les résultats obtenus pour chaque application.
- Le cinquième chapitre est consacré aux biopiles à combustibles. Tout d'abord nous exposons la fabrication des bioélectrodes pour la réduction enzymatique du CO₂ en biocarburants utiles. Nous décrivons ensuite l'influence de chaque étape de synthèse de ces bioélectrodes et leurs techniques de caractérisations et nous terminons par une étude de la stabilité des bioélectrodes en fonction du temps.

1. Makrides, G.Z., Bastian Norton, Matthew Georghiou, George E. Schubert, Markus Werner, Jürgen H., *Potential of photovoltaic systems in countries with high solar irradiation*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2010. **14**(2): p. 754-762.
2. Bauquis, P.-R., *Un point de vue sur les besoins et les approvisionnements en énergie à l'horizon 2050*. Revue de l'IFP, 1972. **27**(4).

CHAPITRE I: Généralités

CHAPITRE I : Généralités.....	8
I.1 Introduction.....	10
I.2 ZnO.....	11
I.2.1 Propriétés physiques.....	11
I.2.1.1 Propriétés optoélectroniques et applications du ZnO.....	13
I.2.2 Différentes nanostructures de ZnO.....	16
I.2.2.1 Nanofils de ZnO.....	17
I.2.2.2 Oursins organisés à base de nanofils de ZnO.....	18
I.2.3 Différentes méthodes de synthèse des nanostructures de ZnO.....	18
I.2.3.1 Synthèse de Nanofils de ZnO.....	19
I.2.3.1.1 Dépôts électrochimique des réseaux de nanofils de ZnO.....	21
I.2.3.1.2 Choix de la méthode.....	25
I.2.3.2 Synthèse des oursins organisés à base de nanofils de ZnO.....	26
I.3 Différentes applications des nanofils de ZnO	37
I.4 Energie renouvelable et cellules solaires nanostructurées.....	38
I.5 Les nanofils de ZnO dans les cellules solaires nanostructurées	
DSSC.....	42
I.6 Conclusion générale.....	44
I.7 Objectives de cette thèse.....	45
I.8 Références	46

I.1 Introduction

La demande croissante de composants ultralégers et multifonctionnels avec un traitement plus rapide de l'information a conduit à la découverte de nouveaux matériaux et à la miniaturisation des dispositifs optoélectroniques qui offrent la performance, le faible coût et la faible consommation d'énergie [1]. Le développement des nanotechnologies offre de nouvelles perspectives pour la réalisation des futurs composants optoélectroniques de hautes performances. En effet, la conception des matériaux en nano-échelle permet de contrôler précisément les propriétés optiques, électriques et mécaniques du nanomatériau [2]. Les nanomatériaux semi-conducteurs sont des candidats très prometteurs pour diverses applications photoniques, électroniques et photovoltaïques. Les matériaux semi-conducteurs à large bande interdite ont été largement étudiés pendant de nombreuses années en raison de leur potentiel élevé pour de nombreuses applications dans le domaine de l'optique, de l'électronique, de la piézo-électronique, de la détection UV, etc. [3]. En particulier, l'oxyde de zinc (ZnO) a suscité l'intérêt d'un grand nombre de chercheurs en raison de sa non-toxicité et de son abondance sur Terre. Ces avantages font des nanofils de ZnO une structure idéale pour collecter des électrons et assurer leur transfert dans les cellules solaires nanostructurées.

Ce chapitre est consacré à une étude théorique et bibliographique afin d'aider à la compréhension des chapitres suivants. Nous décrivons, tout d'abord les différentes propriétés de l'oxyde de zinc (ZnO) et de ses applications. Après une brève description des propriétés générales, nous développerons ensuite les réseaux de nanostructures unidimensionnelles (nanofils) et tridimensionnelles (oursins organisés à base de nanofils) de ZnO et les différentes techniques utilisées pour leur synthèse. Parmi les méthodes proposées dans la littérature, nous avons choisi un procédé de croissance peu coûteux et adapté à nos objectifs que nous décrirons en détail.

Les cellules solaires nanostructurées sont les applications les plus importantes des réseaux de nanostructures de ZnO. Nous présenterons dans la deuxième partie, leur mode de fonctionnement

et leur structure basés sur les nanofils de ZnO, en finissant par le choix de la cellule que nous avons étudié pendant la thèse. Pour terminer ce chapitre, nous focaliserons sur le ZnO dans les cellules solaires nanostructurées de type DSSC (Dye Sensitized Solar Cells) et la conception de ces dernières.

I.2 Oxyde de Zinc (ZnO)

I.2.1 Propriétés physiques

Le ZnO n'est pas un matériau récent dans le domaine des semi-conducteurs. Chaque année, des milliers de tonnes de poudres de ZnO sont synthétisés [4]. Il est largement utilisé comme un additif dans de nombreux matériaux et produits, y compris dans le caoutchouc (~36 %), dans les céramiques (~26 %), dans la fabrication de stéarates, phosphates, etc. (~20 %), en trace dans l'alimentation animale (~12 %) et dans les peintures (~3 %; 50 % en 1961). Les ~3 % restant sont employés dans les domaines de l'électronique (bobines ferrites, résistors variables ou varistors), pour le bout des allumettes et l'industrie pharmaceutique.

La recherche sur le ZnO remonte à la moitié du siècle dernier en termes de structures et propriétés. En effet, des recherches sur ses paramètres de réseau ont été effectuées en 1935 par Bunn [5], ses propriétés vibratoires en 1966 par Damen *et al.* [6], des études optiques détaillées en 1954 par Mollwo [7], et sa croissance par le transport de vapeur chimique en 1970 par Galli et Coker [8]. En termes d'applications pour le ZnO, Drapak a démontré en 1968 la possibilité de fabriquer des diodes électroluminescentes (LED) en utilisant le ZnO [9], Tsurkan *et al.* ont étudié la conception d'une jonction P-N à base de ZnTe / ZnO [10] etc. Il y a eu des périodes où l'intérêt de ce matériau s'est affaibli. Comme par exemple autour des années 85, les difficultés autant pour l'obtention de cristaux massifs que pour son dopage en type p ont bloqué son progrès. En 1995, des émissions laser UV ont été obtenues, pour la première fois, dans des couches minces de ZnO à température ambiante [11]. Par conséquent, l'oxyde de zinc (ZnO) a regagné l'intérêt d'un grand nombre de chercheurs, comme le montre le nombre d'articles scientifiques publiés récemment (plus de 3000 articles par an du 2000 jusqu'à 2010) [12]. Cela est dû au changement du point de vue des chercheurs et leur intérêt pour les couches minces et les nanostructures.

L'intégration du ZnO dans les applications optoélectroniques est le résultat de ses propriétés uniques telles que : (i) Le ZnO est un semi-conducteur de type N ayant une large bande interdite direct de 3,35 eV (à température ambiante) permettant l'émission et la détection de lumière dans l'UV et (ii) une transmission optique de 90 % environ dans le spectre visible. La masse volumique du ZnO est de 5,675 g.cm⁻³ et son point de fusion est de 1975 °C. Le tableau I.1 rassemble quelques propriétés de ZnO. Un autre avantage du ZnO est le fait que ses composants sont non toxiques et très abondants sur Terre. Certaines applications optoélectroniques du ZnO se chevauchent avec celles du nitrure de gallium (GaN), un autre semi-conducteur à large bande interdite (~ 3,4 eV à 300 K). Ce matériau est largement utilisé pour la production de diodes électroluminescentes vertes, bleu-ultraviolets et blanches [13]. Cependant, le GaN présente certaines limitations par rapport au ZnO, telles que le coût significativement supérieur pour les dispositifs basés sur le GaN (présenté dans la section suivante). Ces limitations font du ZnO le matériau le plus utilisé car il permet de réduire les coûts de production.

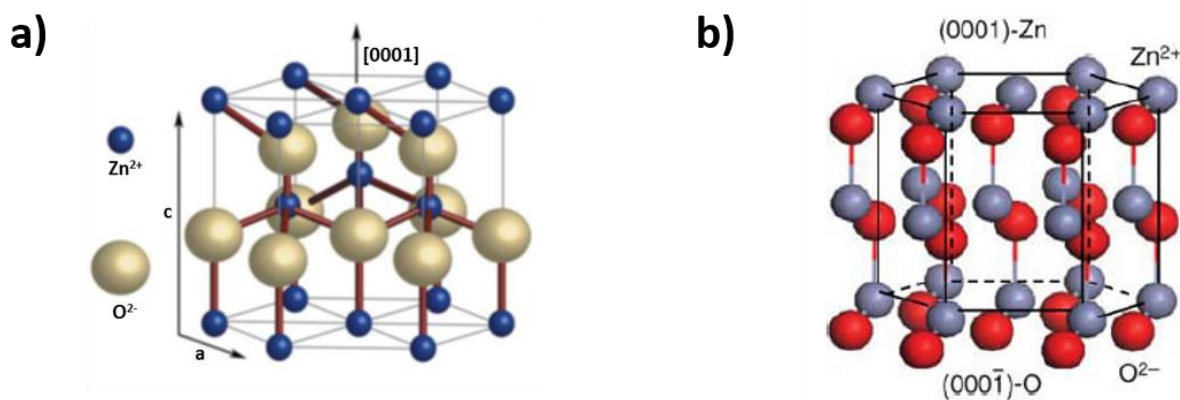


Figure I.1 : Structure cristalline de ZnO (Wurtzite) [14]

Tableau I.1 : Les différentes propriétés physiques du ZnO.

Propriétés physiques	Paramètres
Structure cristalline	Wurtzite
Groupe d'espace	P6 ₃ mc
Paramètre de maille à 300 K	a = 0,32495 nm c = 0,52069 nm
Densité volumique à 300 K	5,675 g.cm ⁻³

Gap optique à 300 K	3,35 eV
Energie de liaison d'exciton	60 meV
Enthalpie de formation	$6,5 \times 10^5 \text{ J.mol}^{-1}$
Mobilité des électrons à 300K	$205 \text{ cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$ [15]
Module de cisaillement	44 GPa
Constante diélectrique	8,47 [16]
Indice de réfraction	2,008 [17]

Dans des conditions classiques, le ZnO cristallise dans une structure hexagonale de type Wurtzite appartenant au groupe spatial $P6_3mc$ [18]. Il est constitué de couches d'atomes de zinc en alternance avec des couches d'atomes d'oxygène (Figure I.1). Les anions d'oxygène et les cations de Zn^{2+} forment une unité tétraédrique. Les paramètres de maille de ZnO dans les conditions normales de température et de pression sont : $a = 0,32495 \text{ nm}$ et $c = 0,52069 \text{ nm}$, avec un rapport de c/a égal à 1,602 qui est proche de celui d'une structure hexagonale compacte idéale ($c/a = 1,633$). Dans la direction parallèle à l'axe c , la distance Zn-O est de 0,1992 nm et elle est de 0,1973 nm dans les autres directions des tétraèdres [19].

Les plans (0001) sont formés de deux plans secondaires (*sous-plans*) (A et a) qui sont constitués des espèces cationiques (Zn) et anioniques (O), respectivement, comme indiqué dans la figure I.1b. Le cristal est donc formé d'empilements de séquences ...AaBbAaBb..., ce qui conduit à une différence entre les propriétés des plans (0001) et $(000\bar{1})$, le premier étant formé avec des terminaisons Zn et le dernier avec des atomes O (Figure I.1 b). Cette structure ne possédant pas de centre de symétrie. Elle mène à un moment dipolaire entre ces deux plans. Etant donné que l'énergie de surface de ces plans (0001) est plus élevée que celles des plans $(10\bar{1}0)$ et $(11\bar{2}0)$, la vitesse de croissance selon l'axe (c) est plus élevée. En conséquence la structure de ZnO favorise la croissance anisotrope selon l'axe (c). Ceci constitue un avantage pour l'obtention de nanostructures unidimensionnelles de ZnO.

1.2.1.1 Propriétés optoélectroniques et applications du ZnO

Les propriétés uniques du ZnO offrent une grande opportunité pour différentes

applications. Chaque propriété du ZnO fournit une gamme d'applications dans différents domaines telles que :

- a. **Une large bande interdite directe.** La bande interdite du ZnO est de 3,44 eV à basse température et de 3,35 eV à température ambiante [20]. A titre de comparaison, les valeurs respectives du GaN (de structure wurtzite) sont 3,50 eV et 3,44 eV [18]. La largeur de la bande interdite du ZnO permet des applications en optoélectronique dans la région bleue / UV, y compris les diodes électroluminescentes, les diodes laser et les photodétecteurs [21]. Des émissions laser à base de couches minces [22] et des nanofils de ZnO [23] ont été rapportés dans la littérature. Des publications sur des homojunctions p-n à base de ZnO ont récemment apparu dans la littérature [24-27].
- b. **Une grande énergie de liaison d'exciton.** L'énergie de liaison de l'exciton libre dans le ZnO est de 60 meV [28], supérieure à, par ex. 25 meV dans le GaN [29, 30]. Cette grande énergie de liaison d'exciton indique qu'une émission excitonique efficace dans le ZnO peut persister à température ≥ 25 °C [18]. Cela rend le ZnO un matériau prometteur pour des dispositifs optiques basés sur des effets excitoniques.
- c. **Grandes constantes piézoélectriques.** Une tension appliquée dans les matériaux piézoélectriques génère une déformation dans le cristal et vice versa. La faible symétrie de la structure cristalline wurtzite combinée avec un grand couplage électromécanique dans le ZnO donne naissance à des propriétés importantes en piézoélectricité [31]. Des couches uniformes piézo-électriques de ZnO ont été déposés sur une variété de substrats en utilisant différents techniques de dépôt, y compris le procédé sol-gel, la pyrolyse par pulvérisation, la technique de dépôt en phase vapeur (CVD), épitaxie par faisceau moléculaire et pulvérisation cathodique [28, 32] [33-38].
- d. **Forte sensibilité de la conductivité de surface à la présence d'espèces adsorbées.** La conductivité des couches minces de ZnO est très sensible à l'exposition de la surface aux différents gaz. Il peut être utilisé comme un capteur d'odeur bon marché capable de détecter la fraîcheur des aliments et des boissons, en raison de la haute sensibilité à la triméthylamine présente dans l'odeur [39]. Donc le ZnO est le matériau idéal de fonctionnalisation de surface pour la réalisation de capteurs biologiques.
- e. **La possibilité de contrôler facilement la croissance du monocristal de ZnO.** L'une des caractéristiques les plus intéressantes du ZnO en tant qu'un semi-conducteur est que les

dimensions des monocristaux de ZnO peuvent être contrôlées facilement et que les monocristaux à grande surface sont disponibles. La croissance de couches épaisses de monocristal de ZnO peut être effectuée avec une variété de techniques, y compris la croissance hydrothermale [40-42], la technique de transport en phase vapeur [43] et croissance de la masse fondue pressurisée [44]. La croissance de couches minces de ZnO peut être réalisée en utilisant l'épithaxie organométallique en phase vapeur (MOCVD) [45], l'épithaxie par faisceau moléculaire [46], l'ablation par laser [47] ou la pulvérisation cathodique [48].

Les différents domaines d'applications du ZnO sont présentés ci-dessous dans la figure I.2.

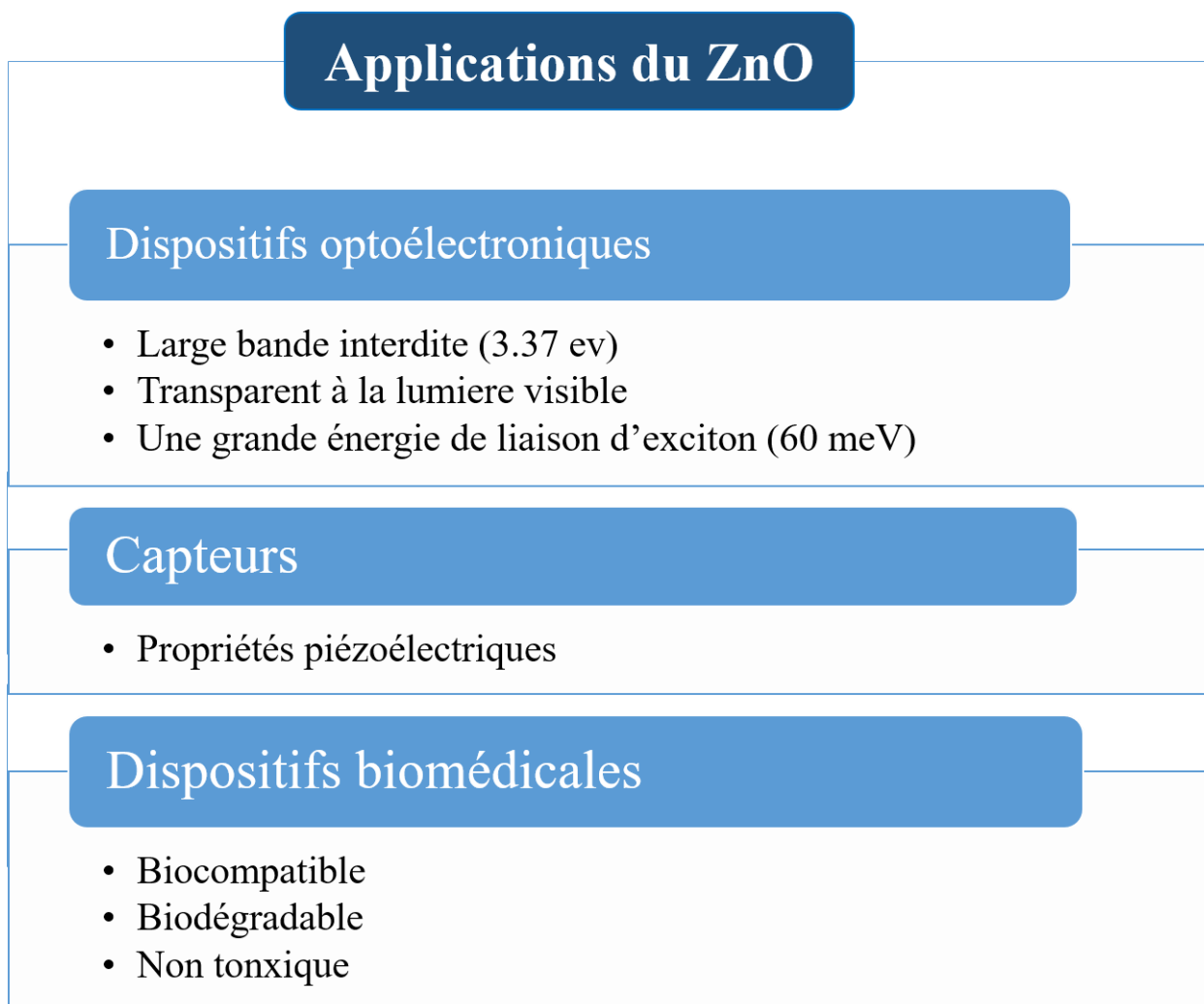


Figure I.2 : Graphe montrant les différents types d'applications de l'oxyde de zinc.

I.2.2 Différentes nanostructures de ZnO

Après la découverte des nanotubes de carbone par Ijima [49] et la progression rapide de la microélectronique moderne, les matériaux nanostructurés 1D ont commencé à susciter l'intérêt des communautés de recherche et s'avère être le domaine de recherche le plus actif ces dix dernières années. En fonction de leur composition chimique, ces nanostructures inorganiques 1D peuvent posséder des propriétés physico-chimiques plus adaptées à certaines applications que celles des nanotubes de carbone. Les nanostructures 1D ont récemment attiré l'attention considérable des chercheurs dans de nombreux domaines de recherche grâce à leurs propriétés physico-chimiques et optoélectroniques uniques résultantes de leurs dimensions à l'échelle nanométriques. Plusieurs dénominations ont été données dans la littérature aux nanostructures 1D avec des morphologies cylindriques pleines telles que : les nanotiges, les nanofibres, les nanoaiguilles, les nanofils... Ces appellations ont été choisies en fonction de leurs dimensions. Pour faciliter la compréhension de ce manuscrit, nous allons adopter dans cette partie la nomination nanofils pour les nanostructures 1D.

Parmi les nanostructures 1D, l'élaboration de nanofils de type semi-conducteurs a suscité l'intérêt d'un grand nombre de chercheurs durant ces dix dernières années. Cela est justifié par leurs propriétés physico-chimiques particulières telles qu'une surface spécifique élevée, un transport direct des charges sans la présence de joints de grains en comparaison avec les nanoparticules 0D, une augmentation de la collection d'électrons de court chemin évitant la recombinaison des charges, et une augmentation de l'efficacité de la séparation et du transport des charges. Ces avantages font des nanofils de ZnO une structure idéale pour étudier les mécanismes de transport électrique dans les systèmes 1D [50].

Plusieurs matériaux semiconducteurs ont été élaborés sous forme de nanofils comme par exemple le silicium (Si), le carbone (C), le phosphore d'indium (InP), l'arséniure de gallium (GaAs), le ZnO et l'oxyde d'indium (In_2O_3) [23, 51-53]. Parmi ces différentes nanostructures, le ZnO offre un grand potentiel pour l'émission UV, en raison de sa large bande interdite (3,35 eV) et de sa forte énergie de liaison excitonique (60 meV). Récemment, notre groupe [3, 54] a étudié une nouvelle architecture 3D en forme d'oursins organisés à base de nanofils de ZnO. Cette architecture en 3D combine les propriétés des matériaux 1D et 3D et offre une surface spécifique plus élevée et un meilleur contrôle des dimensions des nanofils. Par conséquent, l'élaboration des oursins organisés

à base de nanofils de ZnO avec des propriétés optoélectroniques similaires à celles des nanofils, mais avec une surface spécifique plus élevée est aussi très intéressante pour élargir la gamme d'applications et améliorer la performance des dispositifs.

Dans la suite nous présenterons en détail les applications et les techniques de synthèse utilisées pour l'obtention des réseaux de **nanofils** et des **oursins organisés à base de nanofils** de ZnO.

1.2.2.1 Nanofils de ZnO (ZnO NWs)

L'élargissement de la gamme d'application du ZnO, ces dix dernières années, est due à l'élaboration et l'intégration des nanofils de ZnO dans différents domaines de recherches. En effet, la morphologie unique des nanofils peut aider à exalter certaines propriétés de ZnO même si le ZnO à l'état massif est considéré comme un matériau multifonctionnel [21].

Par conséquent, les nanofils de ZnO sont utilisés comme bloc de construction dans une large gamme d'applications telles que: les diodes émettrices de lumières [55, 56], la fabrication des nano-lasers, les transistors à effet de champ [57], les dispositifs optoélectroniques [58-62], les cellules solaires [63, 64], les capteurs [65], les dispositifs thermo-électriques [66], la photocatalyse [67, 68] et la piézoélectronique [69-71].

L'amélioration de la performance des dispositifs à base de nanofils de ZnO dépend de la capacité de contrôle des dimensions des nanofils. À titre d'exemple, des chercheurs [63] ont démontré que le facteur de rugosité (FR) des réseaux de nanofils de ZnO a une influence significative sur le rendement photovoltaïque des cellules solaires à colorant (DSSC). Le FR est défini comme étant le rapport entre une surface rugueuse (dans ce cas la surface des réseaux de nanofils) et une surface lisse. J. Elias *et al.* [72] ont mis en valeur l'importance de la longueur des nanofils sur l'augmentation de l'absorption de la lumière. De plus, le groupe de Liao [73] a montré que le diamètre des nanofils de ZnO, synthétisés par des techniques en phase vapeur, joue un rôle important sur leur performance en tant que détecteurs de gaz. Ils ont prouvé que le facteur de surface-sur-volume des nanofils est directement proportionnel à la performance de détection de gaz. Cependant, la difficulté de synthétiser des réseaux de nanofils de grande surface spécifique en comparaison avec les nanoparticules, nous a poussé à adopter une nouvelle architecture en 3D de nanofils de ZnO. Cette architecture en forme d'oursins organisés à base de nanofils de ZnO

permet désormais d'élargir la gamme d'applications pour un matériau nanostructuré de surface si élevée.

1.2.2.2 Oursins organisés à base de nanofils de ZnO (U-ZnO NWs)

Depuis les premiers travaux sur les nanofils de ZnO en tant que nanolaser dans l'ultraviolet [23], un effort remarquable a été consacré au développement de nouvelles voies de synthèse pour les nanostructures 1D à base de ZnO. Cet effort a été traduit par l'élaboration d'une nouvelle architecture en 3D qui combine les propriétés des matériaux nanostructurés 1D et 3D [3]. Cette architecture donne naissance à des nanofils de dimensions contrôlées et ayant une grande surface spécifique [54]. Par conséquent, les propriétés intéressantes optoélectroniques que possèdent les nanofils de ZnO, se retrouvent améliorées dans les oursins organisés à base de nanofils de ZnO (U-ZnO NWs). Pour cette raison, les U-ZnO NWs ont un avenir prometteur dans les dispositifs électroniques et optoélectroniques, car ils sont censés améliorer les performances de divers nanodispositifs tels que les lasers [23], les cellules solaires nanostructurées [74, 75], les capteurs [65] et les diodes émettrices de lumière [55, 56]. Comme cela a déjà été montré avec les nanofils de ZnO, les réseaux d'oursins organisés à base de nanofils de ZnO peuvent avoir de nombreuses applications dans plusieurs domaines comme par exemple dans la photocatalyse, les cellules solaires, les détecteurs de gaz et les applications biomédicales [3, 54].

Les oursins organisés de nanofils de ZnO qui combinent des propriétés de matériaux 3D et 1D peuvent apparaître comme une alternative plus intéressante que les simples réseaux 1D de nanofils de ZnO en raison de la surface spécifique plus élevée et du contrôle précis des dimensions des nanofils [76], en particulier pour l'application dans les cellules solaires à colorant à base de semi-conducteurs [75, 77].

1.2.3 Différentes méthodes de synthèse des nanostructures de ZnO

Dans cette dernière période, beaucoup d'efforts ont été consacrés à la fabrication des nanofils et des oursins organisés à base de nanofils de ZnO et plusieurs techniques de synthèses de ces nanostructures de ZnO ont été mises en place.

1.2.3.1 Synthèse de nanofils de ZnO (ZnO NWs)

Il est évident que la recherche sur les nanostructures 1D à base de ZnO s'est rapidement développée ces dernières années en raison de leurs structures spéciales et de leurs nouvelles propriétés. Le ZnO 1D a été l'un des nanomatériaux dominants en nanotechnologie avec les nanotubes de carbones et les nanofils de silicium [78-81]. Beaucoup de recherches sur la fabrication de nanostructures de ZnO 1D ont été rapportées dans la littérature [82-86]. En général, les différentes techniques de synthèse des nanofils de ZnO sont divisées en deux grandes parties: les techniques de dépôts en phase vapeur [87] et ceux en solution [79]. Parmi les techniques en phase vapeur nous citons : le dépôt physique en phase vapeur (PVD) [88], le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) suivi de la condensation [89], l'épitaxie organométallique en phase vapeur (OMCVD) [90], le dépôt par ablation laser pulsée (PLD) [91, 92], etc. Toutefois, les techniques de dépôt en phase vapeur nécessitent une température élevée (entre 400 °C et 1000 °C) ce qui augmente le coût de synthèse et par suite abaisse leur utilisation. Pour cette raison, les techniques de synthèse des nanofils de ZnO en solution s'avèrent être des alternatives à faibles énergies (température < 100 °C) bien adaptées à la production à grande échelle avec des coûts moins onéreux. L'avantage le plus important des techniques de dépôt en solution est que la synthèse de nanofils de ZnO peut être effectuée sur des substrats (verre, plastique, textile...) instables à haute température.

Les techniques de dépôt en solution des nanofils de ZnO sont divisées en deux grandes sous-parties: les techniques des dépôts chimiques et électrochimiques en solutions aqueuses. Plusieurs techniques chimiques ont été utilisées dans la littérature pour élaborer des nanofils de ZnO. Ces techniques sont généralement constituées de deux étapes : la première étape consiste à la création des sites de germination sur le substrat. Cette étape est suivie par la croissance du ZnO. Les techniques chimiques en solutions aqueuses les plus utilisées pour synthétiser des nanofils de ZnO sur les substrats sont : i) La décomposition thermique des précurseurs d'hydroxydes [79, 93, 94], la croissance hydrothermale [95, 96] et la croissance dans des solutions aqueuses alcalines en utilisant des complexants [97, 98]. Plusieurs paramètres ont montré une influence significative sur la croissance des réseaux de nanofils de ZnO obtenus. La nature du complexant, les précurseurs du zinc, la sursaturation, le pH de la solution, la force ionique, le temps de dépôt et la nature du substrat, sont les paramètres principaux qui ont été largement étudiés par ces méthodes surtout leur influence sur les dimensions, la densité et la croissance des réseaux de nanofils [99]. Par contre,

ces méthodes chimiques donnent souvent naissance à une croissance latérale des nanofils de ZnO lors du dépôt, conduisant à une coalescence de ces derniers et une diminution du rapport surface/volume des nanofils [100]. À la suite de ce phénomène et au bout d'un certain temps, les réseaux nanostructurés se transforment en couches compactes. Pour cette raison, les chercheurs ont été dirigés vers les méthodes électrochimiques afin d'obtenir des réseaux nanostructurés avec des rapports surface/volume très grands, utiles pour une large gamme d'applications. Les méthodes électrochimiques permettent de mieux contrôler les dimensions des nanofils de ZnO en utilisant plus de paramètres de contrôle, ce qui n'est pas le cas dans les méthodes chimiques [72]. Pour cette raison, les méthodes électrochimiques s'avère être une alternative aux méthodes chimiques. Beaucoup d'efforts ont été effectués par les chercheurs ces dix dernières années afin de mieux comprendre le mécanisme de croissance des méthodes électrochimiques et améliorer, d'une façon contrôlée, l'optimisation des conditions de croissance [72, 101]. La croissance des réseaux de nanofils de ZnO par méthode électrochimique s'effectue sur des substrats conducteurs.

En générale, l'électrochimie est une technique de dépôt en solution basée sur un champ électrique appliqué entre une cathode et une anode immergées dans une solution qui contient un sel incorporant dans sa composition l'élément désiré à déposer. Seul un élément conducteur ou semi-conducteur peut être déposé en utilisant cette technique. Les métaux, les alliages de métaux et les matériaux semi-conducteurs peuvent être déposés à l'aide de la technique d'électrodéposition. En raison de sa facilité d'utilisation, de sa production à grande échelle, de sa grande reproductibilité, cette technique est largement utilisée pour les applications industrielles [102]. En particulier, l'électrodéposition du ZnO consiste à faire réagir, dans une solution aqueuse, des ions Zn^{2+} (provenant de la dissociation des précurseurs de zinc dans l'eau) avec des ions OH^- qui se forment à la surface du substrat par la réduction électrochimique d'un précurseur de cet anion. Parmi les précurseurs de l'anion OH^- généralement utilisés pour l'électrodéposition des nanofils de ZnO nous citons : les nitrates (NO_3^-) [103], le peroxyde d'oxygène (H_2O_2) [104, 105] et de l'oxygène moléculaire (O_2) [106]. Jusqu'à maintenant, peu de travaux de recherches ont réussi à contrôler précisément les dimensions les nanofils de ZnO par voie électrochimique. Comme pour les méthodes chimiques, plusieurs paramètres ont été prouvé d'avoir une influence significative sur le dépôt de nanofils de ZnO obtenu par voie électrochimique. Parmi ces paramètres nous citons : la nature du substrat, les précurseurs de zinc et l'électrolyte [101, 107, 108]. Pourtant, la méthode électrochimique offre davantage de paramètres de contrôle (potentiels, courants, densité

de charge, etc.) qui n'existent pas dans les méthodes chimiques, et qui peuvent nous aider à mieux comprendre le mécanisme de croissance et à améliorer le contrôle des dimensions des nanofils de ZnO [109]. De plus, la voie électrochimique s'avère être la technique de dépôt la plus utilisée récemment grâce à ses propriétés particulières telles que : i) une répartition électronique homogène sur le substrat ce qui donne naissance à des dépôts homogènes sur toute la surface. ii) un bon contact électrique des réseaux des nanofils déposés sur le substrat conducteur et iii) le contrôle de la quantité de matière déposée par la connaissance de la densité de charge échangée durant le procédé de dépôt [109]. Tous ces avantages cités ci-dessus font de la technique électrochimique la méthode idéale pour le dépôt des nanofils de ZnO.

1.2.3.1.1 Dépôt électrochimique des réseaux de nanofils de ZnO

L'électrodéposition (ECD) est une technique de dépôt à faible coût qui permet d'obtenir des réseaux de nanofils de ZnO en fonction des conditions de synthèse adoptées (Figure I.3). Jusqu'à maintenant, les nanofils déposés par cette méthode ont prouvé d'être de bons candidats potentiels dans plusieurs dispositifs comme les cellules photovoltaïques nanostructurées [110, 111], dans les diodes électroluminescentes hybrides [112] et dans les systèmes micro-fluidiques [113].

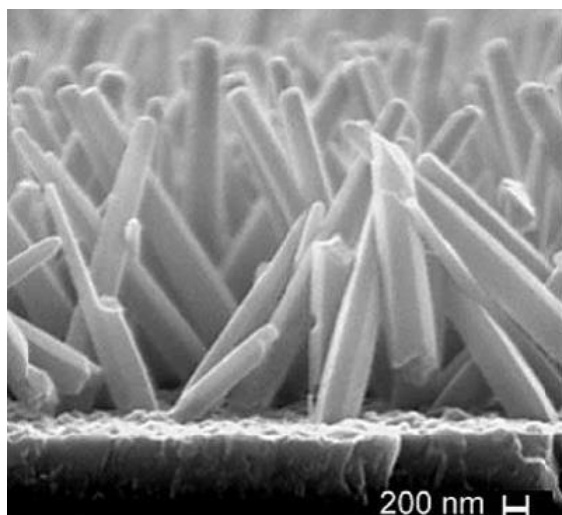
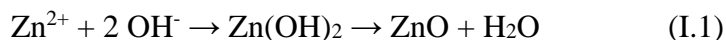


Figure I.3 Image MEB de la coupe transverse d'un réseau de nanofils de ZnO obtenu par la méthode de réduction de l'oxygène moléculaire O_2 (prise de la revue [114]).

Plusieurs précurseurs et conditions de synthèse ont été adoptés pour déposer les nanofils de ZnO par voie électrochimique. En fait, toutes ces méthodes mènent à la production des ions OH⁻ par la réduction cathodique de différents précurseurs, à l'exception du cas étudié par le groupe de Switzer [115] où ils ont déposé les nanofils de ZnO par oxydation anodique de l'acide ascorbique (C₆H₈O₆). Les ions OH⁻ se regroupent et s'accumulent à la surface de l'électrode ce qui induit une augmentation du pH local. Ensuite, les cations Zn²⁺, provenant de la dissociation des précurseurs de zinc dans la solution, réagissent avec les anions OH⁻ sur la cathode pour précipiter sous forme de Zn(OH)₂. Ce dernier est instable et se transforme par la suite en ZnO comme produit final suivant la réaction suivante [106]:



L'électrodéposition des réseaux de nanofils de ZnO, peut s'effectuer en présence ou en absence de matrices cylindriques ayant des pores de diamètres nanométriques. La synthèse des nanofils de ZnO via la réduction de NO₃⁻ et H₂O₂ a été réalisée dans des matrices. Les matrices généralement utilisées dans ce cas sont les matrices d'alumine AAM (Anodic Alumina Membrane) ou de polycarbonate. En premier lieu, une couche d'or, est déposée par évaporation sur l'un des côtés poreux de la matrice qui joue le rôle de cathode pour la réduction de NO₃⁻ et H₂O₂.

Les méthodes de réduction de NO₃⁻ [103] et de H₂O₂ [104, 105] ont été utilisées, à l'origine, pour les dépôts de couches minces de ZnO. Ensuite, les chercheurs ont réussi à intégrer ces méthodes pour le dépôt des nanofils de ZnO dans des matrices. Le nitrate de zinc (Zn(NO₃)₂) peut à la fois jouer le rôle de précurseur des ions Zn²⁺ et OH⁻. La dissociation de Zn(NO₃)₂ dans l'eau (Equation I.2), libère à la fois les ions Zn²⁺ et nitrate (NO₃⁻). Une fois un potentiel est appliqué (-0,7 V vs Ag/AgCl [103]), la réduction des ions NO₃⁻ commence à se produire, à la cathode, en ions nitrite (NO₂⁻) et OH⁻ (Equation I.3). Au final, ces derniers réagissent avec les ions Zn²⁺ en suivant la réaction I.1 pour produire le ZnO.

Zheng *et al.* [116] et Yuldashev *et al.* [117] ont adopté la méthode de réduction des ions NO₃⁻ pour synthétiser des nanofils de ZnO dans des matrices de type AAM. Une fois les nanofils de ZnO déposés dans les pores, ils dissolvent les matrices pour obtenir les nanofils de ZnO. Ultérieurement, les chercheurs ont mis un effort pour réussir à déposer, avec cette méthode, des

nanofils de ZnO sans les matrices. En 2005, Xu *et al.* [118] ont ajouté dans la solution de dépôt, en utilisant cette même méthode, plusieurs types d'amines et de sels inorganiques afin de jouer sur la morphologie du dépôt. Ils ont obtenu différentes morphologies parmi lesquelles des nanofils de ZnO. D'autre part, Lee *et al.* [119] ont réussi à synthétiser des nanofils de ZnO de différentes dimensions, sans aucun ajout, et cela en faisant varier la concentration du précurseur $Zn(NO_3)_2$ et le potentiel de réduction des ions NO_3^- . Jusqu'aujourd'hui, l'électrodéposition de ZnO en utilisant H_2O_2 comme précurseur n'a pas pu aboutir à des dépôts de nanofils de ZnO, sauf dans le cas de dépôt dans des matrices de polycarbonate [120-122]. H_2O_2 est normalement utilisé avec un précurseur de zinc ($Zn(ClO_4)_2$ ou $ZnCl_2$) et un électrolyte support ($LiClO_4$ ou KCl).

En générale, la réduction de H_2O_2 s'effectue à la surface de la cathode sous un potentiel cathodique (-1.4 V vs. SSME [105]) et donne lieu à des ions OH^- (Equation I.5). Ces derniers réagissent (Equation I.1) avec les ions de Zn^{2+} provenant de la dissociation du précurseur de zinc ($Zn(ClO_4)_2$ ou $ZnCl_2$) (Equations I.4 et I.6, respectivement) pour former des couches compactes de ZnO.



Dans la littérature, les chercheurs ont mis leur effort pour synthétiser des nanofils de ZnO par électrochimie. Le groupe de Lincot [106, 123] a réussi à développer une méthode qui permet de déposer des réseaux de nanofils de ZnO sans matrices et ceci en remplaçant le précurseur H_2O_2 par l'oxygène moléculaire (O_2). Cette méthode consiste à saturer en O_2 (~1mM) une solution de chlorure de zinc ($ZnCl_2$) et de chlorure de potassium (KCl) utilisés respectivement comme précurseur de zinc et électrolyte support. Un potentiel de -1V vs Ag/AgCl ou ECS est appliqué ensuite pour assurer la réduction de O_2 en ions OH^- (Equations I.7 et I.8) à la surface d'une électrode de verre ($SnO_2 : F$) dopée d'une seule face par une fine couche conductrice. Les ions OH^- adsorbés sur l'électrode de verre réagissent avec les ions Zn^{2+} (provenant de la dissociation de $ZnCl_2$ dans l'eau, Equation I.6) pour former une couche compacte [106] ou des nanofils [124] de ZnO.

Cette méthode a été adaptée par le groupe de Lévy-Clément dans le but de déposer des réseaux de nanofils de ZnO [110].



Bref, la synthèse des nanofils de ZnO par réduction de l'oxygène moléculaire peut être effectuée selon plusieurs étapes :

- a. **la migration** : Une fois la solution est saturée en molécules d'O₂, ces derniers migrent vers la cathode par diffusion (Figure I.4).
- b. **l'adsorption** : Après migration des molécules d'O₂ vers la cathode, ces derniers peuvent s'adsorber sur la surface de l'électrode sur un ou deux sites [125] donnant lieu à des mécanismes de réduction par échange de deux (Equation I.7) ou quatre (Equation I.8) électrons. L'origine de cette différence est due à l'état de surface de l'électrode et au pH de la solution utilisée [126, 127].
- c. **la réduction** : Un potentiel de -1V vs Ag/AgCl ou ECS est appliqué ensuite pour assurer la réduction de O₂ en ions OH⁻ (Equations I.7 et I.8) à la surface de l'électrode.
- d. **la précipitation** : Au final, les ions OH⁻ adsorbés sur l'électrode réagissent avec les ions Zn²⁺ (provenant de la dissociation de ZnCl₂ dans l'eau, Equation I.6) pour déposer les nanofils de ZnO.

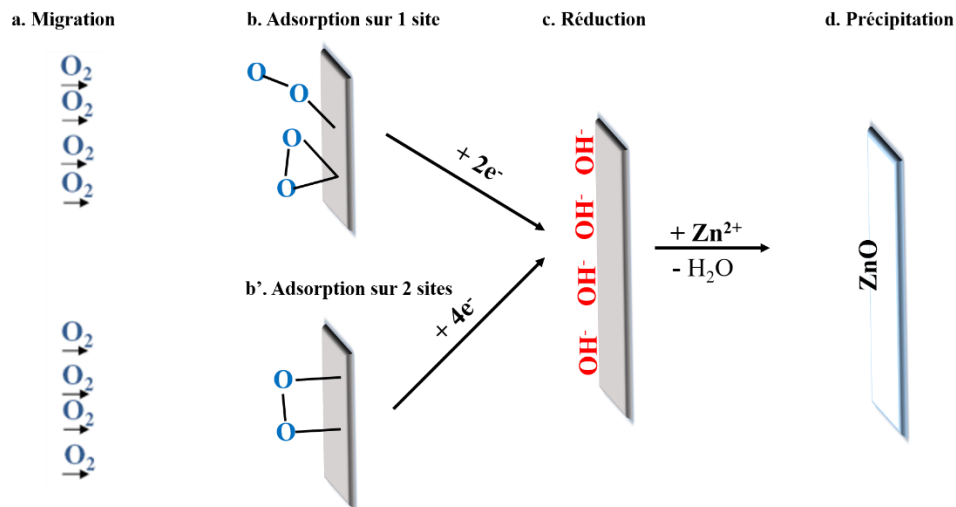


Figure I.4 Différentes étapes du mécanisme de formation de ZnO par réduction de l'oxygène moléculaire.

1.2.3.1.2 Choix de la méthode

Nous avons abordé, ci-dessus, deux méthodes de synthèse de nanofils de ZnO par électrodéposition. En résumé, l'utilisation des précurseurs NO_3^- et H_2O_2 engendre l'électrodéposition de ZnO dans des matrices. Par contre, l'avantage de la méthode d' O_2 c'est qu'elle permet d'obtenir des nanofils de ZnO par ECD sans matrice. Ces méthodes présentent plusieurs points communs au niveau environnemental, coûts de production et facilité de mise en œuvre pour des applications à grandes échelles.

L'électrodéposition de ZnO dans des matrices facilite le contrôle des dimensions des nanofils obtenus dans des membranes en fonction du diamètre de cette dernière. Cependant, cette technique présente des désavantages qui limite son utilisation tels que :

- a. **Dissolution des membranes :** l'ECD de ZnO dans des matrices nécessite une dissolution des membranes pour obtenir les nanofils séparés. En conséquence, les nanofils de ZnO risquent d'être cassés et de se détacher de leur substrat après la dissolution de ces membranes [120-122] ce qui empêche leur utilisation dans des dispositifs.

- b. **Les défauts des pores** : des défauts peuvent être présents au niveau des surfaces des pores des membranes, ce qui va éventuellement conduire à une génération de nanofils de ZnO avec des parois rugueuses et polycristallines [116, 117].

En conséquence, les techniques de dépôt de nanofils de ZnO sans utilisation de membranes semblent être plus simples et plus avantageuses à mettre en œuvre au niveau industriel. Concernant le choix du précurseur pour produire les ions OH^- , les chercheurs ont montré que le précurseur $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ génère plusieurs produits secondaires (à titre d'exemple le $\text{Zn}_5(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_8$ et NO_2^- [128]) durant le procédé de dépôt. Ces derniers s'accumulent et induit une contamination de la solution provoquant des instabilités du dépôt. Par contre, l'avantage de la méthode de réduction d' O_2 c'est qu'elle ne produit que des ions OH^- et parfois du H_2O_2 comme produit secondaire (Equation I.7).

En guise de conclusion, l'ECD sans l'utilisation de membranes et à partir de réduction d' O_2 offre plusieurs avantages pour la synthèse des réseaux de nanofils de ZnO monocristallins. Cela nous a motivé à choisir cette technique pour la formation et l'étude des réseaux de nanofils de ZnO. Cependant, les chercheurs n'ont pas réussi jusqu'aujourd'hui, à contrôler précisément les dimensions des nanofils de ZnO obtenus. De plus, les nanofils élaborés possèdent une surface spécifique plus petite par rapport à celle des nanoparticules ce qui limite leur utilisation dans les dispositifs. Le but de cette thèse est donc d'étudier le mécanisme de synthèse et de contrôle des dimensions de ces nanofils en fonction de l'épaisseur de la couche de germination déposé sur le substrat en verre et ceci avant électrodéposition des nanofils de ZnO. Notre but est aussi de synthétiser et d'étudier une nouvelle architecture à base de ZnO qui permet d'augmenter la surface spécifique des nanofils de ZnO.

1.2.3.2 Synthèse des oursins organisés à base de nanofils de ZnO (U-ZnO NWs)

Afin d'augmenter la surface spécifique des nanofils de ZnO, les efforts ont été traduits par l'élaboration d'une nouvelle architecture en 3D qui combine les propriétés des matériaux nanostructurés 1D et 3D [3].

Notre groupe [54] a réussi à synthétiser des oursins organisés à base de nanofils de ZnO (U-ZnO NWs) par la combinaison des méthodes de structuration de surface (auto-assemblage des sphères de polystyrène) avec la méthode de dépôt de couches atomiques (ALD) et l'électrodéposition (ECD). Cette architecture donne naissance à des nanofils ayant une grande surface spécifique et de dimensions contrôlées avec précision. La synthèse des U-ZnO NWs a été réalisée selon plusieurs étapes [54]:

i) Dépôt de sphères de polystyrène.

Le dépôt de sphères de polystyrène PS a été réalisé par l'assemblage de ces nanosphères sous forme de monocouche d'épaisseur $\sim 4,3 \mu\text{m}$ à la surface d'un substrat en verre conducteur. Les méthodes pour déposer la suspension de nanosphères sont variées ; parmi lesquelles nous citons le revêtement par centrifugation (spin-coating) et le revêtement par immersion (dip-coating).

Le revêtement par centrifugation (spin-coating) est une technique utilisée pour déposer des films minces ($> 200 \text{ nm}$), ultraminces ($< 200 \text{ nm}$) et uniformes sur des substrats plats [129]. En général, une petite quantité de matériau de revêtement est appliquée sur le centre du substrat. Alternativement, la solution liquide peut être appliquée pendant que le substrat tourne. Le substrat est ensuite mis en rotation à grande vitesse afin d'étaler le matériau de revêtement par une force centrifuge (Figure I.5). La rotation se poursuit jusqu'à ce que l'épaisseur souhaitée du film soit atteinte. Le solvant appliqué est habituellement volatil et s'évapore simultanément. Ainsi, plus la vitesse angulaire de la rotation est élevée, plus le film déposé sera plus mince. L'épaisseur du film dépend également de la viscosité et de la concentration de la solution et du solvant [130, 131].

La vitesse de rotation, le temps de filage, la viscosité, la volatilité, la diffusivité, le poids moléculaire et la concentration des solutés sont 7 paramètres à étudier lors du processus de dépôt par centrifugation [132]. Il est utilisé intensivement en photolithographie, pour déposer des couches d'environ 1 micromètre d'épaisseur.

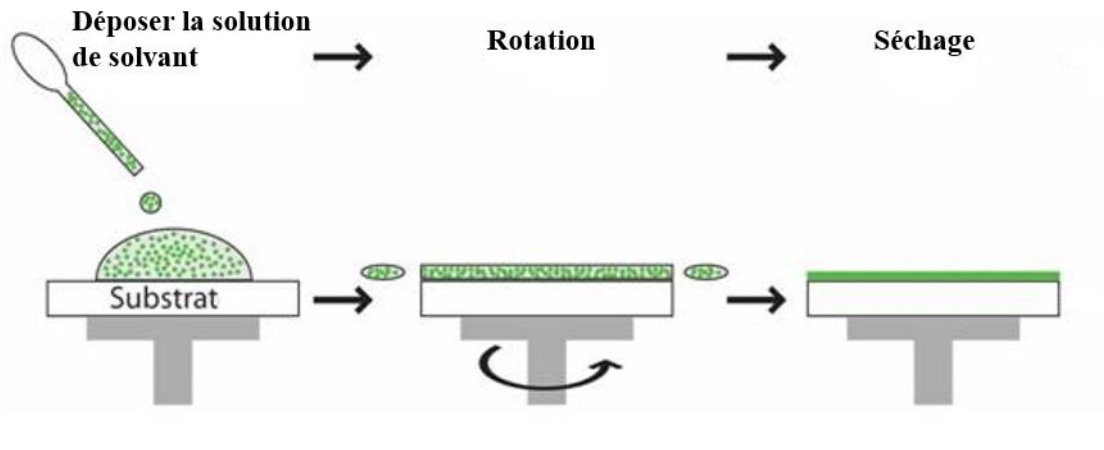


Figure I.5 Différentes étapes du mécanisme de revêtement par centrifugation (spin-coating) [133].

Le revêtement par immersion (**dip-coating**) est une technique de revêtement industriel fréquemment utilisée, comme alternative au revêtement par centrifugation (spin-coating), pour produire des films minces sur des substrats plats ou cylindriques [130]. Les premiers produits enrobés par immersion étaient les bougies.

C'est une technique de dépôt basée sur l'immersion d'un substrat dans la solution de revêtement, le laisser pendant un certain temps à l'intérieur de la solution, puis le retirer avec une vitesse constante. La couche mince se dépose sur le substrat pendant qu'il est tiré vers le haut. Cette démarche peut être répétée plusieurs fois pour augmenter l'épaisseur de la couche. La vitesse d'immersion, le temps d'immersion, la viscosité de la solution et la volatilité des solvants sont des paramètres à étudier lors du processus de dépôt par immersion. L'activité de surface et la morphologie du substrat influencent le processus de dépôt [102].

Le processus de revêtement par immersion s'effectue donc en cinq étapes [134, 135] (Figure I.6):

- **Immersion:** le substrat est immergé dans la solution du matériau de revêtement à une vitesse constante.
- **Démarrage:** le substrat est resté à l'intérieur de la solution pendant un certain temps et commence à être relevé.
- **Déposition:** la couche mince se dépose sur le substrat pendant qu'il est tiré vers le haut. Le retrait s'effectue à une vitesse constante pour éviter toute irritation. La vitesse détermine

l'épaisseur du revêtement (un retrait plus rapide donne un matériau de revêtement plus épais) [136].

- **Drainage:** l'excès de liquide s'écoule de la surface.
- **Évaporation:** le solvant s'évapore du liquide, formant la couche mince. Pour les solvants volatils, comme les alcools, l'évaporation commence déjà pendant les étapes de dépôt et de drainage.

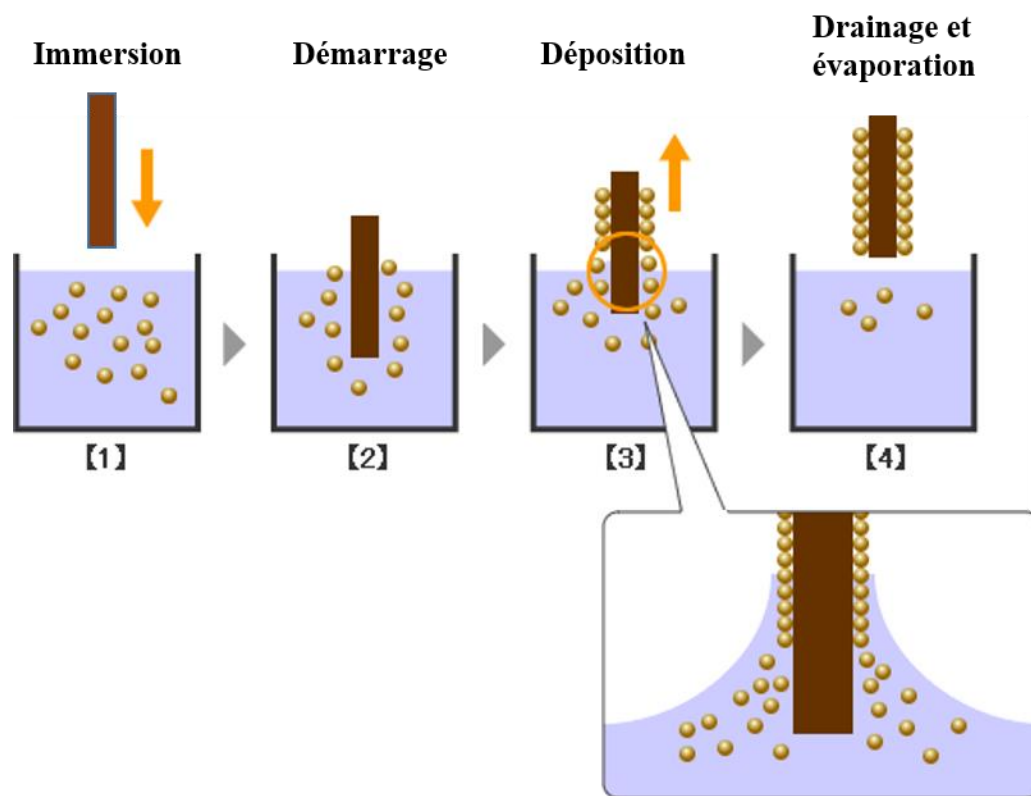


Figure I.6 Différentes étapes du mécanisme de revêtement par immersion (dip-coating) [137].

ii) Réduction de la taille des sphères

La réduction de la taille des sphères de PS s'effectue par gravure physico-chimique en utilisant le plasma O₂.

Définition du plasma

Par définition, le plasma est un gaz qui peut arracher des électrons de leurs atomes (phénomène d'ionisation) quand il est soumis à une quantité d'énergie suffisante. Des particules chargées négatives (électrons) et positives (ions issus de l'ionisation) sont ainsi créés dans le plasma. Le plasma réagit donc différemment d'un gaz neutre en présence de champs électriques et/ou magnétiques. Il est ainsi nommé "quatrième état de la matière" (après les états solide, liquide et gazeux) [138]. À l'origine, un plasma désignait un gaz entièrement ionisé, globalement neutre. Par la suite, la définition a été étendue aux plasmas partiellement ionisés, dans lesquels les proportions de particules chargées sont suffisantes pour que leur comportement diffère d'un gaz neutre. Puis, la physique des plasmas s'est intéressée à la dynamique des faisceaux d'électrons, de protons, d'ions lourds : des plasmas non neutres. Aujourd'hui, on parle de plasma lorsque la matière observée contient beaucoup de particules chargées qui peuvent interagir entre elles et avec l'environnement de différentes de façons : c'est une "soupe" d'électrons, ions (électropositifs et éventuellement électronégatifs), atomes neutres, radicaux, molécules, clusters, agrégats.

D'une façon générale, on peut ainsi distinguer :

- **les plasmas naturels** : les étoiles, les éclairs et la foudre...
- **des plasmas industriels ou des laboratoires** essentiellement créés par voie électrique (décharge caractérisée par des densités de courant assez faibles ou avec des densités de courant plus élevées), par irradiation de faisceaux énergétiques (lasers, particules α ...) et par voie thermique (lampes, écrans, torches de découpe, production de rayon X).
- **les plasmas de traitement** : dépôt, gravure, modification de surface ou dopage par implantation ionique) [138].

Le principe de la gravure par plasma

La gravure en milieu plasma associe les avantages du procédé liquide et du procédé par faisceau d'ions :

- La gravure liquide permet d'obtenir une gravure sélective et rapide.
- Le faisceau d'ions permet d'obtenir l'anisotropie de la gravure en apportant de l'énergie au fond du motif.
- Le procédé plasma est donc plus souple que les procédés par gravure liquide et par faisceau d'ions en raison du nombre de paramètres disponibles. Pour un matériau donné, nous

pouvons jouer sur différents paramètres du plasma (la pression des gaz, le degré d'ionisation du plasma, le temps de traitement, le courant...). De plus, nous pouvons faire varier la polarisation du substrat pour diminuer ou augmenter le bombardement ionique à sa surface. Par ce jeu de paramètres, la gravure au sein du réacteur a été choisie pour réduire la taille des sphères de PS.

Pourquoi utiliser l'oxygène pour faire la gravure par plasma ?

Le plasma d'oxygène se réfère à tout traitement au plasma effectué tout en introduisant de l'oxygène dans le réacteur à plasma (Figure I.7). L'oxygène est souvent utilisé pour nettoyer les surfaces ou pour graver une variété de matériaux tels que le plastique, le caoutchouc, le polystyrène...

L'oxygène (O_2) est le gaz le plus utilisé dans la technologie du plasma en raison de son faible coût et de sa grande disponibilité. Le plasma d'oxygène est créé en utilisant une source d'oxygène sur un système de plasma.

Le gaz d'oxygène est couramment utilisé pour nettoyer des matériaux non métalliques tels que le verre, les plastiques et le téflon. Comme d'autres formes de plasma, l'oxygène nettoie les matières organiques et est capable de modifier la surface.

Le plasma O_2 est capable de nettoyer la surface d'un échantillon plastique et augmenter sa mouillabilité. Cependant, si le plasma d'oxygène est appliqué pendant une longue durée, l'échantillon peut être endommagé.

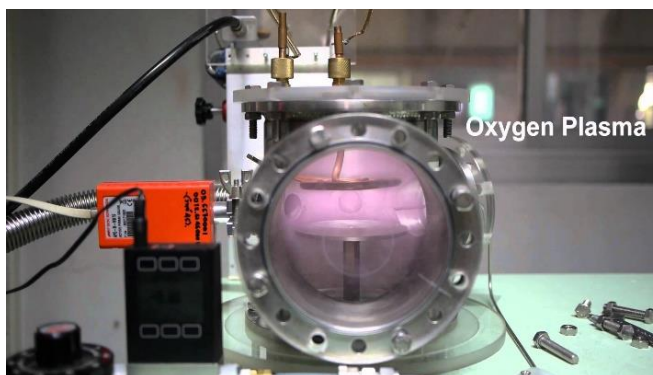


Figure I.7 Réacteur plasma O_2 [139].

Le traitement par plasma O_2 induit une réduction homogène des sphères tout en conservant leur forme initiale (Figure I.8). La taille des sphères a été très précisément contrôlée en choisissant le temps de traitement approprié [54].

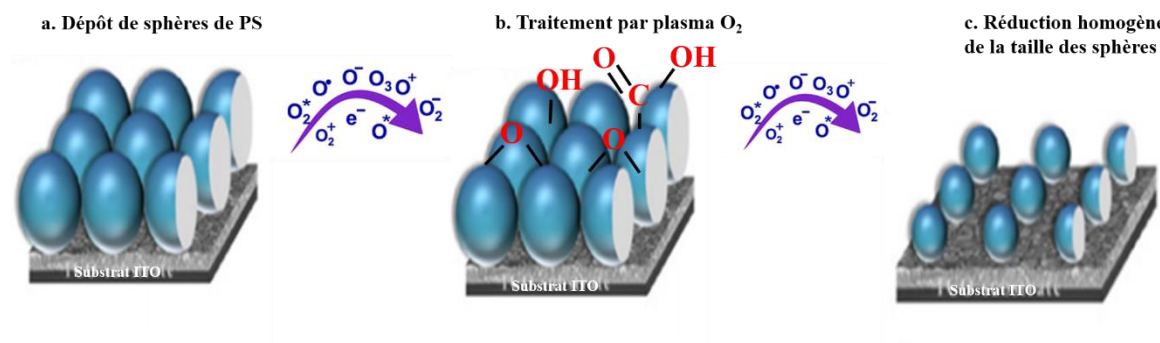


Figure I.8 Réduction homogène de la taille des sphères de PS par traitement par plasma O_2 [54].

iii) *Dépôt de couche atomique de ZnO par ALD (atomic layer deposition).*

A) Pourquoi utiliser la technique ALD pour faire le dépôt?

Par définition, le dépôt de couche atomique (ALD) est une méthode de dépôt en phase vapeur de couches ultra-minces (à l'échelle atomique). D'abord, il était connu sous le nom de ALE (Atomic Layer Epitaxy) [140]. Certaines sources donnent l'origine de l'ALD au professeur Aleskovskii et à son équipe en 1960 qui ont réalisé le dépôt de TiO_2 à partir de $TiCl_4$ et H_2O , ainsi que des dépôts de GeO_2 de $GeCl_4$ et H_2O [141]. Le dépôt de la couche atomique est une technique de dépôt dérivée de la technique CVD (Chemical Vapor Deposition). L'ALD repose sur 2 réactions absolument séparées en phase gazeuse [140]. Pendant le dépôt CVD, deux précurseurs A et B réagissent en phase gazeuse pour produire une couche mince sur la surface du substrat, tandis qu'en ALD les mêmes précurseurs réagissent séparément avec la surface du substrat, pour produire un revêtement uniforme et ultra-mince (tableau I.2). Le principe du dépôt par ALD est basé sur le fractionnement de la réaction de dépôt en 2 réactions auto-limitantes séparées (Figure I.9) en raison du mécanisme de dépôt décrit dans la figure I.9. Aucune autre technique de couche mince ne peut offrir la conformité et l'uniformité obtenue par l'ALD.

Pour pouvoir effectuer ces deux réactions auto-limitantes au cours de l'ALD, 4 étapes sont nécessaires (figure I.9) [142]:

- **Étape 1:** Injection du précurseur A (introduction du premier précurseur dans la chambre de dépôt pour réagir avec la surface du substrat et former une couche).
- **Étape 2:** Purger pour éliminer les sous-produits de la réaction.
- **Étape 3:** Injection du précurseur B (introduction du deuxième précurseur pour réagir avec la couche résultante de la réaction du premier précurseur avec le substrat).
- **Étape 4:** Purger pour éliminer les sous-produits de la réaction.

En raison de la nécessité de décomposer la réaction dans 2 réactions séparées pour pouvoir limiter le dépôt sur la surface du substrat, 2 étapes de purge ont été nécessaires après l'exposition du substrat aux deux précurseurs. Ce mécanisme induit un cycle long de l'ALD avec un dépôt dans la gamme d'angström, c'est-à-dire un taux de dépôt lent. Cet inconvénient de l'ALD est un avantage pour certaines applications qui nécessitent un haut degré de contrôle de l'épaisseur dans la gamme d'angströms.

Tableau I.2 : Les différences entre CVD et ALD.

CVD	ALD
Les réactifs à faible réactivité sont préférés	Les réactifs à grande réactivité sont préférés
Les réactifs réagissent ensemble à la surface et en phase gazeuse	Les réactifs réagissent séparément avec la surface: réaction superficielle limitée
Les précurseurs peuvent se décomposer à la température de dépôt	Les précurseurs ne doivent pas se décomposer à la température de dépôt.
Un flux uniforme de réactifs est nécessaire pour obtenir un dépôt uniforme	L'uniformité du dépôt est assurée par un mécanisme de saturation
L'épaisseur est contrôlée par le temps de traitement.	L'épaisseur est contrôlée par le nombre de cycles.

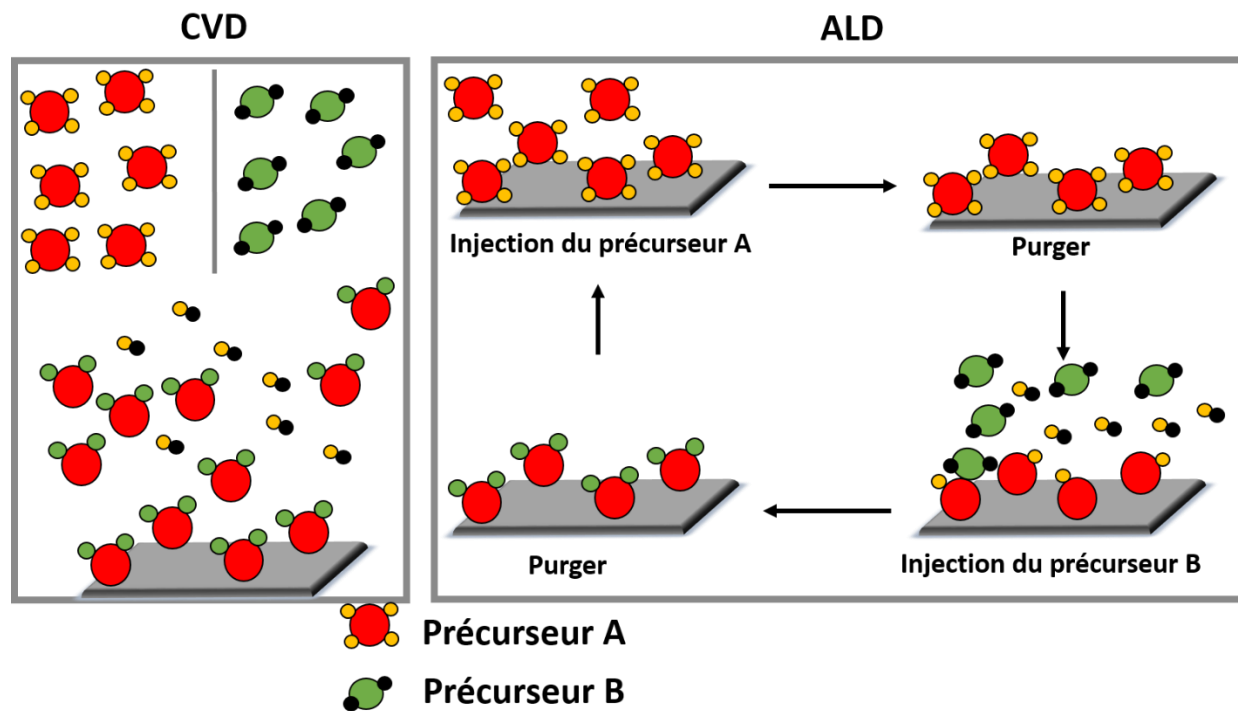


Figure I.9 Représentation schématique des deux techniques de dépôt CVD et ALD.

Différents matériaux ont été déposés en utilisant la technique ALD telle que les oxydes, les nitrures, les carbures, les chlorures et d'autres. Le tableau I.3 présente les différents matériaux déposés par ALD [143].

Tableau I.3 : Les différents types de matériaux déposés par ALD adaptés de la revue publiée par M. Ritala et J. Niinisto [143].

Oxydes dielectriques	Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , HfO_2 , Ta_2O_5 , Nb_2O_5 , Sc_2O_3 , Y_2O_3 , MgO , B_2O_3 , SiO_2 , GeO_2 , La_2O_3 , CeO_2 , PrO_x , Nd_2O_3 , Sm_2O_3 , EuO_x , Gd_2O_3 , Dy_2O_3 , Ho_2O_3 , Er_2O_3 , Tm_2O_3 , Yb_2O_3 , Lu_2O_3 , SrTiO_3 , BaTiO_3 , PbTiO_3 , PbZrO_3 , $\text{Bi}_x\text{Ti}_y\text{O}$, $\text{Bi}_x\text{Si}_y\text{O}$, SrTa_2O_6 , $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$, YScO_3 , LaAlO_3 , NdAlO_3 , GdScO_3 , LaScO_3 , LaLuO_3 , LaYbO_3 , $\text{Er}_3\text{Ga}_5\text{O}_{13}$
----------------------	-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

Oxydes conducteurs ou semi-conducteurs	In_2O_3 , $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$, $\text{In}_2\text{O}_3:\text{F}$, $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Zr}$, SnO_2 , $\text{SnO}_2:\text{Sb}$, Sb_2O_3 , ZnO , $\text{ZnO}:\text{Al}$, $\text{ZnO}:\text{B}$, $\text{ZnO}:\text{Ga}$, RuO_2 , RhO_2 , IrO_2 , Ga_2O_3 , VO_2 , V_2O_5 , WO_3 , W_2O_3 , NiO , CuO_x , FeO_x , CrO_x , CoO_x , MnO_x
Autres oxydes ternaires	LaCoO_3 , LaNiO_3 , LaMnO_3 , $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$
Nitride diélectriques ou semi-conducteurs	BN , AlN , GaN , InN , Si_3N_4 , Ta_3N_5 , Cu_3N , Zr_3N_4 , Hf_3N_4 , LaN , LuN
Nitrides métalliques	TiN , Ti-Si-N , Ti-Al-N , TaN , NbN , MoN , WN_x , WN_xC_y , Co_xN , Sn_xN
Semi-conducteurs II-VI	ZnS , ZnSe , ZnTe , CaS , SrS , BaS , CdS , CdTe , MnTe , HgTe
II-VI à base de phosphores	$\text{ZnS}:\text{M}$ ($\text{M}=\text{Mn}, \text{Tb}, \text{Tm}$); $\text{CaS}:\text{M}$ ($\text{M}=\text{Eu}, \text{Ce}, \text{Tb}, \text{Pb}$); $\text{SrS}:\text{M}$ ($\text{M}=\text{Ce}, \text{Tb}, \text{Pb}$)
Semi-conducteurs III-V	GaAs , AlAs , AlP , InP , GaP , InAs
Fluorures	CaF_2 , SrF_2 , MgF_2 , LaF_3 , ZnF_2
Éléments	Ru , Pt , Ir , Pd , Rh , Ag , Cu , Ni , Co , Fe , Mn , Ta , W , Mo , Ti , Al , Si , Ge
Autres semi-conducteurs	PbS , SnS , In_2S_3 , Sb_2S_3 , Cu_xS , CuGaS_2 , WS_2 , SiC , $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$
Autres	La_2S_3 , $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$, TiC_x , TiS_2 , TaC_x , WC_x , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, CaCO_3

La reproductibilité et le revêtement conforme obtenus par cette technique font de l'ALD la technique idéale pour la synthèse des matériaux nanostructurés. Le contrôle de l'épaisseur des couches uniformes obtenues par ALD permet l'intégration de nouveaux matériaux nanostructurés dans différents domaines d'applications énergétiques tels que les cellules solaires [144-149], la

catalyse [150-152], la photocatalyse [153-162] et la purification de gaz et de liquide [154, 163-165].

B) Dépôt de couche atomique de ZnO par ALD.

Le dépôt d'une couche mince et uniforme de ZnO par ALD (ZnO_{ALD}) à basse température sur l'ensemble substrat - sphères de PS est indispensable et joue essentiellement 3 rôles [3]:

- La couche mince de ZnO_{ALD} fixe les sphères de PS au substrat.
- Elle rend la surface électriquement active pour l'utiliser comme une électrode conductrice pour l'électrodéposition.
- Cette couche joue le rôle de couche de germination qui induit la croissance de ZnO monocristallin (minimum de défauts).
- Elle joue également un rôle de barrière de blocage des trous pour éviter les courts circuits entre le substrat (électrode) et le matériau de type p.

A noter que l'épaisseur de la couche de ZnO_{ALD} influe d'une manière significative sur le nombre de sites de germination et sur le diamètre des nanofils. Les chercheurs ont montré que le diamètre des nanofils augmente avec l'épaisseur de la couche de ZnO_{ALD} [166].

iv) Electrodéposition de nanofils de ZnO sous la forme de réseaux d'oursins organisés.

L'ensemble substrat/sphères de PS/ ZnO_{ALD} est utilisé comme cathode pour l'électrodéposition des réseaux de nanofils de ZnO en utilisant la méthode d'électroréduction de l'oxygène moléculaire (O_2) [107, 167]. La nucléation de ZnO a eu lieu dans les sites interstitiels entre les sphères de PS et sur les sphères de PS [3]. Le processus de nucléation a été effectué par la croissance des germes par la réaction entre les ions OH^- électrogénérés et les ions Zn^{2+} diffusés de la solution [3]. Ensuite, la croissance de ZnO se produit pendant un temps court sur le substrat et les sphères de PS pour produire des petits nanocristaux. Ces petits nanocristaux continuent de grossir et évoluent pour former des réseaux de nanofils sur le substrat et sur les sphères de PS [101, 107, 168]. Le dépôt de ZnO a eu lieu donc, depuis l'étape de nucléation, sur les sphères de PS et sur le substrat simultanément. En conséquence, les sphères de PS sont recouvertes d'une façon homogène par des nanofils de ZnO monocristallin reliés entre eux à leur base [3].

v) *Élimination des sphères de polystyrène*

L'obtention des oursins organisés à base de nanofils de ZnO nécessite une dernière étape d'élimination des sphères de polystyrène en les dissolvant dans le toluène ou en chauffant à haute température [54]. Figure I.10 schématise les différentes étapes du processus de fabrication des oursins organisés à base de nanofils de ZnO (U-ZnO NWs).

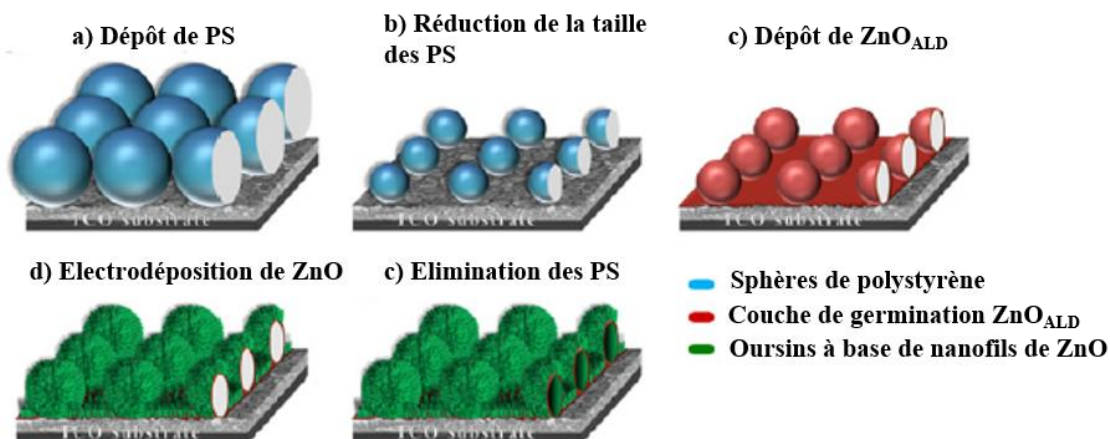


Figure I.10 Représentation schématique du processus de fabrication des oursins organisés à base de nanofils de ZnO. (a) Revêtement par immersion pour le dépôt d'une monocouche ordonnée de microsphères de polystyrène sur un substrat en verre recouvert de FTO; (b) Réduction de la taille des sphères à l'aide d'une gravure avec du plasma à l'oxygène. (c) Dépôt d'une couche mince uniforme conforme d'environ 20 nm de ZnO par ALD; (d) Electrodeposition des nanofils de ZnO de type n avec longueur et diamètre contrôlés; (e) Formation des oursins organisés à base de nanofils de ZnO en éliminant les sphères de PS [54].

Les réseaux d'oursins organisés à base de nanofils de ZnO peuvent ensuite être utilisés comme des briques de construction pour différentes applications optoélectroniques afin d'améliorer les performances de divers nanodispositifs

I.3 Différentes applications des nanofils de ZnO

Comme nous l'avons déjà dit, les nanostructures 1D s'étendent désormais sur une large gamme d'applications telles que: les diodes émettrices de lumières [55, 56], la fabrication des nano-lasers, les transistors à effet de champ [57], les dispositifs optoélectroniques [58-62], les cellules solaires

nanostructurées [63, 64], les capteurs [65], les capteurs d'UV [169, 170], les biocapteurs [171, 172], les dispositifs thermo-électriques [66], la photo-catalyse [67, 68] et la piézoélectronique [69-71]. Dans ces domaines, les nanofils de ZnO présentent des propriétés uniques et supérieures par rapport à leurs homologues en couche massive telles qu'une grande surface spécifique, un transport direct des électrons et un rapport surface/volume relativement élevé. La géométrie unique des nanofils offre donc une amélioration de l'absorption optique et du piégeage lumineux à travers un large spectre tout en réduisant la réflexion optique et offre un meilleur contrôle de la diffusion de la lumière. En outre, la capacité d'intégrer les nanofils de ZnO dans une large gamme d'applications a créé un nouveau chemin vers les systèmes électroniques et optoélectroniques qui pourraient éventuellement réaliser une production en série à l'échelle industrielle [59]. Un aspect essentiel de la production en série, à l'échelle industrielle, de dispositifs basés sur les nanofils de ZnO est l'uniformité et la contrôlabilité précise des dimensions et des propriétés de ces nanofils [173]. Ce qui a poussé les chercheurs à mettre leur effort pour élaborer une nouvelle architecture en 3D des nanofils de ZnO afin d'augmenter la surface spécifique et de mieux contrôler les dimensions et les propriétés de ces nanofils [54].

Dans ce chapitre, nous allons développer l'intégration de ces nanostructures à base de ZnO dans le domaine de l'énergie renouvelable et les applications photovoltaïques.

I.4 Energie renouvelable et cellules solaires nanostructurées

L'énergie peut être obtenue à partir de différentes sources telles que les produits chimiques (combustibles fossiles), solaire (cellule photovoltaïque), nucléaire (uranium) et thermo-mécanique (vent, eau et eau chaude) [174]. Chaque type d'énergie a ses propres limitations. L'utilisation de combustibles fossiles conduit à la production du CO₂ à effet de serre qui réchauffe la terre et pollue l'environnement. L'utilisation de l'énergie nucléaire conduit à des déchets nucléaires à partir de la production des molécules radioactives. À l'heure actuelle, les combustibles fossiles et nucléaires sont les principaux fournisseurs d'énergie pour le monde entier. L'augmentation du besoin énergétique avec le temps devrait conduire à une augmentation des concentrations atmosphériques du gaz à effet de serre (CO₂) et l'épuisement des combustibles fossiles (en particulier le pétrole, le charbon et le gaz naturel) dans les décennies à venir. L'émission continue de CO₂ est une menace sérieuse pour l'environnement. L'augmentation de la concentration de CO₂ dans l'atmosphère entraînera le réchauffement de la terre [174] et, par conséquent, un changement du climat.

L'énergie solaire et thermomécanique est donc considérée comme une alternative verte aux combustibles fossiles en se dirigeant vers des énergies propres et renouvelables. Afin de répondre à la croissance de la demande mondiale en énergie, tout en produisant moins de CO₂, nous devons augmenter notre utilisation des sources d'énergies renouvelables comme l'énergie solaire, la géothermie et le vent [175].

Le principe de la cellule photovoltaïque consiste à exploiter l'énergie solaire pour générer de l'électricité, ce qui constitue une énergie propre et renouvelable. Lorsque la cellule, à base de semi-conducteurs (jonction p-n), absorbe la lumière solaire, elle devient photosensible et génère des paires électrons-trous qui doivent être séparés. Les électrons e⁻ seront transférés vers la bande de conduction du semi-conducteur de type n. Les trous h⁺ seront transférés vers le semi-conducteur de type p ce qui résulte une génération de l'électricité (Figure I.11).

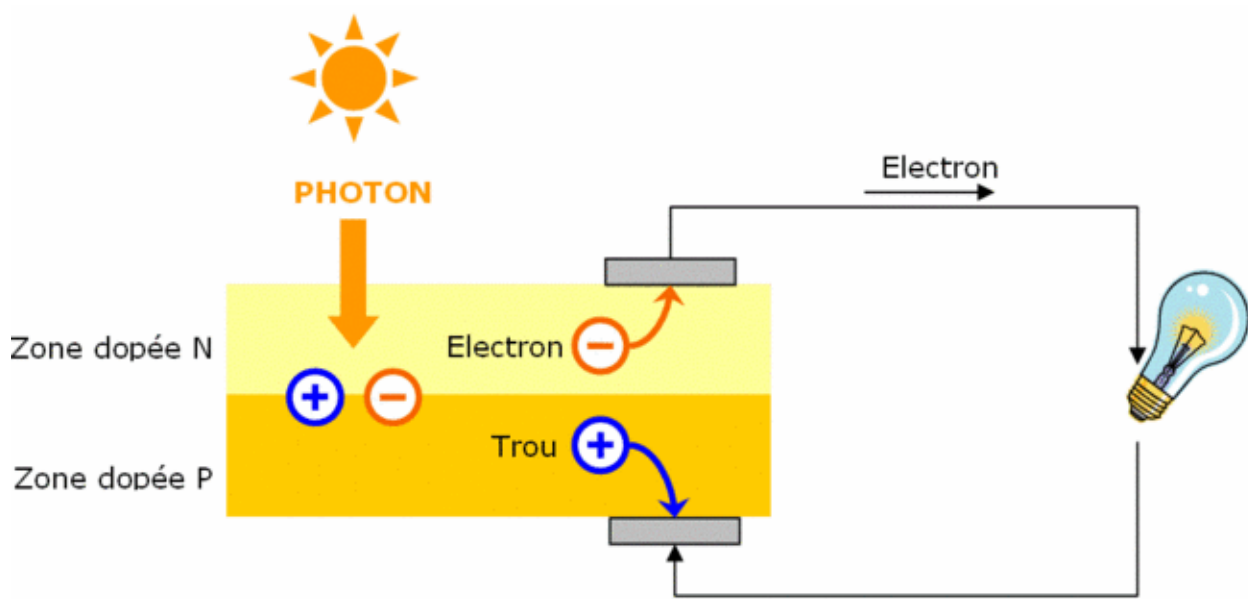


Figure I.11 Représentation schématique de la cellule solaire (jonction p-n).

L'utilisation d'un procédé industriel simple pour exploiter l'énergie solaire, avec des matériaux à faible coût est actuellement un défi dans le monde entier. Durant ces vingt dernières années, les chercheurs ont réussi à convertir l'énergie solaire en électricité, et ceci en utilisant des matériaux à faibles coûts pour la fabrication des cellules solaires nanostructurées. Ces travaux ont été élaborés comme une alternative aux cellules photovoltaïques traditionnelles basées sur l'utilisation de

silicium monocristallin (Si) qui joue le rôle d'un semi-conducteur de type N. Le silicium cristallin est à la base de 90% des dispositifs photovoltaïques commerciaux. Mais cette technologie à base de Si nécessite une haute énergie pour cristalliser le silicium ce qui empêche la réduction du coût de production et sa fabrication produit des sous-produits toxiques [176].

En 1991, O'Regan et Grätzel [177] ont élaboré une cellule solaire basée sur des nanoparticules de TiO_2 sensibilisée par une monocouche de colorant (Dye Sensitized Solar Cells ou DSSC). La cellule solaire sensibilisée aux colorants (DSSC) est devenue une alternative prometteuse aux cellules solaires commerciales en raison de leur faible coût de production et de leur facilité de fabrication [178-181]. Jusqu'à maintenant les meilleurs rendements de conversion photovoltaïque obtenu avec ce type de cellule solaire (DSSC) sont de 11% [182-184].

Les DSSCs sont généralement composées de nanoparticules d'oxyde de titane (TiO_2) déposé sur une électrode de verre recouverte d'une couche conductrice (Transparent Conducting Oxide, TCO ou Indium Tin Oxyde, ITO). Les nanoparticules de TiO_2 sont ensuite recouvertes par une monocouche de colorant. Un couple redox (I^-/I_3^-) [182, 185] jouant le rôle de l'électrolyte est ensuite déposé, remplissant ainsi les pores de l'électrode. Au final, une contre électrode de platine est déposée sur TCO ou ITO et placée au-dessus de l'ensemble TiO_2 – colorant – (I^-/I_3^-). La structure de la cellule DSSC est schématisée à la figure I.12. Les nanoparticules de TiO_2 sont déposés sur le TCO ou l'ITO par la méthode dite du 'Docteur Blade' puis recuites entre 450 et 550 °C pour les compacter. Le colorant adsorbé chimiquement à la surface de TiO_2 est à base de complexes de métaux de transition, dont le plus utilisé est le ruthénium.

Le principe de la DSSC est basé sur la photo-excitation des molécules de colorants adsorbées sur des nanoparticules d'oxyde de titane (TiO_2) qui est un semiconducteur à large bande interdite (3,2 eV) de type n. L'absorption de la lumière solaire est donc accomplie par les molécules de colorant. Par conséquent, des électrons vont être photogénérés. Les électrons photogénérés par les molécules de colorant sont injectés dans la bande de conduction d'un semi-conducteur nanostructuré à large bande interdite (TiO_2 , ZnO), pour être transporté vers le collecteur de courant (Figure I.12). Par la suite, le colorant est régénéré par le couple redox de l'électrolyte (I^-/I_3^-) [186].

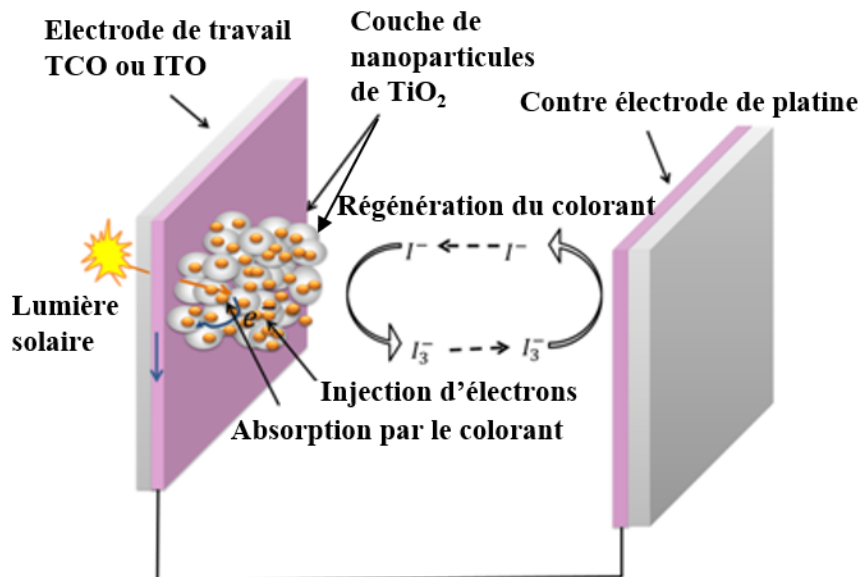


Figure I.12 : Schéma de la cellule solaire nanocristalline à colorant basée sur les nanoparticules de TiO₂ et ses différents constituants [187].

Le transport des charges à travers les différents constituants des DSSCs est schématisé dans la Figure I.13. Une fois le colorant (C) est excité (C^{*}) par l'absorption d'un photon $h\nu$ provenant de la lumière solaire (Equation I.9), il assure le transfert des électrons vers la bande de conduction de TiO₂. Ensuite, le processus de diffusion des électrons débute dans le TiO₂ et s'arrête à l'interface TiO₂/TCO ou TiO₂/ITO. Au final, les électrons passent dans le circuit externe. Les charges positives (C⁺) générées par le colorant (Equation I.10) sont réduites dans l'électrolyte par I⁻ (Equation I.11), alors que les I₃⁻ générés diffusent vers l'électrode de platine pour être réduits en I⁻ (Equation I.12).



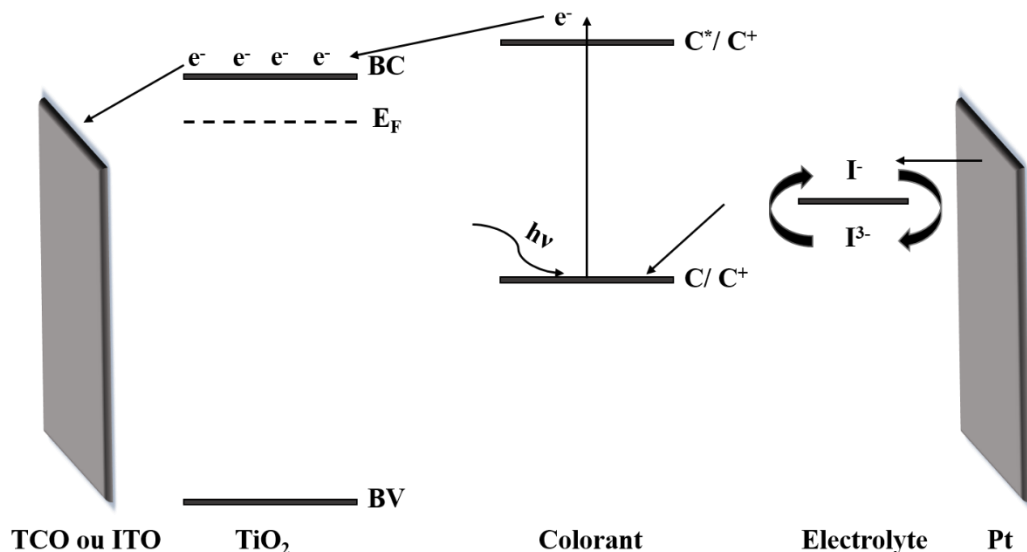


Figure I.13 : Schéma énergétique de la cellule solaire à colorant.

I.5 Les nanofils de ZnO dans les cellules solaires nanostructurées DSSC

Les DSSC classiques sont constituées d'une couche nanocristalline mésoporeuse de nanoparticules de TiO_2 (Figure I.12) qui possède une grande surface spécifique et par suite une grande surface d'adsorption du colorant sur les nanoparticules. Cependant, les nanoparticules possèdent de nombreux joints de grains ce qui induit une difficulté de transport électronique direct à cause du long trajet (10^6 nanoparticules pour $10 \mu\text{m}$ d'épaisseur) que va parcourir l'électron avant d'être collecté par le TCO ou l'ITO [188]. Ces limitations induisent une augmentation du taux de recombinaison des paires électron-trou photogénérées et abaisse par conséquent le rendement photovoltaïque [188, 189]. Une condition majeure pour la production d'électricité avec un rendement photovoltaïque élevé est que les paires électron-trou ne doivent pas se recombiner (ou très rarement).

En réponse à cela, l'élaboration de nanofils semi-conducteurs (ZnO , GaN , Si , etc...) et l'intégration de ces derniers dans le domaine photovoltaïque a suscité l'intérêt d'un grand nombre de chercheurs durant ces dix dernières années. Aujourd'hui, les recherches récentes se concentrent sur l'utilisation d'autres semi-conducteurs à large bande interdite afin d'augmenter le transport direct d'électrons et par suite augmenter le rendement photovoltaïque [190, 191]. Le

développement des cellules photovoltaïques nanostructurées à faible coût en utilisant comme alternative des réseaux de nanofils monocristallins de ZnO semble être une option très prometteuse surtout que le ZnO possède une transparence à la lumière solaire similaire à celle de TiO₂.

Durant ces dix dernières années, les chercheurs ont expliqué que les réseaux de nanofils de ZnO [192] présentent des propriétés électroniques supérieures que celles des nanoparticules de TiO₂. En effet, Hendry *et al.* [193] ont calculé la mobilité des électrons dans les couches mésoporeuses de nanoparticules de TiO₂ et ils ont remarqué des valeurs beaucoup plus faibles de $10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ que celles trouvées pour les nanofils de ZnO par Konekamp *et al.* ($23 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) [194]. Les nanofils de ZnO présentent donc une morphologie idéale qui facilite le transfert des charges photogénérées et augmente la collecte des photons solaires grâce à sa morphologie qui augmente la diffusion de la lumière solaire. En plus, les nanofils monocristallins représentent un chemin direct pour le transport des électrons ce qui minimise les éventuelles recombinaisons rencontrées dans les couches de nanoparticules de TiO₂ [195].

En réponse à cela, plusieurs équipes de recherche [63, 190, 196-199] ont substitué les nanoparticules de TiO₂ dans les DSSC par des réseaux de nanofils ou nanotubes de ZnO. Des rendements de conversion entre 0.7 % et 0.8 % ont été obtenus en utilisant les réseaux de nanofils de ZnO dans les DSSC [190, 199, 200]. Toutefois, un rendement de conversion plus faible (0.29 %) a été obtenu en utilisant des nanotubes de ZnO comme briques de construction des cellules solaires à colorant [191]. D'autres groupes ont adopté le même principe de la cellule de Grätzel à base de nanofils de ZnO, en substituant le colorant par des polymères absorbants [201-203] ou par des boîtes quantiques de CdSe [204].

Bien que les nanofils de ZnO assurent un chemin direct de transport des électrons vers l'électrode et par suite la collecte rapide de charges générées, il s'avère que l'efficacité de conversion est limitée par la faible surface spécifique des nanofils en comparaison avec les nanoparticules [63, 196, 200]. Ces nanostructures ont une efficacité de récolte de lumière inférieure à 10%, ce qui peut être amélioré en augmentant la surface spécifique des nanofils avec le contrôle des dimensions de chaque nanofil individuel comme indiqué dans la littérature [63, 196].

Pour réussir ce défi, notre groupe [54] a montré la validité expérimentale d'adopter une nouvelle architecture en 3D pour fabriquer des réseaux bien ordonnés d'oursins organisés à base de nanofils

de ZnO pour des applications photovoltaïques [3, 166]. Cette architecture a combiné les propriétés des matériaux 1D et 3D et engendre donc une surface spécifique plus élevée et un meilleur contrôle des dimensions des nanofils. Ils ont appliqué ces nanostructures 3D de ZnO de différentes dimensions et morphologies dans les cellules solaires nanostructurées ETA (Extremely Thin Absorber) à base de ZnO/CdSe/CuSCN. Une augmentation presque linéaire de l'efficacité de conversion de 0,37% à plus de 1,33% a été observée en augmentant simplement la longueur des nanofils de ZnO de 0,3 μm à 1 μm . Toutefois, une optimisation plus précise de la géométrie des oursins organisés à base de nanofils de ZnO, des matériaux et des épaisseurs des couches d'absorbeur et de collecteur de trous sont indispensables afin d'augmenter la performance des cellules solaires pour ce genre d'architecture.

Pour surmonter ces limitations et améliorer la performance des cellules solaires, les nanofils de ZnO et les oursins organisés à base de nanofils de ZnO de différentes dimensions seront préparés avec une optimisation plus précise de la géométrie des oursins. Ces dernières seront utilisées pour la première fois comme briques de construction pour fabriquer des DSSC. Le fait de déposer une couche de ZnO par ALD sur le TCO ou ITO qui joue le rôle de couche de germination pourra aider à mieux contrôler les dimensions des nanofils de ZnO. De plus, le revêtement des nanofils et des oursins à base nanofils de ZnO par une couche mince et uniforme de TiO_2 par ALD pourra être une bonne solution pour diminuer la recombinaison des charges dans les DSSC et améliorer l'efficacité de conversion.

I.6 Conclusion générale

Les nanomatériaux semi-conducteurs offrent un grand potentiel pour diverses applications photoniques, optoélectroniques et photovoltaïques. Parmi ces nanomatériaux semi-conducteurs, l'oxyde de zinc (ZnO) est largement utilisé grâce à sa non-toxicité, son faible coût et de sa disponibilité. L'ALD une technique de dépôt en phase vapeur de couches ultraminces et uniformes adaptée pour différents domaines d'applications tels que le domaine électronique, optique, optoélectronique, les capteurs et la batterie. L'épaisseur de la couche de ZnO obtenue par ALD influe d'une manière significative sur le nombre de sites de germination et sur le diamètre des nanofils. La méthode de dépôt électrochimique des nanofils de ZnO en solution se révèle être une alternative à faible énergie (température $<100^\circ\text{C}$) bien adaptée à la production à grande échelle

avec des coûts moins élevés. Les nanofils de ZnO possèdent une structure idéale pour collecter les électrons et assurer leur transfert dans les cellules solaires nanostructurées. Cependant, la faible surface spécifique des nanofils par rapport aux nanoparticules a poussé les chercheurs à élaborer une nouvelle architecture en 3D en forme d'oursins organisés à base de nanofils de ZnO. Cette architecture combine les propriétés des matériaux 1D et 3D et offre une plus grande surface spécifique et un meilleur contrôle des dimensions des nanofils de ZnO.

La production de cellules solaires au silicium reste trop coûteuse au niveau commercial. La cellule solaire sensibilisée aux colorants (DSSC) est devenue une alternative prometteuse aux cellules solaires commerciales en raison de leur faible coût de production et de leur facilité de fabrication. Les nanostructures 1D et 3D à base de nanofils de ZnO montrent un avenir prometteur pour les cellules solaires à colorant en raison de la grande surface d'absorption du colorant sur ces nanostructures. Nous avons donc présenté dans ce chapitre les différentes nanostructures de ZnO, leurs propriétés, leurs méthodes de synthèse et leurs applications et plus précisément dans la cellule solaire à colorant.

I.7 Objectives de cette thèse

L'objectif de ce travail de thèse est d'approfondir les connaissances sur le mécanisme de croissance des réseaux des nanofils de ZnO par la méthode de réduction électrochimique de l'oxygène moléculaire afin de contrôler leurs dimensions d'une façon précise. Un objectif de cette étude est de faire croître les nanofils de ZnO sur une couche mince de ZnO_{ALD} (couche de germination) de différentes épaisseurs afin de mieux contrôler la croissance des nanofils et également d'essayer de trouver des méthodes simples pour obtenir des morphologies tridimensionnelles alternatives aux nanofils comme par exemple des oursins organisés à base de nanofils de ZnO pour augmenter la surface spécifique et le contrôle des dimensions de ces nanofils. Les diamètres, la densité et la morphologie de ces nanofils seront ajustés soit en modifiant les diamètres de sphères de PS utilisées soit en modulant les paramètres expérimentaux durant la déposition. Ensuite, il s'agira d'appliquer ces nanostructures 1D et 3D de ZnO de différentes dimensions et morphologies dans les cellules solaires DSSC afin d'augmenter leur rendement photovoltaïque et de mieux comprendre leur mécanisme de fonctionnement.

Un autre objectif de cette étude est de supprimer l'équilibre délicat entre le transport de charges et la recombinaison des paires électron-trou en utilisant une architecture spécifique de matériaux

semi-conducteurs pour accélérer le transport d'électrons et minimiser la recombinaison des charges. Pour cela, les deux stratégies principales pour augmenter le rendement photovoltaïque seront soit l'optimisation des dimensions des nanofils, soit l'utilisation d'une autre architecture en 3D, tel que les oursins organisés à base de nanofils de ZnO.

I.8 Références

1. Joannopoulos, J.D., P.R. Villeneuve, and S. Fan, *Photonic crystals: putting a new twist on light*. Nature, 1997. **386**(6621): p. 143.
2. Hübler, A.W. and O. Osuagwu, *Digital quantum batteries: Energy and information storage in nanovacuum tube arrays*. Complexity, 2010. **15**(5): p. 48-55.
3. Jamil Elias, C.L.v.-C.m., Mikhael Bechelany, Johann Michler, Guillaume-Yangshu Wang, Zhao Wang, and Laetitia Philippe, *Hollow Urchin-like ZnO thin Films by Electrochemical Deposition*. Adv. Mater., 2010. **22**: p. 1607–1612.
4. WAUTELLET, M., ROBERT, Jonny, *Les nanotechnologies: des enjeux multiples*. Chimie nouvelle, 2005. **23**(90): p. 101-107.
5. Bunn, C. *A comparative review of ZnO materials and devices*. in *Proc. Phys. Soc., London*. 1935.
6. Damen, T.C., Porto, SPS, Tell, B, *Raman effect in zinc oxide*. Physical Review, 1966. **142**(2): p. 570.
7. Mollwo, E., *Z. angew. Phys*, 1954. **6**: p. 257.
8. Galli, G., Coker, JE, *Epitaxial ZnO on sapphire*. Applied physics letters, 1970. **16**(11): p. 439-441.
9. Drapak, I., *Visible luminescence of a ZnO-Cu2O heterojunction*. 1968, AMER INST PHYSICS CIRCULATION FULFILLMENT DIV, 500 SUNNYSIDE BLVD, WOODBURY, NY 11797-2999. p. 513-624.
10. Tsurkan, A., Fedotova, ND, Kicherman, LV, Pas' ko, PG, *Injection electroluminescence in n-ZnO-p-ZnTe heterojunctions*. Fizika i Tekhnika Poluprovodnikov, 1975. **9**(6): p. 1183-1185.
11. Klingshirn, C., *ZnO: Material, Physics and Applications*. ChemPhysChem, 2007. **8**(6): p. 782-803.
12. Klingshirn, C., Fallert, J, Zhou, H, Sartor, J, Thiele, C, Maier-Flaig, F, Schneider, D, Kalt, H, *65 years of ZnO research—old and very recent results*. physica status solidi (b), 2010. **247**(6): p. 1424-1447.
13. Tsonev, D., et al., *A 3-Gb/s single-LED OFDM-based wireless VLC link using a gallium nitride μ LED*. IEEE Photon. Technol. Lett., 2014. **26**(7): p. 637-640.
14. Wang, Z.L., *ZnO nanowire and nanobelt platform for nanotechnology*. Materials Science and Engineering: R: Reports, 2009. **64**(3): p. 33-71.
15. Norton, D.P., Heo, YW, Ivill, MP, Ip, K, Pearton, SJ, Chisholm, Matthew F, Steiner, T, *ZnO: growth, doping & processing*. Materials today, 2004. **7**(6): p. 34-40.
16. Park, Y., Litton, CW, Collins, TC, Reynolds, DC, *Exciton spectrum of ZnO*. Physical Review, 1966. **143**(2): p. 512.
17. Pearton, S., Norton, DP, Ip, K, Heo, YW, Steiner, T, *Recent progress in processing and properties of ZnO*. Progress in materials science, 2005. **50**(3): p. 293-340.
18. Madelung, O., *Semiconductors Basic Data*, E.S. Verlag, Editor. 1996: Berlin.
19. Steiner, T., *Semiconductor Nanostructures for Optoelectronic Applications*. Sensor Review, 2004. **24**(3): p. 320-320.

20. Mang, A., K. Reimann, and S. Rübenacke, *Band gaps, crystal-field splitting, spin-orbit coupling, and exciton binding energies in ZnO under hydrostatic pressure*. Solid State Communications, 1995. **94**(4): p. 251-254.
21. Özgür, Ü., et al., *A comprehensive review of ZnO materials and devices*. Journal of Applied Physics, 2005. **98**(4): p. 041301.
22. Ko, H.J., et al., *Biexciton emission from high-quality ZnO films grown on epitaxial GaN by plasma-assisted molecular-beam epitaxy*. Applied Physics Letters, 2000. **77**(4): p. 537-539.
23. Huang, M.H., et al., *Room-Temperature Ultraviolet Nanowire Nanolasers*. Science, 2001. **292**(5523): p. 1897-1899.
24. Tsukazaki, A., et al., *Repeated temperature modulation epitaxy for p-type doping and light-emitting diode based on ZnO*. Nat Mater, 2005. **4**(1): p. 42-46.
25. Ryu, Y., Kim, WJ, White, HW, *Fabrication of homostructural ZnO p-n junctions*. Journal of Crystal growth, 2000. **219**(4): p. 419-422.
26. Mandalapu, L., Yang, Z, Xiu, FX, Zhao, DT, Liu, JL, *Homojunction photodiodes based on Sb-doped p-type ZnO for ultraviolet detection*. Applied physics letters, 2006. **88**(9): p. 092103.
27. Chu, S., Olmedo, Mario, Yang, Zheng, Kong, Jieying, Liu, Jianlin, *Electrically pumped ultraviolet ZnO diode lasers on Si*. Applied Physics Letters, 2008. **93**(18): p. 181106.
28. Paraguay D, F., Estrada L, W., Acosta N, D. R., Andrade, E., Miki-Yoshida, M., *Growth, structure and optical characterization of high quality ZnO thin films obtained by spray pyrolysis*. Thin Solid Films, 1999. **350**(1): p. 192-202.
29. D. M. Bagnall, Y.F.C., Z. Zhu, T. Yao, S. Koyama, M. Y. Shen, T. Goto, *Optically pumped lasing of ZnO at room temperature*. Applied Physics Letters, 1997. **70**(17): p. 2230-2232.
30. Reynolds, D.C., Look, David C, Jogai, B, *Optically pumped ultraviolet lasing from ZnO*. Solid State Communications, 1996. **99**(12): p. 873-875.
31. Ambersley, M.D. and C.W. Pitt, *Piezoelectric ZnO transducers produced by r.f. magnetron sputtering*. Thin Solid Films, 1981. **80**(1): p. 183-195.
32. Kamalasanan, M.N. and S. Chandra, *Sol-gel synthesis of ZnO thin films*. Thin Solid Films, 1996. **288**(1): p. 112-115.
33. Funakubo, H., et al., *Orientation Control of ZnO Thin Film Prepared by CVD*. Journal of Electroceramics, 1999. **4**(1): p. 25-32.
34. Sakurai, K., Kanehiro, Masahiko, Nakahara, Ken, Tanabe, Tetsuhiro, Fujita, Shizuo, Fujita, Shigeo, *Effects of oxygen plasma condition on MBE growth of ZnO*. Journal of crystal growth, 2000. **209**(2): p. 522-525.
35. Yamamoto, T., Shiosaki, Tadashi, Kawabata, Akira, *Characterization of ZnO piezoelectric films prepared by rf planar-magnetron sputtering*. Journal of Applied Physics, 1980. **51**(6): p. 3113-3120.
36. Molarius, J., et al., *Piezoelectric ZnO films by r.f. sputtering*. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2003. **14**(5): p. 431-435.
37. Ondo-Ndong, R., Ferblantier, G, Pascal-Delannoy, Frédérique, Boyer, Alexandre, Foucaran, A, *Electrical properties of zinc oxide sputtered thin films*. Microelectronics journal, 2003. **34**(11): p. 1087-1092.
38. Gardeniers, J., Rittersma, ZM, Burger, GJM, *Preferred orientation and piezoelectricity in sputtered ZnO films*. Journal of Applied physics, 1998. **83**(12): p. 7844-7854.
39. Nanto, H., et al., *Zinc oxide thin-film chemical sensors in conjunction with neural network pattern recognition for trimethylamine and dimethylamine gases*. Journal of Materials Science, 1994. **29**(24): p. 6529-6532.

40. Maeda, K., Sato, Mitsuru, Niikura, Ikuo, Fukuda, Tsuguo, *Growth of 2 inch ZnO bulk single crystal by the hydrothermal method*. Semiconductor Science and Technology, 2005. **20**(4): p. 49.
41. Wirunmongkol, T., N. O-Charoen, and S. Pavasupree, *Simple Hydrothermal Preparation of Zinc Oxide Powders Using Thai Autoclave Unit*. Energy Procedia, 2013. **34**: p. 801-807.
42. D. Chen, X.J., G. Cheng *Hydrothermal synthesis of zinc oxide powders with different morphologies* Solid State Commun., 2000. **113**: p. 363-366.
43. Look, D.C., Reynolds, Donald C, Sizelove, JR, Jones, RL, Litton, Cole W, Cantwell, G, Harsch, WC, *Electrical properties of bulk ZnO*. Solid state communications, 1998. **105**(6): p. 399-401.
44. Nemeth, J.N.a.B., *Pressurized melt growth of ZnO boules*. Semicond. Sci. Technol. , 2005. **20**: p. S45.
45. Ive, T., et al., *Step-flow growth of ZnO(0 0 0 1) on GaN(0 0 0 1) by metalorganic chemical vapor epitaxy*. Journal of Crystal Growth, 2008. **310**(15): p. 3407-3412.
46. Heinze, S., Krtschil, A, Bläsing, J, Hempel, T, Veit, P, Dadgar, A, Christen, J, Krost, A, *Homoepitaxial growth of ZnO by metalorganic vapor phase epitaxy in two-dimensional growth mode*. Journal of Crystal Growth, 2007. **308**(1): p. 170-175.
47. Ardakani, H.K., *Electrical conductivity of in situ "hydrogen-reduced" and structural properties of zinc oxide thin films deposited in different ambients by pulsed excimer laser ablation*. Thin Solid Films, 1996. **287**(1-2): p. 280-283.
48. Quaranta, F., Valentini, Antonio, Rizzi, Federica R, Casamassima, Giuseppe, *Dual-ion-beam sputter deposition of ZnO films*. Journal of Applied Physics, 1993. **74**(1): p. 244-248.
49. Iijima, S., *Helical microtubules of graphitic carbon*. Nature, 1991. **354**(6348): p. 56-58.
50. Elias, J., R. Tena-Zaera, and C. Lévy-Clément, *Electrodeposition of ZnO nanowires with controlled dimensions for photovoltaic applications: Role of buffer layer*. Thin Solid Films, 2007. **515**(24): p. 8553-8557.
51. Wang, Z.L., *Nanostructures of zinc oxide*. Materials Today, 2004. **7**(6): p. 26-33.
52. Pan, Z.W., Z.R. Dai, and Z.L. Wang, *Nanobelts of Semiconducting Oxides*. Science, 2001. **291**(5510): p. 1947-1949.
53. Duan, X., et al., *Indium phosphide nanowires as building blocks for nanoscale electronic and optoelectronic devices*. Nature, 2001. **409**(6816): p. 66-69.
54. J. Elias, M.B., I. Utke, R. Erni, D. Hosseini, J. Michler, L. Philippe, *Urchin-inspired zinc oxide as building blocks for nanostructured solar cells*. Nano Energy, 2012. **1**: p. 696–705.
55. Tomioka, K., et al., *GaAs/AlGaAs Core Multishell Nanowire-Based Light-Emitting Diodes on Si*. Nano Letters, 2010. **10**(5): p. 1639-1644.
56. Dai, J., et al., *White light emission from CdTe quantum dots decorated n-ZnO nanorods/p-GaN light-emitting diodes*. Applied Physics Letters, 2011. **99**(6): p. 063112.
57. Vandenbrouck, S., Madjour, Kamel, Théron, Didier, Dong, Yajie, Li, Yat, Lieber, Charles M, Gaquiere, Christophe, *12 GHz f_{MAX} GaN/AlN/AlGaN Nanowire MISFET*. IEEE Electron Device Letters, 2009. **30**(4): p. 322-324.
58. Gargas, D.J., Toimil-Molares, Maria Eugenia, Yang, Peidong, *Imaging Single ZnO Vertical Nanowire Laser Cavities Using UV-laser Scanning Confocal Microscopy*. Journal of the American Chemical Society, 2009. **131**(6): p. 2125-2127.
59. Wang, X., C.J. Summers, and Z.L. Wang, *Large-Scale Hexagonal-Patterned Growth of Aligned ZnO Nanorods for Nano-optoelectronics and Nanosensor Arrays*. Nano Letters, 2004. **4**(3): p. 423-426.
60. Garnett, E. and P. Yang, *Light Trapping in Silicon Nanowire Solar Cells*. Nano Letters, 2010. **10**(3): p. 1082-1087.
61. Qian, F., et al., *Multi-quantum-well nanowire heterostructures for wavelength-controlled lasers*. Nat Mater, 2008. **7**(9): p. 701-706.
62. Yan, R., D. Gargas, and P. Yang, *Nanowire photonics*. Nat Photon, 2009. **3**(10): p. 569-576.

63. M. Law, L.E.G., J. C. Johnson, R. Saykally, and P. Yang, *Nanowire dye-sensitized solar cells*. Nature Materials, 2005. **4**(6): p. 455–459.
64. Tian, B., T.J. Kempa, and C.M. Lieber, *Single nanowire photovoltaics*. Chemical Society Reviews, 2009. **38**(1): p. 16-24.
65. Ponzoni, A., et al., *Ultrasensitive and highly selective gas sensors using three-dimensional tungsten oxide nanowire networks*. Applied Physics Letters, 2006. **88**(20): p. 203101.
66. Hochbaum, A.I. and P. Yang, *Semiconductor Nanowires for Energy Conversion*. Chemical Reviews, 2010. **110**(1): p. 527-546.
67. Shi, J. and X. Wang, *Functional semiconductor nanowires via vapor deposition*. Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena, 2011. **29**(6): p. 060801.
68. Boettcher, S.W., et al., *Energy-conversion properties of vapor-liquid-solid-grown silicon wire-array photocathodes*. Science, 2010. **327**(5962): p. 185-187.
69. Wang, Z.L., et al., *Lateral nanowire/nanobelt based nanogenerators, piezotronics and piezo-phototronics*. Materials Science and Engineering: R: Reports, 2010. **70**(3): p. 320-329.
70. Wang, Z.L., *Piezopotential gated nanowire devices: Piezotronics and piezo-phototronics*. Nano Today, 2010. **5**(6): p. 540-552.
71. Wang, Z.L., *Piezotronic and Piezophototronic Effects*. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2010. **1**(9): p. 1388-1393.
72. Elias, J., R. Tena-Zaera, and C. Lévy-Clément, *Electrodeposition of ZnO nanowires with controlled dimensions for photovoltaic applications: Role of buffer layer*. Thin Solid Films, 2007. **515**(24): p. 8553-8557.
73. Liao, L., et al., *Size Dependence of Gas Sensitivity of ZnO Nanorods*. The Journal of Physical Chemistry C, 2007. **111**(5): p. 1900-1903.
74. G. Boschloo, T.E., A. Hagfeldt, , *Nanostructured Materials for Solar Energy Conversion*, T. Soga, Editor. 2006, Elsevier. p. 227–254.
75. C. Le´vy-Cle´ment, A.H., *Nanostructured Materials for Solar Energy Conversion*, T. Soga, Editor. 2006, Elsevier. p. 444–484
76. Lou, X.W., L.A. Archer, and Z. Yang, *Hollow Micro-/Nanostructures: Synthesis and Applications*. Advanced Materials, 2008. **20**(21): p. 3987-4019.
77. Gonzalez-Valls, I. and M. Lira-Cantu, *Vertically-aligned nanostructures of ZnO for excitonic solar cells: a review*. Energy & Environmental Science, 2009. **2**(1): p. 19-34.
78. Cui, J., *Zinc oxide nanowires*. Materials Characterization, 2012. **64**: p. 43-52.
79. Vayssieres, L., *Growth of Arrayed Nanorods and Nanowires of ZnO from Aqueous Solutions*. Advanced Materials, 2003. **15**(5): p. 464-466.
80. Roche, S., *Carbon nanotubes: Exceptional mechanical and electronic properties*. Annales de Chimie Science des Matériaux, 2000. **25**(7): p. 529-532.
81. Hu, J., et al., *Controlled growth and electrical properties of heterojunctions of carbon nanotubes and silicon nanowires*. Nature, 1999. **399**(6731): p. 48-51.
82. Li, L., et al., *Direct Electrodeposition of ZnO Nanotube Arrays in Anodic Alumina Membranes*. The Journal of Physical Chemistry C, 2007. **111**(20): p. 7288-7291.
83. Zeng, H., et al., *Template Deformation-Tailored ZnO Nanorod/Nanowire Arrays: Full Growth Control and Optimization of Field-Emission*. Advanced Functional Materials, 2009. **19**(19): p. 3165-3172.
84. Li, L., et al., *Polystyrene sphere-assisted one-dimensional nanostructure arrays: synthesis and applications*. Journal of Materials Chemistry, 2011. **21**(1): p. 40-56.

85. Yan, J., et al., *Structure and Cathodoluminescence of Individual ZnS/ZnO Biaxial Nanobelt Heterostructures*. Nano Letters, 2008. **8**(9): p. 2794-2799.
86. Fang, X., et al., *Heterostructures and superlattices in one-dimensional nanoscale semiconductors*. Journal of Materials Chemistry, 2009. **19**(32): p. 5683-5689.
87. Gyu-Chul, Y., W. Chunrui, and P. Won Il, *ZnO nanorods: synthesis, characterization and applications*. Semiconductor Science and Technology, 2005. **20**(4): p. S22.
88. Lyu, S.C., et al., *Low-temperature growth of ZnO nanowire array by a simple physical vapor-deposition method*. Chemistry of materials, 2003. **15**(17): p. 3294-3299.
89. Yang, P., et al., *Controlled growth of ZnO nanowires and their optical properties*. Advanced Functional Materials, 2002. **12**(5): p. 323.
90. Park, W.I., et al., *Metalorganic vapor-phase epitaxial growth of vertically well-aligned ZnO nanorods*. Applied Physics Letters, 2002. **80**(22): p. 4232-4234.
91. Zhang, Y., R.E. Russo, and S.S. Mao, *Quantum efficiency of ZnO nanowire nanolasers*. Applied Physics Letters, 2005. **87**(4): p. 043106.
92. Zuniga-Perez, J., et al., *Ordered growth of tilted ZnO nanowires: morphological, structural and optical characterization*. Nanotechnology, 2007. **18**(19): p. 195303.
93. Vayssieres, L., et al., *Purpose-Built Anisotropic Metal Oxide Material: 3D Highly Oriented Microrod Array of ZnO*. The Journal of Physical Chemistry B, 2001. **105**(17): p. 3350-3352.
94. Boyle, D.S., K. Govender, and P. O'Brien, *Novel low temperature solution deposition of perpendicularly orientated rods of ZnO: substrate effects and evidence of the importance of counter-ions in the control of crystallite growth*. Chemical Communications, 2002(1): p. 80-81.
95. Qiu, Z., et al., *Microcavity lasing behavior of oriented hexagonal ZnO nanowhiskers grown by hydrothermal oxidation*. Applied physics letters, 2004. **84**(15): p. 2739-2741.
96. Pan, A.L., et al., *Controllable growth and optical properties of large scale ZnO arrays*. Journal of Crystal Growth, 2005. **282**(1-2): p. 125-130.
97. Yamabi, S. and H. Imai, *Growth conditions for wurtzite zinc oxide films in aqueous solutions*. Journal of Materials Chemistry, 2002. **12**(12): p. 3773-3778.
98. Duan, J., X. Huang, and E. Wang, *PEG-assisted synthesis of ZnO nanotubes*. Materials Letters, 2006. **60**(15): p. 1918-1921.
99. Govender, K., et al., *Understanding the factors that govern the deposition and morphology of thin films of ZnO from aqueous solution*. Journal of Materials Chemistry, 2004. **14**(16): p. 2575-2591.
100. Greene, L.E., et al., *Low-temperature wafer-scale production of ZnO nanowire arrays*. Angewandte Chemie International Edition, 2003. **42**(26): p. 3031-3034.
101. Elias, J., R. Tena-Zaera, and C. Lévy-Clément, *Electrochemical deposition of ZnO nanowire arrays with tailored dimensions*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2008. **621**(2): p. 171-177.
102. Goldschmidt, A. and H.-J. Streitberger, *BASF handbook on basics of coating technology*. 2003: William Andrew.
103. Izaki, M., Omi, Takashi, *Electrolyte optimization for cathodic growth of zinc oxide films*. Journal of the Electrochemical Society, 1996. **143**(3): p. L53-L55.
104. Pauporté, T., Lincot, D, *Hydrogen peroxide oxygen precursor for zinc oxide electrodeposition II—mechanistic aspects*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2001. **517**(1): p. 54-62.
105. Pauporté, T., Lincot, D, *Hydrogen peroxide oxygen precursor for zinc oxide electrodeposition I. Deposition in perchlorate medium*. Journal of the Electrochemical Society, 2001. **148**(4): p. C310-C314.
106. Peulon, S., Lincot, Daniel, *Mechanistic study of cathodic electrodeposition of zinc oxide and zinc hydroxychloride films from oxygenated aqueous zinc chloride solutions*. Journal of the Electrochemical Society, 1998. **145**(3): p. 864-874.

107. Tena-Zaera, R., et al., *Role of chloride ions on electrochemical deposition of ZnO nanowire arrays from O₂ reduction*. The Journal of Physical Chemistry C, 2007. **111**(45): p. 16706-16711.
108. Tena-Zaera, R., et al., *Influence of the potassium chloride concentration on the physical properties of electrodeposited ZnO nanowire arrays*. The Journal of Physical Chemistry C, 2008. **112**(42): p. 16318-16323.
109. Mora-Seró, I., et al., *Determination of carrier density of ZnO nanowires by electrochemical techniques*. Applied physics letters, 2006. **89**(20): p. 203117.
110. Lévy-Clément, C., et al., *CdSe-Sensitized p-CuSCN/Nanowire n-ZnO Heterojunctions*. Advanced Materials, 2005. **17**(12): p. 1512-1515.
111. Makhlof, H., et al., *Tuning of Ag doped core– shell ZnO NWs/Cu₂O grown by electrochemical deposition*. Materials Research Express, 2015. **2**(9): p. 095002.
112. Könenkamp, R., R. Word, and M. Godinez, *Ultraviolet electroluminescence from ZnO/polymer heterojunction light-emitting diodes*. Nano Letters, 2005. **5**(10): p. 2005-2008.
113. Badre, C., et al., *A ZnO nanowire array film with stable highly water-repellent properties*. Nanotechnology, 2007. **18**(36): p. 365705.
114. Tena-Zaera, R., et al., *Fabrication and characterization of ZnO nanowires/CdSe/CuSCN eta-solar cell*. Comptes Rendus Chimie, 2006. **9**(5–6): p. 717-729.
115. Limmer, S.J., E.A. Kulp, and J.A. Switzer, *Epitaxial electrodeposition of ZnO on Au (111) from alkaline solution: Exploiting amphotericism in Zn (II)*. Langmuir, 2006. **22**(25): p. 10535-10539.
116. Zheng, M.J., et al., *Fabrication and optical properties of large-scale uniform zinc oxide nanowire arrays by one-step electrochemical deposition technique*. Chemical Physics Letters, 2002. **363**(1–2): p. 123-128.
117. YULDASHE, S.U., et al., *Growth of ZnO nanowires by electrochemical deposition into porous alumina on silicon substrates*. Journal of the Korean Physical Society, 2003. **42**: p. S216-S218.
118. Xu, L., et al., *Morphological control of ZnO nanostructures by electrodeposition*. The Journal of Physical Chemistry B, 2005. **109**(28): p. 13519-13522.
119. Lee, S.-J., et al., *Spatially separated ZnO nanopillar arrays on Pt/Si substrates prepared by electrochemical deposition*. The Journal of Physical Chemistry C, 2007. **111**(32): p. 11793-11801.
120. Leprince-Wang, Y., A. Yacoubi-Ouslim, and G. Wang, *Structure study of electrodeposited ZnO nanowires*. Microelectronics journal, 2005. **36**(7): p. 625-628.
121. Leprince-Wang, Y., et al., *Study on the microstructure and growth mechanism of electrochemical deposited ZnO nanowires*. Journal of Crystal growth, 2006. **287**(1): p. 89-93.
122. Lai, M. and D.J. Riley, *Templated electrosynthesis of zinc oxide nanorods*. Chemistry of Materials, 2006. **18**(9): p. 2233-2237.
123. Peulon, S. and D. Lincot, *Cathodic electrodeposition from aqueous solution of dense or open-structured zinc oxide films*. Advanced Materials, 1996. **8**(2): p. 166-170.
124. Pauporte, T. and D. Lincot, *Heteroepitaxial electrodeposition of zinc oxide films on gallium nitride*. Applied Physics Letters, 1999. **75**(24): p. 3817-3819.
125. Mustain, W.E. and J. Prakash, *A model for the electroreduction of molecular oxygen*. Journal of The Electrochemical Society, 2007. **154**(7): p. A668-A676.
126. Jiang, S., C. Cui, and A. Tseung, *Reactive Deposition of Cobalt Electrodes V. Mechanistic Studies of Oxygen Reduction in Unbuffered Neutral Solutions Saturated with Oxygen*. Journal of the Electrochemical Society, 1991. **138**(12): p. 3599-3605.
127. Strbac, S. and R. Adžić, *The influence of pH on reaction pathways for O₂ reduction on the Au (100) face*. Electrochimica Acta, 1996. **41**(18): p. 2903-2908.
128. Izaki, M. and T. Omi, *Electrolyte optimization for cathodic growth of zinc oxide films*. Journal of the Electrochemical Society, 1996. **143**(3): p. L53-L55.

129. Hanaor, D., G. Triani, and C. Sorrell, *Morphology and photocatalytic activity of highly oriented mixed phase titanium dioxide thin films*. Surface and Coatings Technology, 2011. **205**(12): p. 3658-3664.
130. Scriven, L. *Physics and applications of dip coating and spin coating*. in *MRS proceedings*. 1988. Cambridge Univ Press.
131. Schubert, D.W. and T. Dunkel, *Spin coating from a molecular point of view: its concentration regimes, influence of molar mass and distribution*. Materials Research Innovations, 2003. **7**(5): p. 314-321.
132. Krebs, F.C., *Fabrication and processing of polymer solar cells: a review of printing and coating techniques*. Solar energy materials and solar cells, 2009. **93**(4): p. 394-412.
133. Kandjani, S.A., S. Mirershadi, and A. Nikniaz, *Inorganic–Organic Perovskite Solar Cells*. INTECH, [http://dx. doi. org/10.5772/58970](http://dx.doi.org/10.5772/58970), 2015.
134. Spagnoli, R.A., *Preparation of differential thickness coatings by dip coating where the substrate is pivoted*. 1992, Google Patents.
135. Zhou, Q., et al., *Formation of two-dimensional ordered cavities of zinc oxide and their confinement effect on electrochemical reactions*. The Journal of Physical Chemistry C, 2008. **112**(7): p. 2378-2381.
136. Quéré, D., *FLUID COATING ON A FIBER*. Annual Review of Fluid Mechanics, 1999. **31**(1): p. 347-384.
137. Iskandar, F., et al., *Silica Films Containing Ordered Pores Prepared by Dip Coating of Silica Nanoparticles and Polystyrene Beads Colloidal Mixture*. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2004. **29**(1): p. 41-47.
138. Flamm, D.L., O. Auciello, and R. d'Agostino, *Plasma deposition, treatment, and etching of polymers: the treatment and etching of polymers*. 2012: Elsevier.
139. Okajima, K., K. Ohta, and M. Sudoh, *Capacitance behavior of activated carbon fibers with oxygen-plasma treatment*. Electrochimica Acta, 2005. **50**(11): p. 2227-2231.
140. George, S.M., *Atomic layer deposition: an overview*. Chemical reviews, 2009. **110**(1): p. 111-131.
141. Puurunen, R.L., *Surface chemistry of atomic layer deposition: A case study for the trimethylaluminum/water process*. Journal of applied physics, 2005. **97**(12): p. 9.
142. Suntola, T., *Cost-effective processing by atomic layer epitaxy*. Thin Solid Films, 1993. **225**(1): p. 96-98.
143. Rose, M., et al., *Atomic Layer Deposition of Titanium Dioxide Thin Films from Cp* Ti (OMe) 3 and Ozone*. The Journal of Physical Chemistry C, 2009. **113**(52): p. 21825-21830.
144. Clark, M.D., et al., *Ultra-thin alumina layer encapsulation of bulk heterojunction organic photovoltaics for enhanced device lifetime*. Organic Electronics, 2014. **15**(1): p. 1-8.
145. Lee, D.-J., et al., *Ultrasmooth, High Electron Mobility Amorphous In–Zn–O Films Grown by Atomic Layer Deposition*. The Journal of Physical Chemistry C, 2013. **118**(1): p. 408-415.
146. Noh, Y. and O. Song, *Dye-Sensitized Solar Cells for Ruthenium Counter Electrodes Employing Polystyrene Beads and ZnO*. KOREAN JOURNAL OF METALS AND MATERIALS, 2013. **51**(12): p. 901-905.
147. Noh, Y. and O. Song, *Formation of ruthenium-dots on counter electrodes for dye sensitized solar cells*. Electronic Materials Letters, 2014. **10**(1): p. 263-266.
148. Oh, S.-K., et al., *Process Temperature Dependence of Al₂O₃ Film Deposited by Thermal ALD as a Passivation Layer for c-Si Solar Cells*. JSTS: Journal of Semiconductor Technology and Science, 2013. **13**(6): p. 581-588.
149. Richter, A., et al., *Reaction kinetics during the thermal activation of the silicon surface passivation with atomic layer deposited Al₂O₃*. Applied Physics Letters, 2014. **104**(6): p. 061606.

150. Enterkin, J.A., K.R. Poepelmeier, and L.D. Marks, *Oriented catalytic platinum nanoparticles on high surface area strontium titanate nanocuboids*. Nano letters, 2011. **11**(3): p. 993-997.
151. Pellin, M., et al., *Mesoporous catalytic membranes: Synthetic control of pore size and wall composition*. Catalysis Letters, 2005. **102**(3): p. 127-130.
152. Kim, D.W., et al., *TiO₂/Ni inverse-catalysts prepared by atomic layer deposition (ALD)*. Catalysis letters, 2011. **141**(6): p. 854-859.
153. Liang, Y.-C., et al., *Photocatalysis of Ag-loaded TiO₂ nanotube arrays formed by atomic layer deposition*. The Journal of Physical Chemistry C, 2011. **115**(19): p. 9498-9502.
154. Ahn, C., et al., *Monolithic 3D titania with ultrathin nanoshell structures for enhanced photocatalytic activity and recyclability*. Nanoscale, 2013. **5**(21): p. 10384-10389.
155. Dey, N.K., et al., *Adsorption and photocatalytic degradation of methylene blue over TiO₂ films on carbon fiber prepared by atomic layer deposition*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2011. **337**(1): p. 33-38.
156. Kumar, M.K., et al., *Field effects in plasmonic photocatalyst by precise SiO₂ thickness control using atomic layer deposition*. Acs Catalysis, 2011. **1**(4): p. 300-308.
157. Lee, C.-S., et al., *Photocatalytic activities of TiO₂ thin films prepared on Galvanized Iron substrate by plasma-enhanced atomic layer deposition*. Thin Solid Films, 2010. **518**(17): p. 4757-4761.
158. Luo, Y., et al., *Photocatalytic Decomposition of Toluene Vapor by Bare and TiO₂-coated Carbon Fibers*. Bulletin of the Korean Chemical Society, 2010. **31**(6): p. 1661-1664.
159. Meng, X., et al., *Heterostructural coaxial nanotubes of CNT@ Fe₂O₃ via atomic layer deposition: effects of surface functionalization and nitrogen-doping*. Journal of Nanoparticle Research, 2011. **13**(3): p. 1207-1218.
160. Zhou, Y., et al., *Optimal preparation of Pt/TiO₂ photocatalysts using atomic layer deposition*. Applied Catalysis B: Environmental, 2010. **101**(1): p. 54-60.
161. Szilágyi, I.M., et al., *Photocatalytic properties of WO₃/TiO₂ core/shell nanofibers prepared by electrospinning and atomic layer deposition*. Chemical Vapor Deposition, 2013. **19**(4-6): p. 149-155.
162. Ngo, T.Q., et al., *Atomic layer deposition of photoactive CoO/SrTiO₃ and CoO/TiO₂ on Si (001) for visible light driven photoelectrochemical water oxidation*. Journal of Applied Physics, 2013. **114**(8): p. 084901.
163. Sanyal, O. and I. Lee, *Recent progress in the applications of layer-by-layer assembly to the preparation of nanostructured ion-rejecting water purification membranes*. Journal of nanoscience and nanotechnology, 2014. **14**(3): p. 2178-2189.
164. Wang, H., et al., *Graphene-based materials: fabrication, characterization and application for the decontamination of wastewater and wastegas and hydrogen storage/generation*. Advances in colloid and interface science, 2013. **195**: p. 19-40.
165. Xu, Q., et al., *Atomic layer deposition of alumina on porous polytetrafluoroethylene membranes for enhanced hydrophilicity and separation performances*. Journal of membrane science, 2012. **415**: p. 435-443.
166. Elias J., U.I., Yoon S., Bechelany M., Weidenkaff A., Michler J., Philippe L., *Electrochemical growth of ZnO nanowires on atomic layer deposition coated polystyrene sphere templates*. Electrochimica Acta, 2013. **110**: p. 387-392.
167. Peulon, S. and D. Lincot, *Cathodic electrodeposition from aqueous solution of dense or open-structured zinc oxide films*. Advanced Materials, 1996. **8**(2): p. 166-170.
168. Elias, J., et al., *Conversion of ZnO nanowires into nanotubes with tailored dimensions*. Chemistry of materials, 2008. **20**(21): p. 6633-6637.
169. Bai, S., et al., *High-Performance Integrated ZnO Nanowire UV Sensors on Rigid and Flexible Substrates*. Advanced Functional Materials, 2011. **21**(23): p. 4464-4469.

170. Xu, S., et al., *Self-powered nanowire devices*. Nature nanotechnology, 2010. **5**(5): p. 366-373.
171. Pradhan, D., F. Niroui, and K. Leung, *High-performance, flexible enzymatic glucose biosensor based on ZnO nanowires supported on a gold-coated polyester substrate*. ACS applied materials & interfaces, 2010. **2**(8): p. 2409-2412.
172. Yeh, P.H., Z. Li, and Z.L. Wang, *Schottky-Gated Probe-Free ZnO Nanowire Biosensor*. Advanced Materials, 2009. **21**(48): p. 4975-4978.
173. Morin, S.A., et al., *Mechanism and kinetics of spontaneous nanotube growth driven by screw dislocations*. Science, 2010. **328**(5977): p. 476-480.
174. Dresselhaus, M. and I. Thomas, *Alternative energy technologies*. Nature, 2001. **414**(6861): p. 332-337.
175. Dell, R.M. and D.A.J. Rand, *Energy storage—a key technology for global energy sustainability*. Journal of Power Sources, 2001. **100**(1): p. 2-17.
176. Green, M.A., *Third generation photovoltaics: solar cells for 2020 and beyond*. Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures, 2002. **14**(1): p. 65-70.
177. O'Regan, B. and M. Gratzel, *A low-cost, high efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films*. Nature, 1991. **353**: p. 737-740.
178. Gong, J., et al., *Review on dye-sensitized solar cells (DSSCs): Advanced techniques and research trends*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2017. **68**: p. 234-246.
179. Karam Chantal, G.-N.C., Habchi Roland, Herro Ziad, Abboud Nadine, Khoury Antonio, Tingry Sophie, Miele Philippe, Utke Ivo, Bechelany Mikhael, *Urchin-inspired ZnO-TiO₂ core-shell as building blocks for dye sensitized solar cells*. Materials & Design, 2017. **126**: p. 314-321.
180. Kumar, R., et al., *Zinc oxide nanostructure-based dye-sensitized solar cells*. Journal of Materials Science: p. 1-53.
181. Saurdi, I., Shafura, AK, Azhar, NEA, Ishak, A, Malek, MF, Alrokayan, AH Salman, Khan, Haseeb A, Mamat, MH, Rusop, M, Mahmood, Mohamad Rusop. *Effect of TiO₂ thickness on nanocomposited aligned ZnO nanorod/TiO₂ for dye-sensitized solar cells*. in *AIP Conference Proceedings*. 2016. AIP Publishing.
182. Gratzel, M., *Photoelectrochemical cells*. Nature, 2001. **414**(6861): p. 338-344.
183. Dürr, M., et al., *Tandem dye-sensitized solar cell for improved power conversion efficiencies*. Applied Physics Letters, 2004. **84**(17): p. 3397-3399.
184. Nazeeruddin, M.K., et al., *Engineering of efficient panchromatic sensitizers for nanocrystalline TiO₂-based solar cells*. Journal of the American Chemical Society, 2001. **123**(8): p. 1613-1624.
185. Bach, U., *Solid-state dye-sensitized mesoporous TiO₂ solar cells with high photon-to-electron conversion efficiencies*. Nature, 1998. **395**: p. 583-585.
186. Kang Xiaohui, J.C., Wan Zhongquan, Zhuang Jia, Feng, Juan, *A novel tri-layered photoanode of hierarchical ZnO microspheres on 1D ZnO nanowire arrays for dye-sensitized solar cells*. RSC Advances, 2015. **5**(22): p. 16678-16683.
187. Mbonyiryivuze, A., et al., *Titanium Dioxide Nanoparticles Biosynthesis for Dye Sensitized Solar Cells application: Review*. Physics and Materials Chemistry, 2015. **3**(1): p. 12-17.
188. Benkstein K. D., K.N., van de Lagemaat J., Frank A. J., *Influence of the Percolation Network Geometry on Electron Transport in Dye-Sensitized Titanium Dioxide Solar Cells*. The Journal of Physical Chemistry B, 2003. **107**(31): p. 7759-7767.
189. Suriati Suhaimi, M.M.S., Z.A. Alahmed, J. Chyský ,A. H. Reshak *Materials for Enhanced Dye-sensitized Solar Cell Performance: Electrochemical Application*. Int. J. Electrochem. Sci., 2015. **10**: p. 2859 - 2871.

190. Marimuthu T., A.N., Thangamuthu R., Mummoorthi M., Ravi G., *Synthesis of ZnO nanowire arrays on ZnOTiO₂ mixed oxide seed layer for dye sensitized solar cell applications*. Journal of Alloys and Compounds, 2016. **677**: p. 211-218.
191. Rahman M. Y. A., R.L., Umar A. A., Salleh M. M., *Effect of boric acid composition on the properties of ZnO thin film nanotubes and the performance of dye-sensitized solar cell (DSSC)*. Journal of Alloys and Compounds, 2015. **648**: p. 86-91.
192. Könenkamp, R., et al., *Nano-structures for solar cells with extremely thin absorbers*. Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures, 2002. **14**(1): p. 219-223.
193. Hendry, E., et al., *Local field effects on electron transport in nanostructured TiO₂ revealed by terahertz spectroscopy*. Nano letters, 2006. **6**(4): p. 755-759.
194. Könenkamp, R., et al., *Thin film semiconductor deposition on free-standing ZnO columns*. Applied Physics Letters, 2000. **77**(16): p. 2575-2577.
195. Matt Law, L.E.G., Aleksandra Radenovic, Tevye Kuykendall, Jan Liphardt, and Peidong Yang*, *ZnO-Al₂O₃ and ZnO-TiO₂ Core-Shell Nanowire Dye-Sensitized Solar Cells*. J. Phys. Chem. B, 2006. **110**: p. 22652-22663.
196. Baxter, J.B. and E.S. Aydil, *Nanowire-based dye-sensitized solar cells*. Applied Physics Letters, 2005. **86**(5): p. 053114.
197. Li, L., et al., *Recent progress of one-dimensional ZnO nanostructured solar cells*. Nano Energy, 2012. **1**(1): p. 91-106.
198. Guillen Elena, A.E., Peter Laurence M., Zukal Arnost, Tena-Zaera Ramon, Anta Juan A., *ZnO solar cells with an indoline sensitizer: a comparison between nanoparticulate films and electrodeposited nanowire arrays*. Energy & Environmental Science, 2011. **4**(9): p. 3400-3407.
199. Qi Junjie, L.W., Biswas Chandan Zhang, Guangjie, Sun Lifang, Wang Zengze, Hu Xiaofeng, Zhang Yue, *Enhanced power conversion efficiency of CdS quantum dot sensitized solar cells with ZnO nanowire arrays as the photoanodes*. Optics Communications, 2015. **349**: p. 198-202.
200. Guillén, E., et al., *ZnO solar cells with an indoline sensitizer: a comparison between nanoparticulate films and electrodeposited nanowire arrays*. Energy & Environmental Science, 2011. **4**(9): p. 3400-3407.
201. Peiró, A.M., et al., *Hybrid polymer/metal oxide solar cells based on ZnO columnar structures*. Journal of Materials Chemistry, 2006. **16**(21): p. 2088-2096.
202. Olson, D.C., et al., *Hybrid photovoltaic devices of polymer and ZnO nanofiber composites*. Thin solid films, 2006. **496**(1): p. 26-29.
203. Ravirajan, P., et al., *Hybrid polymer/zinc oxide photovoltaic devices with vertically oriented ZnO nanorods and an amphiphilic molecular interface layer*. The Journal of Physical Chemistry B, 2006. **110**(15): p. 7635-7639.
204. Leschkes, K.S., et al., *Photosensitization of ZnO nanowires with CdSe quantum dots for photovoltaic devices*. Nano Letters, 2007. **7**(6): p. 1793-1798.

CHAPITRE II: Synthèse des nanostructures **de ZnO**

CHAPITRE II : Synthèse des nanostructures de ZnO.....	56
II.1 Introduction	58
II.2 Substrat de verre conducteur ITO et dépôt des couches minces de ZnO. 58	
II.2.1 Nettoyage des substrats	58
II.2.2 Synthèse de nanofils de ZnO.....	59
II.2.2.1 Dépôt de la couche mince de ZnO (couche tampon) par ALD.....	59
II.2.2.1.1 <i>Dépôt de couches atomiques (ALD) (dispositif et dépôt)</i>	<i>59</i>
II.2.2.2 Electrodeposition	62
II.2.2.2.1 <i>Électrodeposition des réseaux de nanofils de ZnO (dispositif et dépôt)</i>	<i>62</i>
II.2.3 Synthèse des oursins organisés à base de nanofils de ZnO.....	65
II.2.3.1 Structuration de surface (autoassemblage des sphères de polystyrène)	65
II.2.3.2 Réduction de la taille des sphères.....	67
II.2.3.3 Dépôt de couches minces de ZnO (couche tampon) par ALD.....	68
II.2.3.4 Electrodeposition de nanofils de ZnO sous la forme de réseaux d'oursins organisés....	69
II.3 Méthodes de caractérisation.....	69
II.4 Caractérisation chimique et structurales des nanostructures de ZnO.....	69
II.4.1 Microscopie électronique à balayage (MEB)	70
II.4.1.1 Réseaux de nanofils de ZnO (ZnO NWs)	70
II.4.1.2 Oursins organisés à base de nanofils de ZnO (U-ZnO NWs)	71
II.4.2 Analyse élémentaire par EDX.....	72
II.4.3 Microscopie électronique à transmission (MET).....	73
II.4.4 Faisceau d'ions focalisé (FIB)	74
II.4.5 La Diffraction des rayons X (DRX)	76
II.5 Caractérisation optique des nanostructures de ZnO.....	77
II.5.1 Spectrophotométrie	77
II.5.2 Raman	78
II.5.3 Spectroscopie Infrarouge.....	79
II.6 Conclusion.....	80
II.7 Références	81

II.1 Introduction

Ce chapitre est consacré aux conditions expérimentales de synthèse des nanostructures de ZnO, aux appareillages, aux techniques de caractérisation utilisées pour ce travail de thèse et aux caractérisations chimiques et structurales de ces nanostructures.

La première partie de ce chapitre aborde le choix du substrat, le dispositif expérimental et les méthodes d'élaboration des réseaux de nanofils et des oursins organisés à base de nanofils de ZnO synthétisés pendant la thèse.

La deuxième partie expose les méthodes de caractérisation utilisées pour mesurer les différentes propriétés du ZnO.

La dernière partie de ce chapitre décrit les caractérisations chimiques, structurales et optiques des nanostructures de ZnO élaborés pendant la thèse.

II.2 Substrat de verre conducteur et dépôt des couches minces de ZnO

II.2.1 Nettoyage des substrats

Des substrats de verre conducteur recouvert d'une couche d'oxyde d'étain dopé à l'indium (ITO, Indium-Tin-Oxide) ont servi pour la déposition des différents types de nanostructures de ZnO synthétisés pendant les travaux de la thèse. L'ITO est un matériau faisant partie de la famille des oxydes transparents (TCO : Transparent Conductive Oxide) et qui est dopé d'une seule face sur les substrats en verre de façon à avoir une résistance déterminée ($\sim 15 \Omega/\text{carré}$ dans notre cas). La fabrication et la commercialisation de ces substrats s'effectuent au sein de plusieurs compagnies. Nos fournisseurs tout au long de la thèse ont été Kintec Company à Hong Kong. Ensuite, nous découpons les substrats à l'aide d'un stylo diamanté de façon à avoir une surface de $1 \times 5 \text{ cm}^2$. Avant de synthétiser les différents dépôts sur l'ITO, ce dernier est soumis à une technique de nettoyage spécifique pour éliminer les saletés superficielles (graisse, poussière, etc.) collectées après leur fabrication et pendant leur stockage.

Le procédé de nettoyage comprend, d'abord, le lavage des substrats avec du savon commercial et de l'eau chaude (~ 90 °C) suivi d'un rinçage avec de l'eau ultra-pure (18 MΩ.cm). Ensuite, les substrats sont trempés pendant 15 minutes dans un bain à ultrasons à 70°C dans trois solvants différents : trichloréthylène (C₂HCl₃, Merck, pureté > 99,5 %), acétone (CH₃COCH₃, Merck, pureté > 99,5 %) puis isopropanol (ou alcool isopropylique ou propan-2-ol, CH₃CH(OH)-CH₃, Merck, pureté > 99,5 %). Après chaque passage dans un solvant, les substrats sont rincés avec de l'eau ultra-pure (18 MΩ.cm) chauffée à 90 °C. Les substrats résultants sont séchés à l'étuve à 60 °C et stockés dans des boîtes en plastique pour éviter toutes contaminations éventuelles avant le dépôt.

II.2.2 Synthèse des nanofils de ZnO

La synthèse des nanofils de ZnO a été réalisée en deux étapes :

- ❖ La première étape consiste à déposer une couche mince de ZnO par ALD (atomic layer deposition) sur les substrats en verre dopé d'une seule face (ITO) nettoyés. C'est la couche de germination.
- ❖ La deuxième étape consiste à faire croître des nanofils de ZnO sur les substrats de verre/ITO/ZnO_{ALD} par dépôt électrochimique.

II.2.2.1 Dépôt de la couche mince de ZnO (couche tampon) par ALD

Une couche mince et uniforme de ZnO (20 nm) est déposée par ALD (ZnO_{ALD}) à basse température (80 °C) sur le (ITO) nettoyé. Le rôle essentiel de cette couche est de contrôler la nucléation des nanofils de ZnO (voir chapitre III) et de rendre la surface électriquement active pour être utilisée comme électrode conductrice pour l'électrodéposition [1].

Cette couche mince servira par la suite comme couche compacte de barrière de recombinaison pour éviter les courts-circuits entre le substrat en verre (ITO) et l'électrolyte dans les cellules solaires à colorant (DSSC) (voir chapitre III).

II.2.2.1.1 Dépôt de couches atomiques (ALD) (dispositif et dépôt)

Dispositif. Notre réacteur ALD (Figure II.1) est un réacteur fabriqué au sein de notre laboratoire qui possède un système à vide primaire basé sur une pompe à palettes rotatives, une chambre à vide circulaire avec un étage d'échantillonnage de 2 pouces qui peut être chauffé jusqu'à 230 °C, trois vannes à trois voies pneumatiques et aussi les vannes fournies par Swagelok sont connectées à la chambre circulaire en utilisant des connexions VCR. Ces trois vannes pneumatiques à trois voies consistent en une vanne à double entrées pour le précurseur (entrée 1 liée aux bouteilles des précurseurs, entrée 2 liée au vecteur de gaz). Les vannes peuvent être contrôlées manuellement pour effectuer une étape de purge avant de commencer le dépôt et après le remplissage du précurseur. Le collecteur (support des vannes d'entrée) et le canal d'échappement peuvent être chauffés jusqu'à 250 °C. De plus, une option de chauffage pour les bouteilles des précurseurs est disponible jusqu'à 120 °C pour améliorer la pression de vapeur de certains précurseurs. Les précurseurs ALD sont préservés dans une bouteille en acier inoxydable de Swagelok dans une boîte à gants sous atmosphère d'argon en raison de la haute réactivité du précurseur sous atmosphère d'oxygène et avec l'humidité. Un flux de masse réglé entre 0 et 100 centimètres cubes par minute (sccm) a été utilisé pour contrôler le flux de gaz pendant les impulsions et les étapes de purge. Une jauge Pirani a été couplée au réacteur avec une vanne manuelle pour la protéger pendant le dépôt. Cinq régulateurs de température omicron ont été utilisés pour contrôler les températures de la chambre, des gaz d'échappement, des vannes et des précurseurs. L'ensemble du système peut être contrôlé électroniquement par Labview. Notre programme Labview est basé sur 6 fonctions différentes rapportées dans le tableau II.1.

Tableau II.1. Description de la fonction de l'ALD

Fonction	Dispositif
Impulsion du précurseur 1	Vanne 1 ouverte; Échappement fermé; Le débit massique peut être contrôlé entre 0 et 100 sccm
Impulsion du précurseur 2	Vanne 2 ouverte; Échappement fermé; Le débit massique peut être contrôlé entre 0 et 100 sccm
Impulsion du précurseur 3	Vanne 3 ouverte; Échappement fermé; Le débit massique peut être contrôlé entre 0 et 100 sccm
Exposition	Toutes les vannes sont fermées; Le débit massique est mis à zéro
Purge	Les vannes 1,2 et 3 sont fermées; Seule la vanne d'échappement est ouverte; Le débit massique peut être réglé entre 0 et 100 sccm

Evacuation	Les vannes 1,2 et 3 sont fermées; Seule la vanne d'échappement est ouverte; Le débit massique est réglé à 0 sccm
------------	------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

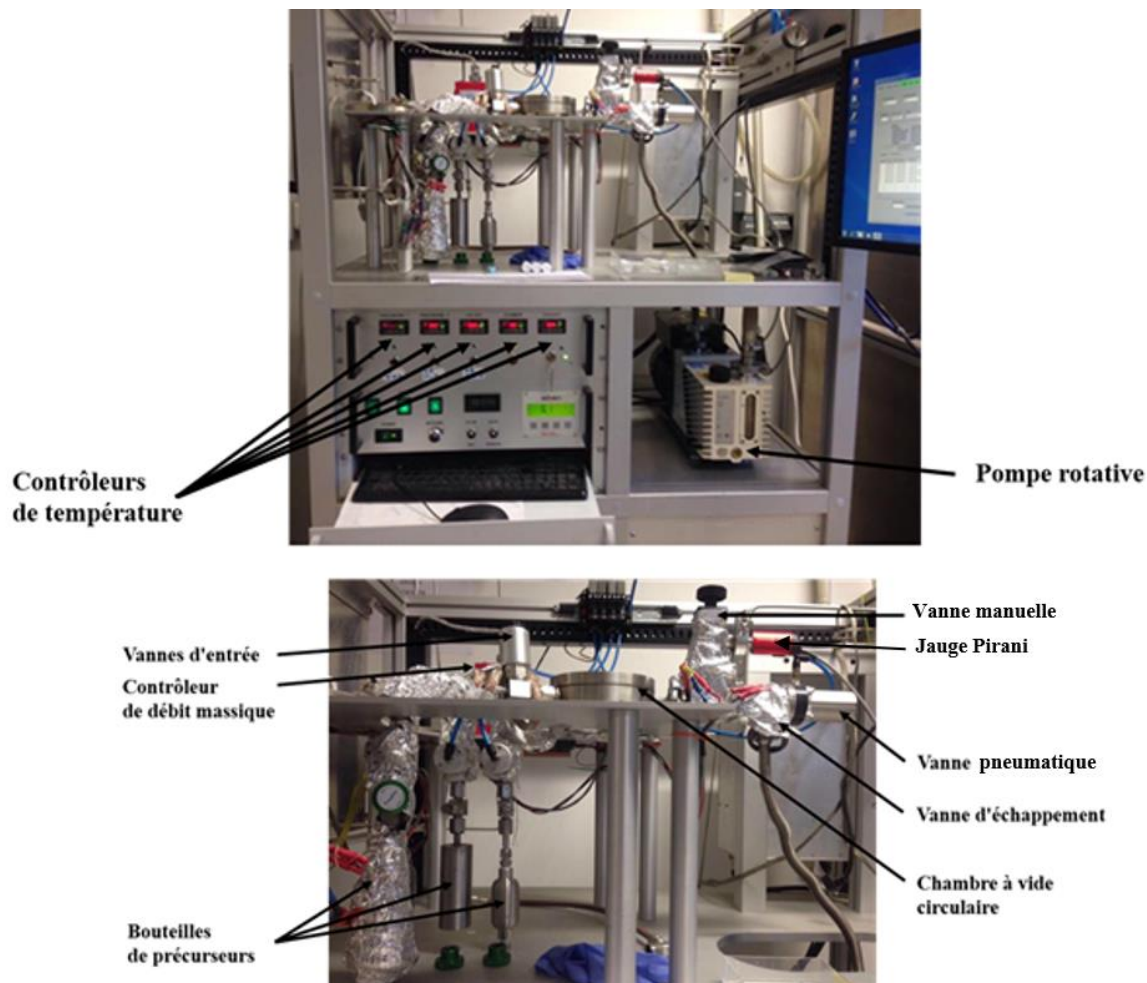


Figure II.1. Le réacteur ALD

Il faut noter que le système a été couplé à une bouteille de gaz argon (Ar) en tant que gaz vecteur à côté d'un compresseur de générateur d'air pour la fourniture de vannes pneumatiques. La pression d'air a été fixée à 6 bars pour une opération appropriée de vannes.

Dépôt. Les couches minces de ZnO_{ALD} ont été déposées en utilisant deux précurseurs : le diéthyl de Zinc (DEZ) et l'eau (H_2O). Le diéthyl de Zinc (DEZ) ($Zn(CH_2CH_3)_2$, de 95% de pureté, CAS: 557-20-0) a été acheté de la compagnie Sigma Aldrich et a été utilisé comme source de zinc. Le dépôt par ALD a été effectué par des expositions séquentielles de DEZ et H_2O séparées par une

purge d'argon à un débit de 100 centimètres cubes par minute (sccm). Le régime de dépôt de ZnO consiste en des impulsions de 0,2 s de DEZ, 40 s d'exposition à DEZ, 60 s de purge d'argon, suivies d'une impulsion de 2 s de H₂O, d'une exposition de 40 s à H₂O et d'une purge finale d'argon de 60 s [2]. Cela constituait un cycle équivalent à 0,2 nm d'épaisseur de la couche de ZnO. 100 et 250 cycles ALD ont été effectués dans le but de déposer des couches de ZnO de 20 nm et de 50 nm d'épaisseur respectivement sur les substrats en verre ITO. La température a été fixée à 100 °C.

II.2.2.2 Electrodepôt

L'ensemble ITO / ZnO_{ALD} a été ensuite utilisé comme électrode de travail pour l'électrodéposition de nanofils de ZnO en faisant barboter l'oxygène dans une cellule électrochimique à trois électrodes (Figure II.2).

II.2.2.2.1 Électrodéposition des réseaux de nanofils de ZnO (dispositif et dépôt)

Dispositif. Le système électrochimique tel qu'il est utilisé dans notre laboratoire est présenté dans la figure II.2.

CHAPITRE II: Synthèse des nanostructures de ZnO

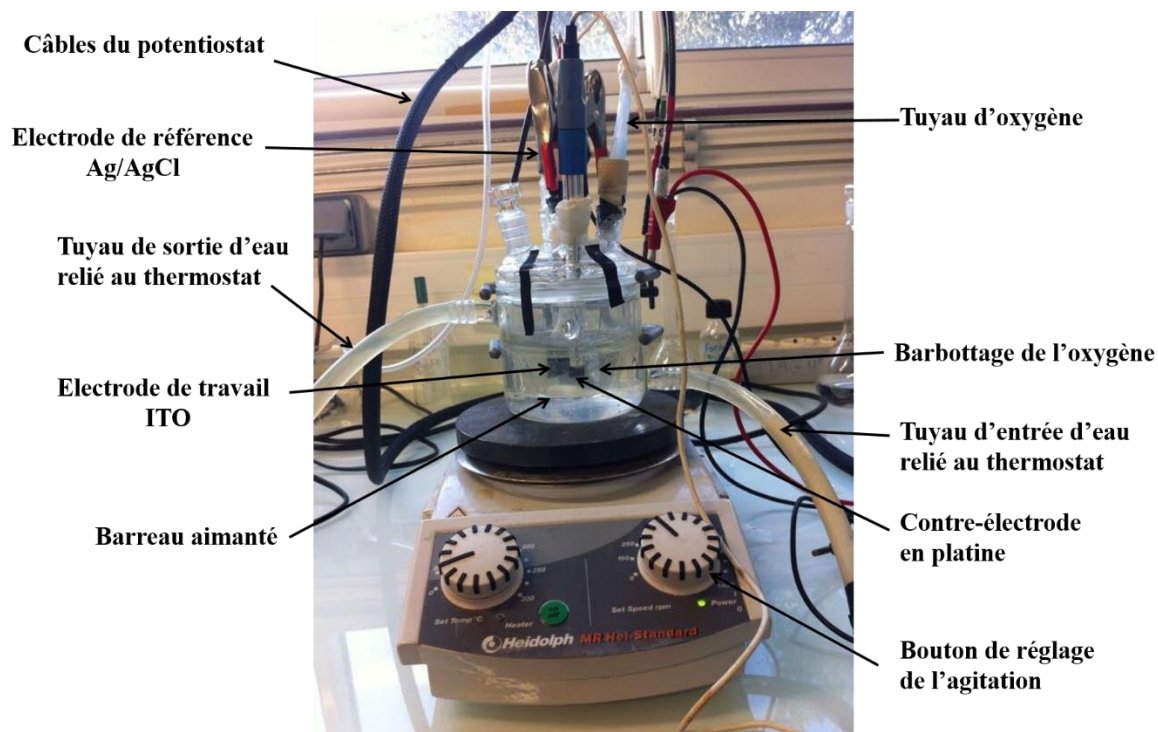


Figure II.2 : Système utilisé pour les différents types d'électrodépôt.

Le potentiostat VERSASTAT3 de la société AMETEK (Princeton Applied Research, PAR) a été utilisé pendant cette thèse. Ce potentiostat est connecté à un ordinateur et contrôlé par des programmes informatiques commerciaux tels que 'Gpes' ou 'Fra' (Figure II.2).

Les différents types d'électrodépôt ont été effectués en mode potentiostatique ou chronoampérométrique. Dans ce cas, l'électrode de travail est maintenue à un potentiel contrôlé par rapport à l'électrode de référence. Par conséquent, nous mesurons la variation du courant en fonction du temps. Le passage du courant se produit entre l'électrode de travail et la contre électrode. Nous utilisons dans ce cas un système à trois électrodes :

- ❖ *Electrode de travail (ET)* : Le verre conducteur (ITO) recouvert d'une couche mince de ZnO_{ALD} a été choisi comme électrode de travail, puisque les dépôts sur ce dernier vont être utilisés pour fabriquer des cellules solaires. Le choix du verre conducteur est dû à la nécessité d'un substrat transparent à la lumière solaire. La connexion du verre conducteur au potentiostat a été effectuée par l'intermédiaire d'une tige métallique, dont la résistance de contact est de l'ordre de 18 Ω.
- ❖ *Electrode de référence (ER)* : une électrode Ag/AgCl.
- ❖ *Contre électrode (CE)* : Un fil de platine est utilisé comme contre électrode.
- ❖ *Cellule électrochimique* : Nous avons choisi un système à trois cols de 100 cm³. La cellule est placée sur la plaque chauffante d'un agitateur magnétique. Cette dernière est aussi reliée à un thermostat par un système d'entrée et de sortie d'eau qui fixe la température du bain à 80 °C.

Dépôt. L'ensemble ITO / ZnO_{ALD} a été ensuite utilisé comme électrode de travail pour l'électrodéposition de nanofils de ZnO en faisant barboter l'oxygène dans une cellule électrochimique à trois électrodes (Figure II.2). Un fil de platine a été utilisé comme contre-électrode et une électrode Ag/AgCl comme électrode de référence. Le fil de platine a été placé en face de l'électrode de travail. L'électrolyte était une solution aqueuse saturée d'O₂ moléculaire

contenant du chlorure de zinc (ZnCl_2 , Fluka, pureté > 98,0 %) comme précurseur de zinc ($5,10^{-4}$ M) et du chlorure de potassium (KCl, Fluka, pureté > 99,5 %) de concentration 0,1 M sous forme de sel. L'électrodéposition a été effectuée pendant une période de 4 heures en fixant le potentiel (-1 V) par rapport à l'électrode de référence à l'aide d'un potentiostat autolab VERSASTAT3. La température du bain a été réglée à 80 °C. L'oxygène (O_2) est introduit dans la solution par l'intermédiaire d'un tuyau provenant d'une bouteille d'oxygène. Dans la solution, le tuyau est placé à côté de l'ensemble conducteur ITO / ZnO_{ALD} . Les solutions utilisées pour l'électrodépôt de ZnO sont agitées avec un barreau magnétique à 300 tours/minute.

II.2.3 Synthèse des oursins organisés à base de nanofils de ZnO (U-ZnO NWs)

Nous avons synthétisé une architecture à 3D basée sur des oursins organisés de nanofils de ZnO.

La synthèse des U-ZnO NWs a été réalisée selon plusieurs étapes :

- Structuration de surface (autoassemblage des sphères de polystyrène)
- Réduction de la taille des sphères
- Dépôt de couches minces de ZnO (couche tampon) par ALD
- Electrodeposition

II.2.3.1 Structuration de surface (autoassemblage des sphères de polystyrène)

- ✓ **Dépôt de sphères de polystyrène (PS)** : Une suspension de microsphère de polystyrène (PS) commerciale (diamètre $\sim 5 \mu\text{m}$ et $\sim 1 \mu\text{m}$, 4% en poids de dispersion aqueuse) achetée de la compagnie Thermo fisher, aux États-Unis, a été utilisée pour le revêtement par immersion du substrat verre / ITO (Figure II.3).

Le dépôt de PS (diamètre $\sim 5 \mu\text{m}$) sur le verre ITO consiste à diluer 200 μL d'une suspension de microsphère PS modifiée à base de carboxylate dans 150 μL d'éthanol absolu. La solution résultante a été agitée dans un bain ultrason pendant 3 min puis a été dispersée (goutte à goutte en utilisant une micro-pipette) sur la surface de l'eau désionisée remplie dans une boîte de Petri de 5 cm de diamètre. Nous avons attendu une période d'environ 12 heures pour l'auto-assemblage des sphères de PS (Figure II.3). Avant le revêtement, le substrat verre / ITO a été exposé à une lampe UV de faible puissance pendant 10 min pour favoriser l'adhérence des sphères de PS sur la surface du substrat. Le substrat

verre/ITO a été ensuite immergé dans la suspension. Une monocouche de sphères de polystyrène a été transférée sur la surface du substrat par retraitement lent du substrat de la solution à un angle de 45° (Figure II.3) [2]. Le substrat verre / ITO recouvert d'une monocouche de PS régulièrement réparties et étroitement assemblées a été ensuite séché dans un four à 100 ° C pendant 30 min.

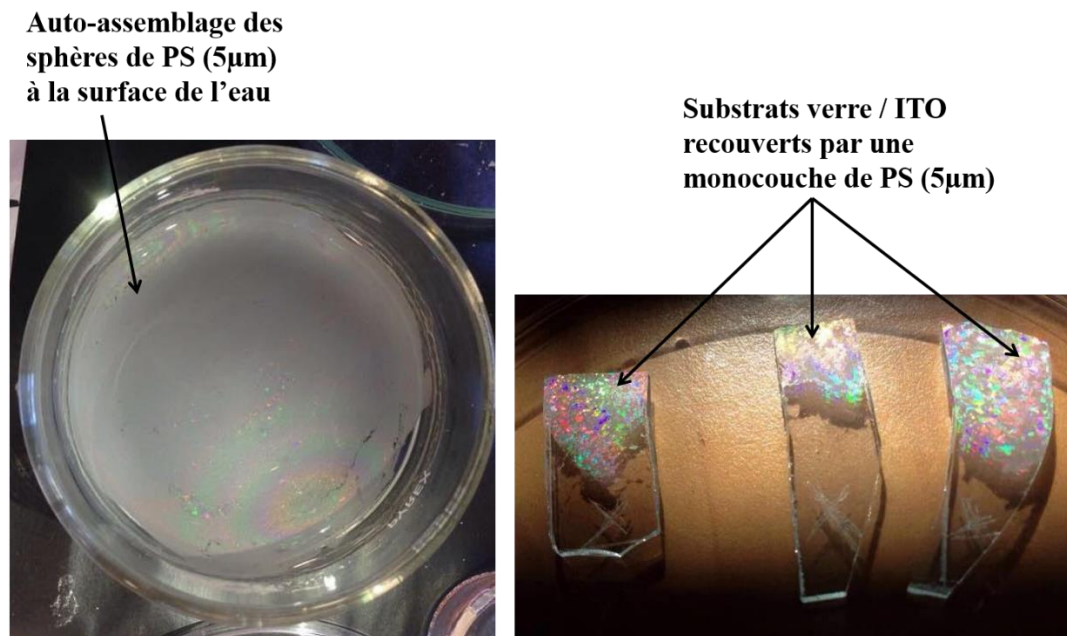


Figure II.3 : Dépôts de sphères de PS par revêtement par immersion.

Des microsphères de PS de diamètre initial 1 µm ont également été déposées sur le substrat verre / ITO en utilisant la propriété d'auto-assemblage du PS. Cependant, la méthode utilisée pour déposer ces microsphères PS de faible diamètre est plus compliquée, afin de réussir une bonne dispersion à la surface de l'eau. Le dépôt de PS (diamètre ~ 1 µm) sur le verre / ITO consiste à diluer 200 µL d'une suspension de microsphère PS modifiée par un carboxylate avec une quantité égale d'éthanol absolu. 40 µL de la solution résultante ont été déposés (goutte à goutte à l'aide d'une micro-pipette) sur un substrat de verre nettoyé (taille 2 x 2 cm²), préalablement traité avec du plasma d'oxygène pendant 2 min pour rendre la surface plus hydrophile. Le substrat en verre a ensuite été immergé très lentement à un angle de 45° dans un verre plat (taille 5 x 5 cm²) rempli d'eau distillée (40 mL). Les sphères de PS commencent à s'organiser sur la surface de l'eau formant

une monocouche hexagonale étroitement assemblée. Le substrat verre / ITO est alors prêt à être immergé dans la suspension. La monocouche de PS (1 μm) a été transférée sur la surface du substrat par retraitement lent du substrat de la solution à un angle de 45°.

Le dépôt des multicouches de sphères de polystyrène (PS 5 μm et PS 1 μm), par revêtement par immersion, a été effectué couche par couche. Deux, trois et quatre couches de sphères de polystyrène ont été déposées sur le substrat ITO / verre. Après la déposition de chaque couche, le substrat ITO / verre recouvert de PS a été chauffé dans le four pendant 30 min à 100 ° C pour s'assurer que les sphères ont bien adhéré au substrat.

II.2.3.2 Réduction de la taille des sphères

Le diamètre des sphères de PS régulièrement réparties et étroitement assemblées a été réduit d'une façon homogène par un traitement au plasma d'oxygène en fixant la pression à 0,7 mbar à l'aide d'une pompe rotative et le courant à 0,2 A (Figure II.4). La taille des sphères de polystyrène a été très précisément contrôlée en choisissant le temps d'exposition au plasma [3]. La gravure des monocouches de PS (5 μm) a été effectuée pendant 25 minutes, 30 minutes ou 35 minutes de traitement au plasma d'oxygène. Par contre, la gravure des monocouches de PS (1 μm) a été effectuée pendant un temps de traitement plus court (5 min). En effet, le choix du temps de gravure est lié à la taille initiale des sphères de PS.

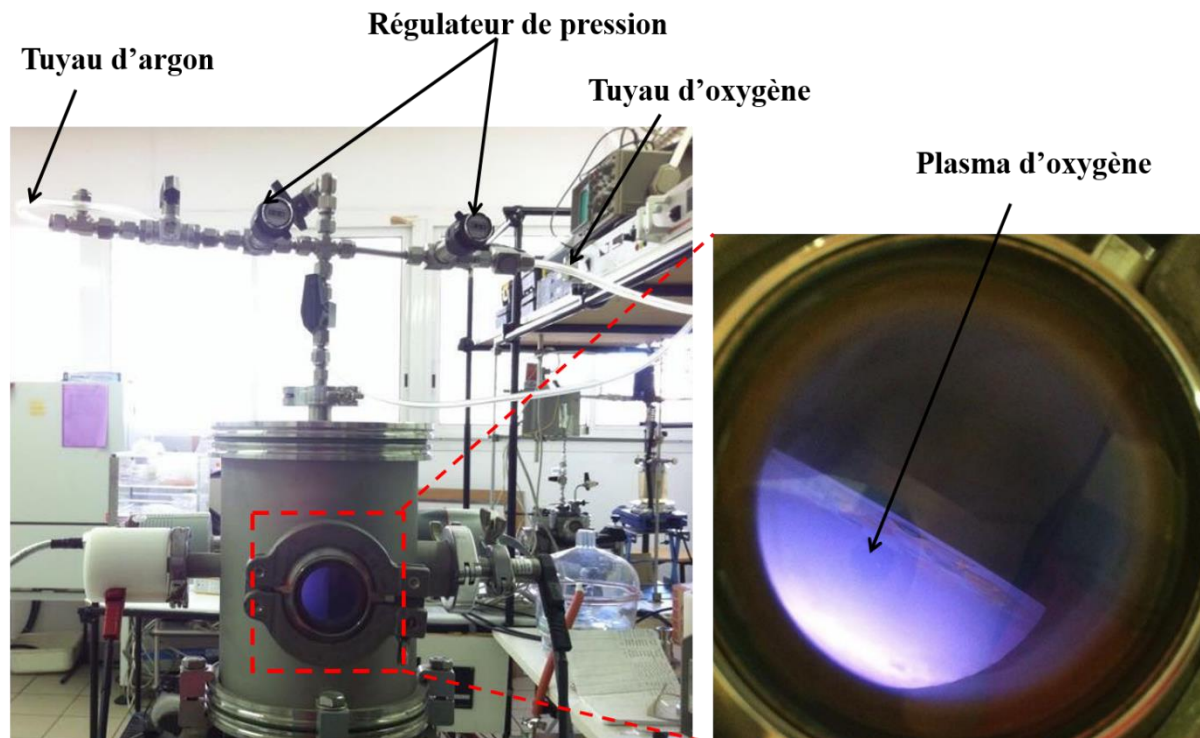


Figure II.4 : Réduction homogène de la taille des sphères de PS par plasma d'oxygène.

II.2.3.3 Dépôt de couches minces de ZnO (couche tampon) par ALD

Dépôt de couche atomique de ZnO par ALD (Atomic Layer Deposition) : L'ITO recouvert de PS (ITO / PS) a été introduit dans un réacteur de dépôt de couche atomique (ALD) pour le dépôt d'une couche mince de ZnO couvrant de manière homogène les sphères de PS et la surface du substrat ITO [4].

La couche mince de ZnO_{ALD} déposée à basse température (80 °C) sur le substrat ITO / verre recouvert de PS joue essentiellement quatre rôles importants: i) elle fixe les sphères de PS sur le substrat, ii) elle génère une surface électroactive pour l'utilisation ultérieure comme électrode conductrice pour l'électrodéposition (ECD), iii) elle est utilisée comme couche de germination qui contrôle la croissance des nanofils de ZnO ce qui facilite l'élaboration de nanofils de ZnO monocristallins et enfin iv) elle joue également un rôle de barrière de blocage pour éviter les court-circuit entre le substrat et le matériau de type p ou l'électrolyte [2]. Avant le dépôt ALD d'oxyde de zinc, plusieurs paramètres doivent être optimisés à la fois pour DEZ et H₂O tels que les fenêtres de l'ALD, le temps d'impulsion, le temps d'exposition et le temps de purge afin d'assurer un bon

processus de dépôt par ALD et d'éviter la décomposition des précurseurs [5]. Le temps d'expositions séquentielles de DEZ et H₂O et le cycle du processus de dépôt de ZnO sont pareils au depot ALD d'oxyde de zinc sur les nanofils de ZnO. Des couches de 20 nm et de 50 nm d'épaisseur de ZnO déposées sur des substrats de verre / ITO recouvert de PS ont été synthétisées en appliquant 100 et 250 cycles ALD respectivement. La température de dépôt choisie était < 100 °C ($T_{ALD} = 80$ °C) pour empêcher la fusion des sphères de PS.

II.2.3.4 Electrodeposition de nanofils de ZnO sous la forme de réseaux d'oursins organisés

L'électrodeposition (ECD) des nanofils de ZnO a été réalisée en utilisant l'électrode ITO / PS / ZnO_{ALD} comme électrode de travail. La synthèse des nanofils de ZnO a été effectuée dans les mêmes conditions détaillée dans la partie II.2.2.2. Après électrodeposition, les sphères de PS ont été éliminées par recuit des échantillons à l'air à 450 °C pendant 1 heure. L'étape de recuit améliore également la cristallinité des nanofils de ZnO.

Les étapes de processus détaillées ci-dessus ont permis la synthèse des oursins organisés à base de nanofils de ZnO (U-ZnO NWs) comme schématisé dans la figure II.5.

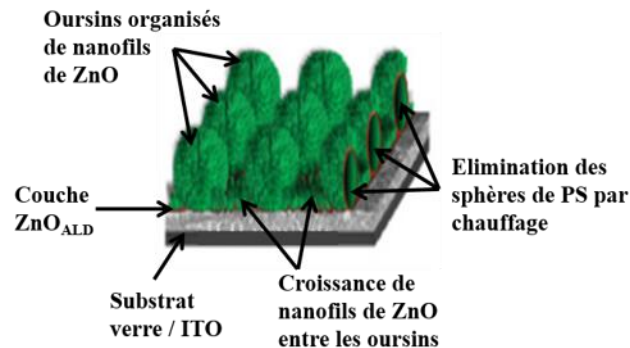


Figure II.5 : Représentation schématique des oursins organisés à base de nanofils de ZnO obtenus.

II.3 Méthodes de caractérisation (Voir annexe A)

II.4 Caractérisation chimique et structurale des nanostructures de ZnO

II.4.1 Microscopie électronique à balayage (MEB)

II.4.1.1 Réseaux de nanofils de ZnO (ZnO NWs)

Afin de souligner l'importance de l'architecture 3D à base d'oursins organisés de nanofils de ZnO, les nanofils de ZnO ont également été synthétisés, caractérisés et testés pour les DSSCs.

Comme indiqué précédemment, les échantillons de ZnO NWs ont été obtenus par électrodéposition de nanofils de ZnO sur un substrat conducteur en verre / ITO recouvert d'une couche mince de ZnO par ALD (~ 20 nm et ~ 50 nm) qui joue le rôle de couche de germination.

Les réseaux organisés de nanofils de ZnO sont déposés sur toute la surface des échantillons, telles qu'ils sont présentés par l'image MEB de la figure II.6a.

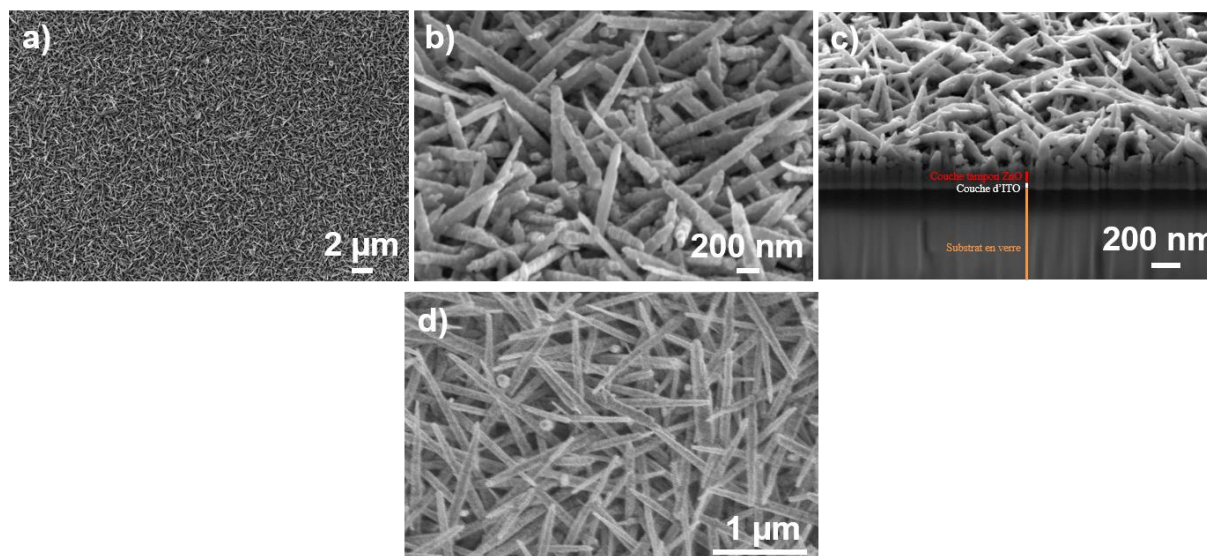


Figure II.6 : Image MEB de nanofils de ZnO organisés et homogènes déposés sur l'ensemble verre / ITO / ZnO ALD. (a) image MEB montrant l'électrodéposition des nanofils de ZnO sur toute la surface de l'échantillon. (b) représente une image à haute résolution des nanofils de ZnO électrodéposés sur une couche de germination d'épaisseur 20 nm de ZnO. (c) est une image en coupe transversale qui montre clairement les différentes couches déposés sur le substrat en verre avant électrodéposition des nanofils de ZnO. (d) image MEB qui montre la croissance des nanofils de ZnO sur une couche de germination d'épaisseur 50 nm de ZnO.

L'influence de la couche tampon de ZnO sur la longueur, le diamètre et la densité des nanofils de ZnO est représentée dans le tableau II.2.

Tableau II.2. Longueur, diamètre et densité des nanofils de ZnO en fonction de l'épaisseur de la couche tampon de ZnO

Échantillons	Épaisseur de la couche tampon (nm)	Longueur des nanofils (nm)	Diamètre des nanofils (nm)	Densité des nanofils (cm ⁻²)
Nanofils de ZnO	20	950	50	10,46 x 10 ⁹
Nanofils de ZnO	50	948	81	0,96 x 10 ⁹

Nous pouvons remarquer d'après le tableau II.2 que le diamètre et la densité des nanofils de ZnO sont les deux paramètres les plus influencés par l'épaisseur de la couche tampon déposée. Le diamètre des nanofils de ZnO augmente avec l'épaisseur de la couche tampon de ZnO alors que nous observons une diminution significative de la densité des nanofils de ZnO. Cette observation est probablement liée à la taille et à la densité des germes constituant la couche tampon de ZnO. Cette hypothèse sera détaillée ultérieurement dans le chapitre III.

II.4.1.2 Oursins organisés à base de nanofils de ZnO (U-ZnO NWs)

Une architecture en 3D unique des oursins organisés à base de nanofils de ZnO a été obtenue par la méthode détaillée dans le paragraphe II.2.3.

Les réseaux d'oursins organisés à base de nanofils de ZnO sont déposés sur toute la surface des échantillons, tel que présenté par l'image MEB de la Figure II.7a. L'encart est une vue macroscopique de l'échantillon qui montre l'uniformité du dépôt. En augmentant le temps de gravure par plasma d'oxygène, il est possible de contrôler l'espacement et la taille globale des structures des oursins. La gravure des monocouches des sphères PS a été effectuée soit pendant 25 minutes, soit pendant 30 minutes de traitement par plasma (Voir Chapitre III). Après 25 minutes de traitement, la taille des sphères a diminué de 5 µm à 4 µm en laissant un écart de 1 µm entre les sphères alors qu'après un temps de traitement plus long (30 min), la taille des sphères a diminué de 5 µm à 3,5 µm, ce qui a laissé un espacement de 1,5 µm entre les sphères. Les images MEB (figure II.7 b-c) présentent les oursins organisés à base de nanofils de ZnO obtenus pour les deux temps de traitement (25 et 30 min). Les nanofils de ZnO sont caractérisés par une longueur de 950

nm (figure II.7 d) et un diamètre qui varie de 57 nm (Figure II.7 e) à 100 nm (Figure II.7 f) après augmentation de l'épaisseur de la couche de ZnO de 20 nm (Figure II.7 e) à 50 nm (Figure II.7 f) respectivement pendant le processus ALD. La croissance des nanofils entre les oursins a également été observée (Figure II.7 d), ce qui participe également à l'augmentation de la surface spécifique.

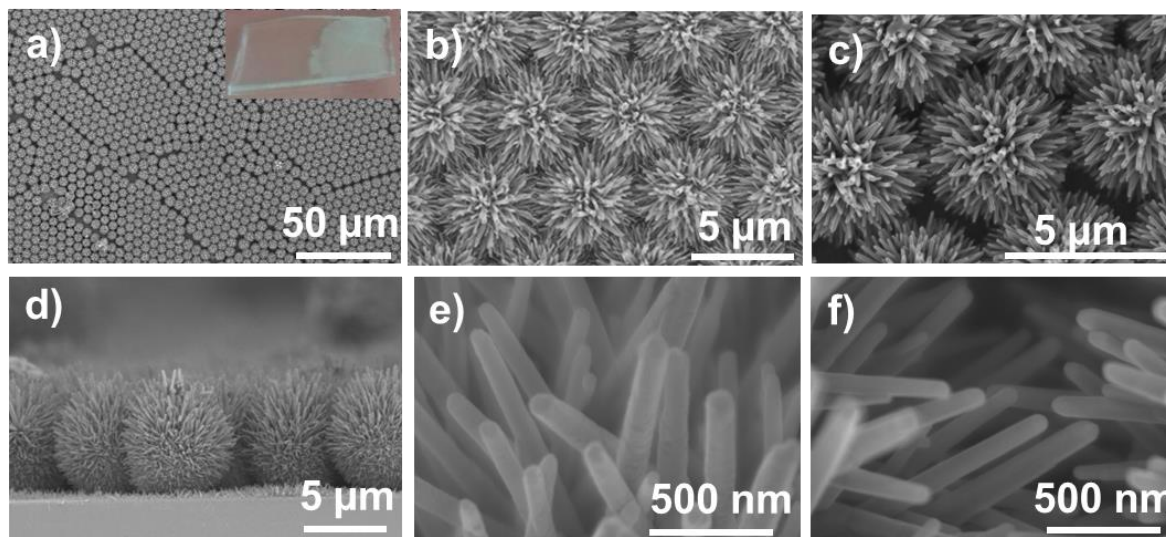


Figure II.7 : Images MEB des oursins organisés à base de nanofils de ZnO (U-ZnO NWs) : (a) des U-ZnO NWs disposés régulièrement sur toute la surface de l'échantillon. L'encart montre une vue macroscopique du dépôt. (b) Résolution plus élevée des U-ZnO NWs après 25 minutes de gravure des sphères de polystyrène (PS) par plasma d'oxygène. (c) Résolution plus élevée des U-ZnO NWs après 30 minutes de gravure des sphères de polystyrène (PS) par plasma d'oxygène. (d) des coupes longitudinales montrant la croissance des nanofils de ZnO sur les sphères de PS et dans l'espace entre eux. (e) et (f) Des vues individuels des nanofils de ZnO déposés sur les sphères de PS recouvertes de 50 nm de couche de ZnO ALD et 20 nm de couche de ZnO ALD, respectivement, après gravure des PS au plasma pour 25 min.

II.4.2 Analyse élémentaire par EDX

L'analyse élémentaire par EDX a confirmé la présence de ZnO dans les nanostructures à base de nanofils et d'oursins organisés de nanofils de ZnO comme indiqué dans le tableau II.3. Le silicium Si est présent à cause du substrat en verre alors que l'indium In et l'étain Sn sont présents à cause de la couche conductrice ITO déposée sur le substrat en verre. Le carbone C est une impureté provenant probablement de la colle carbone déposée sur le porte échantillon. Le sodium Na est

également une impureté qui peut être présente dans la chambre du MEB-EDX ou une contamination dans le précurseur de zinc.

Tableau II.3. Analyse élémentaire et pourcentage atomique des éléments présents dans les nanofils et les oursins organisés à base de nanofils de ZnO.

Échantillons/ % Atomique	%C	%O	%Zn	%Si	%In	%Sn	%Na
Oursins de nanofils de ZnO + 20 nm ZnO ALD	7,9	40,9	45	0,3	0,3	0,2	5,4
Oursins de nanofils de ZnO + 50 nm ZnO ALD	8,6	41,2	41,1	1	1,7	0,4	6
Nanofils de ZnO + 20 nm ZnO ALD	6,8	44,2	37,3	2,4	4	0,2	5,1

II.4.3 Microscope électronique à transmission (MET)

Dans la figure II.8, une micrographie représentative STEM (Scanning Transmission Electron Microscope) révèle la qualité des cristaux des nanofils de ZnO en forme d'oursins. Ces nanofils synthétisés par électrodéposition sont connus pour avoir un mécanisme de croissance alternative de couches d'ions Zn^{2+} et d'ions O^{2-} grâce à l'effet de polarité [6]. La transformée de Fourier dans cette micrographie provenant de plusieurs zones de l'échantillon des nanofils et des oursins organisés à base de nanofils de ZnO affirment qu'elles sont des monocristaux et que la croissance se fait selon l'orientation préférentielle [0001]. La distance entre les plans atomiques selon la direction de l'axe C, de croissance, est 5,2 Å ce qui est en accord avec la distance entre les plans (0001) atomiques de la structure cristalline hexagonale de ZnO.

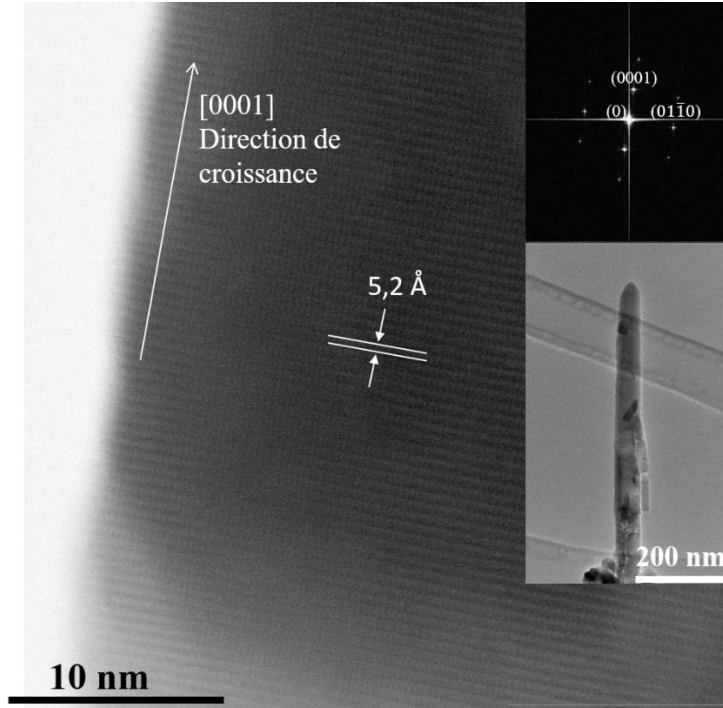


Figure II.8 : Image STEM montrant la qualité cristalline élevée des nanofils de ZnO, une Transformée de Fourier (FFT) représente l'orientation préférentielle à [0001] et la distance entre les plans atomiques dans cette direction est de 5,2 Å.

II.4.4 Faisceau d'ions focalisé (FIB)

Les images en coupe transversale des oursins organisés à base de nanofils de ZnO individuels ont été effectuées à l'aide de la technique de faisceau ionique focalisé (FIB). En effet, le FIB nous a permis de faire une coupe transversale de nos échantillons afin de mieux visualiser nos oursins par MEB.

Le FIB nous a permis de déterminer de nombreux paramètres fondamentaux tels que: la longueur et la densité des nanofils par oursin et le nombre d'oursins par unité de surface (Figure II.9). Les images MEB après la coupe transversale par FIB nous a permis de visualiser à haute résolution la morphologie de nos échantillons obtenue à chaque changement d'un paramètre expérimental.

Calcul de la longueur, densité et surface active et spécifique des nanofils et des oursins organisés à base de nanofils de ZnO :

Dans ce travail, la longueur, la densité et la surface active totale des nanofils (ZnO NWs) et des oursins organisés à base de nanofils de ZnO (U-ZnO NWs) électrodéposés sur une couche de 20 nm de ZnO ont été calculée. L'étude de la densité et la surface active totale obtenues en changeant l'épaisseur de la couche ALD de ZnO et/ ou le diamètre des sphères de PS sera détaillée dans le chapitre III.

La longueur moyenne des nanofils de ZnO calculée par FIB est $\sim 948 \text{ nm}$. La morphologie 3D des U-ZnO NWs implique une surface active supérieure par rapport aux nanofils de ZnO élaborés sur un substrat plat.

La densité de surface des nanofils par unité de surface sur chaque oursin est $\sim 104,65 \text{ nanofils}/\mu\text{m}^2$. Les oursins ont $\sim 4 \mu\text{m}$ de diamètre après 25 min de gravure par plasma d'O₂, cela implique que la densité des nanofils par oursin est de 5260 nanofils / oursin. Le dépôt est de 1 cm^2 , nous avons $4,7 \times 10^6$ oursin dans 1 cm^2 . Par conséquent, le nombre total de nanofils dans l'échantillon, est approximativement $2,476 \times 10^{10}$ nanofils. La largeur moyenne des facettes des nanofils de ZnO est $\sim 30 \text{ nm}$. Puisque nous avons une structure cristalline hexagonale, nous avons 6 facettes ayant la même largeur, de sorte que la surface des nanofils est $S_{\text{nanofils}} = 6(30) \times 948 = 0,17064 \mu\text{m}^2$. La surface active totale de l'échantillon est $2,476 \times 10^{10} \times 0,17064 = 4,225 \times 10^9 \mu\text{m}^2$ ou $42,25 \text{ cm}^2$ (Tableau II.4). La surface intégrée dans 1 cm^2 est environ 42 fois plus grande que la surface de l'échantillon U-ZnO NWs. Notons que les nanofils synthétisés sur les surfaces planes entre les oursins ne sont pas considérés dans ce calcul, ce qui signifie qu'une valeur plus grande doit être obtenue. La surface spécifique est de $13,76 \text{ m}^2/\text{g}$.

En faisant le même calcul pour les nanofils de ZnO élaborés sur un substrat plat, le nombre total de nanofils de ZnO est $10,46 \times 10^9 \text{ nw}/\text{cm}^2$ et leur surface totale est $1,78 \times 10^9 \mu\text{m}^2$ ou $17,8 \text{ cm}^2$ (Tableau II.4). Ce qui met en valeur encore une fois l'importance de notre architecture en 3D à base d'oursins de ZnO pour augmenter la surface spécifique.

Tableau II.4. Nombre de nanofils et surface active totale des nanofils et des oursins organisés à base de nanofils de ZnO.

	Oursins de nanofils de ZnO	Nanofils de ZnO
Densité de nanofils (cm ⁻²)	24,76 x 10 ⁹	10,46 x 10 ⁹
Surface active totale (cm ²)	42,25	17,8

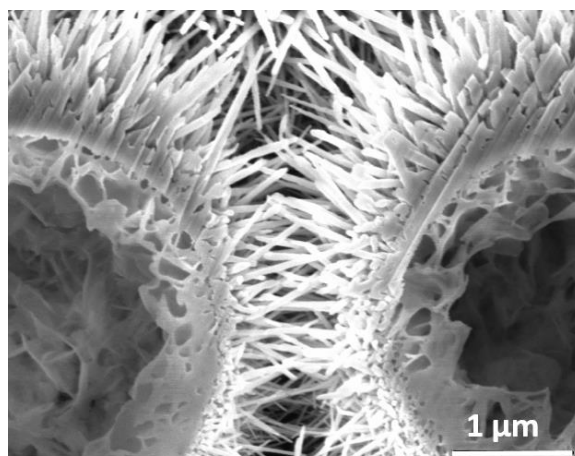


Figure II.9 : Image MEB en coupe transversale (effectuée en utilisant le FIB) des oursins organisés à base de nanofils de ZnO individuels (U-ZnO NWs) élaborés sur les sphères de PS recouvertes de 20 nm de couche de ZnO par ALD, après gravure au plasma pendant 25 min. Les nanofils de ZnO se caractérisent par une longueur de ~ 950 nm et un diamètre de 57 nm.

II.4.5 La Diffraction des rayons X (DRX)

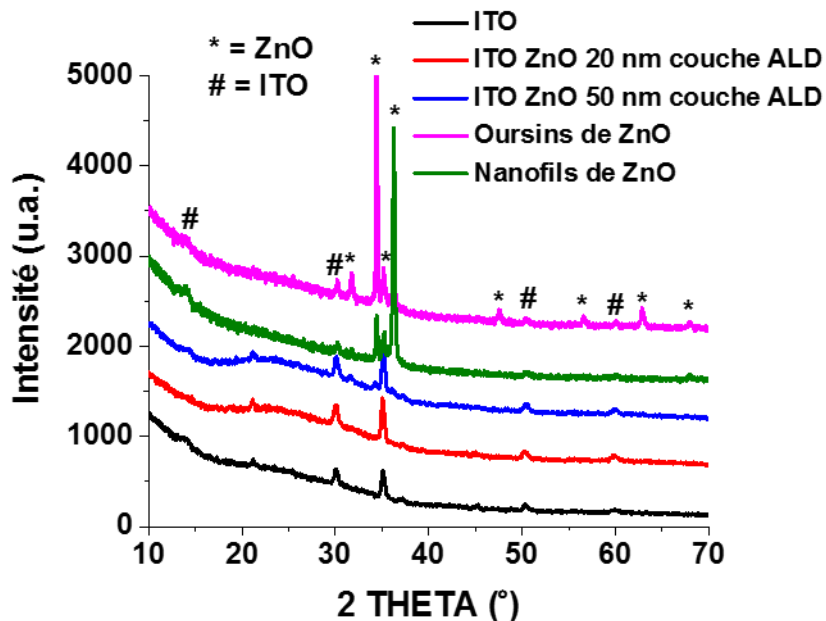


Figure II.10 : Diffractogrammes de rayons X des différentes nanostructures à base de ZnO sur le substrat en verre / ITO.

Le diagramme de diffraction des rayons X des nanostructures à base de ZnO est représenté sur la figure II.10 et montre des pics caractéristiques de la structure cristalline wurtzite (hexagonale) de ZnO. Les principales orientations sont (100) à 34,4 °, (002) à 35,2 °, et (101) à 36,3 °. Nous remarquons que les pics deviennent plus intenses en augmentant l'épaisseur de la couche de ZnO par ALD ou en électrodéposant les nanofils de ZnO sur l'ensemble ITO/PS/ZnO ALD. Cette observation est due à l'augmentation de la quantité de ZnO dans l'échantillon. La taille moyenne des cristallites de ces couches tampons de ZnO calculée à l'aide de la formule de Scherrer, était de 10 nm et de 16 nm pour une épaisseur de couche de ZnO de 20 nm et de 50 nm respectivement (Figure II.10).

II.5 Caractérisation optique des nanostructures de ZnO

II.5.1 Spectrophotométrie

Afin d'étudier l'influence des nanofils et des oursins organisés à base nanofils de ZnO sur la diffusion de la lumière, la dépendance spectrale de l'absorption des échantillons a été mesurée

(Figure II.11). Pour tous les échantillons analysés basés sur ZnO, les spectres montrent une absorbance en UV proche de 375 nm (3,3 eV), ce qui correspond à l'énergie de la bande interdite de ZnO. L'absorbance augmente avec l'épaisseur de la couche ZnO alors qu'aucune absorbance n'a été observée pour l'échantillon de verre / ITO sans ZnO. La présence de valeurs d'absorbance plus élevées est due à la présence d'une quantité plus élevée de ZnO. En particulier, la formation d'oursins organisés à base de nanofils de ZnO augmente l'absorption de 30% à 372 nm confirmant le fort avantage d'une surface spécifique supérieure pour améliorer la diffusion de la lumière.

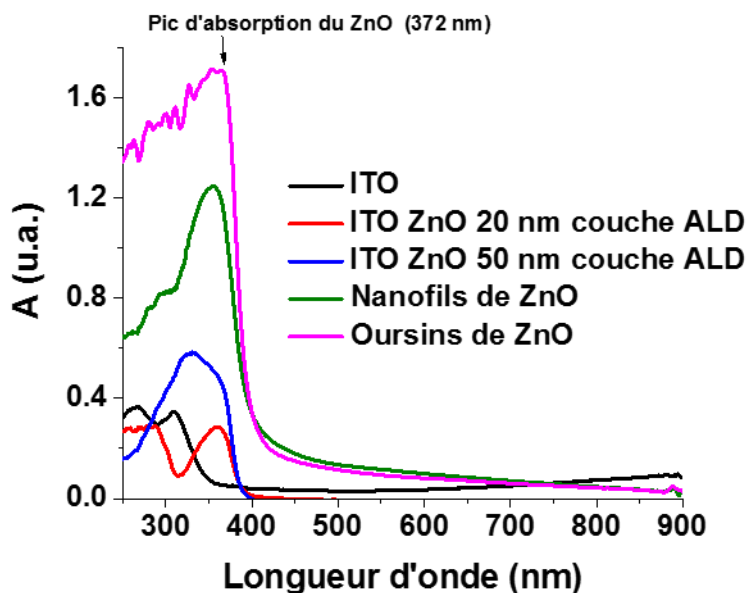


Figure II.11: Spectre d'absorbance des différentes nanostructures à base de ZnO sur le substrat en verre / ITO.

II.5.2 Spectroscopie Raman

La présence du ZnO a également été démontrée par spectroscopie Raman montrant les pics caractéristiques à 332 cm^{-1} , 412 cm^{-1} , 437 cm^{-1} et 575 cm^{-1} en utilisant un lampe ayant une longueur d'onde $\lambda = 659\text{ nm}$ et une intensité de 100 mW (Figure II.12 a et b) pour l'échantillon basé sur les nanostructures de ZnO. L'intensité des pics du ZnO augmente avec l'épaisseur de la couche de ZnO ALD. La présence des pics à intensité plus élevée est due à la présence d'une quantité plus élevée de ZnO. Ce phénomène est en particulier détecté pour les oursins organisés à base de

nanofils de ZnO où nous pouvons voir tous les pics du ZnO (Figure II.12 b) alors que dans le cas des couches de ZnO ALD et de nanofils de ZnO seul le pic à 575 cm^{-1} est observé (Figure II.12 a).

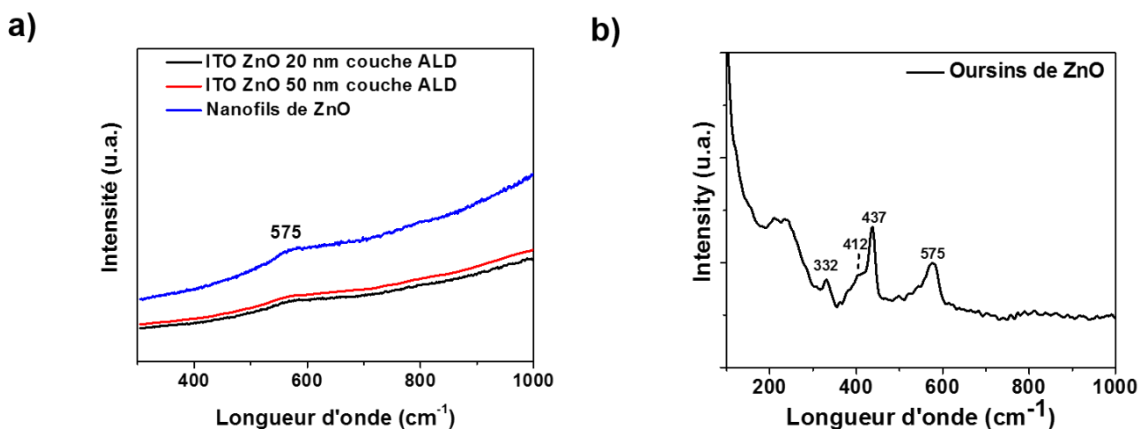


Figure II.12 : a) et b) Spectres Raman des différents nanostructures à base de ZnO sur le substrat de verre / ITO.

II.5.3 Spectroscopie Infrarouge

Afin d'identifier les groupes caractéristiques présents à la surface des échantillons à base de nanostructures de ZnO qui pourraient réagir avec les groupes fonctionnels d'autres composés, les oxydes de zinc ont été soumis à une analyse spectroscopique.

Les spectres infrarouges pris pour les échantillons de nanofils (courbe en noir) et oursins organisés à base de nanofils de ZnO (courbe en rouge) sont présentés à la figure II.13.

Les spectres révèlent la présence de bandes attribuées aux vibrations oscillantes $\nu\text{O-H}$ ($\sim 3360\text{ cm}^{-1}$), les bandes de valence symétriques et asymétriques $\nu\text{C-H}$ ($\sim 2915\text{ cm}^{-1}$) et les vibrations d'étirement $\nu\text{C}=\text{O}$ ($\sim 1583\text{ cm}^{-1}$), $\nu\text{Zn-OH}$ ($\sim 1051\text{ cm}^{-1}$) et $\nu\text{Zn-O}$ ($\sim 689\text{ cm}^{-1}$). Les études spectroscopiques fournissent indirectement des informations sur le caractère de surface des échantillons de ZnO (intensité des bandes de groupe hydroxyle), ce qui est important dans les applications de l'oxyde de zinc dans les systèmes non polaires. A titre d'exemple, en catalyse, les groupes OH adsorbés sur ZnO jouent un rôle important dans la production de méthanol à partir des gaz de synthèse (CO , CO_2 et H_2) [7].

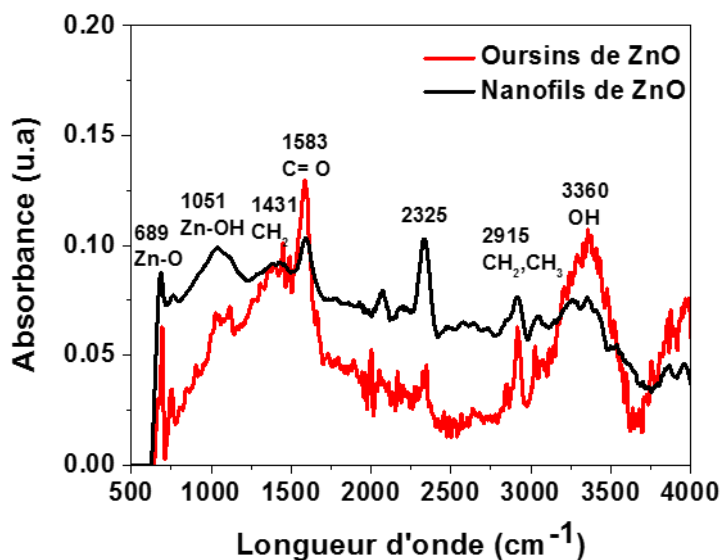


Figure II.13 : Spectre infrarouge des différentes nanostructures à base de ZnO sur le substrat en verre / ITO.

II.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons synthétisé des nanofils et des réseaux d'oursins organisés de nanofils de ZnO monocristallin par électrodéposition. Les conditions de formation des nanofils de ZnO depuis l'étape de nucléation jusqu'à l'étape de croissance ont été optimisées en se basant sur les études faites sur les paramètres de dépôt. Ces nanostructures ont été caractérisées par différentes méthodes de caractérisation dont le principe a été expliqué. La morphologie, la densité, la cristallinité et les orientations cristallographiques des nanofils de ZnO ont été étudiés.

Dans le chapitre suivant (chapitre III), nous allons détailler l'influence de chaque étape de synthèse sur les nanostructures obtenues. Ces derniers vont être utilisés comme brique de construction de la cellule solaire à colorant (DSSC) dont nous calculerons le rendement photovoltaïque.

II.7 Références

1. J. Elias, M.B., I. Utke, R. Erni, D. Hosseini, J. Michler, L. Philippe, *Urchin-inspired zinc oxide as building blocks for nanostructured solar cells*. Nano Energy, 2012. **1**: p. 696–705.
2. Elias J., U.I., Yoon S., Bechelany M., Weidenkaff A., Michler J., Philippe L., *Electrochemical growth of ZnO nanowires on atomic layer deposition coated polystyrene sphere templates*. Electrochimica Acta, 2013. **110**: p. 387-392.
3. Benkstein K. D., K.N., van de Lagemaat J., Frank A. J., *Influence of the Percolation Network Geometry on Electron Transport in Dye-Sensitized Titanium Dioxide Solar Cells*. The Journal of Physical Chemistry B, 2003. **107**(31): p. 7759-7767.
4. Jamil Elias, C.L.v.-C.m., Mikhael Bechelany, Johann Michler, Guillaume-Yangshu Wang, Zhao Wang, and Laetitia Philippe, *Hollow Urchin-like ZnO thin Films by Electrochemical Deposition*. Adv. Mater., 2010. **22**: p. 1607–1612.
5. Marichy Catherine, B.M., Pinna Nicola, *Atomic Layer Deposition of Nanostructured Materials for Energy and Environmental Applications*. Advanced Materials, 2012. **24**(8): p. 1017-1032.
6. Guillemin, S., Rapenne, Laetitia, Roussel, Hervé, Sarigiannidou, Eirini, Brémond, Georges, Consonni, Vincent, *Formation mechanisms of ZnO nanowires: the crucial role of crystal orientation and polarity*. The Journal of Physical Chemistry C, 2013. **117**(40): p. 20738-20745.
7. Kurtz, M., Strunk, Jennifer, Hinrichsen, Olaf, Muhler, Martin, Fink, Karin, Meyer, Bernd, Wöll, Christof, *Active Sites on Oxide Surfaces: ZnO-Catalyzed Synthesis of Methanol from CO and H₂*. Angewandte Chemie International Edition, 2005. **44**(18): p. 2790-2794.

CHAPITRE III: Fabrication de la cellule solaire à colorant (DSSC)

CHAPITRE III : Fabrication de la cellule solaire à colorant (DSSC)	82
III.1 Introduction	85
III.2 Etude systématique en fonction des conditions de croissance	86
III.2.1 Effet du temps de traitement des sphères par plasma O ₂	86
III.2.2 Influence de la couche tampon de ZnO	89
III.2.3 Revêtement des nanofils de ZnO et des oursins organisés à base de nanofils de ZnO par différentes couches de TiO ₂ par ALD	96
III.2.4 Nanoparticules de TiO ₂ sur ZnO _{oursins} / TiO ₂ ALD et sur ZnO _{nanofils} / TiO ₂ ALD.....	99
III.3 Fabrication de la cellule solaire DSSC	102
III.3.1 Effet de l'épaisseur de la couche de TiO ₂ par ALD et étude comparative entre nanofils et oursins de ZnO avant illumination.....	102
III.3.2 Effet de l'ajout de nanoparticules de TiO ₂ sur ZnO _{oursins} / TiO ₂ ALD et sur ZnO _{nanofils} / TiO ₂ ALD et étude comparative entre nanofils et oursins de ZnO avant illumination.....	103
III.3.3 Effet de l'épaisseur de la couche tampon de ZnO et du temps de traitement des sphères par plasma O ₂ sur la diffusion de la lumière.....	105
III.3.4 Fabrication et Caractérisation de la cellule solaire.....	106
III.3.4.1 Influence de l'épaisseur de la couche de TiO ₂ après illumination et étude comparative entre nanofils et oursins de ZnO.....	107
III.3.4.2 Influence de l'ajout de nanoparticules de TiO ₂ après illumination et étude comparative entre nanofils et oursins de ZnO.....	109
III.3.5 Mesure du rendement photovoltaïque.....	111
III.3.5.1 Effet de l'épaisseur de la couche de TiO ₂ sur le rendement photovoltaïque.....	113
III.3.5.2 Effet de l'ajout de nanoparticules de TiO ₂ sur le rendement photovoltaïque.....	115
III.3.5.3 Comparaison entre nanofils de ZnO et oursins organisés à base de nanofils de ZnO.....	117
III.3.5.4 Effet de l'épaisseur de la couche tampon de ZnO et du temps de traitement des sphères par plasma O ₂ sur le rendement photovoltaïque.....	118
III.3.6 Discussion.....	120
III.3.7 Conclusion.....	121
III.4 DSSC à base de multicouches d'oursins de ZnO	121
III.4.1 La déposition de différentes tailles de sphères de PS (1 μm ou 5 μm)	122
III.4.2 L'assemblage de multicouches des sphères de PS.....	123
III.4.3 Synthèse des oursins organisés à base de nanofils de ZnO par l'assemblage de multicouches de PS et en utilisant différentes tailles de sphères.....	124
III.4.3.1 Caractérisation chimique et structurale des multicouches à base d'oursins de ZnO.....	125
III.4.3.2 Caractérisation optique des multicouches à base d'oursins de ZnO.....	127
III.4.4 Revêtement par une couche de TiO ₂ par ALD et déposition de nanoparticules de TiO ₂	129
III.4.4.1 Revêtement par une couche de TiO ₂ par ALD.....	129
III.4.4.2 Déposition de nanoparticules de TiO ₂ (TiO ₂ NPs) et fabrication de la cellule DSSC.....	130
III.4.4.2.1 Caractérisation structurale et chimique de l'ensemble Oursins de ZnO _{multicouches} / TiO ₂ 10 nm couche / TiO ₂ NPs.....	131
III.4.4.2.2 Caractérisation optique de l'ensemble Oursins de ZnO _{multicouches} / TiO ₂ 10 nm couche / TiO ₂ NPs.....	134

CHAPITRE III: Fabrication de la cellule solaire à colorant (DSSC)

III.4.5 Effet du nombre de couches d'oursins de ZnO sur le rendement photovoltaïque.....137
III.4.6 Effet de la taille des sphères de PS sur le rendement photovoltaïque.....139
III.4.7 Discussion.....142
III.4.8 Conclusion.....142
III.5 Conclusion générale.....143
III.6 Références.....146

III.1 Introduction

Dans la partie bibliographique, nous avons expliqué que l'utilisation de semi-conducteurs à base de nanofils (ZnO, TiO₂, etc.) comme brique de construction des cellules solaires DSSC offre plusieurs avantages. A titre d'exemple, une grande surface spécifique et un transport direct des électrons en raison de la plus faible quantité de joints de grains qui auraient réduit la recombinaison des charges et augmente l'efficacité de la collection des électrons [1-4]. En outre, la géométrie unique des nanofils fournit une amélioration de l'absorption optique et du piégeage de la lumière à travers une large gamme de longueurs d'onde, tout en réduisant la réflexion optique [5]. Cependant, la difficulté de synthétiser des réseaux de nanofils de grande surface spécifique en comparaison avec les nanoparticules, nous a poussé à adopter, dans cette thèse, une nouvelle architecture en 3D de nanofils de ZnO. Cette architecture en forme d'oursins organisés à base de nanofils de ZnO permet désormais d'élargir la gamme d'applications pour un matériau nanostructuré de surface si élevée.

Ce chapitre est divisé en deux parties :

Dans la première partie, nous débutons par une étude systématique des conditions de croissance adoptées pour l'élaboration des nanofils et des oursins organisés de nanofils de ZnO. Ensuite, nous étudions les propriétés structurales et optiques des couches et des nanoparticules de TiO₂ déposés sur les nanofils et les oursins organisés de nanofils de ZnO, obtenus dans les chapitres précédents, pour la fabrication de la cellule solaire DSSC. Nous terminons cette étude par des caractérisations structurales et optiques et la mesure du rendement photovoltaïques des cellules solaires DSSCs à base de ZnO/TiO₂. Nous déterminerons l'épaisseur optimale de TiO₂ donnant le meilleur rendement de conversion.

Dans la deuxième partie, nous optimisons la conception de la cellule solaire DSSC à base de multicouches d'oursins organisés de nanofils de ZnO de différentes tailles des sphères de PS. Nous expliquons et nous montrons la morphologie et les propriétés structurales de l'assemblage de

multicouches d'oursins de ZnO. Ensuite, nous finalisons la conception de la DSSC par déposition des couches et des nanoparticules de TiO₂. Enfin, nous étudions l'effet du nombre de couches d'oursins de ZnO et de la taille des sphères de PS sur le rendement photovoltaïque. Nous terminons ce chapitre par une conclusion générale.

III.2 Etude systématique en fonction des conditions de croissance

Dans cette partie, nous expliquons l'effet de plusieurs paramètres sur la croissance des nanofils de ZnO. Tout d'abord, nous étudierons l'influence du temps de traitement des sphères par plasma O₂. Dans la suite, nous traiterons la croissance de ces nanofils et des oursins organisés de nanofils de ZnO sur différentes épaisseurs de couches tampons. Nous montrerons ensuite le revêtement des nanofils de ZnO et des oursins organisés à base de nanofils de ZnO par différentes couches de TiO₂ par ALD et nous finaliserons cette étude par le dépôt de nanoparticules de TiO₂ sur ZnO_{oursins}/TiO₂ ALD et sur ZnO_{nanofils}/TiO₂ ALD.

III.2.1 Effet du temps de traitement des sphères par plasma O₂

La gravure des sphères de PS par plasma O₂ induit une réduction homogène des sphères tout en conservant leur forme initiale (Figure III.1). La taille des sphères a été très précisément contrôlée en choisissant le temps de traitement approprié. En augmentant le temps de gravure par plasma O₂, il est possible de contrôler l'espacement et la taille globale des sphères. La gravure des monocouches de sphères de PS a été effectuée pendant 25 minutes, 30 minutes ou 35 minutes de traitement par plasma O₂ (Figure III.1 a-c).

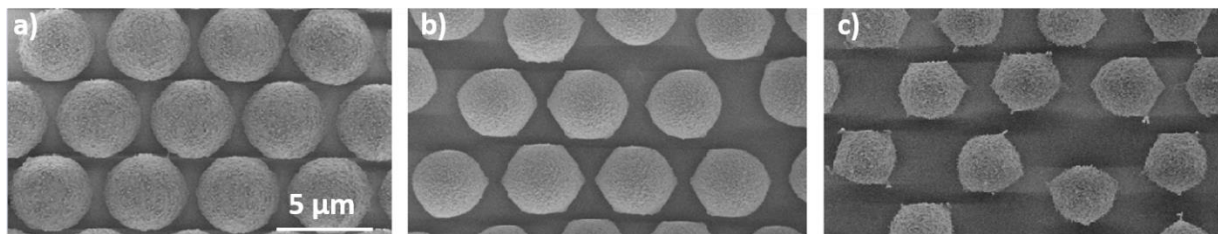


Figure III.1 : Réduction homogène de la taille des sphères de PS (5 µm) par plasma d'oxygène pendant 25 min (a), 30 min (b) et 35 min (c).

Après 25 minutes de traitement par plasma O₂, la taille des sphères a diminué de 5 µm à 4 µm, ce qui a laissé 1 µm d'espacement entre les sphères (Figure III.2 a) alors qu'après un temps de traitement plus long (30 min), la taille des sphères a diminué de 5 µm à 3,5 µm en laissant 1,5 µm d'espacement entre les sphères (Figure III.2 c).

Pour mettre en valeur l'influence du temps de traitement par plasma O₂ sur la croissance des nanofils de ZnO, nous avons électrodéposé sur les couches de PS présentées à la figure III.2a et III.2c des réseaux de nanofils de ZnO en utilisant les mêmes conditions opératoires dans les deux cas et qui sont : [ZnCl₂] = 5x10⁻⁴ M, [KCl] = 0,1 M, O₂ saturé, V = -1 V vs Ag/AgCl et T = 80 °C. En augmentant le temps de traitement par plasma O₂, la taille des sphères de PS diminue, laissant un espace plus grand entre les sphères pour la croissance des nanofils de ZnO. Par conséquent, nous obtenons une fraction plus grande de la surface de nanofils de ZnO tandis que la fraction de surface des oursins organisés à base de nanofils de ZnO diminue. Cette étude a été prouvée par le calcul du nombre de nanofils et de la surface active obtenue dans les deux cas (tableau III.1).

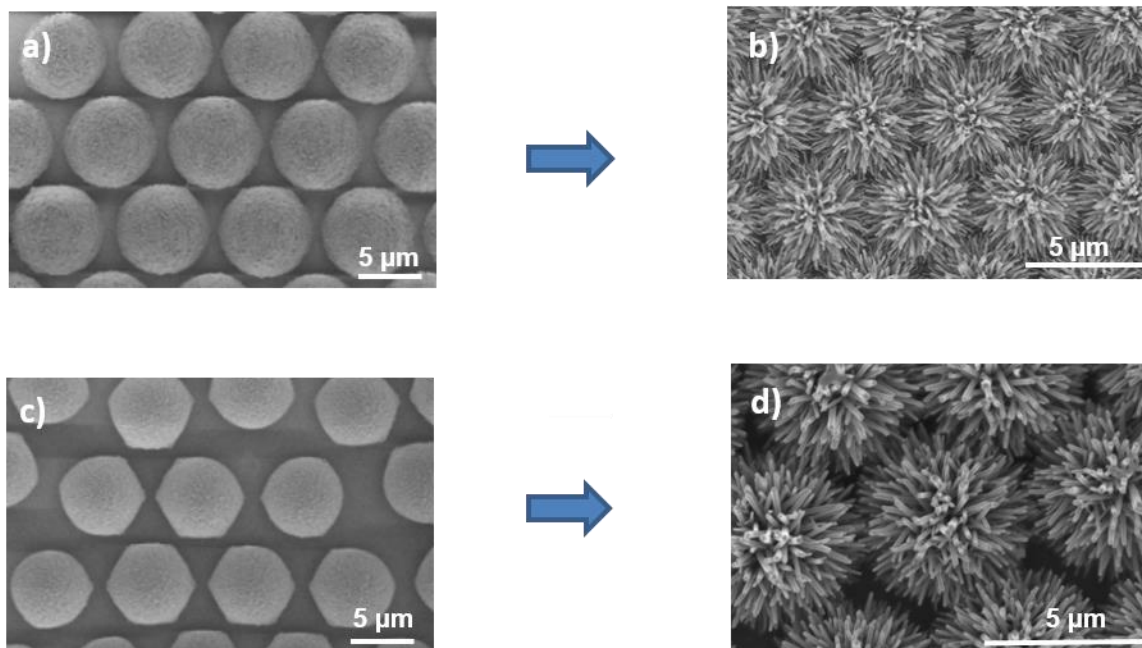


Figure III.2 : Images MEB des sphères de PS ordonnées avant électrodéposition traitées par plasma O₂ pendant 25 min (a) et 30 min (c). Les oursins organisés à base de nanofils de ZnO disposés de façon régulière ont été obtenus après électrodéposition (b) et (d).

Comme expliqué et détaillée dans le chapitre 2, les oursins ayant $\sim 4 \mu\text{m}$ de diamètre après 25 min de gravure par plasma d' O_2 , montrent une densité des nanofils de 5260 nanofils / oursin. Par conséquent, le nombre total de nanofils sur l'échantillon, approximativement, est $24,76 \times 10^9$ nanofils / cm^2 . La surface active totale de l'échantillon est $42,25 \text{ cm}^2$ (Tableau III.1). Notons que les nanofils synthétisés sur les surfaces planes entre les oursins ne sont pas considérés dans ce calcul, ce qui signifie qu'une valeur plus grande doit être obtenue.

Après un temps de traitement au plasma plus long (30 min), la taille des sphères diminue de $5 \mu\text{m}$ à $3,5 \mu\text{m}$, ce qui laisse un espacement de $1,5 \mu\text{m}$ entre les sphères. Par conséquent, la densité des nanofils obtenue est de 4026 nanofils / oursin inférieure à celle obtenue pour les oursins ayant $\sim 4 \mu\text{m}$ de diamètre après 25 min de gravure par plasma d' O_2 (5260 nanofils / oursin). Le nombre total de nanofils sur l'échantillon, approximativement, est de $19,88 \times 10^9$ nanofils / cm^2 ($< 24,76 \times 10^9$ nanofils / cm^2) et la surface active totale de l'échantillon est $33,93 \text{ cm}^2$ ($< 42,25 \text{ cm}^2$) (Tableau III.1).

Tableau III.1. Nombre de nanofils et surface active totale des oursins organisés à base de nanofils de ZnO en fonction du temps de traitement (25 min et 30 min) des sphères de PS par plasma O_2 .

	Nombre de nanofils (cm^{-2})	Surface active totale (cm^2)
Oursins de nanofils de ZnO (traitement : 25 min)	$24,76 \times 10^9$	42,25
Oursins de nanofils de ZnO (traitement : 30 min)	$19,88 \times 10^9$	33,93

Ce calcul montre que l'augmentation du temps de traitement par plasma O_2 diminue la surface active totale de l'échantillon et par suite aura un impact négatif ultérieurement sur la performance du dispositif photovoltaïque.

L'effet du temps de traitement des sphères par plasma O_2 sur la performance des oursins organisés à base de nanofils de ZnO dans la cellule solaire va être analysé et interprété ultérieurement après la mesure du rendement photovoltaïque.

En optimisant donc le temps de gravure par plasma O₂, il est possible de contrôler l'espacement et la taille globale des sphères de PS tout en conservant leur forme initiale. L'augmentation du temps de traitement par plasma O₂ diminue la surface active totale de l'échantillon et par suite aura un impact négatif ultérieurement sur la performance du dispositif photovoltaïque.

III.2.2 Influence de la couche tampon de ZnO

Les couches tampons de ZnO déposées sur les verres conducteurs jouent un rôle important comme barrières bloquantes dans les cellules photovoltaïques pour éviter les problèmes de court-circuit. Notons que la couche tampon de ZnO déposée sur les sphères de PS rend la surface électriquement active pour l'électrodéposition.

Dans ce paragraphe nous étudions également leur influence sur la nucléation, la croissance et le degré d'orientation et de cristallinité des nanofils de ZnO. L'influence de la couche tampon de ZnO a été observé clairement sur le substrat de verre / ITO recouvert de sphères de PS ordonnées (Figure III.3) contrairement au substrat nu sans PS en raison de la faible épaisseur de la couche tampon (20 ou 50 nm).

Nous observons d'après la figure III.3 que le dépôt d'une couche de 20 nm ZnO par ALD génère des grains sur les sphères de PS de l'ordre de ~ 75,8 nm (Figure III.3 a, b). Cependant, la taille des grains augmente à 121,5 nm lorsque nous déposons une couche de 50 nm de ZnO par ALD (Figure III.3 c, d). Donc, la taille des grains varie proportionnellement avec la quantité de ZnO déposée (nombre de cycles d'ALD). De plus, pour une épaisseur de 50 nm de couche tampon de ZnO, la densité des grains est de l'ordre de $20,42 \times 10^9$, inférieure à celle obtenue pour une épaisseur de 20 nm de couche tampon de ZnO ($53,14 \times 10^9$) (tableau III.2).

Ces observations peuvent être expliquées par la croissance colonnaire. En effet, à partir de certaines épaisseurs (> 20 nm), la croissance colonnaire est favorisée pour le ZnO. Donc certains grains vont grossir en colonne plus rapidement que les autres empêchant ces derniers de grossir, ce qui va diminuer la densité des grains [6, 7].

Ces grains sont les germes qui vont croître en nanofils de ZnO durant l'étape de l'électrodéposition. L'influence de la taille des grains sur le diamètre des nanofils de ZnO va être étudiée dans le paragraphe suivant.

De plus, les couches tampons nanocristallines offrent plus de points de germination que le substrat ITO nu, ce qui conduit à une densité de nanofils plus faible sur ce dernier.

Malheureusement, nous n'avons pas pu visualiser et calculer la taille et la densité des grains des couches tampons de ZnO déposées directement sur le verre/ITO en raison de la faible rugosité du substrat verre/ITO nu sans PS contrairement au substrat recouvert de sphères de PS.

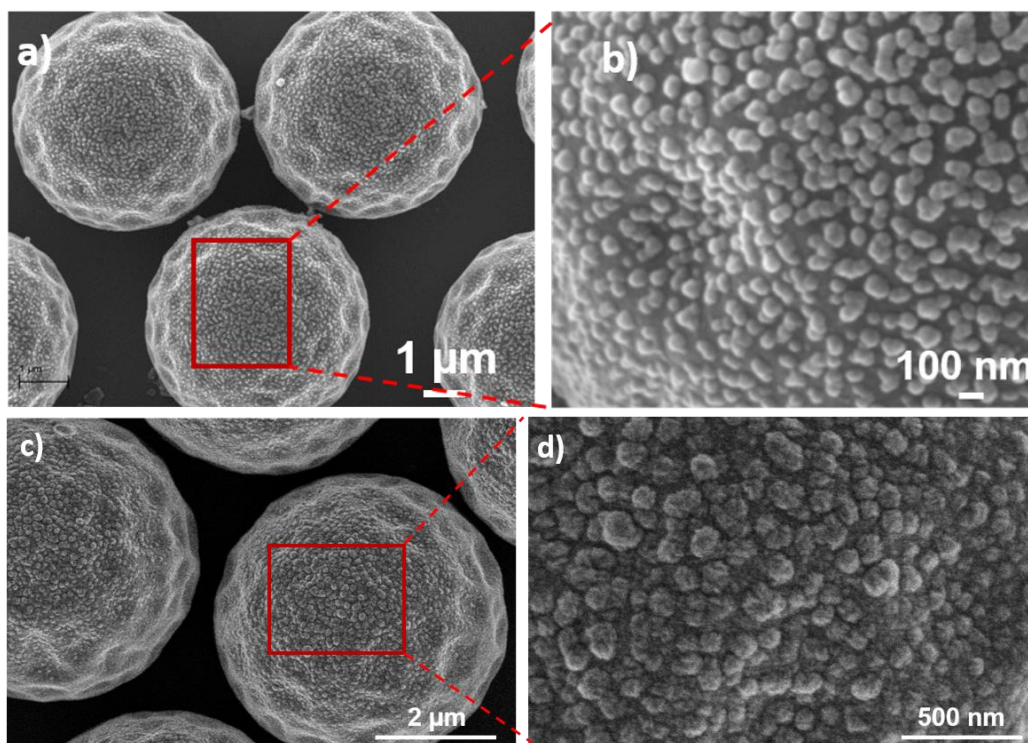


Figure III.3 : Déposition de couche tampon de ZnO de différentes épaisseurs par ALD sur des sphères de PS (5 μm) traités par plasma O₂ : (a) et (b) 20 nm de couche ZnO ALD, (c) et (d) 50 nm de couche ZnO ALD.

Afin d'identifier les propriétés structurales de ces différentes couches nous avons procédé à des mesures de diffraction de rayons X. Les spectres DRX des couches tampons d'épaisseurs 20 et 50 nm sont présentés à la figure III.4. Celui du substrat nu est aussi présenté par comparaison. Les faibles intensités des pics de diffraction qui correspondent à l'ITO (phase cubique) sont marquées par des dièses [8]. Les pics des diffractogrammes obtenus (Figure III.4) sont indexés en totalité en considérant l'ITO de phase cubique et le ZnO de phase hexagonale wurtzite. Ceci indique que les couches tampons étudiées ne contiennent pas d'autres phases cristallines que celle du ZnO. Les

principales orientations des couches tampons de ZnO sont (100) à 34,4 °, (002) à 35,2 °, et (101) à 36,3 ° (Figure III.4). La taille moyenne des cristallites de ces couches tampons de ZnO calculée à l'aide de la formule de Scherrer, était de 10 nm et de 16 nm pour une épaisseur de couche de ZnO de 20 nm et de 50 nm respectivement (Figure III.4). Ceci montre que la taille des cristallites augmente en fonction de l'épaisseur de la couche tampon. Par ailleurs, les valeurs de la taille des cristallites obtenues par DRX sont inférieures à ceux obtenues en estimant la taille des grains à l'aide des images MEB (75,8 nm et 121,5 nm pour une épaisseur de couche de ZnO de 20 nm et de 50 nm, respectivement). Ce résultat montre que chaque grain est formé probablement de plusieurs cristallites et que la taille des grains augmente également avec l'épaisseur de la couche tampon.

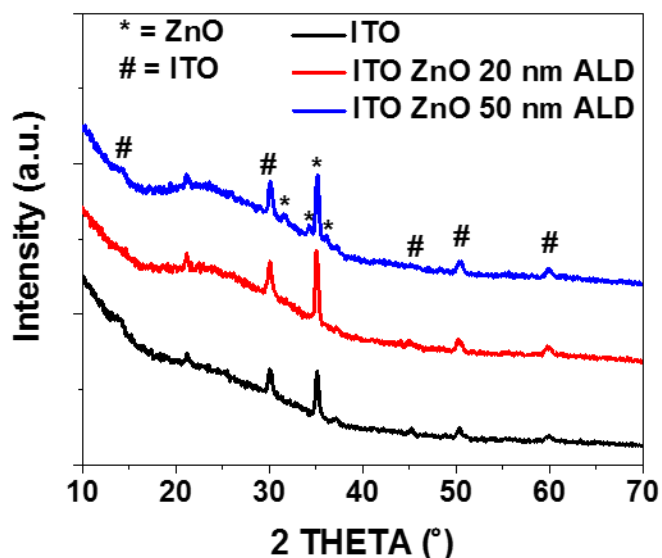


Figure III.4 : Diffractogrammes de rayons X des différentes épaisseurs des couches tampon de ZnO déposées sur le substrat en verre / ITO.

Dans le but d'étudier l'influence de l'épaisseur de la couche tampon de ZnO déposée par ALD sur la diffusion de la lumière, la dépendance spectrale de l'absorption des échantillons a été mesurée (Figure III.5). Pour tous les échantillons analysés basés sur ZnO, les spectres montrent une absorbance en UV proche de 375 nm (3,3 eV), ce qui correspond à l'énergie de la bande interdite du ZnO. L'absorbance augmente avec l'épaisseur de la couche tampon de ZnO alors qu'aucune

absorbance n'a été observée pour l'échantillon de verre / ITO sans ZnO. La présence de valeurs d'absorbance plus élevées est due à la présence d'une quantité plus élevée de ZnO.

Après la croissance d'oursins organisés à base de nanofils de ZnO, l'absorption augmente de 30% à 372 nm confirmant le fort avantage d'une surface spécifique supérieure pour améliorer la diffusion de la lumière (Figure II.11 du chapitre 2).

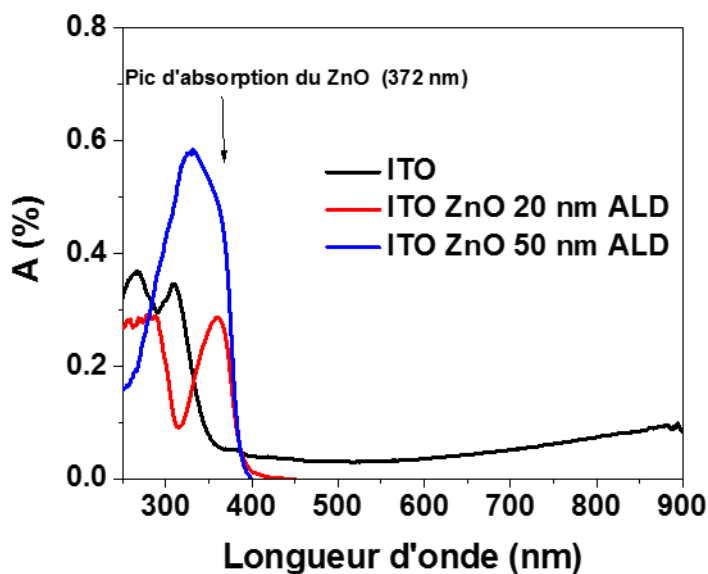


Figure III.5 : Spectre d'absorbance des différentes épaisseurs de couche tampon de ZnO sur le substrat en verre / ITO.

Pour mettre en valeur l'influence de l'épaisseur de la couche tampon sur la nucléation et la croissance des nanofils de ZnO, nous avons déposé sur les couches présentées à la figure III.3 des réseaux de nanofils de ZnO en utilisant les mêmes conditions opératoires pour les deux couches et qui sont : $[ZnCl_2] = 5 \times 10^{-4}$ M, $[KCl] = 0,1$ M, O_2 saturé, $V = -1$ V vs Ag/AgCl et $T = 80$ °C (Figure III.6).

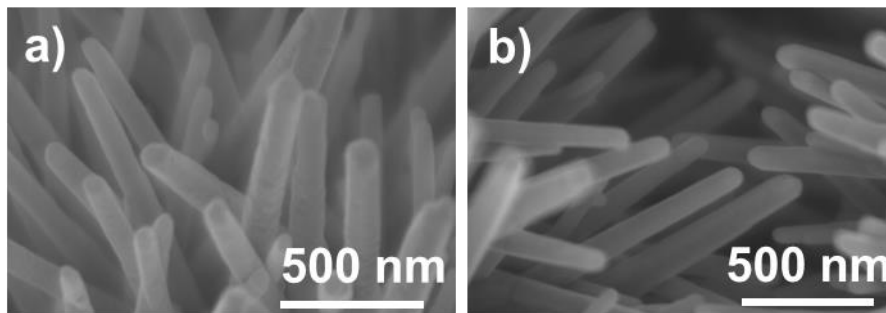


Figure III.6 : Vues des nanofils de ZnO individuels électrodéposés sur les sphères de PS recouvertes de 20 nm (a) et de 50 nm (b) de couche tampon de ZnO par ALD après traitement au plasma O₂ pendant 25 min

Les nanofils de ZnO se caractérisent par une longueur de 950 nm et un diamètre allant de 57 nm (Figure III.6a) à 100 nm (Figure III.6b). Donc, une augmentation de diamètre de 57 à 100 nm est observée pour les nanofils déposés respectivement sur la couche tampon de ZnO de 20 nm ALD vers celles déposées sur la couche tampon de ZnO de 50 nm ALD. Cette augmentation de diamètre des nanofils est influencée par la taille des grains qui augmente avec l'épaisseur des couches tampons sur lesquelles les nanofils sont déposés (Tableau III.2). De plus, la densité des nanofils de ZnO diminue proportionnellement avec la densité des grains en passant de 20 nm à 50 nm d'épaisseur de couche tampon. En outre, la densité des nanofils obtenus doit avoir une valeur égale ou inférieure à celle des grains puisque ces grains sont les germes qui vont croître en nanofils de ZnO durant l'étape de l'électrodéposition (tableau III.2)

En comparant les deux nanostructures entre elles (oursins et nanofils de ZnO), nous pouvons remarquer que dans les deux cas (20 et 50 nm d'épaisseur de couche tampon), la densité des nanofils pour l'architecture en 3D à base d'oursins de ZnO est largement supérieure à celle de la nanostructure 1D à base de nanofils de ZnO. Cela est dû à la grande surface active offerte par les oursins organisés à base de nanofils de ZnO (Tableau III.2).

Tableau III.2 : Tableau récapitulatif montrant l'influence de l'épaisseur de la couche tampon et de la nature de l'échantillon sur le diamètre et la densité des cristallites et des nanofils obtenus.

Échantillons	Épaisseur de la couche tampon (nm)	Taille des grains (nm)	Densité des grains (cm ⁻²)	Diamètre des nanofils (nm)	Densité des nanofils (cm ⁻²)
Oursins de ZnO	20	75,8	53,14 x 10 ⁹	57	25,76 x 10 ⁹
Oursins de ZnO	50	121,5	20,42 x 10 ⁹	100	6,24 x 10 ⁹
Nanofils de ZnO	20	-	-	50	10,46 x 10 ⁹
Nanofils de ZnO	50	-	-	81	0,96 x 10 ⁹

Afin d'étudier l'influence de la couche tampon sur le degré de cristallinité et d'orientation des nanofils de ZnO, un modèle de diffraction électronique pour une zone sélectionnée est présenté dans la figure III.7. Un large diaphragme, 1,5 microns, a été sélectionné pour étudier la cristallinité des nanofils de ZnO. La plupart des nanofils de ZnO présentent une haute cristallinité et sont dirigés selon l'axe c avec une orientation préférentielle [0001] (Figure II.8 du chapitre 2 et figure III.7 a et b). Par contre, pour certains nanofils, il semble qu'il y ait une macule de deux cristaux, l'angle entre eux est de ~ 2,5 ° (Figure III.7 a et b). Ce type de défaut de structure cristalline peut être créé dans le cas des situations suivantes: i) une transition de phase due à un changement des conditions thermodynamiques (réorganisation des atomes pour former une configuration structurale plus stable), ii) une déformation mécanique (stress) après la croissance; iii) un changement au sein de la maille pendant la croissance (impuretés substitutionnelles) et iv) la croissance à partir des germes maclés. En analysant ces causes, nous tombons sur des situations plus probables comme le (iii) et (iv), car pour la première situation, la structure hexagonale de ZnO reste stable pour les températures utilisées (croissance à 80 °C et traitement thermique à 450 °C sous pression ~ 1 atm) et pour la deuxième situation, aucun stress mécanique a été induit après la fabrication. Donc, dans notre cas spécifique, la désorientation (2.5°) peut provenir d'un germe maclé reflétant son défaut cristallographique tout le long du nanofil, ou des impuretés durant la croissance provenant de la solution contenue dans la cellule d'électrochimie (Figure III.7 c et d).

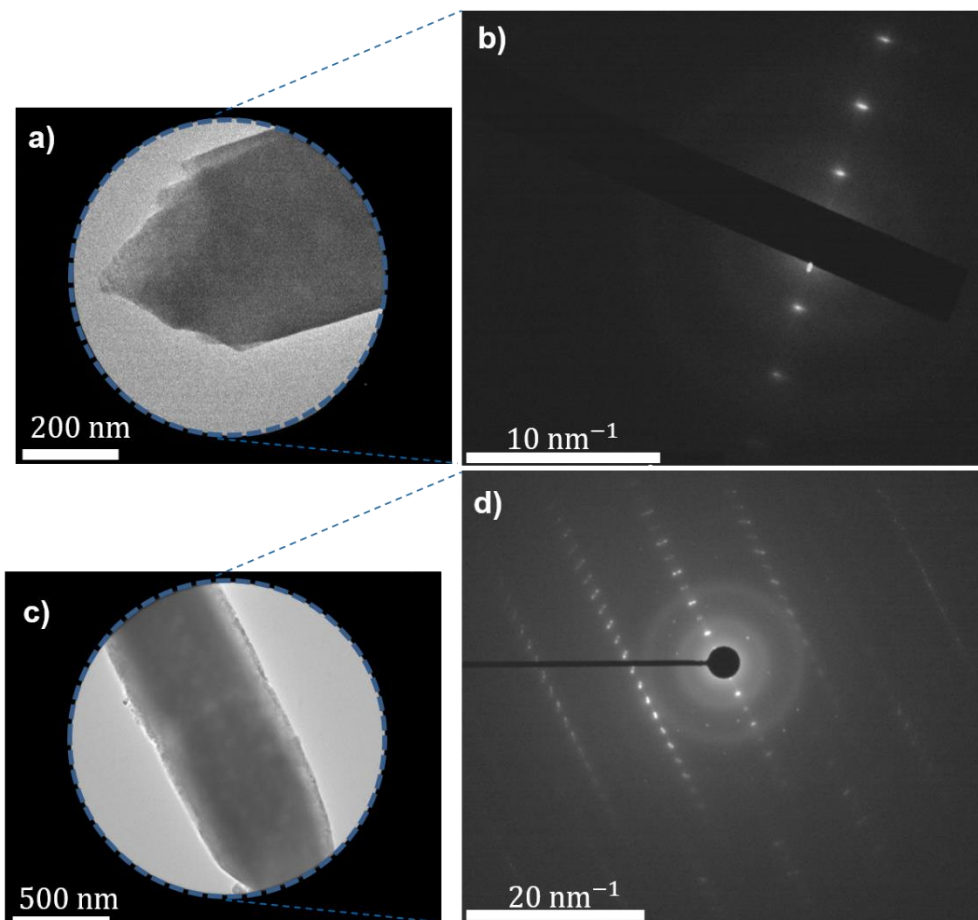


Figure III.7 : diagramme de diffraction MET sur deux nanofils de ZnO : (a) et (c) zone sélectionnée (SA) de chacun des deux nanofils et (b) et (d) modèle de diffraction électronique de la zone sélectionnée correspondant à chacun des deux nanofils, respectivement (SAEDP).

Le diamètre et la densité des nanofils électrodéposés sont influencés par l'épaisseur de la couche tampon déposée, en d'autres termes par la taille et l'orientation des cristallites de la couche tampon. Donc, l'utilisation de la couche tampon, permet de varier les diamètres dans une large gamme (57–100 nm). Par ailleurs, les couches tampons nanocristallines offrent plus de points de nucléation que le substrat ITO nu, ce qui conduit à une densité des nanofils plus élevée sur les couches tampons. Finalement, nous avons démontré que la couche tampon non seulement peut servir de barrière électronique bloquante dans les dispositifs photovoltaïques, mais aussi qu'elle permet de jouer sur les dimensions, la cristallinité et les orientations cristallographiques des réseaux de nanofils de ZnO.

III.2.3 Revêtement des nanofils de ZnO et des oursins organisés à base de nanofils de ZnO par différentes couches de TiO₂ par ALD.

Différentes géométries d'oursins organisés à base de nanofils de ZnO ont été utilisées en modifiant le temps de traitement par plasma O₂ (25 min et 30 min) et / ou en augmentant l'épaisseur de la couche tampon de ZnO ALD (20 nm et 50 nm) afin d'étudier ultérieurement l'impact de la géométrie de ces nanostructures sur l'efficacité de la cellule solaire DSSC.

Une couche mince, homogène, uniforme et amorphe de TiO₂ avec différentes épaisseurs (5 nm, 10 nm, 15 nm, 20 nm, 34 nm et 42 nm) a été déposée par ALD à 60 °C en alternant les précurseurs du Tétrahydroxyde de Titane (TTIP) chauffé à 90 °C et H₂O chauffé à 40 °C et avec un taux de croissance de 0,056 nm / cycle (mesuré sur des substrats de silicium). Un cycle ALD a consisté en une impulsion de TTIP de 5 s suivie d'une exposition de 10 s et d'une purge de 60 s, suivie d'une impulsion H₂O de 2 s avec une exposition de 10 s et d'une purge de 60 s.

Les échantillons ont ensuite été recuits à 450 °C dans l'air pendant 30 minutes afin d'obtenir la phase anatase. La morphologie des oursins, organisés à base de nanofils de ZnO recouvert d'une couche de TiO₂ par ALD, a été mise en évidence par MEB (Figure III.8) et comparée aux échantillons de nanofils de ZnO recouverts d'une couche mince de TiO₂ anatase.

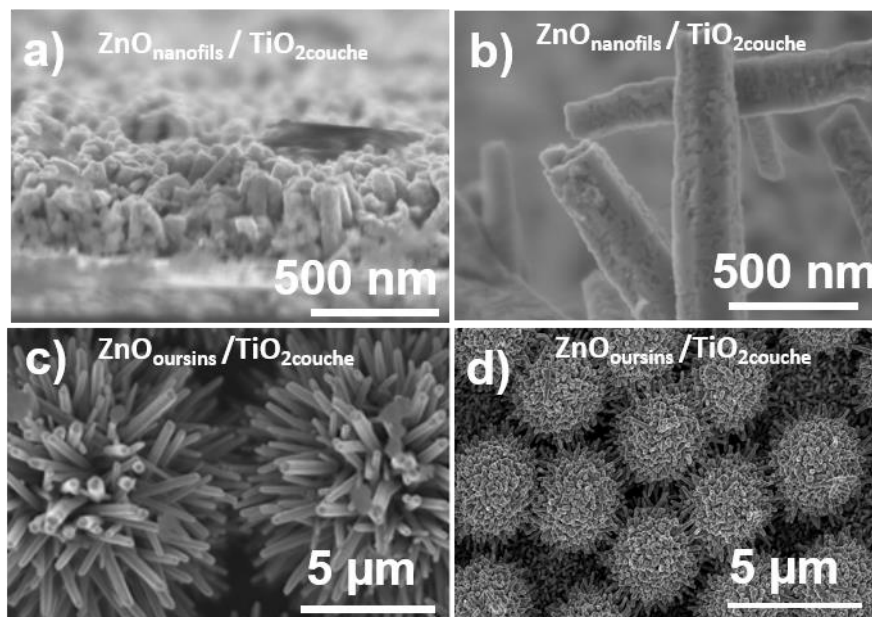


Figure III.8 : Images MEB du concept cœur / coquille à base de nanostructure de ZnO recouvert d'une couche de TiO₂ anatase. Images (a) et (b) représentent les nanofils de ZnO recouverts d'une

couche de 5 nm de TiO₂ anatase. Image (c) représente l'ensemble : Oursins de ZnO / TiO₂ 10 nm couche et (d) représente l'ensemble Oursins de ZnO / TiO₂ 34 nm couche.

L'analyse élémentaire par EDX a été effectuée sur la structure cœur / coquille à base de ZnO / TiO₂ confirmant la présence d'une couche de TiO₂ comme indiqué dans le tableau III.3. Nous pouvons remarquer que les pourcentages des éléments Ti et O augmentent proportionnellement avec l'épaisseur de couche de TiO₂ anatase déposée. Cette observation est liée à la quantité de TiO₂ qui augmente en fonction de l'épaisseur de la couche de TiO₂ déposée. Nous remarquons également que plus la quantité de TiO₂ déposée augmente plus le pourcentage de Zn diminue puisque le ZnO sera masqué par la couche épaisse de TiO₂.

Tableau III.3 : Analyse élémentaire et pourcentage atomique des éléments présents dans la structure cœur/coquille à base de ZnO / TiO₂.

Échantillon / % Atomique	%C	%O	%Ti	%Zn	%Na	%Si	%Ca	%In	%Sn
Oursins de ZnO + 5 nm TiO ₂	12,5	46,5	4,3	22	4,9	3,7	0,4	5,1	0,6
Oursins de ZnO + 10 nm TiO ₂	9,3	45,4	10,5	23,2	5,6	1,8	0,1	3,5	0,6
Oursins de ZnO + 15 nm TiO ₂	4,5	49,5	17,2	16,3	4,5	3,1	0,5	4	0,4
Oursins de ZnO + 42 nm TiO ₂	6,2	53,7	27,5	7,4	2,4	0,9	0,2	1,4	0,3

Les diffractions des rayons X (Figure III.9a et c) montrent un pic à 25° caractéristique de la phase anatase (101) de TiO₂ pour les échantillons basés sur des nanofils et des oursins de nanofils de ZnO couverts de différentes épaisseurs de couche TiO₂ par ALD. Evidemment, le pic d'anatase devient plus intense lorsque l'épaisseur de la couche de TiO₂ augmente (Figure III.9a). La taille moyenne des cristallites, calculée à partir du pic (101) de l'anatase TiO₂ à l'aide de la formule de Scherrer, était de 33,0 nm, 50,5 nm et 65,7 nm pour l'ensemble oursins de ZnO / TiO₂ avec une épaisseur de couche de TiO₂ de 15 nm, 34 nm et 42 nm, respectivement. Dans le cas des nanofils de ZnO, la taille moyenne des cristallites, calculée à partir du pic (101) de l'anatase TiO₂ à l'aide

de la formule de Scherrer, était de 42,0 nm avec une épaisseur de couche de TiO₂ de 20 nm (Figure III.9c). Par conséquent, la taille des cristallites est supérieure à l'épaisseur de la couche TiO₂ déposée probablement due à une croissance latérale des cristallites. Le spectre de diffraction des rayons X montre également les pics caractéristiques de la structure hexagonale Wurtzite de ZnO et de la couche d'ITO déposée sur les substrats en verre (Figure III.9a et c). La phase anatase du TiO₂ a également été mise en évidence par Raman montrant les pics caractéristiques à 144 cm⁻¹, 197 cm⁻¹, 396 cm⁻¹, 517 cm⁻¹ et 637 cm⁻¹ (Figure III.9b) pour l'échantillon à base de l'ensemble oursins de ZnO / TiO₂ avec 20 nm de couche de ZnO ALD. Dans le cas de l'échantillon de référence basé sur des oursins organisés à base de nanofils de ZnO sans TiO₂, seuls les pics de ZnO ont été observés.

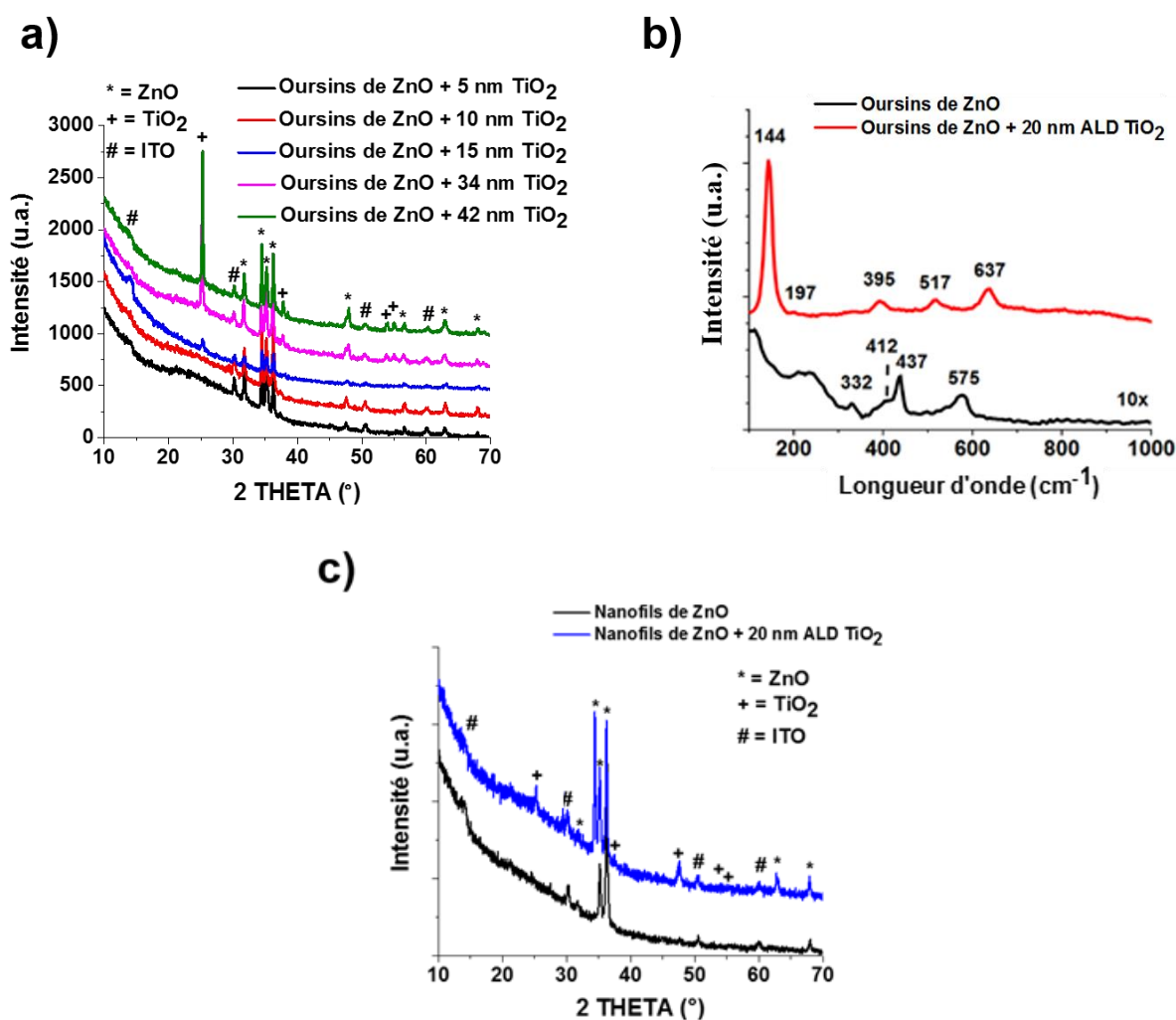


Figure III.9 : a) diagramme de diffraction des rayons X des oursins organisés à base de nanofils de ZnO sur les substrats en verre / ITO recouverts de différentes épaisseurs de couche de TiO₂ et

- b) spectres Raman des oursins organisés à base de nanofils de ZnO avec et sans couche de TiO₂.
- c) diagramme de diffraction des rayons X des nanofils de ZnO sur les substrats en verre / ITO avec et sans couche de TiO₂.

III.2.4 Nanoparticules de TiO₂ sur ZnO_{oursins}/ TiO₂ ALD et sur ZnO_{nanofils}/ TiO₂ ALD

La méthode utilisée pour le dépôt de nanoparticules de TiO₂ (TiO₂ NPs) est la technique de ‘doctor blade’:

- Technique de ‘doctor blade’ :

Dispositif. C’est l’une des techniques largement utilisées pour la production de films minces de grande surface spécifique sur des substrats rigides ou souples. ‘Doctor blade’ est un procédé qui a été développé à l’origine au cours des années 1940 comme méthode de production de fines couches de matériaux piézoélectriques et de condensateurs [9]. Actuellement, cette méthode de revêtement est très utilisée pour la fabrication de cellules solaires. Dans le procédé de revêtement de ‘doctor blade’, une suspension de particules inorganiques est déposée sur le substrat à l’aide d’une micropipette placée à une distance fixe de la surface. Une lame se déplace linéairement sur le substrat à une vitesse constante permettant l’étalage de la solution et la production d’un film humide qui sèche en raison de l’évaporation du solvant (Figure III.10). Le film est alors le résultat de la combinaison des propriétés de la solution et des paramètres de la lame. Par conséquent, la rugosité et la morphologie du film, la mouillabilité de la surface et la couverture du substrat sont déterminées par la solution et les propriétés du substrat avec la distance entre le substrat et la lame, sa vitesse et la température du substrat. La technique de ‘doctor blade’ peut fonctionner à une vitesse de plusieurs mètres par minute et elle convient de revêtir un substrat avec une large gamme d’épaisseurs de couches allant de 10 à plusieurs centaines de microns [10].

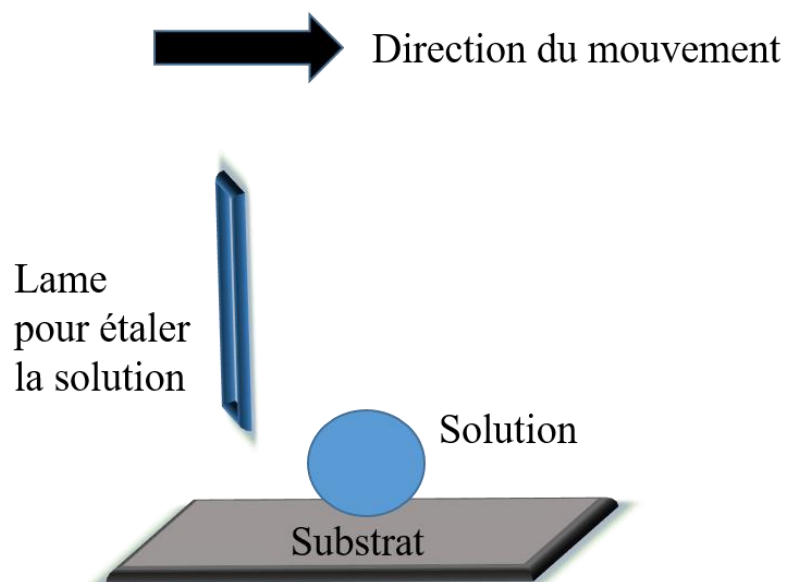


Figure III.10 : Représentation schématique de la technique de revêtement de 'doctor blade'.

Dépôt. Un film mésoporeux ($10\ \mu\text{m}$) de nanoparticules de TiO_2 anatase (P25 Solaronix, diamètre $\sim 15,8\ \text{nm}$, 0,077% en poids de dispersion aqueuse) a été déposé, sur certains échantillons (Figure III.11), au-dessus des structures cœur-coquille à base de $\text{ZnO} / \text{TiO}_2_{\text{ALD}}$ afin d'augmenter de plus en plus la surface spécifique.

La figure III.11a et b présente les oursins organisés à base de nanofils de ZnO recouverts d'une couche de $10\ \text{nm}$ de TiO_2 anatase en présence de nanoparticules de TiO_2 . La figure III.11 b montre que le film mésoporeux de TiO_2 ne s'infiltre pas entre les oursins mais est plutôt soutenu par eux.

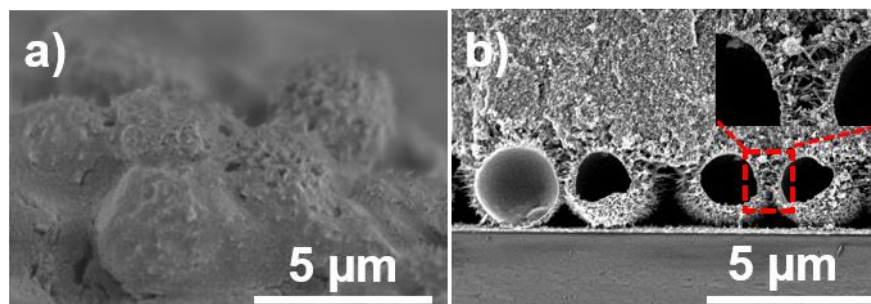


Figure III.11 : Images MEB des nanostructures cœur / coquille à base de $\text{ZnO} / \text{TiO}_2$ et en présence de nanoparticules de TiO_2 . (a) et (b) la croissance des oursins organisés à base de nanofils de ZnO a été effectuée sur une couche tampon ZnO ALD de $20\ \text{nm}$ déposée sur des sphères de PS traitées pendant 25

minutes par plasma O₂; Les oursins de ZnO ont été recouverts d'une couche de 10 nm de TiO₂ anatase. L'ensemble ZnO/TiO₂ a été recouvert d'un film mesoporeux de nanoparticules de TiO₂. (c) l'insertion montre la présence de nanoparticules de TiO₂ sur les nanofils de ZnO.

La diffraction des rayons X (Figure III.12a) montre un pic à 25° caractéristique de la phase anatase (101) de TiO₂ pour l'échantillon basé sur des nanofils de ZnO couverts de 5 nm de TiO₂ par ALD et sur laquelle nous avons déposé une couche (10 µm) de nanoparticules de TiO₂ (TiO₂ NPs). La taille moyenne des cristallites, calculée à partir du pic (101) de l'anatase TiO₂ à l'aide de la formule de Scherrer, était de 14,4 nm. Le spectre de diffraction des rayons X montre également les pics caractéristiques de la structure hexagonale Wurtzite de ZnO et de la couche d'ITO déposée sur les substrats en verre (Figure III.12a).

La phase anatase du TiO₂ a également été mise en évidence par spectroscopie Raman montrant les pics caractéristiques à 144 cm⁻¹, 197 cm⁻¹, 396 cm⁻¹, 517 cm⁻¹ et 637 cm⁻¹ (Figure III.12b) pour l'échantillon formé de l'ensemble ZnO_{oursins} / TiO₂ couche / TiO₂ NPs. Le spectre est relativement plus intense que dans le cas de la présence uniquement d'une couche de TiO₂ sur les oursins de ZnO (Figure III.9b) en raison de la présence d'une couche épaisse (10 µm) de nanoparticules de TiO₂ anatase. Dans le cas de l'échantillon de référence basé sur les oursins de ZnO sans TiO₂, seuls les pics de ZnO ont été observés.

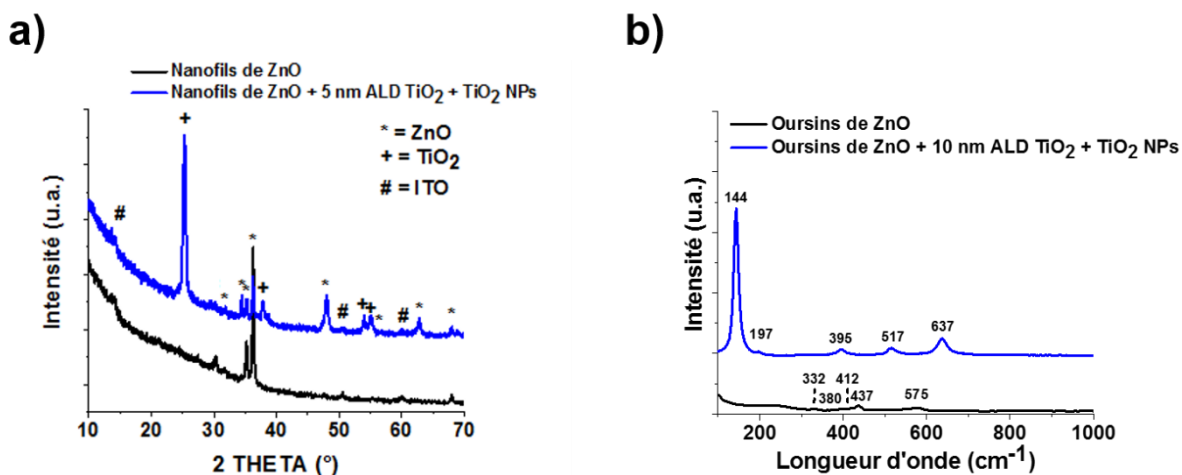


Figure III.12 : a) diagramme de diffraction des rayons X des nanofils de ZnO sur les substrats en verre / ITO et de la structure cœur/coquille à base de l'ensemble : Nanofils de ZnO / TiO₂ couche / TiO₂

nanoparticules. b) Spectre Raman des oursins de ZnO et de la structure cœur/ coquille à base de l'ensemble : oursins de ZnO / TiO₂ couche / TiO₂ nanoparticules.

III.3 Fabrication de la cellule solaire DSSC

III.3.1 Effet de l'épaisseur de la couche de TiO₂ par ALD et étude comparative entre nanofils et oursins de ZnO avant illumination.

Le concept de cœur-coquille a été réalisé en transférant les nanofils et les oursins organisés à base de nanofils de ZnO dans un réacteur ALD pour déposer des couches minces et conformes de TiO₂ qui jouent le rôle de barrières de recombinaison. En général, une couche de semi-conducteur d'oxyde (comme Nb₂O₅, Al₂O₃, MgO, SrTiO₃, SiO₂, Y₂O₃, ZrO₂, SnO₂, et TiO₂) [11-16] joue un rôle important en passivant les défauts de surface des nanostructures d'oxyde métallique, ainsi qu'en ajoutant une barrière d'énergie qui augmente la séparation entre les électrons photoinjectés et les espèces redox oxydées dans l'électrolyte et par conséquent réduit la recombinaison de charges [3]. Ces couches doivent être assez minces pour permettre une injection efficace des photoélectrons, et à mesure que l'épaisseur diminue, la résistance au transfert de charge diminue. Par conséquent, cela souligne le besoin de l'ALD pour contrôler correctement l'épaisseur de ces couches.

La dépendance spectrale de la transmission des échantillons a été étudiée avant l'addition du colorant et l'illumination subséquente (Figure III.13), afin de déterminer l'effet de l'épaisseur de la couche de TiO₂ sur la diffusion de la lumière et faire une étude comparative entre les deux nanostructures synthétisés (Nanofils et oursins de nanofils de ZnO).

Une légère diminution de la transmittance de 70% à 55% a été observée pour les échantillons à base de ZnO oursins / TiO₂ couche lors de l'augmentation de l'épaisseur de la couche TiO₂ (Figure III.13a). L'échantillon de référence formé d'oursins de ZnO sans TiO₂ a la transmittance la plus élevée. La diminution de la transmittance s'explique par le fait que la couche épaisse de TiO₂ (de 20 nm à 42 nm) absorbe les photons et réduit la diffusion de la lumière jusqu'au ZnO. Cette hypothèse sera analysée plus tard avec l'étude des courbes J-V (courant-tension) des échantillons. Dans la figure III.13b, l'architecture en 3D basée sur les oursins de ZnO est comparée aux nanofils

de ZnO. Une transmittance très élevée d'environ 80% (une faible absorption) est remarquée pour les échantillons à base de nanofils de ZnO par rapport à ceux basés sur des oursins de ZnO présentant une transmittance inférieure (70%). Cette étude montre l'importance des oursins de ZnO qui améliorent la surface spécifique et offrent une absorption plus élevée de photons.

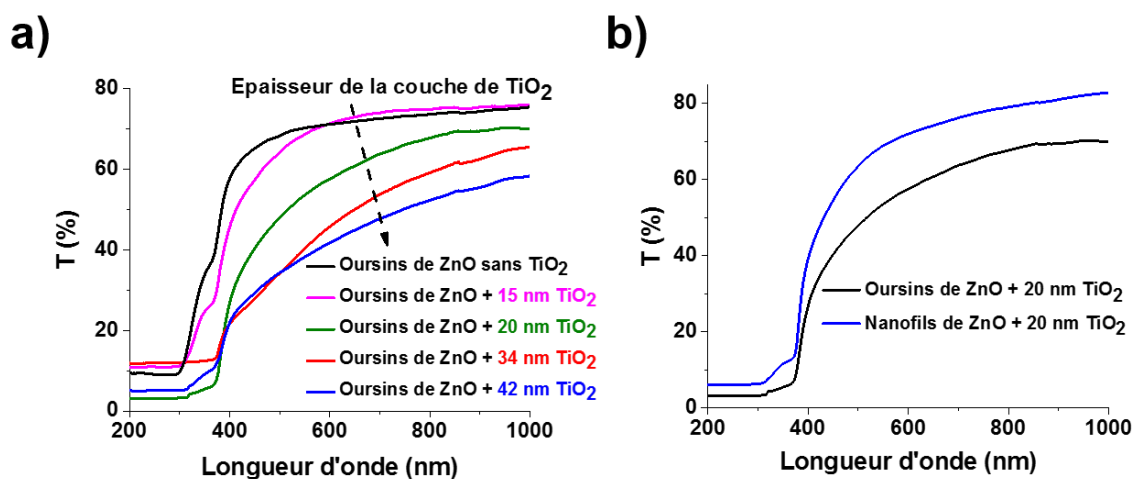


Figure III.13 : Spectres de transmission (a) des structures cœur/coquille à base de ZnO / TiO₂ avant l'illumination et étude comparative des échantillons basés sur les oursins de ZnO avec différentes épaisseurs de couches de TiO₂ et (b) comparaison de la transmittance de lumière dans les nanofils et oursins de ZnO avant illumination.

III.3.2 Effet de l'ajout de nanoparticules de TiO₂ sur ZnO_{oursins}/ TiO₂ ALD et sur ZnO_{nanofils}/ TiO₂ ALD et étude comparative entre nanofils et oursins de ZnO avant illumination.

Un film mésoporeux (10 μm) de nanoparticules de TiO₂ anatase (TiO₂ NP) a été déposé sur l'ensemble de couches ZnO / TiO₂ de 10 nm d'épaisseur de TiO₂ afin d'augmenter de plus en plus la surface spécifique (Figure III.11). Les nanoparticules de TiO₂ commercial fournissent une surface spécifique de ~ 100 m² / g et une taille de pore de 15 à 20 nm. Par ailleurs, une surface de 100 m² / g va s'ajouter à la surface active totale des nanofils et des oursins à base de nanofils de ZnO de 17,8 cm² et 42,25 cm², respectivement. Par conséquent, la surface spécifique totale obtenue pour les nanofils et les oursins à base de nanofils de ZnO revêtues de TiO₂ NP est de ~ 113,76 m² / g comme le montre le tableau III.4. La raison d'obtention de la même valeur de surface spécifique

pour les nanofils et les oursins de nanofils de ZnO est à cause de la masse de ces deux nanostructures. En outre, si le nombre de nanofils augmente (cas des oursins de ZnO), cela signifie que la surface spécifique augmentera en donnant une valeur de $13,76 \text{ m}^2 / \text{g}$, et si le nombre de nanofils diminue (cas des nanofils de ZnO sur substrat nu), la surface diminuera de manière à obtenir également une valeur de $13,76 \text{ m}^2 / \text{g}$.

Tableau III.4 : Surface spécifique totale des nanostructures cœur/coquille à base de ZnO / TiO₂.

	Oursins de ZnO	Nanofils de ZnO
Nombre de nanofils (cm ⁻²)	$24,76 \times 10^9$	$10,46 \times 10^9$
Surface active totale (cm ²)	42,25	17,8
Masse des nanofils (g)	$3,07 \times 10^{-4}$	$1,29 \times 10^{-4}$
Surface spécifique (m ² /g)	13,76	13,76
Surface spécifique totale (ajout de TiO ₂) (m ² /g)	113,76	113,76

L'influence du film mésoporeux (10 µm) de nanoparticules de TiO₂ (TiO₂ NP) sur l'ensemble de couches ZnO / TiO₂ (couche de 10 nm) a été étudiée pour déterminer la dépendance spectrale de la transmission des échantillons avant l'illumination (Figure III.14).

Pour la structure cœur / coquille formée de l'ensemble ZnO oursins/ TiO₂ 10 nm ALD / TiO₂ NP, la transmittance diminue de 75% à 60% après l'ajout de nanoparticules de TiO₂ par rapport à la couche ZnO oursins/ TiO₂ 10 nm ALD sans nanoparticules de TiO₂. Ceci est dû à la présence d'une épaisse couche de nanoparticules de TiO₂ avec une surface d'adsorption de molécules de colorant plus grande (Figure III.14a). L'échantillon de référence basé sur ZnO oursins sans TiO₂ a la transmittance la plus élevée.

La présence de nanoparticules de TiO₂ dans les échantillons basés sur les nanofils de ZnO revêtus d'une couche de TiO₂, diminue légèrement la transmittance (de 80% à 78%) par rapport aux échantillons sans TiO₂ NP, alors qu'une diminution significative de la transmittance est observée, de 75% à 60%, pour l'échantillon formé de l'ensemble ZnO oursins / TiO₂ 10 nm ALD après l'ajout de nanoparticules de TiO₂ (Figure III.14b). Cette étude montre l'importance des oursins de nanofils

de ZnO qui améliorent la surface spécifique et permettent un chargement en colorant plus élevé en présence de nanoparticules de TiO₂, et par conséquent une plus grande absorption de photons et d'injection d'électrons dans les dispositifs photovoltaïques.

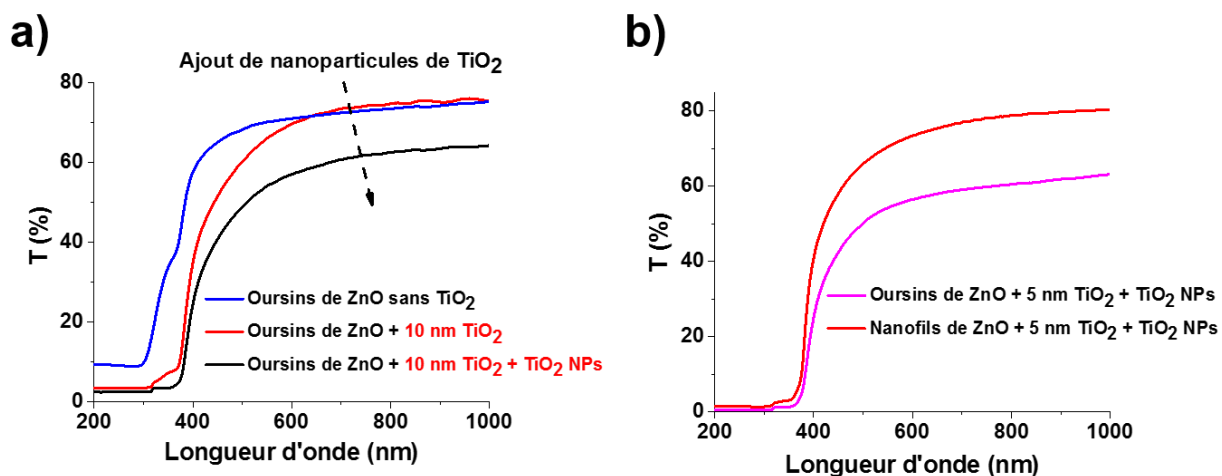


Figure III.14: Spectres de transmittance (a) des oursins de ZnO et de la structure cœur / coquille formée de l'ensemble ZnO oursins / TiO₂ 10 nm couche et ZnO oursins / TiO₂ 10 nm couche / TiO₂ NPs et (b) comparaison de la transmittance de lumière dans les nanofils et oursins de nanofils de ZnO avant illumination.

III.3.3 Effet de l'épaisseur de la couche tampon de ZnO et du temps de traitement des sphères par plasma O₂ sur la diffusion de la lumière avant illumination.

La géométrie des oursins organisés à base de nanofils de ZnO est également un paramètre qui influence sur la diffusion de la lumière (Figure III.15). Comme mentionné précédemment, en augmentant le temps de gravure par plasma d'oxygène, il est possible de contrôler l'espacement et la taille globale des structures des oursins. En outre, lors de l'augmentation du temps de traitement par plasma O₂, la taille des sphères de PS a diminué, laissant un espace plus grand entre les sphères. Par suite, une grande fraction de la surface des nanofils de ZnO sera exposée à la lumière incidente, alors que la surface des oursins organisés à base de nanofils de ZnO exposée à la lumière incidente a diminué (Figure III.15a). Par conséquent, une surface spécifique inférieure a été obtenue en

augmentant le temps de traitement par plasma O_2 , ce qui a entraîné un chargement en colorant plus faible dans le dispositif photovoltaïque.

La croissance des nanofils de ZnO sur les sphères de PS a été contrôlée en modifiant l'épaisseur de la couche ZnO par ALD. En outre, l'augmentation de l'épaisseur de la couche de ZnO ALD (de 20 nm à 50 nm) conduit à une transmittance inférieure due à l'absorption de lumière par une couche de ZnO plus épaisse (Figure III.15b).

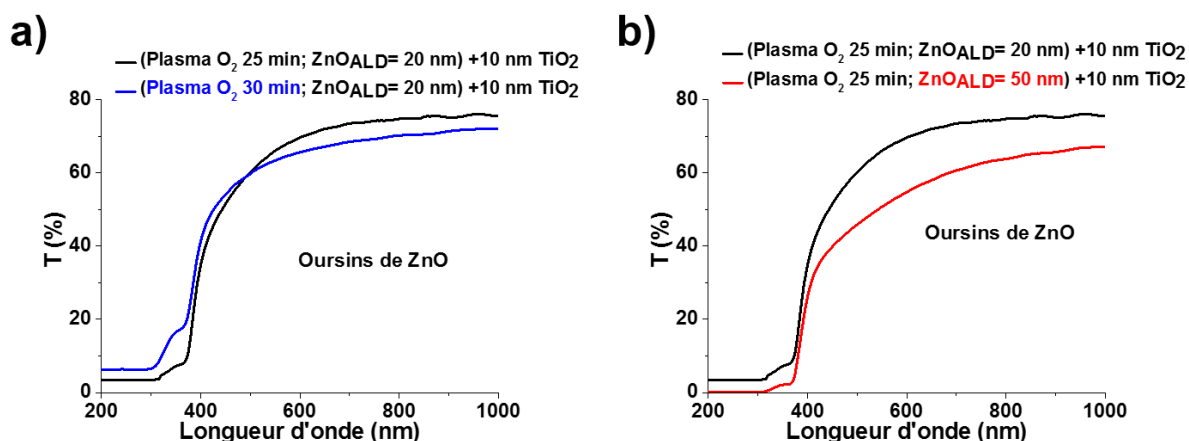


Figure III.15: Spectres de transmission des structures cœur / coquille à base de ZnO / TiO_2 avant l'illumination et étude comparative de l'influence de la géométrie des oursins organisés à base de nanofils de ZnO sur la diffusion de la lumière. (a) influence du temps de traitement par plasma O_2 et (b) influence de l'épaisseur de la couche tampon de ZnO.

III.3.4 Fabrication et Caractérisation de la cellule solaire

Les échantillons ont été ensuite immergés dans une solution de 20 mg de colorant Ru (N719, Solaronix) dilué dans 50 mL de méthanol (CH_3OH) pendant 12 h.

La fabrication des cellules solaires DSSC consiste à rincer les échantillons avec de l'éthanol, à les sécher et à les assembler à une contre-électrode en platine séparée par un film thermofusible (Solaronix) de 60 μm d'épaisseur. L'espace interne des DSSC a été rempli d'un électrolyte à base d'iodure (I^-/I_3^- , AN-50, Solaronix). Les cellules ont été immédiatement testées sous la lumière

solaire simulée et illuminées dans une chambre noire avec une ouverture de 0.6 cm^2 . Figure III.16 illustre les différentes étapes de fabrication de la cellule solaire à colorant DSSC.

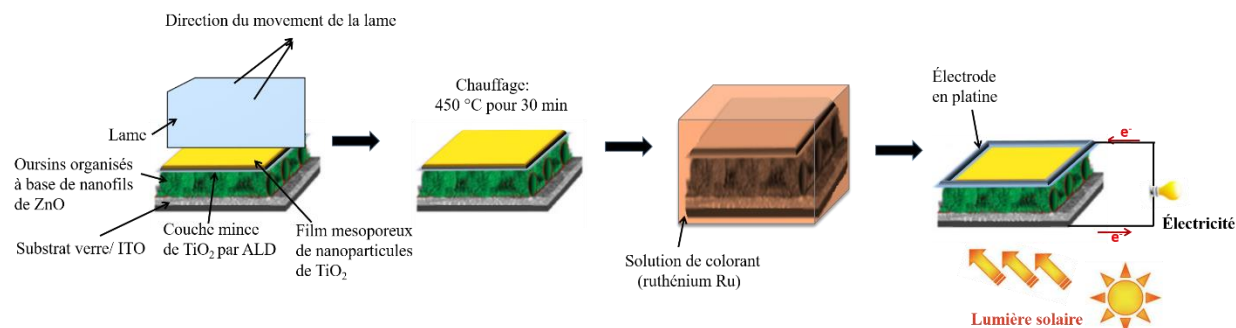


Figure III.16 : Représentation schématique des différentes étapes de fabrication de la cellule solaire à colorant DSSC.

III.3.4.1 Influence de l'épaisseur de la couche de TiO_2 après illumination et étude comparative entre nanofils et oursins de ZnO.

La dépendance spectrale de la transmission des échantillons de nanofils et d'oursins organisés à base de nanofils de ZnO a également été mesurée après l'adsorption du colorant et l'illumination, comme le montre la figure III.17. Pour les oursins de ZnO, une augmentation de l'absorption dans l'intervalle de longueur d'onde de l'excitation du TiO_2 est notée lors de l'augmentation de l'épaisseur de la couche TiO_2 (34 nm et 42 nm) à cause de la plus grande quantité de colorant (Figure III.17a) [17].

Dans la figure III.17b, l'architecture en 3D basée sur les oursins de ZnO est comparée aux nanofils de ZnO et ceci après déposition d'une couche de 20 nm de TiO_2 par ALD, l'adsorption du colorant et l'illumination. Une transmittance élevée d'environ 80% (une faible absorption) est remarquée pour l'échantillon à base de nanofils de ZnO par rapport à celui basé sur des oursins de ZnO présentant une transmittance inférieure (70%). Cette étude montre l'importance des oursins de ZnO qui améliorent la surface d'adsorption du colorant et par suite offrent une absorption plus élevée de photons (Figure III.17b).

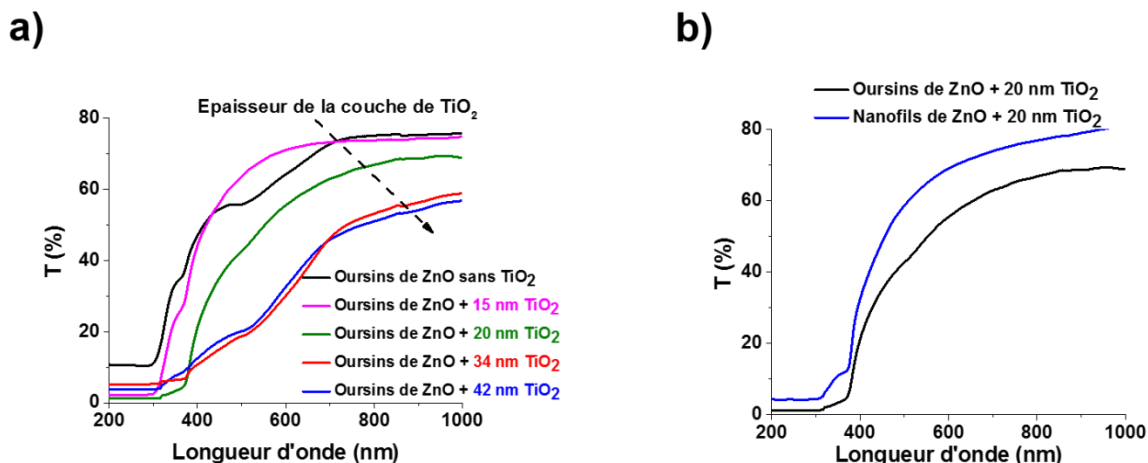


Figure III.17 : Spectres de transmission des structures cœur/coquille à base de ZnO / TiO₂ après l'illumination et étude comparative des échantillons basés sur les nanofils et oursins de ZnO avec différentes épaisseurs de couches de TiO₂.

La dépendance spectrale de la réflectance optique des échantillons à base d'oursins de ZnO avec différentes épaisseurs de couche de TiO₂ a également été étudiée (Figure III.18). En augmentant l'épaisseur de la couche de TiO₂ déposée sur les oursins de ZnO, le maximum de la réflectance totale (à $\lambda = 430$ nm) augmente de 20% à 35% pour une épaisseur de TiO₂ allant de 5 à 20 nm, respectivement avec une diminution de la réflexion sur toute la gamme de longueurs d'onde.

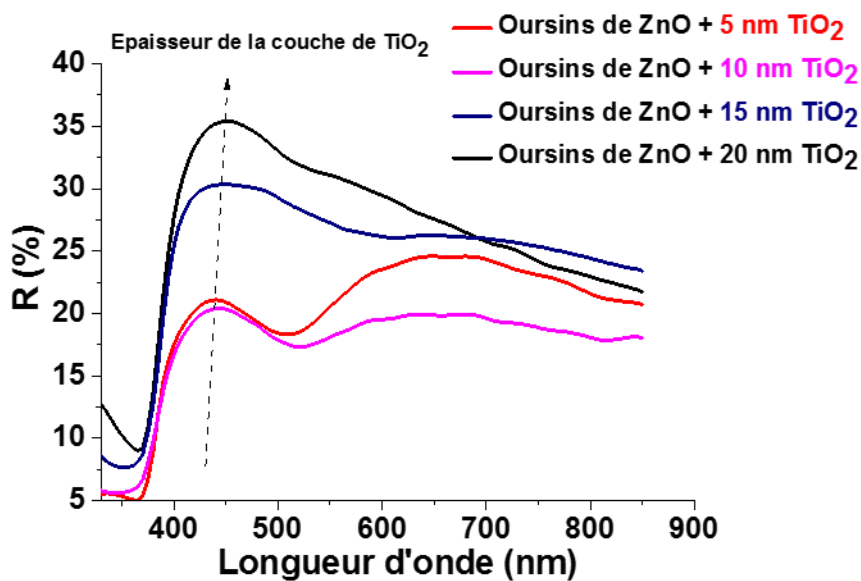


Figure III.18 : Spectres de réflectance des structures cœur/coquille à base de ZnO / TiO₂ après l'illumination en fonction de l'épaisseur de la couche TiO₂.

III.3.4.2 Influence de l'ajout de nanoparticules de TiO_2 après illumination et étude comparative entre nanofils et oursins de ZnO .

Comme mentionné précédemment (Paragraphe III.3.2), l'ajout de nanoparticules de TiO_2 à l'échantillon formé de l'ensemble ZnO oursins/ TiO_2 10 nm couche, diminue la transmittance de 75% à 60% grâce à la présence d'une couche épaisse de nanoparticules de TiO_2 . Une augmentation de l'absorption dans la gamme de longueur d'onde de l'excitation du TiO_2 est notée lors de l'ajout de la couche épaisse de nanoparticules de TiO_2 (10 μm) en raison de la plus grande quantité de chargement en colorant (Figure III.19 a, b) [17]. L'échantillon de référence basé sur les oursins de ZnO sans TiO_2 a la transmittance la plus élevée.

En comparant notre nouvelle architecture basée sur les oursins de ZnO avec les nanofils ZnO en présence de nanoparticules de TiO_2 , nous pouvons remarquer que la transmittance pour l'échantillon à base de nanofils de ZnO est élevée d'environ 80% par rapport à celui basés sur des oursins de ZnO présentant une transmittance inférieure (60%). Cette étude met en valeur encore une fois le rôle des oursins de ZnO d'améliorer la surface spécifique et par suite augmenter l'absorption de photons et l'injection des électrons dans les dispositifs photovoltaïques (Figure III.17b).

En outre, l'ajout de nanoparticules de TiO_2 sur les oursins organisés à base de nanofils de ZnO revêtus d'une couche de TiO_2 de 10 nm peut améliorer la surface spécifique et par conséquent, augmenter l'efficacité de conversion de la DSSC. Cette hypothèse va être confirmée plus tard avec l'étude des courbes J-V (courant-tension) des échantillons.

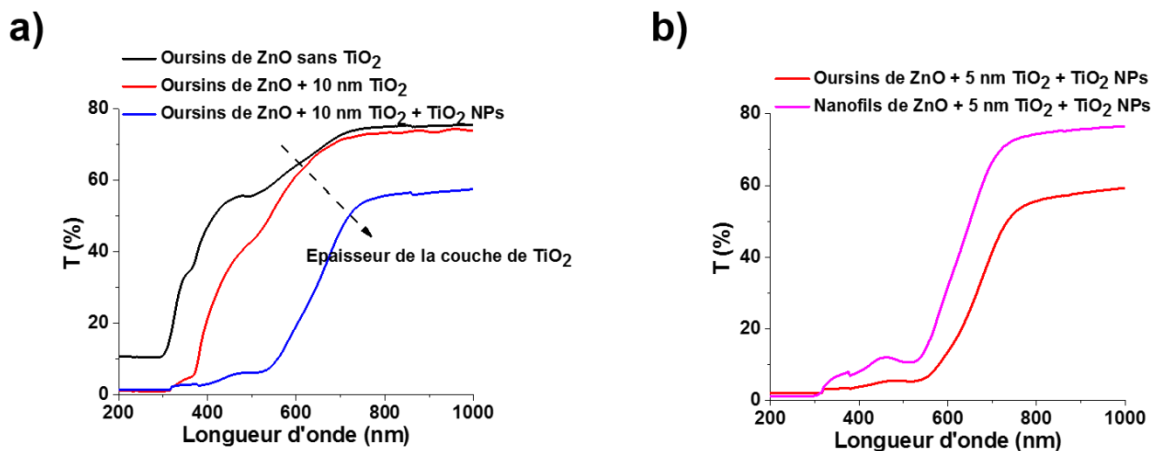


Figure III.19 : Spectres de transmittance (a) des oursins de ZnO et de la structure cœur / coquille formée de l'ensemble ZnO oursins / TiO₂ 10 nm couche et ZnO oursins / TiO₂ 10 nm couche / TiO₂ NPs et (b) comparaison de la transmittance de lumière dans les nanofils et oursins de nanofils de ZnO après illumination.

La réflectance optique des structures cœur / coquille formée de l'ensemble ZnO oursins/ TiO₂ 10 nm ALD et des cellules ZnO oursins/ TiO₂ 10 nm ALD / TiO₂ NP a également été étudiée (Figure III.20) après illumination. Dans notre architecture tridimensionnelle basée sur oursins de ZnO, l'augmentation de la réflectivité couvre un large intervalle de longueur d'onde (400 à 800 nm). Cela s'explique par le fait que les nanofils issus des oursins de ZnO sont exposés à la lumière incidente de tous les côtés (angles) grâce à l'architecture en 3D. Comme indiqué et expliqué dans les spectres de transmission des cellules solaire DSSC formée de l'ensemble ZnO / TiO₂ après l'illumination, un élargissement de la gamme de longueurs d'onde de la réflectance a été remarqué après l'ajout de nanoparticules de TiO₂ au DSSC à cause de la couche épaisse de ces nanoparticules (10 μm). La réflectance totale (à $\lambda = 600 \text{ nm}$) est passée de 16% à 28% pour une épaisseur de 10 μm des nanoparticules de TiO₂.

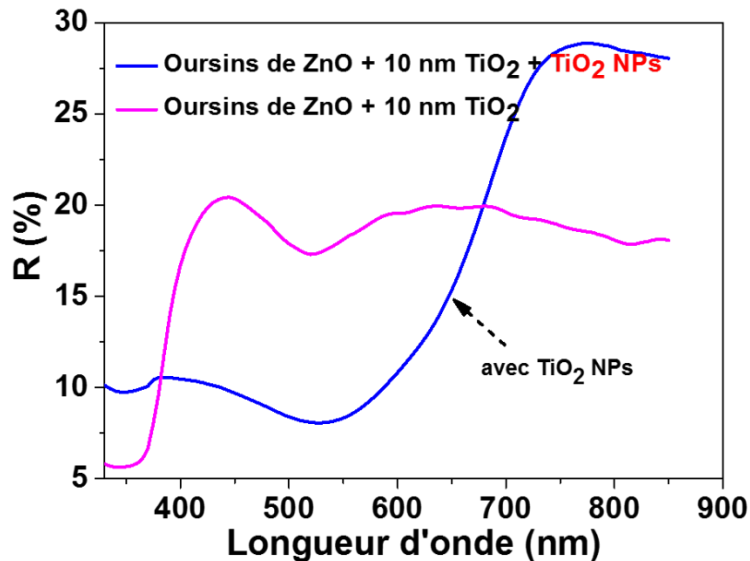


Figure III.20 : Spectres de réflectance des cellules DSSC à base de ZnO oursins/ TiO₂ 10 nm couche après illumination en fonction de l'addition de TiO₂ NPs.

III.3.5 Mesure du rendement photovoltaïque

Les paramètres caractéristiques d'une cellule photovoltaïque sont en général : la tension à circuit ouvert V_{OC} (*open circuit voltage*), le courant en court-circuit I_{SC} (*short circuit current*), le facteur de forme FF (*fill factor*) et le rendement de conversion ou rendement photovoltaïque μ .

Les paramètres extraits des courbes I - V , d'une cellule photovoltaïque, sont schématisés dans la figure III.21a. Le V_{OC} est la tension maximale délivrée par la cellule solaire illuminée en circuit ouvert. I_{SC} est le courant maximal délivré par les cellules solaires en circuit fermé. Cette valeur maximale ne peut être mesurée qu'à une tension nulle. Au point (V_M, I_M) de la courbe IV , la puissance utile P_{max} délivrée par la cellule est maximale. On définit ainsi le facteur de forme, ou (FF), comme étant le rapport de P_{max} ou $V_M \cdot I_M$ sur $V_{OC} \cdot I_{SC}$:

$$FF = \frac{P_{max}}{V_{OC} \cdot I_{SC}} = \frac{V_M \cdot I_M}{V_{OC} \cdot I_{SC}} \quad \text{Eq. III.1}$$

Dans le cas où la courbe I - V est un rectangle parfait (Figure III.21a), le rapport du FF sera maximal ($FF = 1$).

Un taux de recombinaison des charges électrons –trous plus faible peut être traduit en tant que courant noir plus faible (I_{dark}) et V_{OC} (et FF) plus élevée d'une cellule solaire DSSC selon l'expression générale de la tension à circuit ouvert (V_{OC}) :

$$V_{OC} = nV_{th} \ln((I_{SC}/I_{dark}) + 1) \quad \text{Eq. III.2}$$

Où n est le facteur d'idéalité de la diode, $V_{th}=KT/q$ est la tension thermique et I_{dark} est le courant maximal délivré par la cellule solaire à l'obscurité [18].

Plus ces paramètres sont élevés (V_{OC} et FF), meilleure est l'efficacité de conversion μ . Le rendement de conversion en puissance, μ , est défini comme étant le rapport entre la puissance maximale délivrée par la cellule et la puissance lumineuse incidente, P_i :

$$\mu = \frac{P_{max}}{P_i} = \frac{V_{OC} \cdot I_{SC} \cdot FF}{P_i} \quad \text{Eq. III.3}$$

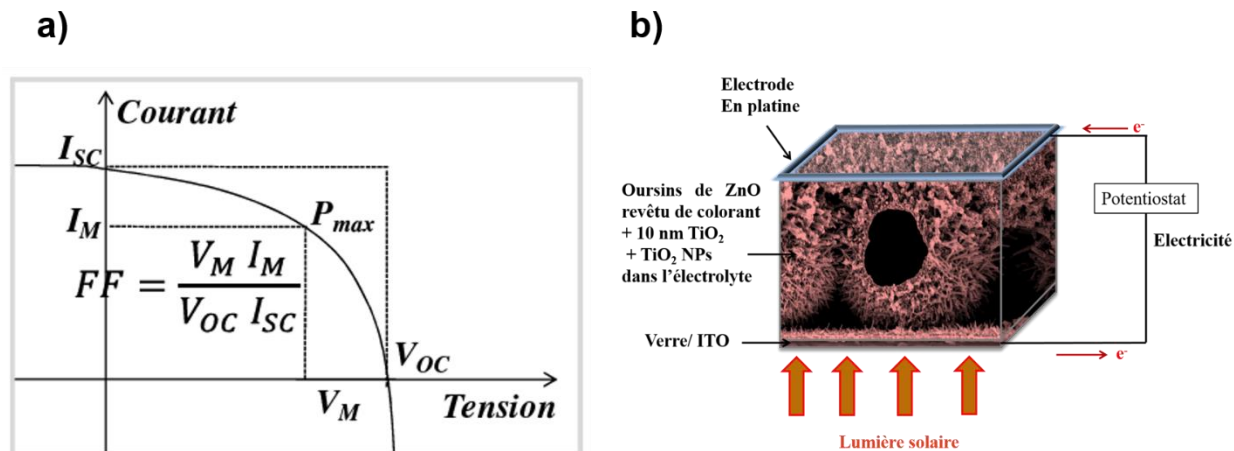


Figure III.21 : a) Caractéristique courant-tension d'une cellule solaire avec illumination et b) Schéma de la cellule DSSC.

Après le dépôt des différentes couches de la cellule DSSC (ZnO tampon/ZnO nanofils ou oursins de ZnO/TiO₂ couche/ TiO₂ NPs), dont le schéma est représenté dans la figure III.21.b, une contre-

électrode en platine est déposée au-dessus séparée par un film thermofusible (Solaronix) de $60\ \mu\text{m}$ d'épaisseur. La cellule est connectée par ces deux bornes (contact électrode en platine et ITO) à un potentiostat et placée dans une chambre noire en acier au-dessous d'une lampe à décharge (Figure III.22.a et b). La distance entre la lampe et la cellule est réglée pour avoir une puissance lumineuse de $500\ \text{W}/\text{m}^2$ sur l'échantillon (Figure III.22. b). Les mesures de la tension et de courant (I-V) sur les cellules solaires DSSCs ont été aussi effectuées en obscurité. La cellule est placée de façon à ce que la lumière passe tout d'abord par le verre conducteur ITO (Figure III.22.b).

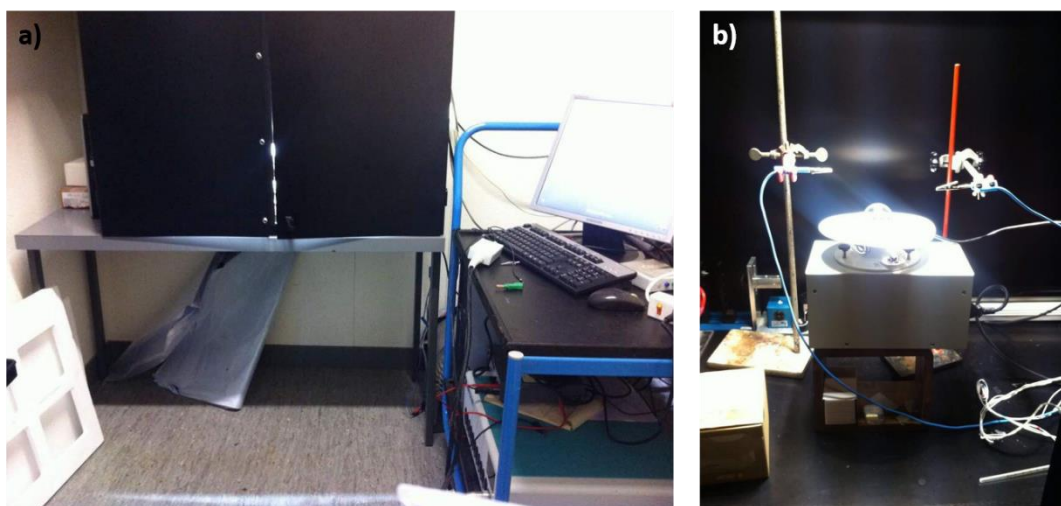


Figure III.22 : a) et b) Montage expérimental pour tester les cellules solaires DSSC.

III.3.5.1 Effet de l'épaisseur de la couche de TiO_2 sur le rendement photovoltaïque

L'effet de l'épaisseur de TiO_2 sur la diffusion de la lumière a été discuté. L'efficacité photovoltaïque a été étudiée en analysant les courbes J-V obtenues pour les échantillons DSSC à base de cœur/coquille $\text{ZnO} / \text{TiO}_2$ avec différentes épaisseurs de la couche de TiO_2 (Figure III.23). Les mesures de courant-tension (J-V) sur les DSSC ont été effectuées sous une puissance lumineuse de $500\ \text{W}/\text{m}^2$ et à l'obscurité. Les paramètres caractéristiques des cellules solaires, y compris la densité de courant de court-circuit (J_{sc}), la tension à circuit ouvert (V_{oc}), le facteur de forme (FF) et le rendement photovoltaïque (μ (%)) ont été extraits des courbes J-V.

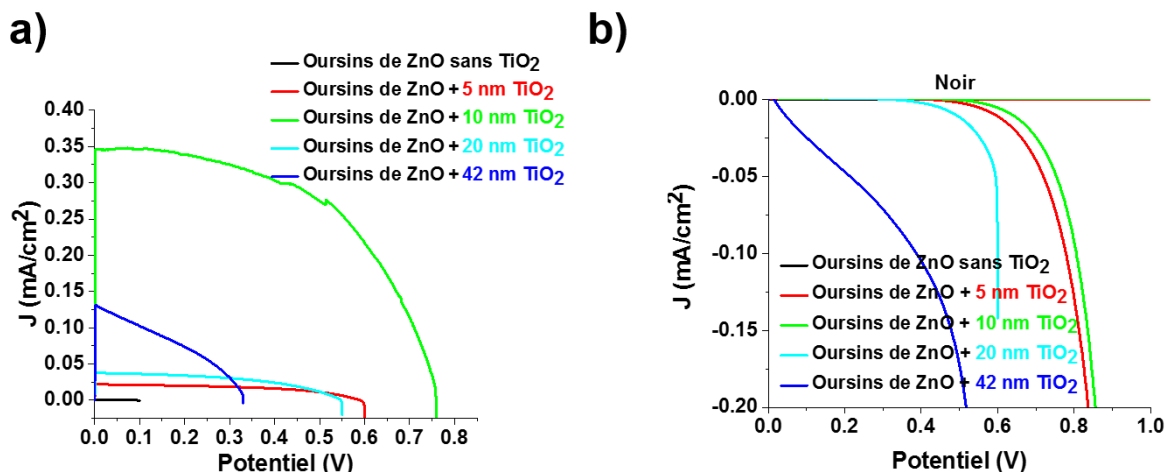


Figure III.23 : Courbes J-V pour les échantillons DSSC basées sur des structures cœur/coquille Oursins de ZnO -TiO₂ avec différentes épaisseurs de la couche de TiO₂. Chaque cellule a été sensibilisée dans une solution de colorant pendant 12 h. (a) Courbes J-V sous la lumière visible de 500 Wm⁻² et (b) à l'obscurité.

La figure III.23a présente les courbes J-V pour les échantillons à base de cœur / coquille Oursins de ZnO/ TiO₂ sous 500 Wm⁻² revêtues de différentes épaisseurs de TiO₂ et sensibilisées au colorant Ru pendant 12 h. Les courbes incluent également des cellules solaires de référence à base d'oursins de ZnO non revêtues par TiO₂ sensibilisées au colorant Ru pendant 12 h. L'addition d'une couche de 10 nm de TiO₂ aux cellules à base d'oursins de ZnO entraîne une cellule fonctionnelle avec une augmentation globale de l'efficacité de 0 à 0,28% (le facteur de forme FF saute de 0,04 à 0,55, une amélioration de 90%), et le J_{sc} passe de 0 à 0,34 (Figure III.23a et tableau III.4). Ainsi, une amélioration de l'efficacité de la cellule solaire a été observée après addition d'une couche de TiO₂ de 10 nm (Figure III.23a). Pour les couches de TiO₂ d'épaisseurs supérieures à 10 nm (20 nm-42 nm), le V_{oc} diminue d'environ 430 mV en passant de 0,76 V à 0,33 V et le FF diminue de 0,55 à 0,34. Pour le J_{sc}, le courant fait une chute de 0,34 à 0,13 (tableau III.5).

Les courbes de la figure III.23b montrent le courant maximal délivré par les cellules solaires DSSC à l'obscurité J_{dark}. L'amélioration du V_{oc} pour les cellules solaires revêtues par les couches de TiO₂ les plus minces suggère une réduction de la recombinaison de charge par rapport aux revêtements plus épais. Les revêtements plus épais en TiO₂ conduisent à un transport de charge plus lent et à une durée de vie plus courte des électrons, ce qui entraîne une plus grande

recombinaison des charges, prouvé par les courants à l'obscurité plus élevés. Cela est due au décalage positif de la bande de conduction du TiO₂ lorsque l'épaisseur de la couche augmente [17].

Ainsi, l'épaisseur de la couche de TiO₂ a une influence significative sur l'efficacité de la cellule solaire. La couche (TiO₂), barrière de recombinaison, doit être suffisamment mince pour permettre l'injection d'électrons dans le ZnO, mais avec une couverture de surface suffisamment épaisse pour empêcher la réaction inverse des électrons. L'efficacité de la cellule solaire a presque triplé en augmentant seulement l'épaisseur de la couche de TiO₂ de 5 nm à 10 nm alors que le V_{OC} et le FF augmentent légèrement de 0,6 V à 0,76 V et de 0,5 à 0,55 respectivement (Figure III.23a et Tableau III.5).

Tableau III.5. Dépendance de V_{OC}, FF, J_{dark}, J_{SC}, et l'efficacité avec l'épaisseur de la couche de TiO₂.

Echantillons (Oursins de ZnO/ TiO₂ couche ALD)	V_{OC} (V)	FF (mV)	J_{SC} (mA cm⁻²)	Efficacité (%)
0 nm TiO₂	0,10	0,04	0	0
5 nm TiO₂	0,60	0,50	0,02	0,01
10 nm TiO₂	0,76	0,55	0,34	0,28
20 nm TiO₂	0,55	0,47	0,04	0,02
42 nm TiO₂	0,33	0,34	0,13	0,03

III.3.5.2 Effet de l'ajout de nanoparticules de TiO₂ sur le rendement photovoltaïque

Une amélioration considérable des paramètres caractéristiques de la cellule solaire basée sur Oursins de ZnO/ TiO₂ (couche de 10 nm) a été observée après l'ajout de nanoparticules de TiO₂ (Oursins de ZnO/ TiO₂ (couche de 10 nm)/ TiO₂ NPs): l'efficacité de la cellule solaire s'est

améliorée de 0,28% à 1,8% et le J_{sc} est passée de 0,34% à 2,64%. Le V_{oc} diminue légèrement de 0,76 V à 0,68 V, tandis que le FF reste presque inchangé (0,5) (Figure III.24a et tableau III.5).

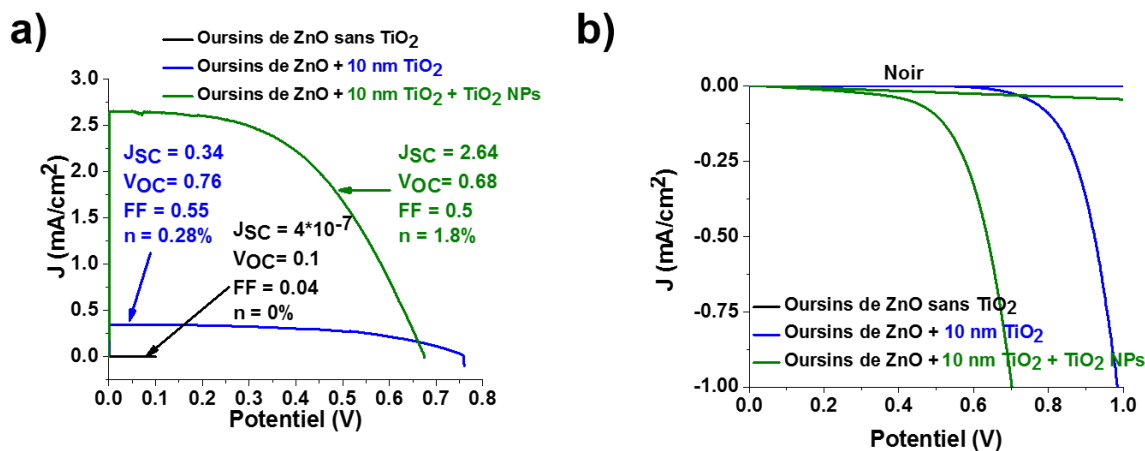


Figure III.24: Courbes J-V pour les échantillons DSSC basés sur des structures cœur-coquille Oursins de ZnO / TiO₂ (couche de 10 nm) avec et sans addition de nanoparticules de TiO₂. Chaque cellule a été sensibilisée dans une solution de colorant pendant 12 h. Courbes J-V (a) sous 500 Wm⁻² simulant la lumière du soleil et (b) à l'obscurité. La densité de courant de court-circuit (J_{sc}), la tension à circuit-ouvert (V_{oc}), le facteur de forme (FF) et l'efficacité globale de photoconversion (μ (%)) sont spécifiées pour chaque dispositif photovoltaïque.

L'amélioration de l'efficacité de la cellule solaire en utilisant les structures cœur-coquille basés sur les Oursins de ZnO/ TiO₂ (couche de 10 nm) en combinaison avec les nanoparticules de TiO₂ est principalement due à l'augmentation de la surface spécifique et donc au chargement en molécules de colorant. Cependant, de faibles mécanismes de transport d'électrons et de forte probabilité de recombinaison des charges sont encore présents à cause des joints de grains et des défauts de surface dans la couche mésoporeuse de nanoparticules de TiO₂ (TiO₂ NPs), comme nous observons à partir des courants à l'obscurité élevés (figure III.24b). Cet effet peut encore être amélioré en déposant une couche mince de passivation sur les nanoparticules de TiO₂, comme indiqué ailleurs [19]. Notons que les électrons photogénérés par le colorant adsorbé sur la couche mésoporeuse de TiO₂ sont transportés à travers les oursins de ZnO revêtus de TiO₂. Ce film de nanoparticules de TiO₂ n'est en contact qu'avec les oursins de ZnO et non avec le substrat tel qu'observé à partir de la Figure III.11b.

Nous avons également fabriqué une cellule solaire DSSC de référence basée uniquement sur un film mésoporeux (10 μm) de nanoparticules de TiO_2 en utilisant la même méthode de fabrication que pour les Oursins de ZnO/TiO_2 (couche de 10 nm)/ TiO_2 NPs. Cette cellule solaire de référence sera comparée aux cellules solaires hybrides à base d'oursins de ZnO et des nanoparticules de TiO_2 . L'efficacité globale de cette cellule de référence DSSC s'est avérée être de 1,5% (voir le tableau III.6). Ceci est plutôt faible par rapport à ce qui est rapporté dans la littérature, mais néanmoins, elle sert de comparaison pour montrer le potentiel des oursins de ZnO en tant que nanostructure conductrice.

Ainsi, les paramètres caractéristiques les plus élevés ont été obtenus pour la cellule solaire DSSC à base d'oursins de ZnO/TiO_2 (couche de 10 nm)/ TiO_2 NPs ($J_{\text{SC}} = 2,64 \text{ mA/cm}^2$, $V_{\text{OC}} = 0,68 \text{ V}$, $\text{FF} = 0,5$, $\mu = 1,8\%$, $J_{\text{dark}} = 4,6 \text{ mA/cm}^2$).

Tableau III.6. Dépendance de V_{OC} , FF , J_{dark} , J_{SC} , et l'efficacité avec l'épaisseur de la couche de TiO_2 en présence de TiO_2 NPs.

Echantillons (Oursins de ZnO/TiO_2 couche ALD)	V_{OC} (V)	FF (mV)	J_{SC} (mA cm^{-2})	Efficacité (%)
5 nm TiO_2	0,60	0,50	0,02	0,01
5 nm TiO_2 + TiO_2 NPs (10 μm)	0,61	0,49	1,03	0,62
10 nm TiO_2	0,76	0,55	0,34	0,28
10 nm TiO_2 + TiO_2 NPs (10 μm)	0,68	0,50	2,64	1,8
TiO_2 NPs (10 μm)	0,64	0,59	2,03	1,5

III.3.5.3 Comparaison entre nanofils de ZnO et oursins organisés à base de nanofils de ZnO

Afin de montrer l'importance de l'architecture en 3D des oursins de ZnO , deux cellules solaires DSSCs ont été testées, basés sur des nanofils ZnO et des oursins organisés de nanofils de

ZnO revêtus d'une couche de 5 nm de TiO₂ et sur lesquels nous avons déposé des nanoparticules de TiO₂ (Figure III.25). Il est important de signaler que la cellule solaire à base de nanofils de ZnO a montré seulement un rendement photovoltaïque de 0,005%. Par contre, l'utilisation des oursins organisés à base de nanofils de ZnO comme briques de construction de la cellule solaire DSSC conduit à un rendement photovoltaïque de 0,62% (Figure III.25) confirmant que cette amélioration de la performance de la cellule solaire DSSC résulte de la surface spécifique supérieure des oursins qui a un effet positif sur la réduction du taux de recombinaison électrons-trous.

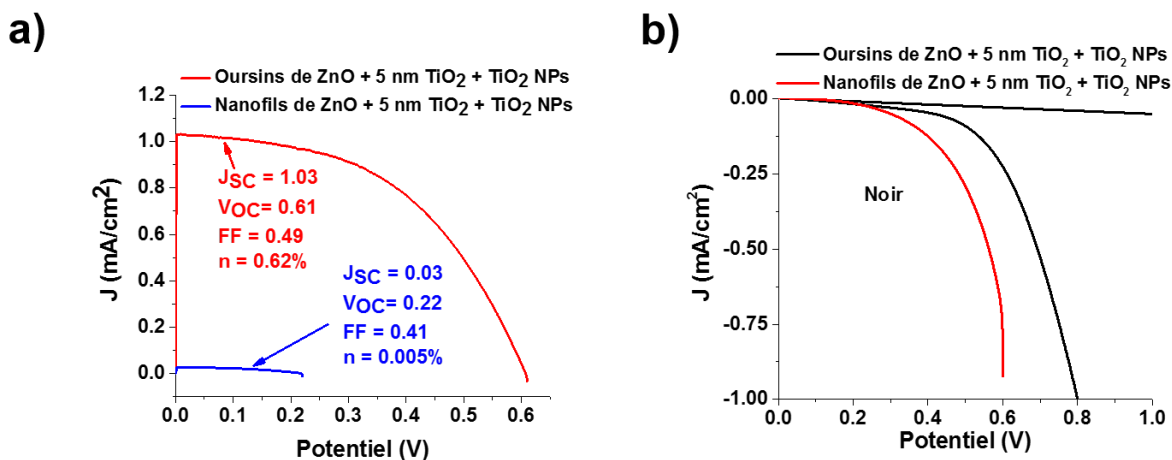


Figure III.25: Comparaison entre deux cellules solaires DSSC à base de nanofils et d'oursins de nanofils de ZnO (a) sous l'illumination et (b) en obscurité.

III.3.5.4 Effet de l'épaisseur de la couche tampon de ZnO et du temps de traitement des sphères par plasma O₂ sur le rendement photovoltaïque

La figure III.26 montre la dépendance de l'efficacité de la cellule DSSC avec la géométrie des oursins organisés à base de nanofils de ZnO qui varie avec le temps de gravure par plasma O₂ et l'épaisseur de la couche ALD de ZnO. Parmi les différents processus de dépôt des oursins de ZnO, 25 min de gravure par plasma O₂ et 20 nm d'épaisseur de la couche ALD de ZnO ont abouti à la meilleure cellule solaire DSSC (J_{SC} = 0,34 mA/cm², V_{OC} = 0,76 V, FF= 0,55, n = 0,28%, J_{dark} = -1,4 mA/cm²) (Figure III.26).

L'augmentation du temps de gravure par plasma O₂ à 30 min et / ou l'épaisseur de la couche ALD de ZnO a entraîné une diminution de V_{OC} et FF à 0,13 V et 0,38 respectivement (Figure III.26a) alors que le courant à l'obscurité passe de -1,4 mA/cm² à 0 (Figure III.26b). Cela confirme qu'avec l'augmentation du temps de traitement par plasma O₂, une partie plus grande de la surface des nanofils de ZnO (entre les sphères de PS) sera exposée à la lumière incidente, tandis que la surface des oursins exposés à la lumière sera plus petite. Par conséquent, une surface spécifique plus petite a été obtenue en augmentant le temps de traitement par plasma O₂, ce qui entraîne un plus faible chargement en colorant et moins d'injection d'électrons.

En outre, l'augmentation de l'épaisseur de la couche ALD de ZnO (de 20 nm à 50 nm) a entraîné une diminution de l'efficacité de la cellule de 0,28% à 0,001% (Figure III.26 a). La faible efficacité obtenue en augmentant l'épaisseur de la couche ALD de ZnO (de 20 nm à 50 nm) peut-être lié à la densité des nanofils (voir tableau III.2). En effet, ce qui affecte l'efficacité dans ce cas, c'est la collection des électrons qui s'effectue par les nanofils. Donc si la densité des nanofils est faible (6,24 x 10⁹ nanofils/cm² dans le cas de 50 nm ALD), les électrons créés doivent parcourir une distance plus longue pour atteindre un nanofil en comparant avec un échantillon plus dense en nanofils (25,76 x 10⁹ nanofils/cm² dans le cas de 20 nm ALD), et probablement seront recombinaison avec des trous pendant leurs parcours, ce qui explique la faible efficacité photovoltaïque obtenue pour l'échantillon de 50 nm ALD par rapport au 20 nm ALD.

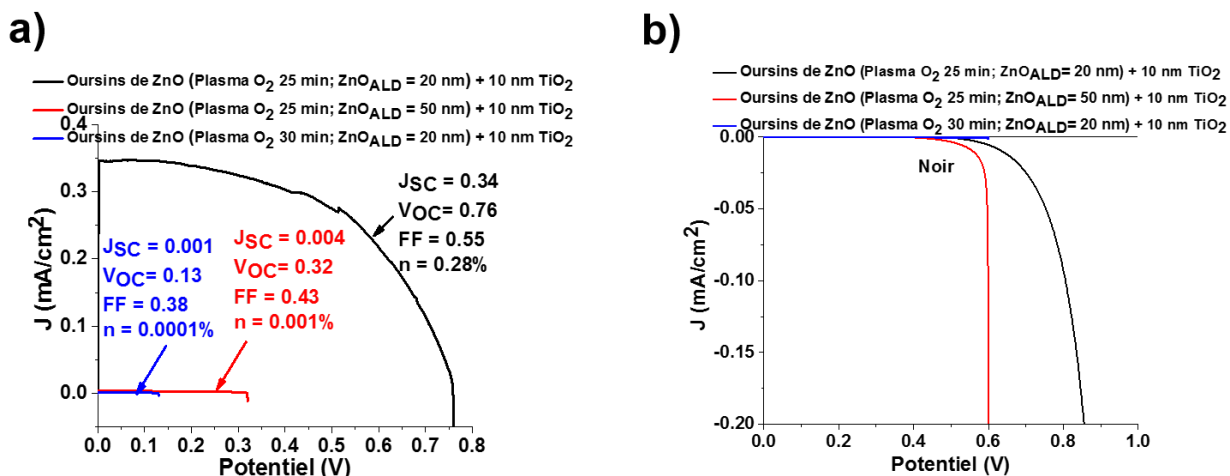


Figure III.26: Etude de l'effet de la géométrie des oursins de ZnO sur l'efficacité de conversion (a) sous l'illumination et (b) à l'obscurité.

III.3.6 Discussion

Le tableau III.5 résume les V_{OC} , FF, J_{SC} et l'efficacité en fonction de l'épaisseur de la couche de TiO_2 . Le V_{OC} et le FF augmentent à 0,76 V et 0,55, respectivement, après le dépôt d'une couche de 10 nm de TiO_2 , puis diminuent progressivement en augmentant l'épaisseur de la couche de TiO_2 (20 nm et 42 nm). L'augmentation de l'épaisseur de la couche de TiO_2 réduit la diffusion de la lumière et l'injection d'électrons dans le ZnO, tandis que les revêtements minces de TiO_2 réduisent la recombinaison des charges à l'interface tout en permettant l'injection d'électrons au ZnO, observé à partir des faibles courants à l'obscurité.

Après avoir ajouté des nanoparticules de TiO_2 à l'ensemble Oursins de ZnO - TiO_2 10 nm couche, la surface active et le chargement en colorant augmentent et par conséquent, l'efficacité globale augmente jusqu'à 1,8%, malgré la légère diminution du V_{OC} (de 0,76 à 0,68 V) (tableau III.6). Les nanoparticules de TiO_2 sont encore soumises à des mécanismes de recombinaison, donc à une diminution significative du V_{OC} remarquée à partir des mesures à l'obscurité (figure III.26b). Ces données montrent clairement que les couches minces de TiO_2 améliorent le V_{OC} et le facteur de forme FF en réduisant la recombinaison des paires électrons-trous à l'interface oxyde-électrolyte, qui dépend fortement de l'épaisseur de cette couche de TiO_2 (Tableau III.5), soulignant une fois de plus le besoin de la technique ALD pour contrôler précisément l'épaisseur de la couche déposée.

Par conséquent, ces résultats montrent une amélioration de l'efficacité de conversion à 1,8% par rapport à 0,8% et 0,7% pour les nanofils de ZnO [20-22], 0,6% pour les nanoparticules de ZnO [23, 24] et encore moins d'efficacité (0,29%) [25] pour les nanotubes de ZnO à travers la géométrie spécifique des oursins de ZnO et 1,3% pour les oursins organisés à base de nanofils de ZnO [1] en ajoutant une couche barrière de recombinaison (couche de TiO_2). Le revêtement des oursins de ZnO avec des couches de TiO_2 de 10 nm d'épaisseur en combinaison avec une couche de nanoparticules de TiO_2 a amélioré les paramètres caractéristiques de la cellule solaire en réduisant la recombinaison des charges. Bien que ces efficacités soient encore inférieures aux cellules solaires standard basées sur des nanoparticules, nous croyons qu'il est possible d'améliorer encore l'efficacité de la conversion en optimisant davantage la surface active totale des oursins organisés de nanofils de ZnO en plus du film mésoporeux de TiO_2 ou en utilisant un film absorbeur en perovskite comme couche active de récolte de lumière [26, 27].

III.3.7 Conclusion

Des cellules solaire DSSC à base de cœur-coquille ont été fabriquées et caractérisées. L'architecture unique en 3D des réseaux d'oursins organisés à base de nanofils de ZnO a augmenté la quantité de lumière absorbée en raison de sa plus grande surface active par rapport aux nanofils de ZnO. Les oursins à base de nanofils de ZnO ont été préparés par la technique d'électrodéposition de nanofils de ZnO sur des sphères de polystyrène revêtues d'une couche de ZnO par ALD. Les nanostructures à base d'oursins de ZnO résultantes ont été revêtues de couches uniformes et amorphes de TiO₂ par ALD qui ont été recuites à 450 °C pour obtenir la phase anatase. Ces nanostructures ont ensuite été sensibilisées avec une solution de colorant Ru (N719). Le revêtement des oursins de ZnO avec une couche de TiO₂ anatase de 5-10 nm d'épaisseur a réduit la recombinaison des charges, amélioré le J_{sc}, le V_{oc}, le FF et par conséquent l'efficacité de conversion globale. Pour les couches de TiO₂ d'épaisseurs supérieures à 10 nm (20 nm - 42 nm), la transmittance diminue en raison d'une plus grande absorption des photons par le TiO₂, ce qui réduit la diffusion de la lumière. Même si des couches de TiO₂ plus épaisses peuvent adsorber plus de colorants, elles conduisent à un transport d'électrons plus faible entraînant une plus grande recombinaison des charges, observée à partir des courants à l'obscurité plus élevés. Une amélioration considérable des paramètres caractéristiques de la cellule solaire a été observée après addition d'un film mésoporeux de nanoparticules de TiO₂. L'ajout de nanoparticules de TiO₂ sur les oursins de ZnO recouvert d'une couche de TiO₂ peut augmenter davantage la surface active et, par conséquent, augmenter l'efficacité de conversion de la cellule solaire DSSC, probablement en raison du chargement en colorants plus important. Néanmoins, la grande surface active des nanoparticules, les joints des grains et les défauts de surface conduisent encore à une recombinaison des charges, ce qui limite la performance de la cellule. Ceci peut être amélioré en déposant une autre couche mince de barrière de recombinaison au-dessus des nanoparticules de TiO₂ pour passiver la surface. En fin de compte, il convient de mentionner que le courant photogénéré a été transporté dans sa majorité à travers les oursins de ZnO, ce qui témoigne de la conductivité élevée de ces nanostructures, et une optimisation ultérieure peut améliorer l'efficacité de conversion globale.

III.4 DSSC à base de multicouches d'oursins de ZnO

Nous décrivons dans cette partie, la conception d'une architecture en 3D basée sur des multicouches ordonnées d'oursins de ZnO avec une surface spécifique plus élevée en comparaison avec une monocouche d'oursins de ZnO. Ces multicouches d'oursins de ZnO ont été élaborées en utilisant deux tailles de sphères de polystyrène (PS 5 μm et PS 1 μm). Cette nouvelle architecture a été recouverte d'une couche mince de TiO₂ anatase par dépôt de couche atomique (ALD) sur laquelle nous avons déposé des nanoparticules de TiO₂. Ce concept de cœur-coquille a été utilisé comme photoanode dans les cellules solaires à colorants (DSSC) (Figure III.27).

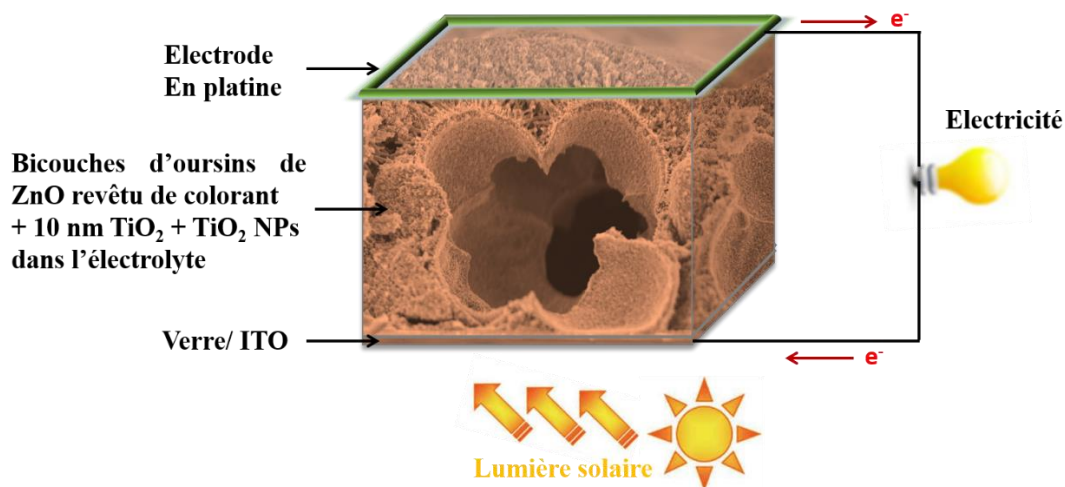


Figure III.27: Schéma d'une cellule solaire à colorant à base de multicouches d'oursins de ZnO.

III.4.1 La déposition de différentes tailles de sphères de PS (1 μm ou 5 μm)

Deux tailles de sphères de PS (1 μm et 5 μm) ont été utilisées pour synthétiser les multicouches d'oursins organisés à base de nanofils de ZnO (Figure III.28).

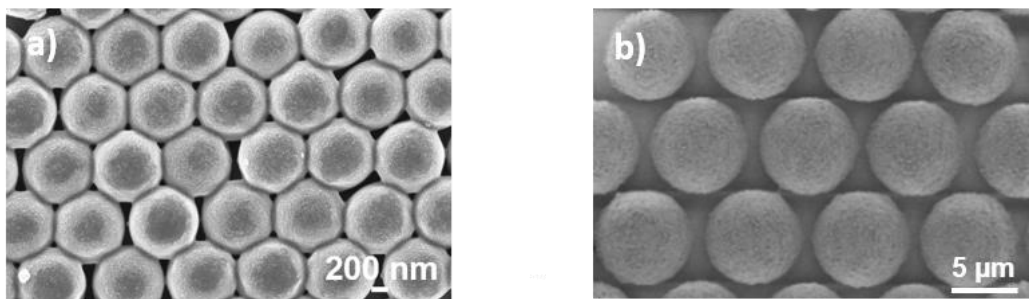


Figure III.28: Différentes tailles de sphères de PS utilisés pour la synthèse des multicouches d'oursins de ZnO : (a) 1 μm et (b) 5 μm .

L'influence de la taille des sphères sur la diffusion de la lumière et sur la performance de la cellule solaire DSSC va être étudiée ultérieurement par mesure de l'absorbance de la lumière et par l'analyse des courbes courant-tension (J-V).

III.4.2 l'assemblage de multicouches des sphères de PS

La méthode de déposition de monocouche de différentes tailles de sphères de PS sur le substrat en verre / ITO a été détaillée dans le chapitre II. Le dépôt des multicouches de sphères de polystyrène par revêtement par immersion a été effectué couche par couche. Deux, trois et quatre couches de sphères de polystyrène (PS 1 μm et 5 μm) ont été déposées sur le substrat conducteur verre / ITO (Figure III.29). Après la déposition de chaque couche, le substrat verre / ITO recouvert de PS a été chauffé dans un four pendant 30 min à 100 ° C pour s'assurer que les sphères ont bien adhéré à la surface. Les multicouches de sphères de PS disposées régulièrement et étroitement assemblées ont été exposées à un traitement au plasma d'oxygène afin de réduire la taille du PS. La pression a été fixée à 0,7 mbar et le courant à 0,2 A. Choisir le temps approprié d'exposition au plasma pour contrôler précisément la taille des sphères de PS dépend de la taille initiale des sphères de PS utilisé. Par conséquent, les sphères de PS de taille initiale 5 μm ont été exposées pendant 25 min au plasma O₂ alors que les sphères de PS de taille initiale 1 μm ont été exposées pendant 5 min au plasma O₂.

Ensuite, des couches uniformes de 20 nm d'épaisseur de ZnO déposées sur le substrat à base de ITO/PS_{multicouches} ont été synthétisées en appliquant 100 cycles ALD. La température a été fixée à 80 ° C (Figure III.29).

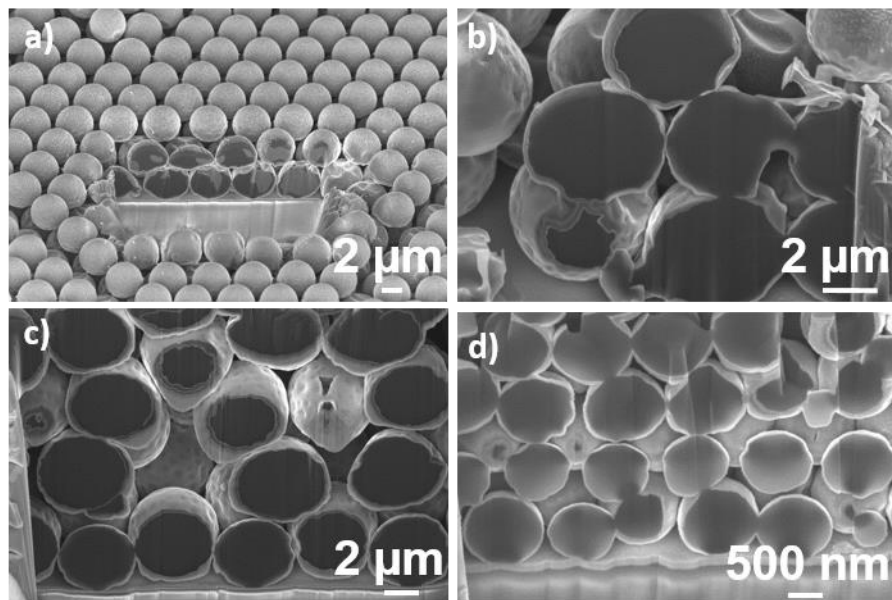


Figure III.29: Images MEB/ FIB de l'assemblage de multicouches ordonnées de sphères de PS: (a) 2 couches ordonnées de sphères de PS de taille 5 µm, (b) 3 couches ordonnées de sphères de PS de taille 5 µm, (c) 4 couches ordonnées de sphères de PS de taille 5 µm et (d) 4 couches ordonnées de sphères de PS de taille 1 µm.

L'influence du nombre de couches de PS sur la diffusion de la lumière et sur la performance de la cellule solaire DSSC va être également étudiée par mesure de l'absorbance de la lumière et par l'analyse des courbes courant-tension (J-V).

III.4.3 Synthèse des oursins organisés à base de nanofils de ZnO par l'assemblage de multicouches de PS et en utilisant différentes tailles de sphères.

L'électrodéposition des nanofils de ZnO sur les multicouches de sphères de PS a été réalisée en utilisant comme électrode de travail l'ensemble ITO / PS_{multicouches} / ZnO_{ALD} (Figure III.30). Les mêmes conditions d'électrodépôt des monocouches d'oursins de ZnO (détaillées dans le chapitre II) ont été utilisées ($E = -1 \text{ V}$; $t = 4 \text{ h}$, $T = 80 \text{ ° C}$, électrode de référence : Ag/AgCl, contre-électrode en platine). Après électrodéposition, les sphères de PS ont été éliminées par recuit des échantillons à l'air à 450 ° C pendant 1 heure. L'étape de recuit améliore également la cristallinité des nanofils de ZnO.

III.4.3.1. Caractérisation chimique et structurale des multicouches à base d'oursins de ZnO

Le dépôt des multicouches d'oursins de ZnO est effectué sur toute la surface des échantillons, (figure III.30 a, e). L'uniformité du dépôt a été démontrée par l'inset de la figure III.30a qui représente une vue macroscopique de l'échantillon. Ces multicouches des oursins de ZnO semblent avoir une bonne adhérence sur le substrat ITO / verre grâce à la couche mince ALD de ZnO qui fixe les sphères de PS sur le substrat. La gravure des sphères de PS (5 μm) à l'aide de plasma d'oxygène pendant 25 min a diminué leur taille de 5 μm à 4 μm en laissant un écart de 1 μm entre les sphères de PS. Toutes les multicouches d'oursins de ZnO de taille 5 μm ont été synthétisées par gravure des sphères de PS pendant 25 min (Figure III.30 a-d). Par contre, les multicouches d'oursins de ZnO de taille 1 μm ont été synthétisées par gravure des sphères de PS pendant 5 min (Figure III.30 e, f) laissant un écart de $\sim 0,5$ μm entre les sphères de PS. L'optimisation du temps de gravure par plasma O₂ fournit une plus grande fraction de la surface des multicouches d'oursins de ZnO exposée à la lumière incidente. La longueur des nanofils de ZnO est de 948 nm alors que leur diamètre est de 57 nm (Figure III.30 b, f) lorsque la couche ALD de ZnO est de 20 nm d'épaisseur. La densité des nanofils de ZnO précédemment signalés par notre groupe pour une taille de PS de 5 μm est de 5260 nanofils / oursin / monocouche [4]. Nous avons 4,7 millions d'oursin / cm² donc ~ 25 milliards de nanofils / cm² (tableau III.7). Cependant, la densité des nanofils de ZnO pour une taille de PS de 1 μm est de 302,96 nanofils / oursin / monocouche, inférieure à celle obtenue pour PS ~ 5 μm . Nous avons 156,25 millions d'oursin / cm² donc ~ 47 milliards de nanofils / cm² (tableau III.6).

Ici, nous augmentons le nombre de nanofils / cm² en ajoutant plus de couches d'oursins (PS ~ 5 μm et ~ 1 μm), par exemple en ajoutant 1, 2 ou 3 couches supplémentaires, le facteur de multiplication devrait être respectivement 2, 3 ou 4 pour obtenir le nouveau nombre de nanofils / cm². Nous avons précédemment signalé que la surface active globale des oursins de ZnO (PS ~ 5 μm) est de 42,25 cm² / monocouche supérieure à celle obtenue pour les nanofils de ZnO sur un substrat plat (17,8 cm²) [4]. En outre, la surface active totale des oursins de ZnO (PS ~ 1 μm) est de 80,2 cm² / monocouche. Nous avons alors réussi à augmenter encore plus la surface active globale en déposant des multicouches organisées des oursins de ZnO. La densité des nanofils de ZnO et la valeur de la surface active des oursins de ZnO en fonction du nombre de couches et de la taille des sphères de PS sont présentées dans le tableau III.7.

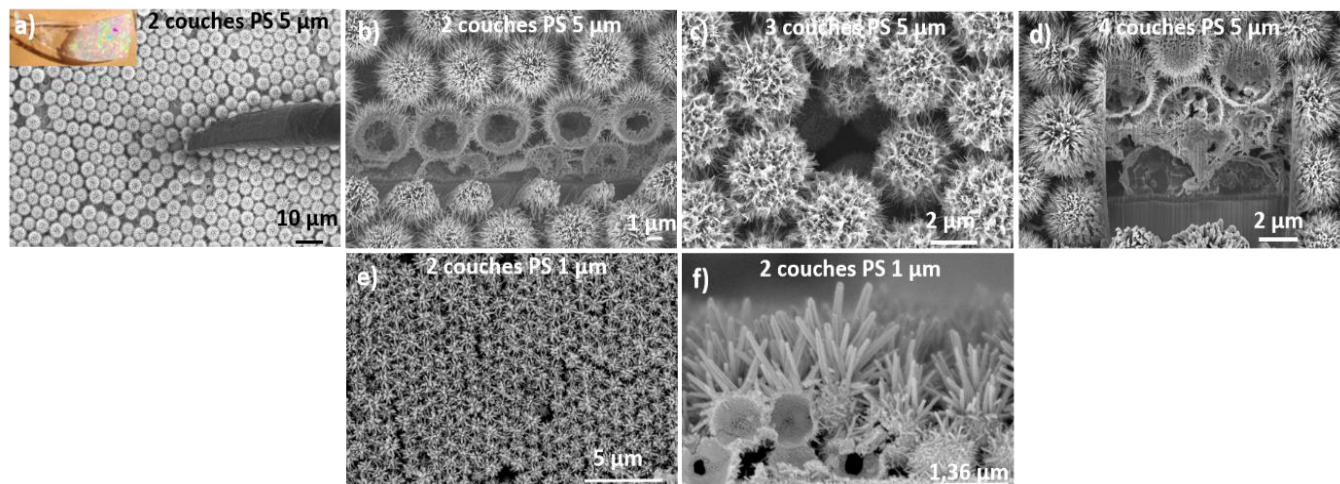


Figure III.30: Images MEB des multicouches de PS à base d'oursins de nanofils de ZnO: (a) Des oursins organisés à base de nanofils de ZnO (PS 5 µm) couvrant d'une manière homogène toute la surface de dépôt. L'inset montre une vue macroscopique du dépôt. (b) Image MEB/FIB en coupe transversale de deux couches d'oursins organisés à base de nanofils de ZnO (PS 5 µm). Les nanofils de ZnO se caractérisent par une longueur de ~ 948 nm et un diamètre de 57 nm. (c) Trois couches (PS 5 µm) régulièrement assemblées d'oursins de nanofils de ZnO. (d) Des coupes transversales à l'aide du faisceau d'ions focalisé (FIB) montrant les quatre couches (PS 5 µm) des oursins organisés de nanofils de ZnO. (e) Des oursins organisés à base de nanofils de ZnO (PS 1 µm) couvrant d'une manière homogène toute la surface de dépôt. (f) Image MEB en coupe transversale de deux couches d'oursins organisés à base de nanofils de ZnO (PS 1 µm).

Tableau III.7. Densité des nanofils et la surface active totale des oursins de ZnO en fonction du nombre de couches et de la taille des sphères de PS.

Echantillons (Oursins de ZnO)	Densité des nanofils (cm ⁻²)		Surface active totale (cm ²)	
	PS ~ 5 µm	PS ~ 1 µm	PS ~ 5 µm	PS ~ 1 µm

Monocouche	25 milliards	47 milliards	42,25	80,2
2 couches	50 milliards	94 milliards	84,50	160,4
3 couches	75 milliards	141 milliards	126,75	240,6
4 couches	100 milliards	188 milliards	169	320,8

Le spectre de diffraction des rayons X des multicouches d'oursins de ZnO présenté dans la figure III.31 montre les pics caractéristiques de la structure hexagonale wurtzite de ZnO. Les principales orientations des nanofils de ZnO sont (100) à 34,4 °, (002) à 35,2 °, et (101) à 36,3 ° (Figure III.31). Les pics de l'ITO restent presque inchangés tout au long de l'augmentation des couches, mais le ZnO a montré une augmentation des intensités de pics en raison de l'augmentation de la quantité de ZnO en ajoutant des couches supplémentaires d'oursins de ZnO.

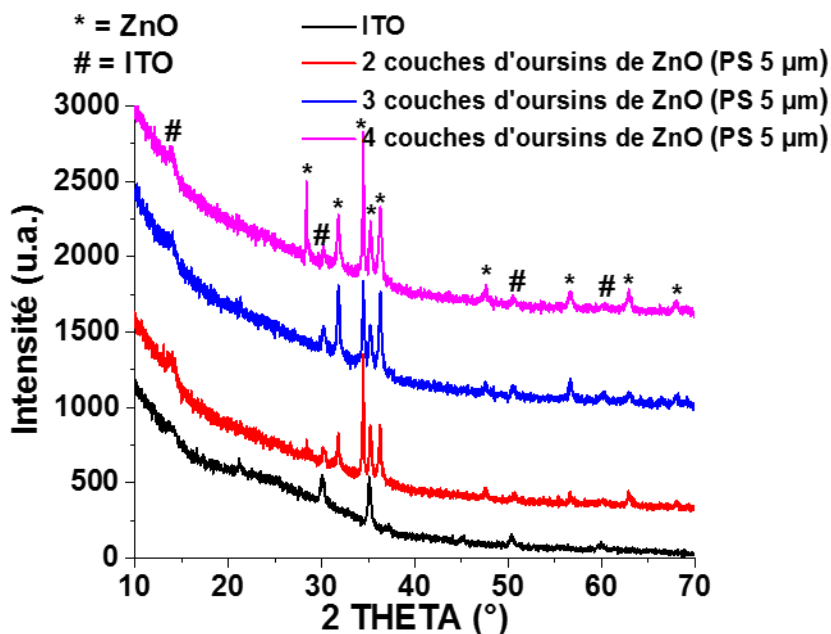


Figure III.31 : pics de diffraction des rayons X (XRD) des multicouches d'oursins de ZnO.

III.4.3.2. Caractérisation optique des multicouches à base d'oursins de ZnO

L'influence des multicouches à base d'oursins de ZnO sur la diffusion de la lumière a été analysée en mesurant la dépendance spectrale de la transmittance pour les échantillons en fonction du nombre de couches d'oursins et de la taille des sphères PS (5 μm et 1 μm) (Figure III.32 a et b). Pour tous les échantillons analysés basés sur du ZnO, une transmission en UV proche de 372 nm (3,3 eV) a été détectée, ce qui correspond à l'énergie de la bande interdite de ZnO. Aucune transmittance n'a été montrée pour l'échantillon de verre / ITO nu. La diminution de la valeur de la transmission est due à la présence d'une quantité plus élevée de ZnO lors du dépôt d'une couche supplémentaire d'oursins de ZnO. En outre, la transmittance a diminué de 11% lors du dépôt de 4 couches d'oursins par rapport à une monocouche, ce qui souligne l'avantage d'utiliser des multicouches d'oursins de ZnO avec une surface spécifique supérieure pour améliorer la diffusion de la lumière. Dans la figure III.32 a et b, l'augmentation du nombre de couches pour les tailles de sphères de PS de 1 μm et 5 μm diminue la transmittance en raison de la quantité croissante de matière (voir les courbes rouge et verte). En outre, diminuer la taille des sphères de PS de 5 μm à 1 μm , augmente la quantité des nanofils de ZnO. Par un simple calcul, nous pouvons démontrer que le nombre de nanofils contenus dans l'échantillon de sphères de PS 1 μm est de ~ 47 milliards / cm^2 alors qu'il est de 25 milliards / cm^2 pour les sphères de PS de 5 μm , ce qui explique la diminution de la transmittance dans les sphères de PS 1 μm .

La dépendance spectrale de l'absorbance optique des multicouches d'oursins de ZnO a également été étudiée dans la Figure III.32 c et d. Dans les échantillons dont la taille des sphères de PS de 1 μm et 5 μm , l'ajout de nouvelles couches d'oursins de ZnO augmentera l'absorbance, en raison de l'augmentation de la matière sur l'échantillon. Par exemple, l'absorbance a été augmentée de 52% à 62% et de 60% à 64% pour les échantillons de 5 μm et 1 μm , respectivement et ceci en passant d'une monocouche à 4 couches d'oursins de ZnO (Figure III.32 c et d).

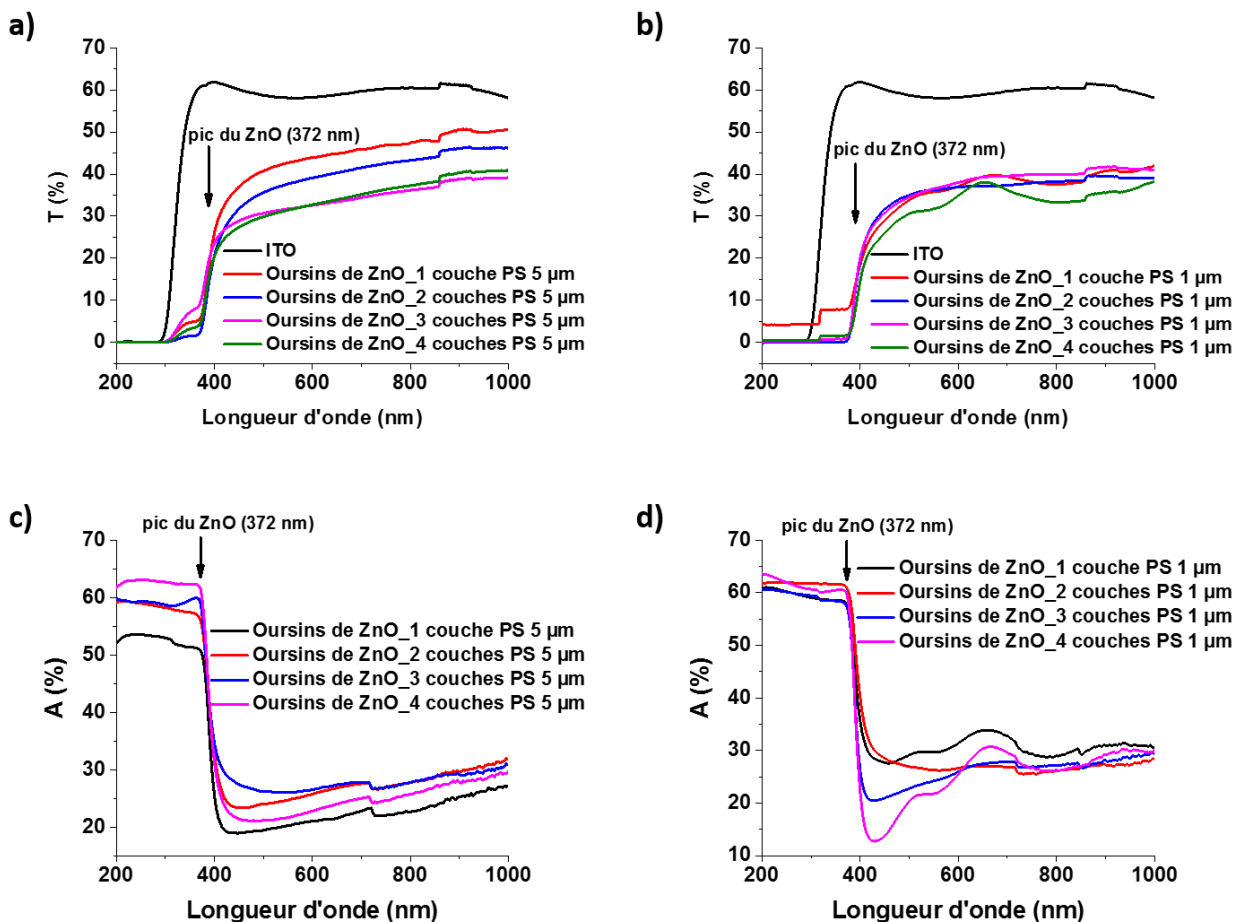


Figure III.32 : Spectres de transmission (a et b) et d'absorbance (c et d) de multicouches d'oursins de ZnO de PS ~ 5 µm (a et c) et de multicouches d'oursins de ZnO de PS ~ 1 µm (b et d).

III.4.4 Revêtement par une couche de TiO₂ par ALD et déposition de nanoparticules de TiO₂

III.4.4.1 Revêtement par une couche de TiO₂ par ALD

Le dépôt d'une couche homogène et amorphe de TiO₂ de 10 nm d'épaisseur a été effectué par ALD à 60 °C avec un taux de croissance de 0,056 nm / cycle (mesuré sur des substrats de Si). Les échantillons ont ensuite été chauffés à 450 °C dans l'air pendant 30 minutes pour assurer l'obtention de la phase anatase de TiO₂. L'épaisseur de la couche de TiO₂ a été optimisée dans nos travaux précédents (cas de monocouche d'oursins de ZnO) dans lesquels nous expliquons l'équilibre délicat entre l'épaisseur de la couche de TiO₂ et la résistance au transfert de charge [4].

Comme nous l'avons signalé précédemment, le pic de la couche de TiO₂ ne peut pas être détecté par DRX ou Raman en raison de sa faible épaisseur (10 nm) [4].

III.4.4.2 Déposition de nanoparticules de TiO₂ (TiO₂ NPs) et fabrication de la cellule DSSC

La déposition de nanoparticules de TiO₂ a été effectuée en utilisant cette fois la technique de dépôt (goutte à goutte) d'une solution diluée de nanoparticules de TiO₂ au lieu de la technique de 'doctor blade' pour avoir une bonne infiltration des nanoparticules de TiO₂ entre les couches d'oursins de ZnO.

Dispositif. Cette technique consiste à diluer une suspension de nanoparticules de TiO₂ anatase suivie d'un dépôt (goutte à goutte à l'aide d'une micropipette) au-dessus de la surface du substrat. Après chaque goutte déposée, la solution sera étalée à la surface du substrat et séchée pendant 1 s en utilisant la vibration du bain à ultrasons.

Dépôt. Le dépôt d'un film mésoporeux de nanoparticules de TiO₂ anatase (P25 Solaronix) au-dessus des structures coeur-coquille à base de ZnO / TiO₂ ALD a été réalisé selon trois étapes successives : Premièrement, 0,77 g de nanoparticules de TiO₂ anatase (diamètre ~ 20 nm, 0,077% en poids de dispersion aqueuse) ont été dilués dans 12,5 ml d'éthanol absolu (99,8%). La solution résultante a ensuite été immergée dans un bain à ultrasons pendant environ 40 min. La troisième étape consiste à déposer (goutte à goutte à l'aide d'une micropipette) des nanoparticules de TiO₂ au-dessus de la surface de l'ensemble ZnO / TiO₂. Après chaque goutte déposée, les échantillons ont été séchés pendant 1 s en utilisant la vibration du bain à ultrasons. En outre, 5 gouttes seront l'équivalent d'une couche d'épaisseur 1 µm de nanoparticules de TiO₂.

Après le dépôt des nanoparticules, une couche de TiO₂ de 1 nm a été déposée par ALD pour passiver la surface.

Les échantillons ont été recuits à l'air à 450 °C pendant 30 min, puis immergés dans une solution de 20 mg de colorant Ru (N719, Solaronix) diluée dans 50 ml de méthanol pendant 12 h. Après rinçage et séchage des échantillons, les cellules ont été immédiatement testées sous la lumière simulée et éclairées dans un couvercle noir avec une ouverture de 0,7 cm², (0,8 x 0,7) cm² et (0,9 x 0,7) cm² en fonction de la taille de l'échantillon.

III.4.4.2.1 Caractérisation structurale et chimique de l'ensemble Oursins de ZnO_{multicouches} / TiO₂ 10 nm couche / TiO₂ NPs.

Dans le but d'augmenter davantage la surface spécifique, l'ensemble de multicouches ZnO / TiO₂ 10 nm couche a été recouvert d'un film mésoporeux de nanoparticules de TiO₂ anatase (TiO₂ NPs) (figure III.33 a-f). L'épaisseur de TiO₂ NPs déposée sur la structure cœur-coquille à base de ZnO / TiO₂ augmente en fonction du nombre de couches d'oursins de ZnO. En fait, une épaisseur optimale de la couche de nanoparticules de TiO₂ (9 à 14 μm) est nécessaire pour revêtir complètement les multicouches des oursins de ZnO (PS 5 μm). Cependant, pour les multicouches des oursins de ZnO (PS 1 μm), l'épaisseur optimale nécessaire des nanoparticules de TiO₂ était d'environ 2 à 4 μm . La surface spécifique des nanoparticules de TiO₂ commerciales est de $\sim 100 \text{ m}^2 / \text{g}$ avec une taille de pore de 20 nm. Pour les deux tailles de PS (5 μm et 1 μm), la surface spécifique (rapport de surface S / masse M) restera la même, car le fait d'augmenter le nombre de nanofils augmentera en même temps la surface totale et la masse de l'échantillon. Par conséquent, le rapport S / M restera constant car M augmente et S augmente de la même proportion. La surface active totale obtenue pour les nanostructures d'Oursins de ZnO / TiO₂ qui dépend du nombre de couches d'oursins de ZnO et de la taille des sphères de PS est présentée dans le tableau III.8. Nous remarquons d'après le tableau III.8 que la surface active totale a augmenté significativement après ajout d'une couche de nanoparticules de TiO₂ en fonction du nombre de couches d'oursins de ZnO et de la taille des sphères de PS. Notons que l'épaisseur de la couche de nanoparticules de TiO₂ déposée pour chaque échantillon dépend du nombre de couches d'oursins de ZnO et de la taille des sphères de PS (tableau III.8).

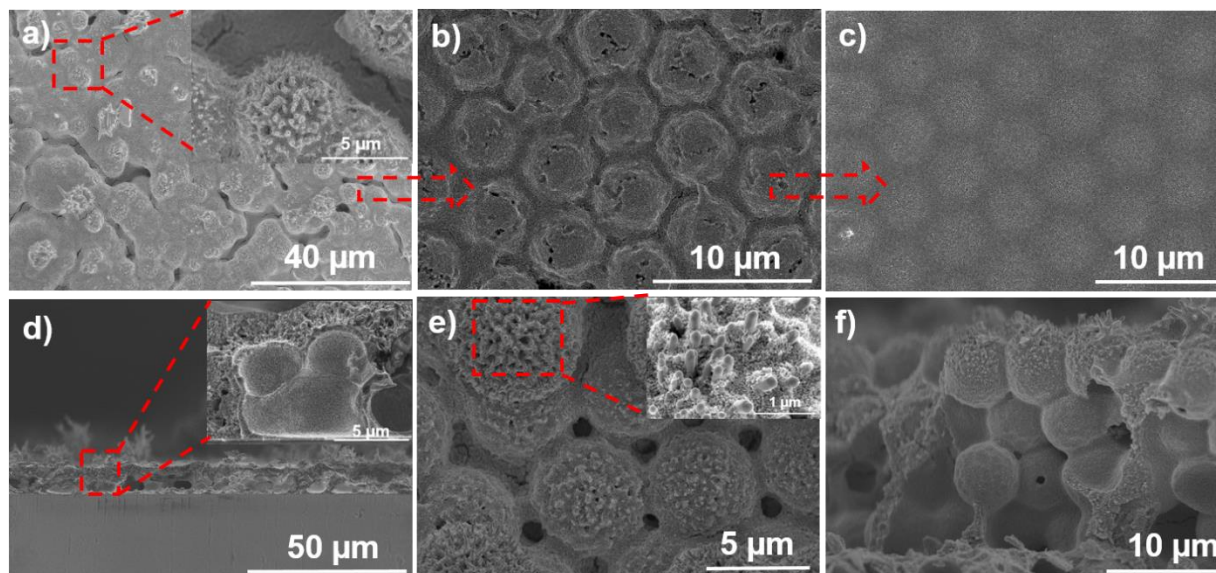


Figure III.33: Images MEB des structures cœur-coquille à base de multicouches d'oursins de ZnO-TiO₂ et de nanoparticules de TiO₂. Croissance des multicouches d'oursins de ZnO sur une couche de germination ZnO_{ALD} de 20 nm déposée sur des sphères de PS traitées pendant 25 minutes par plasma O₂; Les multicouches d'oursins organisés à base de nanofils de ZnO ont été recouverts d'une couche de 10 nm de TiO₂ anatase et de nanoparticules de TiO₂. (a), (b) et (c) montrent l'évolution de l'épaisseur de la couche de nanoparticules de TiO₂, sur l'ensemble Oursins de ZnO bicouches / TiO₂ 10 nm couche, en fonction du nombre de gouttes de nanoparticules de TiO₂: (a) 10 gouttes, (b) 20 gouttes et (c) 30 gouttes. L'encart de (a) montre que le film mésoporeux de nanoparticules de TiO₂ NPS s'infiltré bien entre les oursins. (d), (e) et (f) représentent l'ensemble Oursins de ZnO multicouches / TiO₂ 10 nm couche / TiO₂ NPs: (d) bicouches d'oursins de ZnO, (e) trois couches d'oursins de ZnO et (f) quatre couches d'oursins de ZnO; L'inset de (d) montre les bicouches d'oursins de ZnO couvertes de nanoparticules de TiO₂. L'inset de (e) montre la présence de nanoparticules de TiO₂ sur les nanofils de ZnO.

Tableau III.8. Epaisseur de la couche de nanoparticules de TiO₂ (TiO₂ NPs) et surface active totale de l'ensemble Oursins de ZnO/ TiO₂ NPs en fonction du nombre de couches et de la taille des sphères de PS.

Echantillons (Oursins de ZnO/ TiO ₂ NPs)	Epaisseur de TiO ₂ NPs (μm)		Surface active totale (m ²)	
	PS ~ 5 μm	PS ~ 1 μm	PS ~ 5 μm	PS ~ 1 μm
Monocouche	6	2	2,200	2,798
2 couches	9	2	6,588	2,806
3 couches	11	3	12,102	4,204
4 couches	14	4	20,656	8,402

La figure III.33a montre que toute la surface de l'échantillon formé de l'ensemble bicouche Oursins de ZnO / TiO₂ 10 nm couche est recouverte de nanoparticules de TiO₂. En outre, le film mésoporeux de TiO₂ NPs s'infiltré bien entre les oursins mais ne recouvre pas complètement les multicouches d'oursins (Figure III.33a). La figure III.33 a-c montre l'évolution de l'épaisseur de la couche de TiO₂ NPs, au-dessus de l'ensemble de bicouches Oursins / TiO₂ 10 nm couche, en fonction du nombre de gouttes de TiO₂ NPs: (a) 10 gouttes (2 μm), (b) 20 gouttes (4 μm) et (c) 30 gouttes (6 μm) de TiO₂ NPs. La figure III.33c montre que les multicouches d'oursins de ZnO sont complètement revêtues par la couche de TiO₂ NPs. Les figures III.33a, d-f mettent en évidence l'infiltration des

nanoparticules de TiO_2 entre les multicouches d'oursins de ZnO , induisant un meilleur transport d'électrons et un taux de recombinaison plus faible entre les nanofils et l'électrolyte.

III.4.4.2.2 Caractérisation optique de l'ensemble Oursins de $\text{ZnO}_{\text{multicouches}} / \text{TiO}_2$ 10 nm couche / TiO_2 NPs.

La dépendance spectrale de la transmittance de l'ensemble $\text{ZnO} / \text{TiO}_2$ 10 nm layer / TiO_2 NPs a été analysée avant (Figure III.34 a, b) et après le chargement en colorant et l'illumination subséquente (Figure III.34 c, d) afin de mettre en évidence l'influence des multicouches d'oursins de ZnO combinés avec un film mésoporeux ($\sim 10 \mu\text{m}$) de nanoparticules de TiO_2 déposé au-dessus de l'ensemble $\text{ZnO} / \text{TiO}_2$ 10 nm couche.

Pour l'ensemble Oursins de $\text{ZnO} / \text{TiO}_2$ 10 nm couche / TiO_2 NPs, la transmission diminue de 51% à 35% lors du dépôt de 4 couches d'oursins (PS $\sim 5 \mu\text{m}$) par rapport à une monocouche. Cela met en évidence l'importance de l'utilisation de multicouches d'oursins de ZnO avec une surface active supérieure pour améliorer la diffusion de la lumière (Figure III.34a). En outre, la diminution de la transmittance lors du dépôt d'une couche supplémentaire d'oursins de ZnO peut s'expliquer également par le fait qu'un film mésoporeux plus épais de TiO_2 NPs couvre complètement les multicouches d'oursins. En fait, l'épaisseur du film de TiO_2 NPs augmente de $6 \mu\text{m}$ à $14 \mu\text{m}$ lors du passage d'une monocouche d'oursins à 4 couches d'oursins de ZnO (PS $\sim 5 \mu\text{m}$) (Figure III.34a). La couche épaisse de nanoparticules de TiO_2 absorbe les photons et réduit la diffusion de la lumière sur le ZnO . Cette hypothèse sera analysée plus tard lors de l'étude des courbes courant-tension (J-V) des échantillons. Ainsi, la combinaison des multicouches d'oursins de ZnO avec une couche épaisse mésoporeuse de nanoparticules de TiO_2 peut améliorer d'avantage la surface spécifique et le chargement en colorants. Par conséquent, cela améliorera l'efficacité de conversion de la cellule solaire DSSC. Cependant, pour l'échantillon de $1 \mu\text{m}$ de la figure III.34b, la même variation de transmission aurait dû être observée, mais les courbes sont plus difficiles à interpréter, peut-être parce que les sphères de PS sur ces échantillons ne couvrent pas entièrement la surface de manière homogène. En outre, dans ce cas, les 4 couches de sphères de PS $1 \mu\text{m}$ ont une transmittance de \sim

30% par rapport à 2 couches ~ 50%, de sorte que les multicouches présentent encore un rôle important dans la transmission optique.

Après le chargement en colorant et l'illumination, la dépendance spectrale de la transmission des échantillons montre un élargissement de la gamme de longueurs d'onde de la transmittance en présence de nanoparticules de TiO₂ sur l'ensemble ZnO / TiO₂ couche. Ceci est dû à la couche épaisse de nanoparticules TiO₂ (10 µm) (Figure III.34 c et d) qui augmentent la quantité de charge en colorant [4, 27].

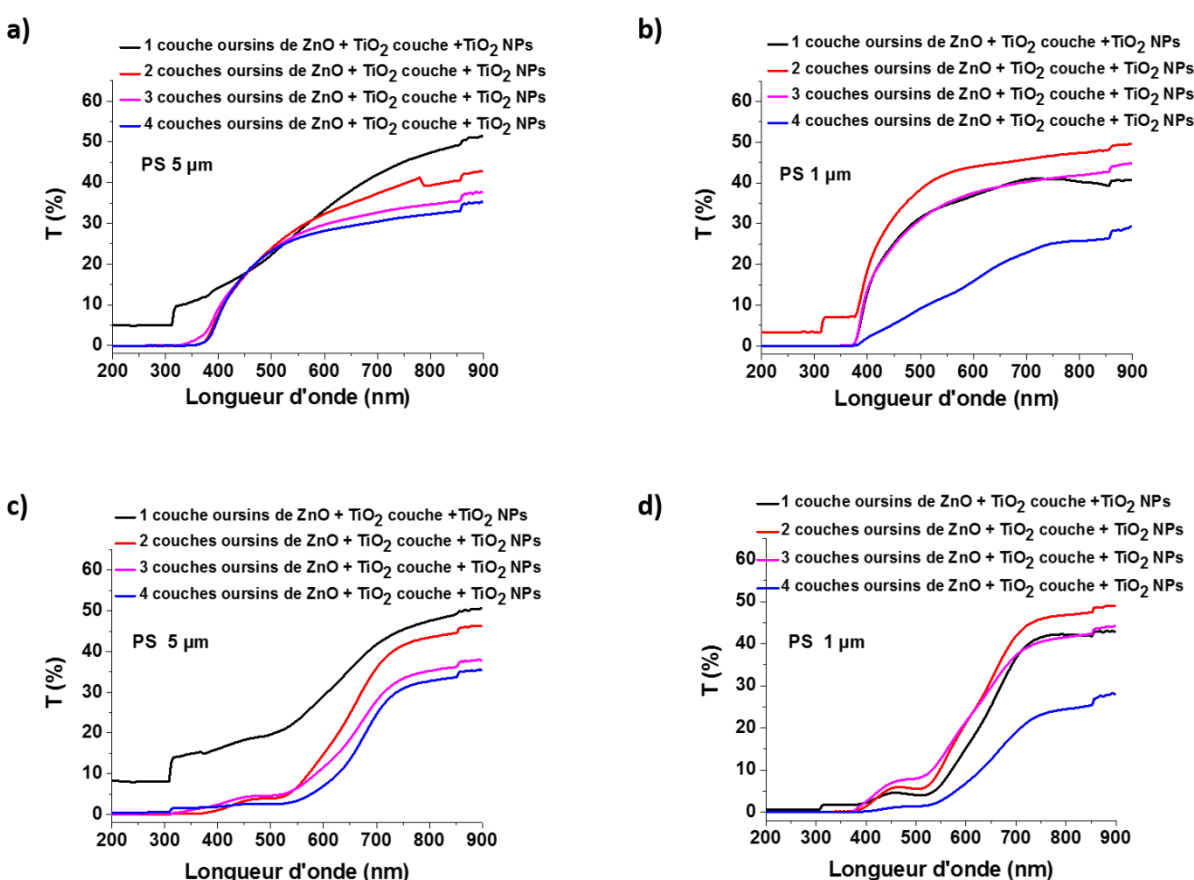


Figure III.34: Spectres de transmission des cellules solaires DSSC à base de multicouches de l'ensemble Oursins de ZnO / TiO₂ 10 nm couche / TiO₂ NPs (a), (b) avant et (c), (d) après l'illumination.

La dépendance spectrale de l'absorbance de l'ensemble ZnO / TiO₂ 10 nm couche / TiO₂ NPs a été analysée avant (Figure III.35 a, b) et après le chargement en colorant et l'illumination subséquente (Figure III.35 c, d) afin de mettre en évidence l'influence des multicouches d'oursins

de ZnO de différentes tailles de sphères de PS (1 μm et 5 μm) combinés à un film mésoporeux de nanoparticules de TiO₂.

Pour l'ensemble Oursins de ZnO/ TiO₂ 10 nm couche/ TiO₂ NPs, l'absorbance augmente de 87% à 97% lors du dépôt de 4 couches d'oursins de ZnO (PS ~ 5 μm) par rapport à une monocouche d'oursins. Cette observation appuie l'hypothèse que l'utilisation de multicouches d'oursins de ZnO avec une surface spécifique supérieure améliore la diffusion de la lumière (Figure III.35 a). En outre, l'augmentation de l'absorbance lors du dépôt d'une couche supplémentaire d'oursins de ZnO peut s'expliquer également par le fait que le film mésoporeux plus épais de TiO₂ NPs couvre complètement les multicouches d'oursins. En fait, l'épaisseur du film de TiO₂ NP déposé augmente de 6 μm à 14 μm lors du passage d'une monocouche d'oursins à 4 couches d'oursins de ZnO (PS ~ 5 μm) (Figure III.35 a). Ainsi, la combinaison des multicouches d'oursins de ZnO avec une couche mésoporeuse épaisse de nanoparticules de TiO₂ peut améliorer la surface active et le chargement en colorants et par conséquent, améliorer l'efficacité de conversion de la cellule solaire DSSC. Cette hypothèse sera analysée plus tard lors de l'étude des courbes J-V des échantillons. Pour les sphères de 1 μm , elles ont une distribution non homogène qui rend plus difficile l'exploitation de leurs spectres, malgré cette inhomogénéité, nous avons encore une augmentation de l'absorbance de ~ 97% de la lumière incidente pour les multicouches.

La dépendance spectrale de l'absorbance des échantillons, après addition du colorant et l'illumination, montre un élargissement de la plage d'absorption de la longueur d'onde (entre ~ 200 nm et ~ 650 nm) couvrant presque tout le spectre visible. Cet élargissement est produit par une quantité énorme de colorant contenu causé par la présence d'une couche épaisse de nanoparticules de TiO₂ de grande surface spécifique qui recouvre la structure cœur-coquille ZnO / TiO₂ couche (Figure III.35 c et d) ce qui améliore le chargement en colorant [4, 17].

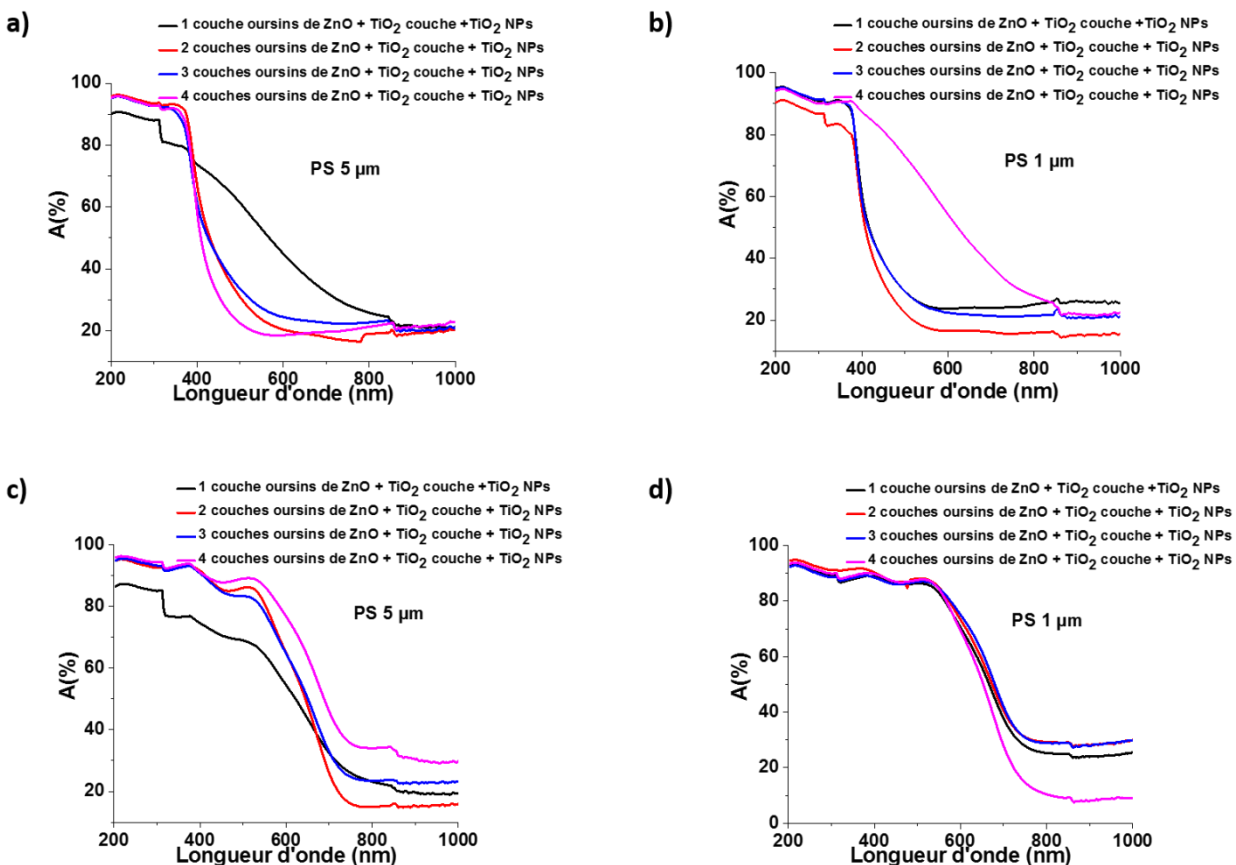


Figure III.35. Les spectres d'absorbance des cellules solaires DSSC à base de multicouches de Oursins de ZnO / TiO₂ 10 nm couche / TiO₂ NPs (a), (b) avant et (c), (d) après l'illumination.

III.4.5 Effet du nombre de couches d'oursins de ZnO sur le rendement photovoltaïque

L'influence du nombre de couches basées sur les oursins de ZnO recouverts de TiO₂ sur la performance de la cellule solaire DSSC a été étudiée et présentée dans le tableau III.9. Les DSSC basés sur des multicouches d'oursins de ZnO (PS 1 µm) ont montré une efficacité de conversion plus élevée (de 0,23% à 0,41% lors de l'assemblage de deux couches à trois couches d'oursins de ZnO, respectivement) par rapport au DSSC basé sur une monocouche d'oursins de ZnO (PS 1 µm) qui a montré une efficacité cellulaire de 0,04%. L'efficacité diminue de manière significative et atteint 0,01% lors de l'assemblage de quatre couches d'oursins de ZnO respectivement. En fait, l'efficacité est un compromis entre une absorption efficace des photons et la collection des porteurs de charge. Ces résultats prouvent qu'un nombre optimal de couches est nécessaire pour fournir une

surface active supérieure sans créer un problème de distance de déplacement des électrons dans toute la structure. Par conséquent, trois couches d'oursins de ZnO (PS 1 μm) étaient le nombre optimal de couches pour une telle structure.

Comme mentionné précédemment, l'absorbance pour la taille de sphères de 1 μm est suffisamment élevée (> 95%) pour négliger son impact négatif sur l'efficacité.

Cependant, pour la taille des sphères de PS 5 μm , une augmentation de la tension à circuit ouvert (V_{oc}) de la cellule solaire basée sur l'ensemble Oursins de ZnO / TiO₂ (couche de 10 nm) / TiO₂ NPs a été remarquée après l'addition de couches supplémentaires d'oursins de ZnO (PS 5 μm) à la monocouche d'oursins de ZnO publié dans notre travail précédent [4]. Le V_{oc} reste presque inchangé (0,67 V) en passant d'une monocouche d'oursins à des bicouches d'oursins de ZnO puis augmente de 0,68 V à 0,74 V lors de l'assemblage de quatre couches organisées d'oursins de ZnO (PS 5 μm) (Figure III.36 et tableau III.9). Cette observation est probablement due au fait que l'ajout de couches supplémentaires basées sur l'architecture en 3D d'oursins de ZnO augmente significativement la surface active et augmente ainsi le chargement en colorant. Cependant, l'efficacité de la cellule solaire a diminué de 1,8% à 1,38% puis à 1,12% lors du passage d'une monocouche d'oursins à bicouches d'oursins puis à 4 couches d'oursins de ZnO, respectivement. En parallèle la densité de courant de court-circuit (J_{sc}) tombe de 2,64 mA/cm² à 2,26 mA/cm² puis à 1,61 mA/cm², respectivement. Le facteur de forme (FF) diminue légèrement de 0,5 à 0,47 (figure III.36a (courbe bleue) et tableau III.9). La diminution des paramètres caractéristiques de la cellule solaire lors du dépôt de multicouches organisées d'oursins de ZnO recouvertes de 10 nm de couche de TiO₂ par ALD en combinaison avec les nanoparticules de TiO₂ s'explique par le fait que l'ajout de plusieurs couches d'oursins de ZnO augmentera la distance de transfert d'électrons à collecter et par conséquent augmente la recombinaison des charges électrons-trous. L'efficacité semble être affectée négativement en raison de l'augmentation de la distance de déplacement des électrons tout au long de la structure cœur-coquille. En outre, la présence de joints de grains et de défauts de surface dans le film mésoporeux de TiO₂ NP conduit à un faible transport des électrons et augmente le taux de recombinaison observé à partir des courants à l'obscurité élevés (Figure III.36b, d et tableau III.9). Afin de résoudre ce problème, un film absorbeur en perovskite peut être utilisé comme couche active de récolte de lumière [26, 27].

III.4.6 Effet de la taille des sphères de PS sur le rendement photovoltaïque

L'influence du diamètre des sphères de PS (1 μm et 5 μm) a été analysée en synthétisant des nanofils de ZnO, pour certains échantillons, sur une plus petite taille de sphères de multicouches de PS (1 μm), puis en les revêtant par du TiO₂ (couche et nanoparticules) et en les testant dans une cellule solaire DSSC. Le mauvais transport des électrons et la faible efficacité des multicouches des sphères de PS (1 μm) peuvent être induits par de nombreux aspects tels que :

- Une surface active supérieure pour les sphères de PS 1 μm (sans TiO₂) par rapport aux sphères de PS 5 μm (sans TiO₂) qui peut être défavorable pour le processus de collection des électrons car elle peut augmenter les centres de recombinaison à travers la structure (Tableau III.7).
- Un mauvais effet morphologique découlant du fait que les sphères de PS 1 μm peuvent se trouver à peine en contact entre eux forçant les électrons à traverser des canaux étroits, diminuant probablement leurs longueurs de diffusion caractéristiques et réduisant la conductivité électrique dans la structure. En d'autres termes, d'après la formule :

$$R = \frac{\rho \cdot l}{S} \quad \text{Eq. III.4}$$

Où R est la résistance électrique (Ω), ρ est la résistivité ($\Omega \cdot \text{m}$), l est la longueur (m) et S la section (m^2).

La section (S) de contact entre les oursins est faible. Donc d'après l'équation III.4 ci-dessus, si la section S est faible, là où les électrons passent d'un oursin à un autre, la résistance (R) va augmenter, ce qui empêche les électrons d'être collectés et par suite ils seront perdus.

Ainsi, un diamètre de PS de 5 μm à base d'oursins de ZnO a permis une meilleure performance de la cellule solaire DSSC (voir tableau III.9).

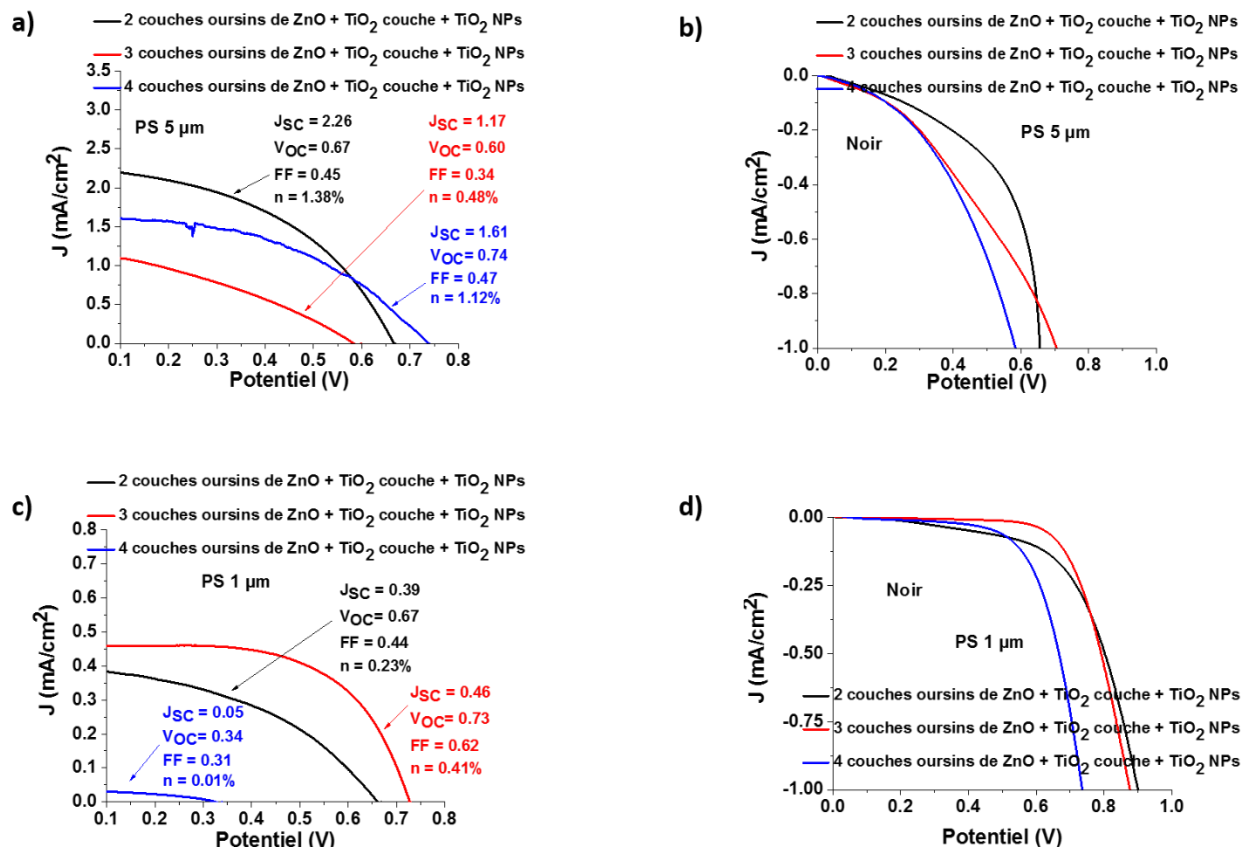


Figure III.36. Courbes J-V pour les échantillons DSSC basés sur des multicouches d'oursins de ZnO recouvert d'une couche ALD de 10 nm de TiO₂ et en présence de nanoparticules de TiO₂. Chaque cellule a été sensibilisée dans une solution de colorant pendant 12 h. Courbes J-V (a) sous 500 Wm⁻² simulant la lumière solaire et (b) à l'obscurité. La densité de courant de court-circuit (J_{sc}), la tension à circuit-ouvert (V_{oc}), le facteur de forme (FF) et l'efficacité globale de photoconversion (μ (%)) sont spécifiées pour chaque dispositif photovoltaïque.

Tableau III.9. Dépendance de V_{oc} , FF, J_{sc} et efficacité avec le nombre de couches d'oursins de ZnO et la taille des sphères de PS utilisées en présence de couche de TiO₂ et de TiO₂ NPs.

Echantillons	V_{oc}	FF	J_{sc}	Efficiency
(Oursins de ZnO/ TiO ₂ couche /TiO ₂ NPs)	(V)	(mV)	(mA cm ⁻²)	(%)
Monocouche oursins de ZnO (PS 5 μm) [4]	0,68	0,5	2,64	1,8

Monocouche oursins de ZnO (PS 1 μm)	0,54	0,33	0,11	0,04
2 couches oursins de ZnO (PS 5 μm)	0,67	0,45	2,26	1,38
2 couches oursins de ZnO (PS 1 μm)	0,67	0,44	0,39	0,23
3 couches oursins de ZnO (PS 5 μm)	0,60	0,34	1,17	0,48
3 couches oursins de ZnO (PS 1 μm)	0,73	0,62	0,46	0,41
4 couches oursins de ZnO (PS 5 μm)	0,74	0,47	1,61	1,12
4 couches oursins de ZnO (PS 1 μm)	0,34	0,31	0,05	0,01

Notons que les meilleures valeurs de J_{SC} et du rendement photovoltaïque (2,64 mA cm^{-2} et 1,8%, respectivement) ont été obtenus pour **les monocouches d'oursins (PS 5 μm)** qui ont montré une surface active élevée mais plus faible que celle des multicouches d'oursins (Tableau III.7). Ce résultat est attribué à l'absence du problème de difficultés de transport des charges grâce à la faible distance à parcourir par les électrons à travers la structure de monocouche d'oursins.

Parmi les multicouches d'oursins, les meilleures valeurs de J_{SC} et du rendement photovoltaïque ont été obtenues pour les oursins de ZnO à base de **bicouches** et ayant une taille de **PS de 5 μm** (2,26 mA cm^{-2} et 1,38%, respectivement) par rapport à trois couches (1,17 mA cm^{-2} et 0,48%, respectivement) et quatre couches organisées d'oursins de ZnO (PS 5 μm) (1,61 mA cm^{-2} et 1,12%, respectivement) revêtues de TiO_2 couche et NPs. Cette observation peut s'expliquer par le fait que les bicouches d'oursins de ZnO (PS 5 μm) représentent le nombre optimal de couches qui fournissent une grande surface active en minimisant le problème de transfert de charge en raison de la faible distance de transfert des électrons tout au long de la structure.

En outre, vu que le problème de transfert de charge persiste, même dans le cas des oursins de ZnO à base de bicouches, la performance la plus élevée a été obtenue pour la cellule solaire DSSC à base de monocouches d'oursins de ZnO (PS 5 μm) / TiO_2 (10 nm) / TiO_2 NP (10 μm) (J_{SC} = 2,64 mA/ cm^2 , V_{OC} = 0,68 V, FF= 0,5, μ = 1,8%).

III.4.7 Discussion

Malgré le fait que l'efficacité de nos cellules solaires DSSCs (1,38%) basées sur des bicouches d'oursins organisés à base de nanofils de ZnO est inférieure à celle obtenue pour les monocouches d'oursins (1,8%) [4], une amélioration de l'efficacité de conversion globale à 1,38% a été atteinte par rapport à la littérature (0,8% et 0,7% pour les nanofils de ZnO [20-22], 0,6% pour les nanoparticules de ZnO [23, 24] et 0,29% [25] pour les nanotubes de ZnO). Comme mentionné ailleurs [28], optimiser le diamètre des nanostructures est le facteur clé pour améliorer l'efficacité globale des cellules solaires DSSC. En outre, la littérature ne fournit aucune étude sur le nombre optimal de couches des nanostructures de ZnO car l'utilisation d'une telle architecture est récente et pas encore perfectionnée. A titre d'exemple, certains chercheurs ont expliqué que l'utilisation de multicouches de nanostructure entraîne une augmentation de l'efficacité globale de conversion [29-31]. D'autre part, dans notre cas, l'ajout de plus d'une couche d'oursins de ZnO a influencé négativement l'efficacité de la cellule solaire DSSC malgré l'amélioration du chargement en colorant et de l'absorption de la lumière. Cela a probablement été attribué à une mauvaise connexion électrique entre les multicouches d'oursins.

L'ajout de nanoparticules de TiO₂ au-dessus de la structure cœur- coquille ZnO / TiO₂ entraîne une amélioration des paramètres caractéristiques de la cellule solaire en réduisant la recombinaison des charges. Alors que la performance de nos cellules DSSC est encore inférieure à celle obtenue avec des cellules solaires standard à base de nanoparticules, nous sommes en mesure d'améliorer encore l'efficacité en déposant un film absorbeur en perovskite comme couche active de récolte de lumière [26, 27].

III.4.8 Conclusion

Des multicouches d'oursins organisés à base de nanofils de ZnO recouverts de nanostructures de TiO₂ ont été conçues, caractérisées et utilisées comme photoanodes dans des cellules solaires à colorant. La plus grande surface active obtenue par l'assemblage de multicouches en 3D basée sur des réseaux d'oursins organisés à base de nanofils de ZnO a amélioré la quantité absorbée de lumière par rapport à la monocouche d'oursins. Des multicouches d'oursins organisés à base de nanofils de ZnO ont été synthétisées en utilisant la technique d'électrodéposition de nanofils de ZnO sur des sphères de polystyrène recouvertes d'une couche de 20 nm de ZnO par ALD. Deux

tailles de sphères de polystyrène (PS 5 μm et PS 1 μm) ont été utilisées pour fabriquer les multicouches d'oursins de ZnO. Les oursins de ZnO à base de multicouches ont été revêtus d'une couche de TiO₂ amorphe de 9 nm d'épaisseur par ALD suivie d'un recuit à 450 °C pour obtenir la phase anatase.

Après le dépôt de nanoparticules de TiO₂, pour augmenter davantage la surface active, une couche de TiO₂ de 1 nm d'épaisseur a été déposée par ALD pour la passivation de surface. Ces nanostructures à base de cœur-coquille ont ensuite été sensibilisées avec une solution de colorant Ru (N719).

Nous avons constaté qu'une surface active supérieure de PS \sim 1 μm par rapport à celle de PS \sim 5 μm peut être défavorable pour le processus de collection d'électrons car elle peut augmenter les centres de recombinaison à travers la structure.

De plus, l'ajout de couches supplémentaires d'oursins de ZnO aux monocouches d'oursins augmente l'absorption de la lumière et donc le chargement en colorant. Cela a été prouvé dans le cas d'oursins de ZnO (PS 1 μm) qui a montré une efficacité plus élevée lors du dépôt d'un nombre optimal de couches d'oursins. Cependant, l'efficacité globale semble être affectée négativement dans le cas des oursins de ZnO (PS 5 μm) en raison de l'augmentation de la distance de transfert des électrons tout au long de la structure. Par conséquent, les monocouches d'oursins ont montré la plus grande efficacité dans le cas d'oursins de ZnO dont la taille des sphères de PS est 5 μm . Notons que, parmi les dispositifs photovoltaïques basés sur des multicouches d'oursins, la meilleure performance a été obtenue pour le dispositif à base de bicouches d'oursins de ZnO (PS 5 μm) qui a montré un compromis entre la surface active élevée et la distance de transfert d'électrons à travers la structure.

Enfin, il convient de noter que le courant photogénéré a été transporté à travers les multicouches d'oursins de ZnO, ce qui met en évidence la conductivité élevée de ces nanostructures à base de cœur-coquille, et une optimisation supplémentaire peut améliorer l'efficacité de conversion globale.

III.5 Conclusion générale

Ce chapitre montre les différentes étapes de fabrication de la cellule solaire DSSC de type ZnO/TiO₂ et l'influence de plusieurs paramètres sur sa performance. Les conclusions majeures qu'on peut tirer de ce chapitre sont les suivantes :

- Le diamètre des nanofils de ZnO augmente avec l'épaisseur de la couche tampon de ZnO alors que nous observons une diminution significative de la densité des nanofils de ZnO. Cette observation est liée à la taille et à la densité des germes constituant la couche tampon de ZnO.
- Les dimensions et la morphologie des nanostructures du ZnO jouent un rôle très important sur le contrôle de l'absorption de la lumière. Quand on passe de la morphologie nanofils vers celle d'oursins organisés à base de nanofils de ZnO, l'absorption augmente confirmant le fort avantage d'une surface active supérieure pour améliorer la diffusion de la lumière. L'élaboration de multicouches d'oursins de ZnO augmente davantage l'absorbance, en raison de l'augmentation de la matière sur l'échantillon ainsi que l'augmentation de la surface active.
- En optimisant le temps de gravure par plasma O₂, il est possible de contrôler l'espacement et la taille globale des sphères de PS tout en conservant leur forme initiale. L'augmentation du temps de traitement par plasma O₂ diminue la surface active totale de l'échantillon et par suite présente un impact négatif sur la performance du dispositif photovoltaïque. En plus, nous avons constaté qu'une surface active supérieure de PS ~ 1 μm par rapport à celle de PS ~ 5 μm peut être défavorable pour le processus de collection d'électrons car elle peut augmenter les centres de recombinaison à travers la structure.
- Le revêtement des oursins de ZnO avec une couche de TiO₂ anatase de 5-10 nm d'épaisseur réduit la recombinaison des charges, améliore le J_{sc}, le V_{oc}, le FF et par conséquent l'efficacité de conversion globale. Pour les couches de TiO₂ d'épaisseurs supérieures à 10 nm (20 nm - 42 nm), la transmittance diminue en raison d'une plus grande absorption de photons par le TiO₂, ce qui réduit la diffusion de la lumière au ZnO. Une épaisseur optimale de cette couche est proposée pour avoir une meilleure performance de la cellule DSSC.
- L'ajout de nanoparticules de TiO₂ sur les oursins de ZnO recouvert d'une couche de TiO₂ peut augmenter davantage la surface active et, par conséquent, augmenter l'efficacité de

conversion de la cellule solaire DSSC, probablement en raison du chargement en colorants plus important. Cependant, la déposition d'une autre couche mince de barrière de recombinaison au-dessus des nanoparticules de TiO_2 est indispensable pour réduire les recombinaisons de charges induites par les joints des grains et les défauts de surface.

- L'ajout de couches supplémentaires d'oursins de ZnO aux monocouches d'oursins augmente l'absorption de la lumière et donc le chargement en colorant. Cela a été prouvé dans le cas d'oursins de ZnO (PS 1 μm) qui a montré une efficacité plus élevée lors du dépôt d'un nombre optimal de couches d'oursins. Cependant, le rendement photovoltaïque semble être affecté négativement dans le cas d'oursins de ZnO (PS 5 μm) en raison de l'augmentation de la distance de transfert des électrons tout au long de la structure. Par conséquent, les monocouches d'oursins ont montré la plus grande efficacité pour les oursins de ZnO dont la taille de PS est de 5 μm . Notons que, parmi les dispositifs photovoltaïques basés sur des multicouches d'oursins, la meilleure performance a été obtenue pour le dispositif à base de bicouches d'oursins de ZnO (PS 5 μm) qui a montré un compromis entre la surface active élevée et la distance de transfert d'électrons à travers la structure. Cependant, parmi tous les DSSC testés durant cette thèse, la meilleure performance a été obtenue pour les monocouches d'oursins (PS 5 μm) qui ont montré une surface active élevée sans la présence du problème de difficultés de transport des charges grâce à la faible distance à parcourir par les électrons à travers la structure.

Finalement, une étude complète de la cellule DSSC basée sur le ZnO est présentée dans ce chapitre. L'évolution du rendement de conversion avec l'augmentation de la surface active du ZnO est encourageante et ouvre les portes pour des études sur d'autres types de cellules solaires et d'autres applications qui seront détaillées dans le chapitre IV. Des travaux plus fondamentaux sur le problème de la mauvaise connexion électrique entre les multicouches d'oursins sont à prendre en considération car d'après les études faites dans ce chapitre, nous pouvons suggérer que les limitations concernant le rendement de conversion de la cellule DSSC proviennent surtout de cette architecture à base de multicouches et une optimisation supplémentaire peut améliorer le rendement photovoltaïque. De plus, déposer un film absorbant en perovskite comme couche active de récolte de lumière pourrait améliorer encore l'efficacité de conversion globale.

III.6 Références

1. J. Elias, M.B., I. Utke, R. Erni, D. Hosseini, J. Michler, L. Philippe, *Urchin-inspired zinc oxide as building blocks for nanostructured solar cells*. Nano Energy, 2012. **1**: p. 696–705.
2. Jamil Elias, C.L.v.-C.m., Mikhael Bechelany, Johann Michler, Guillaume-Yangshu Wang, Zhao Wang, and Laetitia Philippe, *Hollow Urchin-like ZnO thin Films by Electrochemical Deposition*. Adv. Mater., 2010. **22**: p. 1607–1612.
3. Matt Law, L.E.G., Aleksandra Radenovic, Tevye Kuykendall, Jan Liphardt, and Peidong Yang*, *ZnO-Al₂O₃ and ZnO-TiO₂ Core-Shell Nanowire Dye-Sensitized Solar Cells*. J. Phys. Chem. B, 2006. **110**: p. 22652-22663.
4. Karam, C., Guerra-Nuñez, Carlos, Habchi, Roland, Herro, Ziad, Abboud, Nadine, Khoury, Antonio, Tingry, Sophie, Miele, Philippe, Utke, Ivo, Bechelany, Mikhael, *Urchin-inspired ZnO-TiO₂ core-shell as building blocks for dye sensitized solar cells*. Materials & Design, 2017.
5. Hiralal Pritesh, C.C., Lal Niraj N, Abeygunasekara Waranatha, Kumar Abhishek, Butt Haider, Zhou Hang, Unalan Husnu Emrah, Baumberg Jeremy J, Amaratunga, Gehan AJ, *Nanowire-based multifunctional antireflection coatings for solar cells*. Nanoscale, 2014. **6**(23): p. 14555-14562.
6. Bechelany, M., Maeder, Xavier, Riesterer, Jessica, Hankache, Jihane, Lerose, Damiana, Christiansen, Silke, Michler, Johann, Philippe, Laetitia, *Synthesis Mechanisms of Organized Gold Nanoparticles: Influence of Annealing Temperature and Atmosphere*. Crystal Growth & Design, 2010. **10**(2): p. 587-596.
7. Abou Chaaya, A., Viter, Roman, Bechelany, Mikhael, Alute, Zanda, Erts, Donats, Zalesskaya, Anastasiya, Kovalevskis, Kristaps, Rouessac, Vincent, Smyntyna, Valentyn, Miele, Philippe, *Evolution of microstructure and related optical properties of ZnO grown by atomic layer deposition*. Beilstein Journal of Nanotechnology, 2013. **4**: p. 690-698.
8. Kim, H., Gilmore, CM, Pique, A, Horwitz, JS, Mattoussi, H, Murata, H, Kafafi, ZH, Chrisey, DB, *Electrical, optical, and structural properties of indium–tin–oxide thin films for organic light-emitting devices*. Journal of Applied Physics, 1999. **86**(11): p. 6451-6461.
9. Howatt, G., R. Breckenridge, and J. Brownlow, *Fabrication of thin ceramic sheets for capacitors*. Journal of the American Ceramic Society, 1947. **30**(8): p. 237-242.
10. Berni, A., M. Mennig, and H. Schmidt, *Doctor Blade*, in *Sol-Gel Technologies for Glass Producers and Users*, M.A. Aegerter and M. Mennig, Editors. 2004, Springer US: Boston, MA. p. 89-92.
11. Bandaranayake, K.M.P.S., M. K. I.; Weligamuwa, P. M. G. M. P.; Tennakone, K., *Coord. Chem. Rev.*, 2004. **248**: p. 1277.
12. Kirthi Tennakone, J.B., Priyangi Konara Mudiyansele, Bandaranayake, Gamaralalage Rajanya Asoka, Kumara, Akinori, Konno, *Enhanced Efficiency of a Dye-Sensitized Solar Cell Made from MgO-Coated Nanocrystalline SnO₂*. Japanese Journal of Applied Physics, 2001. **40**(7B): p. L732.
13. Palomares Emilio, C.J.N., Haque, Saif A., Lutz Thierry, Durrant James R., *Control of Charge Recombination Dynamics in Dye Sensitized Solar Cells by the Use of Conformally Deposited Metal Oxide Blocking Layers*. Journal of the American Chemical Society, 2003. **125**(2): p. 475-482.
14. Yishay Diamant, S.C., S.G. Chen, Ophira Melamed, Arie Zaban, *Core-shell nanoporous electrode for dye sensitized solar cells: the effect of shell characteristics on the electronic properties of the electrode*. Coordination Chemistry Reviews, 2004. **248**: p. 1271–1276.

15. Yishay Diamant, S.G.C., Ophira Melamed, and Arie Zaban*, *Core-Shell Nanoporous Electrode for Dye Sensitized Solar Cells: the Effect of the SrTiO₃ Shell on the Electronic Properties of the TiO₂ Core*. J. Phys. Chem. B, 2003. **107**: p. 1977-1981.
16. Zaban A., C.S.G., Chappel S., Gregg B. A., *Bilayer nanoporous electrodes for dye sensitized solar cells*. Chemical Communications, 2000(22): p. 2231-2232.
17. Li Luping, X.C., Zhao Yang, Chen Shikai, Ziegler Kirk J, *Improving performance via blocking layers in dye-sensitized solar cells based on nanowire photoanodes*. ACS applied materials & interfaces, 2015. **7**(23): p. 12824-12831.
18. Greene, L.E., *Next-generation photovoltaics using solution-grown zinc oxide nanowire arrays*. 2007: ProQuest.
19. Chandiran, A.K., et al., *Sub-nanometer conformal TiO₂ blocking layer for high efficiency solid-state perovskite absorber solar cells*. Advanced Materials, 2014. **26**(25): p. 4309-12.
20. Guillen Elena, A.E., Peter Laurence M., Zukal Arnost, Tena-Zaera Ramon, Anta Juan A., *ZnO solar cells with an indoline sensitizer: a comparison between nanoparticulate films and electrodeposited nanowire arrays*. Energy & Environmental Science, 2011. **4**(9): p. 3400-3407.
21. Marimuthu T., A.N., Thangamuthu R., Mummoothi M., Ravi G., *Synthesis of ZnO nanowire arrays on ZnOTiO₂ mixed oxide seed layer for dye sensitized solar cell applications*. Journal of Alloys and Compounds, 2016. **677**: p. 211-218.
22. Qi Junjie, L.W., Biswas Chandan Zhang, Guangjie, Sun Lifang, Wang Zengze, Hu Xiaofeng, Zhang Yue, *Enhanced power conversion efficiency of CdS quantum dot sensitized solar cells with ZnO nanowire arrays as the photoanodes*. Optics Communications, 2015. **349**: p. 198-202.
23. Choudhury, M.S.H., N. Kishi, and T. Soga, *Compression of ZnO nanoparticle films at elevated temperature for flexible dye-sensitized solar cells*. Journal of Alloys and Compounds, 2016. **656**: p. 476-480.
24. Sobuś Jan, B.G., Karolczak Jerzy, Idígoras Jesús, Anta Juan A., Ziótek Marcin, *Comparison of TiO₂ and ZnO Solar Cells Sensitized with an Indoline Dye: Time-Resolved Laser Spectroscopy Studies of Partial Charge Separation Processes*. Langmuir, 2014. **30**(9): p. 2505-2512.
25. Rahman M. Y. A., R.L., Umar A. A., Salleh M. M., *Effect of boric acid composition on the properties of ZnO thin film nanotubes and the performance of dye-sensitized solar cell (DSSC)*. Journal of Alloys and Compounds, 2015. **648**: p. 86-91.
26. Ball, J.M., Lee, Michael M., Hey, Andrew, Snaith, Henry J., *Low-temperature processed meso-structured thin-film perovskite solar cells*. Energy & Environmental Science, 2013. **6**(6): p. 1739-1743.
27. Liu, M., M.B. Johnston, and H.J. Snaith, *Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition*. Nature, 2013. **501**(7467): p. 395-398.
28. Pfau, M.W., Kunzmann, Andreas, Segets, Doris, Peukert, Wolfgang, Wallace, Gordon G., Officer, David L., Clark, Tim, Costa, Ruben D., Guldi, Dirk M., *Choosing the right nanoparticle size - designing novel ZnO electrode architectures for efficient dye-sensitized solar cells*. Journal of Materials Chemistry A, 2017. **5**(16): p. 7516-7522.
29. Hejazi, S.M.H., Aghazadeh Mohandesi, Jamshid, Javanbakht, Mehran, *The effect of functionally graded porous nano structure TiO₂ photoanode on efficiency of dye sensitized solar cells*. Solar Energy, 2017. **144**: p. 699-706.
30. Xu, C., Wu, Jiamin, Desai, Umang V., Gao, Di, *Multilayer Assembly of Nanowire Arrays for Dye-Sensitized Solar Cells*. Journal of the American Chemical Society, 2011. **133**(21): p. 8122-8125.
31. Guldin, S., et al., *Dye-Sensitized Solar Cell Based on a Three-Dimensional Photonic Crystal*. Nano Letters, 2010. **10**(7): p. 2303-2309.

CHAPITRE IV: Autres Applications pour
ZnO : Capteur d'UV et cellule solaire de type
II : ZnO/Cu₂O

CHAPITRE IV : Autres Applications pour ZnO : Capteur d'UV et cellule solaire de type II : ZnO/Cu₂O.....	148
IV.1 Introduction.....	150
IV.2 Cellule solaire de type II : ZnO/Cu₂O.....	150
IV.2.1 Introduction et revue bibliographique.....	150
IV.2.2 Electrodeposition de la couche de Cu ₂ O sur les oursins de ZnO.....	152
IV.2.3 Caractérisation structurales et optiques des structures cœur-coquille ZnO/Cu ₂ O.....	153
IV.2.3.1 Influence du temps d'électrodépôt observé par la microscopie électronique à balayage.....	153
IV.2.3.2 Analyse élémentaire par EDX.....	154
IV.2.3.3 Diffraction de Rayons X.....	155
IV.2.3.4 Spectroscopie UV-visible.....	156
IV.2.4 Mesures photovoltaïques.....	158
IV.2.5 Conclusion.....	160
IV.3 ZnO : Capteur d'ultraviolet (UV)	161
IV.3.1 Introduction et revue bibliographique.....	161
IV.3.2 Conception de capteur d'UV à base de nanofils de ZnO et d'oursins organisés de ZnO.....	162
IV.3.3 Les mesures des photodétections UV.....	163
IV.3.4 Comparaison de la performance des photodétecteurs UV.....	164
IV.3.5 Conclusion.....	168
IV.4 Conclusion générale.....	168
IV.5 Références.....	169

IV.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous allons aborder des études sur d'autres types de cellules solaires et d'autres applications des nanostructures de ZnO synthétisés dans le chapitre II.

Ce chapitre est divisé en deux parties :

Dans la première partie, nous commençons par une introduction et une revue bibliographique sur les cellules solaires de type II. Nous nous sommes intéressés à l'application des oursins organisés à base de nanofils de ZnO dans une cellule solaire de type II en électrodéposant une couche supplémentaire d'oxyde de cuivre. Ensuite, nous étudions l'influence du temps d'électrodépôt de la couche de Cu₂O. Nous terminons cette étude par des caractérisations structurelles et optiques et la mesure du rendement photovoltaïques des cellules solaires de type II à base de ZnO/Cu₂O conçues.

Dans la deuxième partie, nous commençons cette partie par une petite introduction et une revue bibliographique sur les capteurs d'UV. Nous optimisons ensuite la conception d'un capteur UV à base de nanofils de ZnO et d'oursins organisés de ZnO. Nous terminons par une comparaison entre les structures 1D et 3D et une étude de la stabilité du courant dans ces deux types de nanostructures. Enfin, nous terminons ce chapitre par une conclusion générale.

IV.2 Cellule solaire de type II : ZnO/Cu₂O

IV.2.1 Introduction et revue bibliographique

Les cellules photovoltaïques de type II sont des structures de type cœur/coquille où l'absorption des photons se fait à l'interface de l'hétérojonction Cu₂O/ZnO.

Cu₂O est un matériau semi-conducteur non toxique, utilisé généralement comme absorbant pour les cellules photovoltaïques de type II [1-4]. Dans la littérature, de nombreux chercheurs ont rapporté la conception de cellules solaires en utilisant Cu₂O comme couche absorbante [4-11] et ayant une efficacité de conversion d'énergie maximale théorique d'environ 20% [4]. Par conséquent, la synthèse d'une couche de Cu₂O de bonne qualité est obligatoire. Cu₂O est un semi-conducteur de type p avec une bande interdite de 2,1 eV, tandis que le ZnO est un semi-conducteur

de type n et ayant une large bande interdite de 3,3 eV. Par conséquent, l'hétérojonction de la cellule solaire à base de ZnO/Cu₂O peut être réalisée en combinant ces deux matériaux [12, 13]. En outre, la bande de conduction (BC) du semi-conducteur p-Cu₂O est plus négative que celle de n-ZnO ce qui favorise la séparation et le transfert de charges. En combinant ces deux matériaux, les énergies de Fermi des deux matériaux s'alignent et nous obtenons une hétérojonction à l'interface Cu₂O/ ZnO (Figure IV.1). L'absorption du photon peut se faire soit dans le ZnO ou dans le Cu₂O en générant des charges électrons-trous. Dans les deux cas, l'électron e⁻ sera traîné de la bande de conduction élevée à la bande de conduction inférieure, et pour le trou h⁺, c'est le scénario opposé mais dans la bande de valence. Les trous sont entraînés de la bande de valence inférieure à une bande de valence supérieure. De cette façon, la recombinaison est réduite. La largeur de la bande interdite de l'hétérojonction à l'interface Cu₂O/ ZnO est de l'ordre de 1,6 eV. Par conséquent, la diminution de la bande interdite en combinant ces deux matériaux permet d'absorber également des photons de faible énergie, ce qui améliore l'efficacité de la cellule solaire conçue.

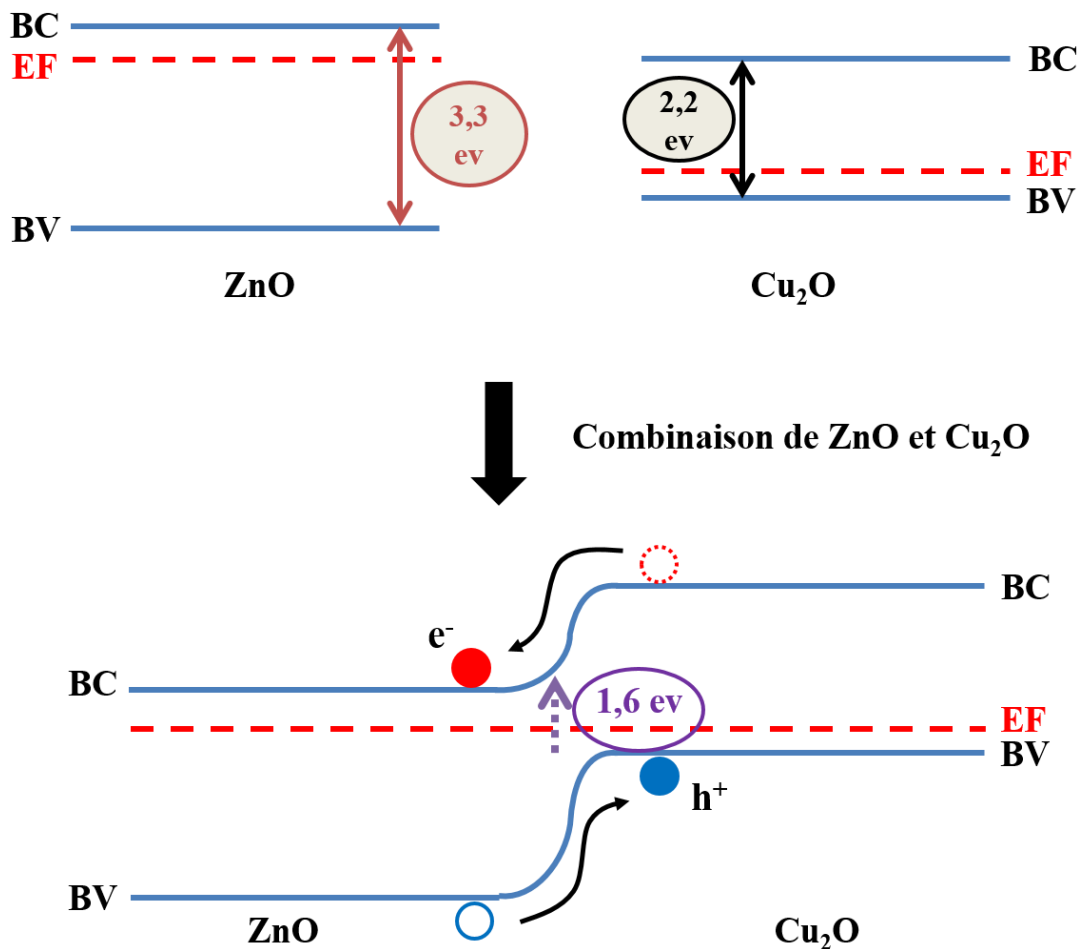


Figure IV.1 : Schéma illustratif de la création de l'hétérojonction en combinant ZnO et Cu₂O.

Plus récemment, plusieurs travaux se sont concentrés sur la synthèse et la caractérisation des structures cœur-coquille de type II telles que ZnO / ZnTe [14, 15], ZnO / ZnSe [16-18] et ZnO / Cu₂O [19-21]. Vu que le Cu₂O est le semi-conducteur non toxique possédant une bande interdite directe, notre architecture en 3D à base d'oursins de ZnO a été revêtue par une couche de Cu₂O élaborées par la méthode d'électrodéposition. Cette structure cœur-coquille à base de ZnO / Cu₂O a été utilisée pour élaborer des cellules photovoltaïques de type II.

IV.2.2 Electrodeposition de la couche de Cu₂O sur les oursins de ZnO

Comme expliqué dans le chapitre 2, la synthèse des oursins de ZnO (cœur) a été effectuée en combinant la méthode de structuration de surface (auto-assemblage des sphères de polystyrène)

avec la méthode de dépôt de couches atomiques (ALD) et l'électrodéposition (ECD). La croissance des nanofils de ZnO sur les sphères de (PS), traités pendant 25 min et revêtus d'une couche ALD de 20 nm d'épaisseur de ZnO, a été réalisée en utilisant une cellule électrochimique classique à trois électrode immergées dans une solution aqueuse de 5×10^{-4} M de ZnCl₂ et 0,1 M de KCl, respectivement, sous barbotage d'oxygène [22]. L'électrodéposition a été réalisée par mesure chronoampérométrique à -1,0 V par rapport à l'électrode de référence Ag/AgCl en utilisant un potentiostat / galvanostat d'Autolab PGSTAT30; Le temps de dépôt était de 4 h et la température de réaction était maintenue à 80 ° C.

Ensuite, les réseaux d'oursins organisés à base de nanofils de ZnO préparés ont été utilisés comme électrode de travail pour la déposition d'une couche de Cu₂O.

Les conditions de dépôt pour des couches de Cu₂O ont été rapportées dans la littérature [23]. En effet, la meilleure performance des films minces de Cu₂O a été obtenue à un potentiel cathodique de -0,6 V (par rapport à Ag/AgCl) [23]. Par conséquent, la déposition de la couche de Cu₂O à la surface des oursins de ZnO a été effectuée dans une solution aqueuse de 250 mL contenant 0,1 M de CuSO₄ et 0,75 M d'acide lactique à -0,6 V par rapport à Ag/AgCl et en variant le temps de dépôt (70 s et 1h 30 min). La température de réaction a été maintenue à 50 °C et la valeur du pH de la solution a été ajustée à 9 par addition de NaOH [24].

IV.2.3 Caractérisation structurales et optiques des structures cœur-coquille ZnO/Cu₂O

IV.2.3.1 Influence du temps d'électrodépôt observé par la microscopie électronique à balayage

La morphologie des structures cœur-coquille à base de ZnO / Cu₂O a été observée en utilisant la microscopie électronique à balayage (MEB, S-4800 Hitachi). La croissance de la couche de Cu₂O sur les substrats de verre/ITO/ZnO_{ALD}/ZnO_{oursins} a été effectuée par électrochimie à T= 50°C pendant différents temps d'électrodépôt.

Avant l'électrodéposition de Cu₂O, les oursins organisés à base de nanofils de ZnO avaient un diamètre d'environ 57 nm et une longueur d'environ 950 nm. Après l'électrodéposition des couches de Cu₂O, nous remarquons que les nanofils n'ont pas été dissous et qu'ils ont conservé le même diamètre.

L'électrodéposition pendant 70 secondes génère des nanoparticules de Cu₂O de taille ~ 113 nm sur les nanofils de ZnO (Figure IV.2 a et b). Par contre, l'augmentation du temps d'électrodéposition (1 h 30 min de dépôt) permet d'obtenir une couche de 3 µm d'épaisseur de nanoparticules de Cu₂O répartie d'une manière homogène sur les oursins de ZnO (Figure IV.2 c et d). Nous avons donc choisi pour la suite de ce chapitre, le temps de dépôt de 1 h 30 min comme temps optimale pour l'électrodéposition de la couche de Cu₂O sur les oursins de ZnO.

Pour confirmer ces observations par MEB, nous procédons aux analyses EDX, DRX et UV-visible.

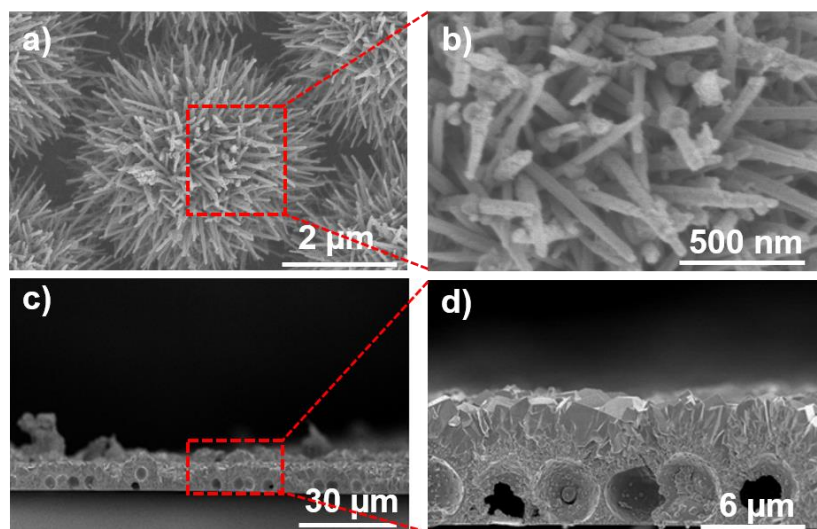


Figure IV.2 : Images MEB de l'électrodéposition de la couche Cu₂O sur les substrats de verre/ITO/ZnO_{ALD}/ZnO_{oursins} à T= 80 °C pendant différents temps d'électrodépôt: (a) et (b) pendant 70 s. (c) et (d) pendant 1h 30 min.

IV.2.3.2 Analyse élémentaire par EDX

La composition chimique des échantillons de structure cœur-coquille à base de ZnO/Cu₂O a été analysée par la spectroscopie à rayons X à dispersion énergétique EDX (SEM, S-4500 couplée à un détecteur EDM Thermofisher). La présence des pics liés au cuivre (Cu, 11%), à l'oxygène (O, 36 %) et au Zinc (Zn, 34%) confirment la déposition de la couche de Cu₂O sur les oursins de ZnO. La présence du carbone (C) est probablement due aux traces de polystyrène non éliminés complètement après la synthèse des oursins. Les éléments indium (In) et silicium (Si) sont les éléments du substrat (verre/ITO) (Tableau IV.1).

Tableau IV.1. Analyse élémentaire et pourcentage atomique des éléments présents dans les oursins de ZnO revêtus par une couche de Cu₂O par électrodéposition.

ZnO/ Cu₂O	
Élément	% atomique
C	9
O	36
Si	1
Cu	11
Zn	34
In	1
Na	7,4
Ca	0,6

IV.2.3.3 Diffraction de Rayons X

La structure des échantillons ZnO/Cu₂O a été analysée en utilisant un diffractomètre Bruker D8 Advance à partir d'une source de radiation Cu K α ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$).

La Figure IV.3 correspond aux diagrammes de diffraction des rayons X (XRD) des oursins de ZnO (courbe en noir) et de la structure cœur-coquille à base de ZnO/Cu₂O (courbe en rouge). Le diffractogramme des rayons X des oursins de ZnO montre des pics caractéristiques de la structure cristalline wurtzite (hexagonale) de ZnO. Les principales orientations sont (100) à 34,4 °, (002) à 35,2 °, et (101) à 36,3 °.

Après l'électrodéposition de la couche Cu₂O, l'échantillon montre clairement des pics caractéristiques à $2\theta = 42,38^\circ$ et $61,5^\circ$ qui sont attribués respectivement aux plans (200) et (220) de la phase cubique de Cu₂O [25]. Nous devons préciser que le pic à $36,5^\circ$ du plan (101) du wurtzite ZnO pourrait également contenir une contribution du plan (111) de la phase cubique de Cu₂O. Cela a été vérifié par la base de données JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) pour la structure cubique Cu₂O avec le numéro de carte (01-078-2076). En outre, nous notons l'absence de pics DRX provenant d'une autre phase d'oxyde de cuivre tel que CuO ou Cu₄O₃. La taille des cristallites de Cu₂O est de l'ordre de 9,7 nm évaluée à l'aide de l'équation de Scherrer. En effet, la valeur élevée de la taille des grains (113 nm) estimée par MEB est

probablement due à l'assemblage de plusieurs cristallites. Pour confirmer tous les résultats précédents obtenus par MEB et DRX, nous procédons aux analyses par spectroscopie UV-visible.

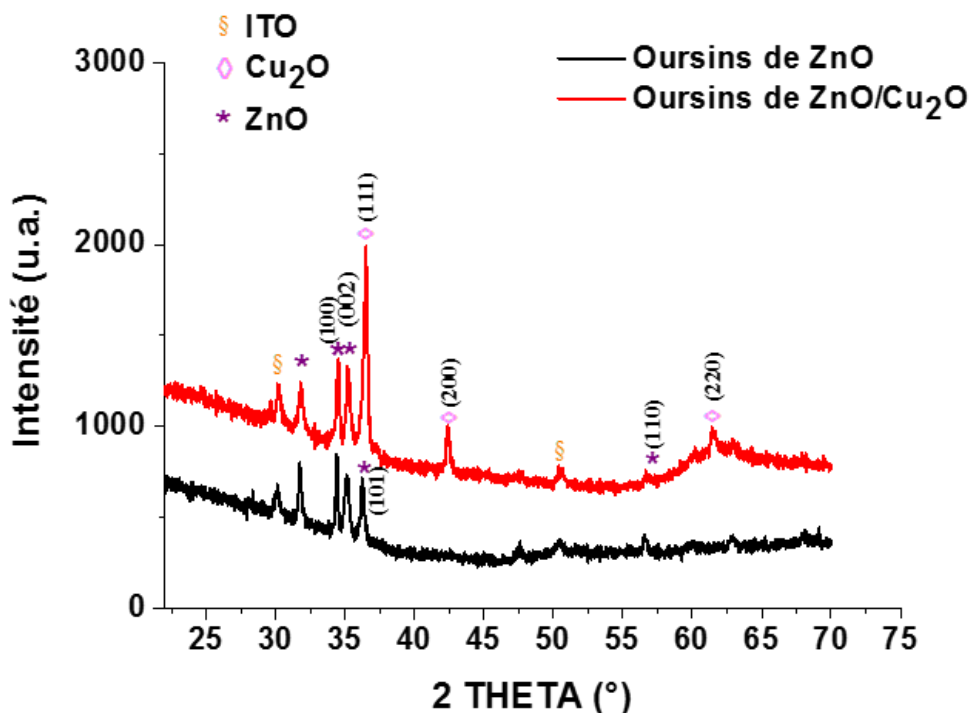


Figure IV.3 : Diffraction des Rayons X des oursins de ZnO (déposés à 80 °C à E = -1,0 V Vs Ag /AgCl) et des structures cœur-coquille ZnO/Cu₂O (Cu₂O déposé à 50 °C à E = -0,6 V Vs Ag /AgCl) sur un substrat en verre/ITO revêtus d'une couche 20 nm ALD de ZnO.

IV.2.3.4 Spectroscopie UV-visible

Les mesures UV-visible ont été effectuées sur un spectrophotomètre Perkin Elmer, dans le domaine de l'ultraviolet-visible et de l'infrarouge entre 300 et 800 nm. Les spectres d'absorption UV-vis des oursins de ZnO, et de la structure cœur-coquille à base de ZnO_{oursins} /Cu₂O sont présentés dans la figure IV.4. Dans le cas des oursins de ZnO (figure IV.4a, courbe en noir), nous observons une absorbance en UV proche de 372 nm (3,1 eV), ce qui correspond à l'énergie de la bande interdite du ZnO. Aucune absorption n'a été observée dans la région visible pour les oursins de ZnO indiquant leur pureté. En particulier, l'utilisation de l'architecture en 3D d'oursins a augmenté de 30% l'absorption à 372 nm en comparaison avec des publications utilisant les

nanofils de ZnO, confirmant ainsi le fort avantage d'une surface spécifique supérieure pour améliorer la diffusion de la lumière [26].

Pour les couches de Cu₂O sans ZnO, une absorbance à la longueur d'onde de 524 nm qui correspond à la bande interdite de Cu₂O est généralement observée [24, 27]. Normalement, lorsque les deux semi-conducteurs p-Cu₂O et le n-ZnO entrent en contact, il y aura une formation d'une jonction p-n à leur interface et donc un alignement de bande favorable pour le transport d'électrons de la bande de conduction de Cu₂O à la bande de conduction de ZnO. Dans notre cas, pour les structures cœur-coquille à base de ZnO_{oursins} /Cu₂O, deux bandes d'absorption sont observés à 372 nm et 524 nm, qui proviennent des cristaux ZnO et Cu₂O, respectivement (figure IV.4a, courbe en rouge). En plus, une troisième absorption est détectée dans la région située à 630 nm (figure IV.4a). Cette absorption supplémentaire, qui apparaît clairement dans la Figure IV.4b, pourrait être attribuée à la transition interfaciale de type II entre la bande de valence de Cu₂O et la bande de conduction de ZnO [24]. Pour confirmer les valeurs de la bande interdite des matériaux étudiés, nous combinons la formule de Tauc [28] :

$$(\alpha E)^2 = (E - E_g) \text{ (avec } E=hf) \quad \text{Eq. IV.1}$$

Avec la loi de Beer-Lambert :

$$\alpha = -\ln(T)/d. \quad \text{Eq. IV.2}$$

α est le coefficient d'absorption, T est la transmittance, d est l'épaisseur du film, E_g est l'énergie de la bande interdite, h est la constante de Planck, ν est la fréquence du photon et E est l'énergie de la lumière incidente.

Une extrapolation de la région linéaire de la courbe $(\alpha h\nu)^2$ sur l'axe des y, par rapport à l'énergie photonique (h ν) sur l'axe des abscisses, donne la valeur de l'énergie de la bande interdite E_g , puisque $E_g = h\nu$ quand $(\alpha h\nu)^2 = 0$ [29]. La figure IV.4b montre $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de h ν pour la courbe à base de ZnO/Cu₂O. Les valeurs de l'énergie de la bande interdite E_g de ZnO, Cu₂O et de l'hétérojonction à l'interface ZnO/ Cu₂O sont obtenues par extrapolation linéaire à l'axe des x (h ν).

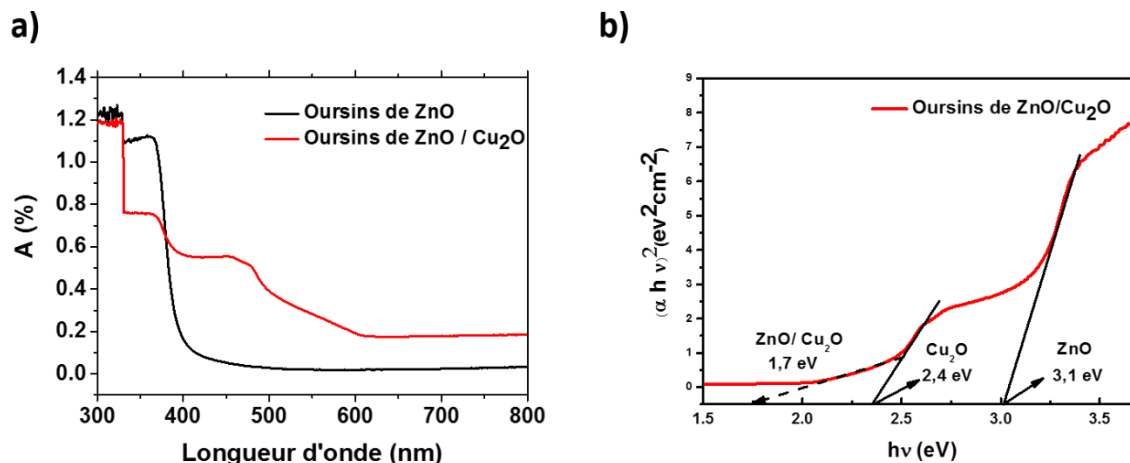


Figure IV.4 : Les spectres d'absorption (a) des oursins de ZnO et des structures cœur-coquille à base de ZnO_{oursins}/Cu₂O et (b) Extraction des valeurs de la bande interdite des courbes de $(\alpha hv)^2$ en fonction de l'énergie photonique ($h\nu$) des structures cœur-coquille à base de ZnO_{oursins}/Cu₂O.

IV.2.4 Mesures photovoltaïques

Les mesures courant-tension (J-V) ont été effectuées pour les dispositifs à base d'oursins de ZnO et de structure cœur-coquille à base de ZnO_{oursins}/Cu₂O. Les données ont été collectées sous une puissance lumineuse de 500 Wm⁻² et à l'obscurité (Figure IV.5 a et b) en délimitant une ouverture de 0,4 cm² de surface pour les échantillons. Les paramètres caractéristiques des cellules solaires, y compris la densité de courant de court-circuit (J_{sc}), la tension à circuit ouvert (V_{oc}), le facteur de forme (FF) et le rendement photovoltaïque (μ (%)) ont été extraits des courbes J-V (Figure IV.5).

Nous avons concentré notre analyse sur la tension à circuit-ouvert (V_{oc}) car c'est plus sensible aux défauts interfaciaux que les autres paramètres caractéristiques de la cellule solaire de type II. Donc V_{oc} est considéré comme la mesure appropriée qui donnent une idée de la qualité de l'interface p-n.

En absence de Cu₂O, l'efficacité de la cellule solaire est de 0% et le V_{oc} présente une valeur de 0,10 V puisque l'absorption des photons par le ZnO ne s'effectue que dans l'UV. Cela signifie qu'un photon très puissant ($\geq 3,3$ eV, UV) est indispensable pour exciter les électrons à travers sa large bande interdite. De plus, la surface active élevée des nanostructures d'oursins de ZnO non revêtues par Cu₂O conduit à des taux de recombinaison élevés et donc aucun courant n'a été extrait.

Par contre, la conception de la cellule solaire de type II de structure cœur-coquille ZnO/ Cu₂O à base d'oursins de ZnO a montré une meilleure valeur de V_{oc} (0,51 V). Le J_{sc} est devenu 0,01 mA/cm² au lieu de 0 mA/cm², le FF a passé de 4% à 24% et le rendement photovoltaïque obtenu est de 0,04% au lieu de 0% (Tableau IV.2). En effet, le Cu₂O nécessite des photons beaucoup moins énergétiques (~ 2.2 eV) pour exciter les électrons. En outre, l'absorption de photons s'effectue également à l'interface ZnO/ Cu₂O (1,6 eV). Par conséquent, ces résultats obtenus montrent clairement que les couches de Cu₂O électrodéposées sur les oursins à base de ZnO améliorent le V_{oc} et le facteur de forme FF grâce à la structure coeur-coquille qui absorbe beaucoup de photons dans le domaine visible en réduisant la recombinaison des paires électrons-trous à l'interface p-n.

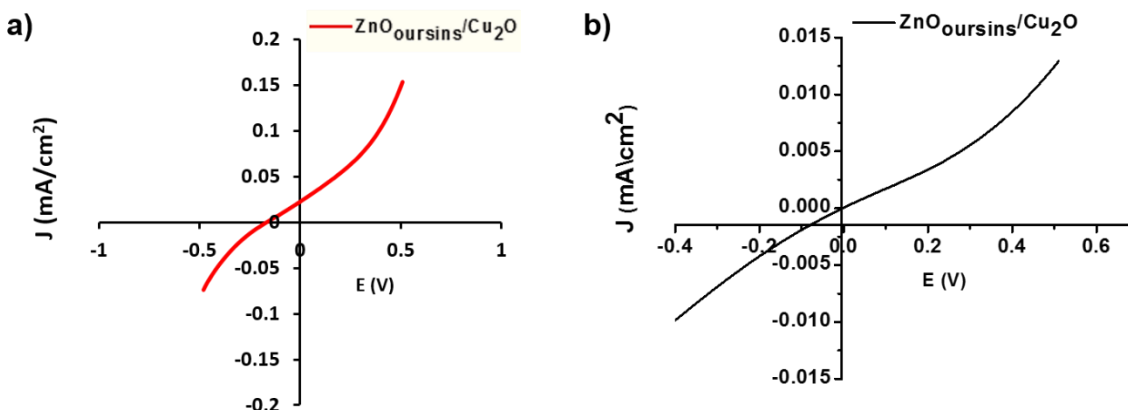


Figure IV.5 : Les courbes J-V pour l'échantillon basé sur la structure cœur/coquille ZnO_{oursins}/Cu₂O (a) sous une puissance lumineuse de 500 Wm⁻² et (b) à l'obscurité.

Tableau IV.2. V_{oc} , FF, J_{sc} et l'efficacité de la cellule solaire à base d'oursins de ZnO et de ZnO_{oursins}/Cu₂O.

Echantillons	V_{oc} (V)	FF (%)	J_{sc} (mA cm ⁻²)	Efficacité (%)
Oursins de ZnO	0,10	4	0	0
Oursins de ZnO/ Cu ₂ O	0,51	24	0,07	0,04

Bien que les études précédentes sur les cellules solaires de structure cœur-coquille ZnO/ Cu₂O à base de nanofils de ZnO a montré une valeur de V_{OC} de $\sim 0,21$ V [30], et de 0,34 V [31], notre cellule solaire nanostructurée ZnO/ Cu₂O a montré une meilleure valeur de V_{OC} de 0,51 V mettant en évidence la haute qualité de l'interface obtenu par électrodéposition de l'oxyde de cuivre sur les oursins de ZnO, tout en minimisant les défauts de l'interface. De plus, en raison de (i) la cristallinité élevée des oursins organisés à base de nanofils de ZnO à grande surface active et (ii) du faible décalage du réseau entre ZnO (0001) et Cu₂O (111), on s'attend à ce que les défauts à l'interface Cu₂O / ZnO soient relativement faibles. Ces faibles défauts sont responsables de la haute valeur de V_{OC} .

Par ailleurs, notre rendement photovoltaïque obtenu est relativement faible mais proche des valeurs obtenues dans la littérature ($<$ ou égale à 0,1% [30, 31]). Néanmoins, pour la fabrication de cellules solaires de nanostructure cœur-coquille ZnO/ Cu₂O de haute performance, il faut améliorer les faibles valeurs de J_{SC} et FF en augmentant la connexion et la conductivité électrique de la couche de Cu₂O électrodéposée avec les oursins de ZnO. Des optimisations ultérieures sont nécessaires pour améliorer également la collecte des électrons.

IV.2.5 Conclusion

Dans ce travail, nous avons démontré, la capacité de synthétiser des couches de Cu₂O par la technique d'électrodéposition. En utilisant cette technique, nous avons pu contrôler l'épaisseur de la couche de Cu₂O déposée, pour la première fois, sur les oursins organisés à base de nanofils de ZnO. La microscopie électronique à balayage (MEB) a confirmé la répartition homogène de la couche Cu₂O déposée sur les oursins de ZnO. La diffraction des rayons X a démontré la haute qualité cristalline et la pureté des couches déposées. Les mesures UV-Visible ont mis en valeur l'importance de l'architecture en 3D d'oursins de ZnO par rapport à la nanostructure 1D de nanofils de ZnO. Nous avons également estimé l'alignement de la bande interdite à l'interface ZnO /Cu₂O par mesure d'absorption. L'alignement de bande obtenue expérimentalement est de 1,7 eV, ce qui correspond assez bien à la valeur théorique d'Ichimura *et al.* [29]. La structure ZnO / Cu₂O à base d'oursins de ZnO a été testée dans l'application photovoltaïque. Nous montrons que les couches de Cu₂O électrodéposées sur les oursins à base de ZnO améliorent le V_{OC} et le facteur de forme FF grâce à la structure cœur-coquille qui absorbe beaucoup de photons dans le domaine

visible en réduisant la recombinaison des paires électrons-trous à l'interface p-n. Nous montrons également que la cristallinité élevée des oursins organisés à base de nanofils de ZnO à grande surface active et (ii) le faible décalage du réseau entre ZnO (0001) et Cu₂O (111), ont minimisé les défauts aux interfaces Cu₂O / ZnO. Ces faibles défauts sont responsables de la haute valeur de V_{oc} .

IV.3 ZnO : Capteur d'ultraviolet (UV)

IV.3.1 Introduction et revue bibliographique

La photodétection en UV a été largement étudiée au cours des dernières années [32-36] en raison de ses grands champs d'application civils et militaires tels que dans le domaine de la communication sécurisée, la surveillance de la pollution, la stérilisation de l'eau et la détection de flammes.

Le procédé de photodétection UV basé sur des semi-conducteurs est un phénomène physique simple qui repose sur la génération des paires électrons-trous dans un semi-conducteur sous bombardement de photons. Fondamentalement, lorsqu'un photon dont l'énergie est supérieure à celle de la bande interdite du semi-conducteur est absorbé, une paire électron-trou ($e^- - h^+$) est produite. Ceci induit un changement des propriétés de conductivité électrique du semi-conducteur. Les semi-conducteurs à faible énergie de bande interdite ont été largement utilisés pour la photodétection UV, en particulier les photodétecteurs UV à base de silicium Si ($E_g = 1,1$ eV) [37]. Malgré leur grande sensibilité et leurs réponses rapides, la faible énergie de bande interdite offerte par ces photodétecteurs UV est sensible seulement aux photons à faible énergie (visibles et infrarouges) et, par conséquent, ils nécessitent l'insertion des filtres de protection pour éviter le signal de bruit liés à ces électrons à faible énergies. En outre, un vide ultra-poussé et une alimentation en tension très élevée étaient nécessaires [38].

Les inconvénients des photodétecteurs à faible énergie de bande interdite (E_g) disparaissent dans les semi-conducteurs à large bande interdite. De plus, les matériaux à large bande interdite sont à la fois stables chimiquement et thermiquement, ce qui constitue un avantage pour les dispositifs fonctionnant dans des environnements difficiles [39-41].

Parmi les semi-conducteurs à large bande interdite, le ZnO est l'un des semi-conducteurs les plus utilisés pour la photodétection UV en raison de sa haute stabilité chimique, son faible coût et sa large bande interdite de 3,37 eV à température ambiante. Le groupe de Mollow a rapporté la première photo-réponse UV dans les couches de ZnO en 1940 [42]. Depuis ce travail, de nombreux photodétecteurs complexes à base de ZnO à hautes performances ont été rapportés, tels que la jonction p-n, la jonction p-i-n et la jonction Schottky. Sous l'illumination UV, une paire électron-trou sera générée. Les trous migrent vers la surface et se recombinent avec les espèces O₂ adsorbés sur la surface ; Les électrons libres non recombinés sont collectés à l'anode sous une tension appliquée, ce qui conduit à l'augmentation de la photoconductivité.

La photoconductivité de ZnO a été décrite dans des études antérieures. Par exemple, le groupe de Wang a signalé le mécanisme de photoconduction dans un nanofil de ZnO [43] et le groupe de Zheng a étudié les propriétés des détecteurs UV à base de couche de ZnO [44]. Le groupe de Liu a montré les effets des traitements par plasma d'oxygène sur les propriétés de détection UV des films ultra-minces épitaxiaux de ZnO [45].

Dans ce travail, nous avons exploré pour la première fois la capacité d'une architecture en 3D basée sur les oursins de ZnO préparés par une méthode peu coûteuse, en tant qu'un nouveau matériau avec une grande surface active pour améliorer les performances de la photodétection UV. La photo-réponse en UV dans les oursins de ZnO a été comparée à celle obtenue dans les nanostructures 1D à base de nanofils de ZnO synthétisés.

IV.3.2 Conception de capteur d'UV à base de nanofils de ZnO et d'oursins organisés de ZnO

Deux capteurs UV à base de nanofils et d'oursins organisés de nanofils de ZnO ont été conçus afin de comparer l'influence de l'augmentation de la surface active offerte par l'architecture 3D des oursins de ZnO sur la performance du capteur d'UV.

La croissance des nanofils de ZnO a été effectuée par électrodéposition à 80 °C pendant 4 heures sur un substrat en verre/ITO revêtus par une couche tampon d'épaisseur 20 nm de ZnO par ALD (voir chapitre II).

De plus, les oursins organisés à base de nanofils de ZnO ont été synthétisés en combinant la méthode de structuration de surface (auto-assemblage de sphères de polystyrène) avec

l'électrodéposition (ECD) et le dépôt de couches atomiques (ALD) (voir chapitre II). La croissance des oursins de ZnO a été effectuée sur une couche de germination d'épaisseur 20 nm ZnO_{ALD} déposée sur des sphères de PS traitées pendant 25 minutes par plasma O₂.

IV.3.3 Les mesures des photodétections UV

Afin d'étudier les propriétés de photodétection des échantillons à base de nanofils et d'oursins organisés de nanofils de ZnO, les mesures électriques ont été effectuées à l'obscurité et sous illumination UV. La cellule de détection UV est une cellule fait-maison fabriquée à l'aide d'une boîte noire. La puissance de rayonnement de la source UV de 365 nm éclairant les échantillons était de 1,87 mW/cm² afin de créer un dispositif mesurable et d'effectuer les mesures électriques, comme le montre la figure IV.6 [46].

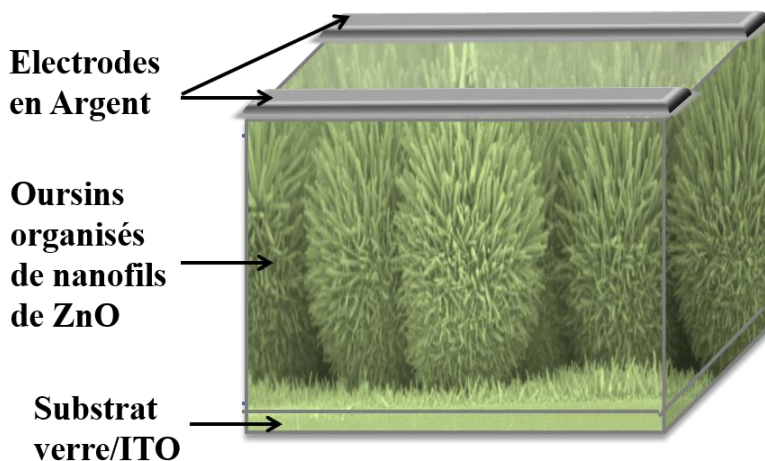


Figure IV.6 : Représentation schématique du dispositif à base d'oursins de ZnO avec contacts en argent.

Les mesures voltammétriques et chronoampérométriques ont été effectuées à l'aide d'un potentiostat (instrument EG&G, modèle 265 A). La voltammétrie a été effectuée de -3 à 3 V avec une vitesse de balayage de 50 mV/s. Afin d'extraire le courant de photoréponse et la durée de rétablissement, les mesures chronoampérométriques ont été effectuées en éclairant et en éteignant la source UV, simultanément. Ils ont été effectués à -1 V pendant 3000 s en utilisant le protocole suivant : Extinction de la source UV entre 0 et 100 s, éclairage UV entre 100 et 200 s, et puis extinction de la source UV entre 200 et 3000 s. Les données de photoréponse UV ont été extraites

des expériences de chronoampérométrie. Le courant de photoréponse (ΔI) a été défini comme la différence entre le courant sous l'illumination UV et le courant à l'obscurité ($\Delta I = I_{UV} - I_{obscurité}$), et le temps de récupération τ (ou durée de rétablissement) a été défini comme le temps pour le courant de photoréponse de descendre à $1/e$ (37%) du courant de photoréponse maximal [47]. La photoréponse UV d'un photodétecteur (A/W) est définie comme le rapport entre le courant de photoréponse (ΔI) et la puissance de la source UV. Pendant les mesures électriques, la cellule UV a été recouverte d'une boîte noire pour assurer une isolation de la lumière.

IV.3.4 Comparaison de la performance des photodétecteurs UV

Un photodétecteur UV à haute performance devrait satisfaire les exigences suivantes : (i) haute sensibilité, (ii) rapport signal / bruit élevé, (iii) haute sélectivité spectrale, (iv) haute vitesse et (v) haute stabilité [48]. Les courbes de voltammétrie courant-potentiel (IV) des échantillons à base de nanofils et d'oursins de ZnO sont présentées à la figure IV.7. Les formes des courbes IV suggèrent fortement les contacts ohmiques entre les nanostructures de ZnO et les plaques d'argent.

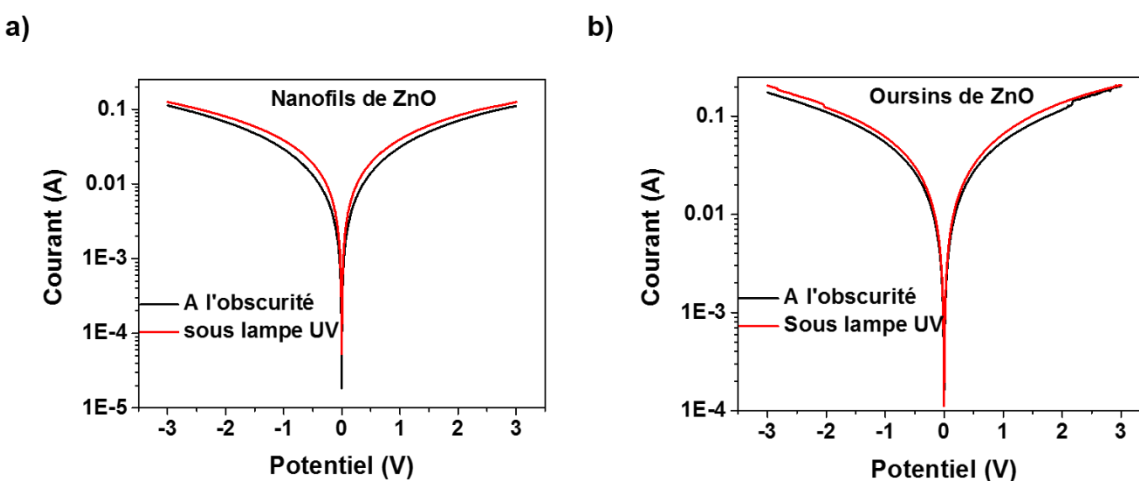


Figure IV.7 : Courbes courant-potentiel de nanofils de ZnO (a) et oursins de ZnO (b) à l'obscurité (courbes noires) et sous éclairage UV (courbes rouges) déterminé par mesures voltammétriques.

Comme mentionné dans les chapitres précédents, l'architecture 3D des oursins de ZnO offre plus de nanofils, par suite plus des électrons, que la nanostructure 1D à base de nanofils de ZnO, ce qui conduit à des courants $I_{obscurité}$ et I_{UV} plus élevés (Figure IV.7 a, b et Tableau IV.3). Normalement, tous les électrons créés ne sont pas collectés en raison des risques de recombinaison. Malgré que

les oursins de ZnO peuvent fournir plus d'électrons, le décalage de courant (ΔI) après l'éclairage UV est de 7,7 mA : une valeur relativement élevée par comparaison avec des échantillons à base de couches minces de ZnO [49] mais inférieur à celle des nanofils de ZnO synthétisés sur substrat plat (9,2 mA) (Tableau IV.3). De plus, le rapport $I_{UV} / I_{obscurité}$ diminue de 1,31 à 1,14 avec l'augmentation de la surface active par passage de l'échantillon à base de nanofils de ZnO à l'échantillon à base d'oursins de ZnO.

L'hypothèse la plus plausible pour cette observation pourrait être le contact d'argent. Pour l'échantillon à base de nanofils de ZnO synthétisé sur un substrat plat en verre/ITO recouvert d'une couche mince (20 nm) de ZnO par ALD, le contact en argent couvre presque tous les nanofils de ZnO ce qui raccourcit la distance à parcourir par les électrons à être collectés. Cependant, pour les oursins de ZnO, le contact d'argent ne touche que la partie supérieure des oursins en laissant des surfaces actives non couvertes. Par conséquent, les électrons doivent parcourir une distance plus longue pour atteindre le contact d'argent et seront donc soumis à une forte probabilité de recombinaison pendant ce voyage. Les oursins peuvent présenter des ΔI plus élevés, par rapport au substrat plat à base de nanofils de ZnO, en raison de leur plus grande surface active et de leur structure cristalline de haute qualité. Pour aboutir à ce résultat, les oursins de ZnO doivent être entièrement enrobés d'une couche métallique déposée par ALD par exemple. En effet, les atomes métalliques doivent atteindre et couvrir même les surfaces les plus inaccessibles des oursins, ainsi, collecter des électrons de la plupart des nanofils.

Des mesures chronoamperométriques ont été effectuées pour étudier le courant de photoréponse UV et le temps de rétablissement (τ). La figure IV.8 représente l'intensité en fonction du temps pour les nanofils et les oursins de ZnO sous l'éclairage UV (365 nm). Le temps de rétablissement (τ) obtenu pour les oursins de ZnO dans cette étude est 306 secondes : inférieur à celui obtenu pour les nanofils de ZnO (588 secondes). Le courant de photoréponse UV des oursins de ZnO a plus que doublé (0,048 A) par rapport à la nanostructure 1D basée sur les nanofils de ZnO (0,027 A) en raison de la plus grande surface active fournie par notre architecture 3D à base d'oursins de ZnO (Figure IV.8). Pour expliquer la figure IV.8, nous comptons sur le mécanisme suivant [50]: au moment où la lampe UV s'allume, le courant augmente considérablement, puis au moment où la lampe UV s'éteint, le recouvrement du système se fait lentement afin de rétablir l'état initial (avant éclairage) en 588 et 306 secondes pour les nanofils et les oursins de ZnO, respectivement.

Le fait que le temps de montée soit beaucoup plus court que le temps de chute, suggère une réponse rapide pour les deux échantillons. La réponse reproductible du photocourant suggère une excellente stabilité des dispositifs. Il est bien connu que la vitesse de récupération de la photoréponse est régie par l'adsorption et la désorption des molécules d'oxygène en surface [50-52]. En raison du rapport surface / volume élevé, les états de surface peuvent affecter de manière significative les charges photogénérés et, à leur tour, le transport des charges et la photoconductivité des nanofils et des oursins organisés à base de nanofils de ZnO. Les molécules d'oxygène peuvent être adsorbées à la surface pour capturer les électrons libres des dispositifs à base de nanofils de ZnO de type n, de sorte qu'une couche de déplétion à faible conductivité est formée près de la surface. Sous l'illumination de la lumière UV, des paires abondantes d'électrons-trous sont générées. Les électrons photogénérés augmentent très naturellement la concentration de charges. Les trous photogénérés peuvent se diffuser dans la région de déplétion vers la surface de l'échantillon le long du champ électrique et neutraliser les ions d'oxygène négatifs adsorbés. En conséquence, les ions d'oxygène adsorbés pourraient se désorber de la surface de sorte que l'étendue de la couche de déplétion à faible conductivité soit réduite. En conséquence, la conductance augmente considérablement. Sans éclairage UV, les paires électron-trou ne sont plus générées et les électrons se recombinent avec les trous, ce qui entraîne une diminution du courant. De plus, davantage de molécules d'oxygène s'adsorbent sur la surface de l'échantillon, ce qui entraîne une diminution lente du courant comme indiqué sur la figure IV.8.

En générale, les performances observées pour nos échantillons sont meilleurs de ceux rapportés dans la littérature sur des capteurs UV à base de couches de ZnO [49, 53, 54] ou de nanofibres de ZnO [55]. Ceci montre que l'approche alternative développée dans ce travail est une nouvelle voie intéressante pour la synthèse des photodétecteurs UV à base de nanostructure de ZnO. Les performances grandement améliorées et la bonne stabilité de ces photodétecteurs nanostructurés induisent des matériaux intéressants à utiliser pour les applications de capteurs UV.

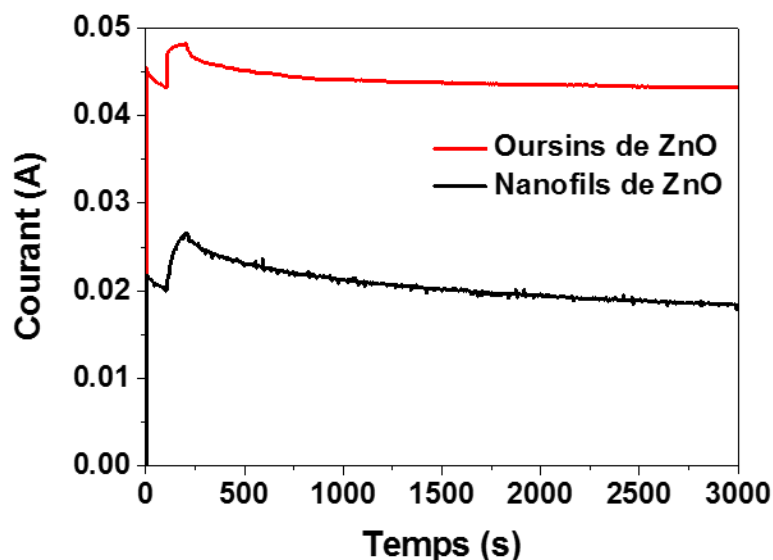


Figure IV.8 : Courbes d'intensité en fonction du temps pour les échantillons à base de nanofils et d'oursins de ZnO sous l'éclairage UV (365 nm) entre 100 et 200 s, déterminé par des mesures chronoamperométriques

Tableau IV.3. $I_{\text{obscurité}}$ et I_{UV} avec le rapport de courant $I_{\text{UV}}/I_{\text{obscurité}}$ au potentiel $E = -1V$; Courant de photoréponse UV et le temps de récupération (τ) pour les échantillons à base de nanofils de ZnO et d'oursins de ZnO.

Échantillons	Nanofils de ZnO	Oursins de ZnO
$I_{\text{obscurité}}$ (A)	0,0294	0,0536
I_{UV} (A)	0,0386	0,0613
$I_{\text{UV}}/I_{\text{obscurité}}$	1,31	1,14
ΔI (mA)	9,2	7,7
Photoréponse UV (A/W)	7,03	5,88
τ (s)	588	306

IV.3.4 Conclusion

Des photocourants UV élevés et des valeurs de temps de récupération relativement courtes ont été mesurés pour les échantillons à base de nanofils et d'oursins de ZnO. L'étude a révélé que les nanofils de ZnO présentent les valeurs de photocourants les plus élevées pour la détection UV (jusqu'à 9,2 mA). Cette nouvelle technique combinant l'ALD et l'électrodéposition est donc une nouvelle voie prometteuse pour la préparation de nanostructures de ZnO, car elle permet la fabrication de capteurs UV avec une sensibilité, une vitesse et une stabilité élevées.

IV.4 Conclusion générale

Ce chapitre montre les différentes applications du ZnO étudiées durant cette thèse et l'influence de plusieurs paramètres sur leur performance. Les conclusions majeures qu'on peut tirer de ce chapitre sont les suivantes :

- La conception d'une cellule photovoltaïque de type II à base de ZnO/Cu₂O améliore le V_{oc} et le facteur de forme FF grâce à (i) l'absorption de photons dans le domaine visible en réduisant la recombinaison des paires électrons-trous à l'interface p-n, (ii) la cristallinité élevée des oursins organisés à base de nanofils de ZnO à grande surface active et (iii) le faible décalage du réseau entre ZnO (0001) et Cu₂O (111) ce qui minimise les défauts aux interfaces Cu₂O / ZnO.
- La fabrication d'un capteur UV à base de nanofils et d'oursins de ZnO en combinant les techniques d'ALD et d'électrodéposition offre des dispositifs ayant une sensibilité, une vitesse et une stabilité élevées.

Finalement, une étude complète sur les différentes applications des nanostructures à base de ZnO est présentée dans ce chapitre. L'augmentation de la conductivité électrique de la couche de Cu₂O avec les oursins de ZnO est le facteur clé pour la fabrication de cellules solaires à base de ZnO/Cu₂O de haute performance. En outre, améliorer davantage les performances et éliminer le rôle de l'humidité sur le capteur UV nécessitent une passivation de surface pour interdire le contact avec l'atmosphère. La protection peut être effectuée en déposant une couche fine d'oxyde conducteur transparent (tel que l'ITO : Indium Tin Oxide ou le TCO : Transparent Conductive Oxide).

L'influence de l'augmentation de la surface active sur la performance des dispositifs ouvre les portes pour des études sur d'autres types de matériaux à grande surface active et pour d'autres applications qui seront détaillées dans le chapitre V.

IV.5 Références

1. Zhang, D., Liu, YC, Liu, YL, Yang, H, *The electrical properties and the interfaces of Cu₂O/ZnO/ITO p-i-n heterojunction*. Physica B: Condensed Matter, 2004. **351**(1): p. 178-183.
2. Paul, G., Ghosh, R, Bera, SK, Bandyopadhyay, S, Sakurai, T, Akimoto, K, *Deep level transient spectroscopy of cyanide treated polycrystalline p-Cu₂O/n-ZnO solar cell*. Chemical Physics Letters, 2008. **463**(1): p. 117-120.
3. Akimoto, K., Ishizuka, S, Yanagita, M, Nawa, Y, Paul, Goutam K, Sakurai, T, *Thin film deposition of Cu₂O and application for solar cells*. Solar energy, 2006. **80**(6): p. 715-722.
4. Rakhshani, A., *Preparation, characteristics and photovoltaic properties of cuprous oxide—a review*. Solid-State Electronics, 1986. **29**(1): p. 7-17.
5. Olsen, L., Bohara, RC, Urie, MW, *Explanation for low-efficiency Cu₂O Schottky-barrier solar cells*. Applied physics letters, 1979. **34**(1): p. 47-49.
6. Herion, J., Niekisch, EA, Scharl, G, *Investigation of metal oxide/cuprous oxide heterojunction solar cells*. Solar energy materials, 1980. **4**(1): p. 101-112.
7. Olsen, L., Addis, FW, Miller, W, *Experimental and theoretical studies of Cu₂O solar cells*. Solar cells, 1982. **7**(3): p. 247-279.
8. Iwanowski, R., *Enhancement of the photovoltaic conversion efficiency in Cu/Cu₂O schottky barrier solar cells by H⁺ ion irradiation*. physica status solidi (a), 1986. **95**(2): p. 735-741.
9. Rai, B., *Cu₂O solar cells: a review*. Solar cells, 1988. **25**(3): p. 265-272.
10. Briskman, R.N., *A study of electrodeposited cuprous oxide photovoltaic cells*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 1992. **27**(4): p. 361-368.
11. Suehiro, T., Sasaki, T, Hiratate, Y, *Electronic properties of thin cuprous oxide sheet prepared by infrared light irradiation*. Thin solid films, 2001. **383**(1): p. 318-320.
12. Izaki, M., Shinagawa, Tsutomu, Mizuno, Ko-Taro, Ida, Yuya, Inaba, Minoru, Tasaka, Akimasa, *Electrochemically constructed p-Cu₂O/n-ZnO heterojunction diode for photovoltaic device*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2007. **40**(11): p. 3326.
13. Jeong, S., Mittiga, A, Salza, E, Masci, A, Passerini, S, *Electrodeposited ZnO/Cu₂O heterojunction solar cells*. Electrochimica Acta, 2008. **53**(5): p. 2226-2231.
14. Janik, E., Wachnicka, A, Guziewicz, E, Godlewski, M, Kret, S, Zaleszczyk, W, Dynowska, E, Presz, A, Karczewski, G, Wojtowicz, T, *ZnTe-ZnO core-shell radial heterostructures grown by the combination of molecular beam epitaxy and atomic layer deposition*. Nanotechnology, 2009. **21**(1): p. 015302.
15. Lin, Y., Chen, Wei-Jen, Lu, Jiun You, Chang, Yuan Huei, Liang, Chi-Te, Chen, Yang Fang, Lu, Jing-Yu, *Growth and characterization of ZnO/ZnTe core/shell nanowire arrays on transparent conducting oxide glass substrates*. Nanoscale research letters, 2012. **7**(1): p. 401.
16. Zhang, Y., Wu, Zhiming, Zheng, Jinjian, Lin, Xiangan, Zhan, Huahan, Li, Shuping, Kang, Junyong, Bleuse, Joel, Mariette, Henri, *ZnO/ZnSe type II core-shell nanowire array solar cell*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2012. **102**: p. 15-18.

17. Amiri, G., Souissi, Ahmed, Hanèche, Nadia, Vilar, Christèle, Lusson, Alain, Sallet, Vincent, Galtier, Pierre, *Synthesis and characterization of core-shell ZnO/ZnSe nanowires grown by MOCVD*. *physica status solidi (b)*, 2013. **250**(10): p. 2132-2136.
18. Wu, Z., Zhang, Yong, Zheng, Jinjian, Lin, Xiangan, Chen, Xiaohang, Huang, Binwang, Wang, Huiqiong, Huang, Kai, Li, Shuping, Kang, Junyong, *An all-inorganic type-II heterojunction array with nearly full solar spectral response based on ZnO/ZnSe core/shell nanowires*. *Journal of Materials Chemistry*, 2011. **21**(16): p. 6020-6026.
19. Wang, P., Zhao, Xinhong, Li, Baojun, *ZnO-coated CuO nanowire arrays: fabrications, optoelectronic properties, and photovoltaic applications*. *Optics express*, 2011. **19**(12): p. 11271-11279.
20. Mittiga, A., Salza, Enrico, Sarto, Francesca, Tucci, Mario, Vasanthi, Rajaraman, *Heterojunction solar cell with 2% efficiency based on a Cu₂O substrate*. *Applied Physics Letters*, 2006. **88**(16): p. 163502.
21. Helaili, N., Bessekhoud, Y, Bouguelia, A, Trari, M, *p-Cu₂O/n-ZnO heterojunction applied to visible light Orange II degradation*. *Solar energy*, 2010. **84**(7): p. 1187-1192.
22. Karam, C., Guerra-Nuñez, Carlos, Habchi, Roland, Herro, Ziad, Abboud, Nadine, Khoury, Antonio, Tingry, Sophie, Miele, Philippe, Utke, Ivo, Bechelany, Mikhael, *Urchin-inspired ZnO-TiO₂ core-shell as building blocks for dye sensitized solar cells*. *Materials & Design*, 2017.
23. Messaoudi, O., Makhlof, H, Souissi, A, Bardaoui, A, Oueslati, M, Chtourou, R, *Correlation between optical and structural properties of copper oxide electrodeposited on ITO glass*. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014. **611**: p. 142-148.
24. Messaoudi, O., Makhlof, H, Souissi, A, Amiri, G, Bardaoui, A, Oueslati, M, Bechelany, M, Chtourou, R, *Synthesis and characterization of ZnO/Cu₂O core-shell nanowires grown by two-step electrodeposition method*. *Applied Surface Science*, 2015. **343**: p. 148-152.
25. Bragg, W.L., *LXII. The crystalline structure of zinc oxide*. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 1920. **39**(234): p. 647-651.
26. Makhlof, H., et al., *Tuning of Ag doped core-shell ZnO NWs/Cu₂O grown by electrochemical deposition*. *Materials Research Express*, 2015. **2**(9): p. 095002.
27. Jiang, T., Xie, Tengfeng, Zhang, Yu, Chen, Liping, Peng, Linlin, Li, Haiyan, Wang, Dejun, *Photoinduced charge transfer in ZnO/Cu₂O heterostructure films studied by surface photovoltage technique*. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2010. **12**(47): p. 15476-15481.
28. Ray, S.C., *Preparation of copper oxide thin film by the sol-gel-like dip technique and study of their structural and optical properties*. *Solar energy materials and solar cells*, 2001. **68**(3): p. 307-312.
29. Ichimura, M., Song, Ying, *Band alignment at the Cu₂O/ZnO heterojunction*. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2011. **50**(5R): p. 051002.
30. Musselman, K.P., Wisnet, Andreas, Iza, Diana C, Hesse, Holger C, Scheu, Christina, MacManus-Driscoll, Judith L, Schmidt-Mende, Lukas, *Strong Efficiency Improvements in Ultra-low-Cost Inorganic Nanowire Solar Cells*. *Advanced Materials*, 2010. **22**(35).
31. Baek, S.K., Lee, Ki Ryong, Cho, Hyung Koun, *Oxide p-n Heterojunction of Cu₂O/ZnO Nanowires and Their Photovoltaic Performance*. *Journal of Nanomaterials*, 2013. **2013**: p. 7.
32. Huang, H., Xie, Yannan, Zhang, Zifeng, Zhang, Feng, Xu, Qiang, Wu, Zhengyun, *Growth and fabrication of sputtered TiO₂ based ultraviolet detectors*. *Applied Surface Science*, 2014. **293**: p. 248-254.
33. Inamdar, S., Rajpure, KY, *High-performance metal-semiconductor-metal UV photodetector based on spray deposited ZnO thin films*. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014. **595**: p. 55-59.

34. Liu, Y., Gorla, CR, Liang, S, Emanetoglu, N, Lu, Y, Shen, H, Wraback, M, *Ultraviolet detectors based on epitaxial ZnO films grown by MOCVD*. Journal of Electronic Materials, 2000. **29**(1): p. 69-74.
35. Liao, X., Liao, Qingliang, Zhang, Zheng, Yan, Xiaoqin, Liang, Qijie, Wang, Qinyu, Li, Minghua, Zhang, Yue, *A Highly Stretchable ZnO@ Fiber-Based Multifunctional Nanosensor for Strain/Temperature/UV Detection*. Advanced Functional Materials, 2016.
36. Young, S.-J., Liu, Yi-Hsing, Hsiao, Chih-Hung, Chang, Shou-Jinn, Wang, Bo-Chin, Kao, Tsung-Hsien, Tsai, Kai-Shiang, Wu, San-Lein, *ZnO-based ultraviolet photodetectors with novel nanosheet structures*. IEEE Transactions on Nanotechnology, 2014. **13**(2): p. 238-244.
37. Nayfeh, O., Rao, S, Smith, A, Therrien, J, Nayfeh, MH, *Thin film silicon nanoparticle UV photodetector*. IEEE Photonics Technology Letters, 2004. **16**(8): p. 1927-1929.
38. Munoz, E., Monroy, E, Pau, JL, Calle, F, Omnes, F, Gibart, P, *III nitrides and UV detection*. Journal of Physics: Condensed Matter, 2001. **13**(32): p. 7115.
39. Liao, M., Koide, Yasuo, Alvarez, Jose, *Thermally stable visible-blind diamond photodiode using tungsten carbide Schottky contact*. Applied Physics Letters, 2005.
40. Muñoz, E., *(Al, In, Ga) N-based photodetectors. Some materials issues*. physica status solidi (b), 2007. **244**(8): p. 2859-2877.
41. Toda, T., Hata, Masayuki, Nomura, Yasuhiko, Ueda, Yasuhiro, Sawada, Minoru, Shono, Masayuki, *Operation at 700 C of 6H-SiC UV sensor fabricated using N+ implantation*. Japanese journal of applied physics, 2003. **43**(1A): p. L27.
42. Mollow, E., in *Photoconductivity Conference*. 1954: New York, NY, USA. p. 509.
43. Wang, Z.L., *ZnO nanowire and nanobelt platform for nanotechnology*. Materials Science and Engineering: R: Reports, 2009. **64**(3): p. 33-71.
44. Zheng, X., Li, Q Sh, Zhao, JP, Chen, D, Zhao, B, Yang, YJ, Zhang, L Ch, *Photoconductive ultraviolet detectors based on ZnO films*. Applied Surface Science, 2006. **253**(4): p. 2264-2267.
45. Liu, M., Kim, Hong Koo, *Ultraviolet detection with ultrathin ZnO epitaxial films treated with oxygen plasma*. Applied Physics Letters, 2004. **84**(2): p. 173-175.
46. Nayak, A.P., Lin, Ta-Chun, Islam, M Saif, *UV and oxygen sensing properties of ZnO nanowires grown on glass using ultrasound*. Nanosci Nanotechnol Lett, 2012. **4**: p. 977-982.
47. Bai, S., Wu, Weiwei, Qin, Yong, Cui, Nuanyang, Bayerl, Dylan J, Wang, Xudong, *High-Performance Integrated ZnO Nanowire UV Sensors on Rigid and Flexible Substrates*. Advanced Functional Materials, 2011. **21**(23): p. 4464-4469.
48. Liao, M., Sang, Liwen, Teraji, Tokuyuku, Imura, Masataka, Alvarez, Jose, Koide, Yasuo, *Comprehensive investigation of single crystal diamond deep-ultraviolet detectors*. Japanese Journal of Applied Physics, 2012. **51**(9R): p. 090115.
49. Chaaya, A.A., Bechelany, Mikhael, Balme, Sebastien, Miele, Philippe, *ZnO 1D nanostructures designed by combining atomic layer deposition and electrospinning for UV sensor applications*. Journal of Materials Chemistry A, 2014. **2**(48): p. 20650-20658.
50. Lang, Y., Gao, Hong, Jiang, Wei, Xu, Lingling, Hou, Hongtao, *Photoresponse and decay mechanism of an individual ZnO nanowire UV sensor*. Sensors and Actuators A: Physical, 2012. **174**: p. 43-46.
51. Su, Q., Li, Lijuan, Li, Shanying, Zhao, Haipeng, *Synthesis and optoelectronic properties of p-type nitrogen doped ZnSe nanobelts*. Materials Letters, 2013. **92**: p. 338-341.
52. Zhang, H., Hu, Chenguo, Wang, Xue, Xi, Yi, Li, Xiaoyan, *Synthesis and photosensitivity of SnS nanobelts*. Journal of Alloys and Compounds, 2012. **513**: p. 1-5.
53. Liu, K.W., Ma, J. G., Zhang, J. Y., Lu, Y. M., Jiang, D. Y., Li, B. H., Zhao, D. X., Zhang, Z. Z., Yao, B., Shen, D. Z., *Ultraviolet photoconductive detector with high visible rejection and fast photoresponse based on ZnO thin film*. Solid-State Electronics, 2007. **51**(5): p. 757-761.

54. Liang, S., Sheng, H, Liu, Y, Huo, Z, Lu, Y, Shen, H, *ZnO Schottky ultraviolet photodetectors*. Journal of crystal Growth, 2001. **225**(2): p. 110-113.
55. Zheng, Y., Cheng, Li, Yuan, Miaomiao, Wang, Zhe, Zhang, Lu, Qin, Yong, Jing, Tao, *An electrospun nanowire-based triboelectric nanogenerator and its application in a fully self-powered UV detector*. Nanoscale, 2014. **6**(14): p. 7842-7846.

CHAPITRE V: Les piles à combustibles

CHAPITRE V : Les piles à combustibles.....	173
V.1 Introduction et revue bibliographique.....	175
V.2 Synthèse de l'électrode Or/PAN.....	177
V.2.1 Electrofilage de la solution de polymère par electrospinning (principe et dépôt).....	177
V.2.2 Revêtement d'Or par pulvérisation en phase vapeur (PVD) (principe et dépôt)	179
V.3 Synthèse de la bioélectrode FDH/PMG/Or/PAN.....	181
V.3.1 Adsorption du médiateur à la surface de l'électrode Or/PAN.....	181
V.3.2 Immobilisation de l'enzyme FDH.....	182
V.3.3 Dépôt d'une couche chitosane- glutaraldéhyde.....	182
V.4 Caractérisation chimiques et structurales des électrodes.....	183
V.4.1 Microscopie électronique à balayage.....	183
V.4.2 EDX.....	184
V.4.3 Diffraction des rayons X.....	184
V.4.4 BET.....	186
V.4.5 Mesure électrochimique.....	186
V.4.6 Chromatographie ionique en phase liquide.....	188
V.5 Application des bioélectrodes à l'électroréduction du CO₂.....	188
V.5.1 Réduction de CO ₂ en acide formique en présence d'une co-enzyme NADH.....	189
V.5.2 Etude de la stabilité des bioélectrodes FDH/PMG/Or/PAN et FDH/PMG/Or en fonction du temps.....	190
V.5.3 L'identification des produits formés par chromatographie ionique en phase liquide.....	191
V.6 Influence des conditions de croissance sur la performance de la bioélectrode.....	192
V.6.1 Influence de la présence de la co-enzyme NADH et du médiateur PMG.....	192
V.6.2 Influence de la quantité de l'enzyme FDH.....	193
V.7 Discussion.....	194
V.8 Conclusion générale.....	194
V.9 Références.....	196

V.1 Introduction et revue bibliographique

La nécessité de produire des biocarburants utiles pour la conversion de l'énergie chimique en électricité a récemment motivé les chercheurs à développer des processus qui synthétisent des sources de carbone respectueuses de l'environnement à partir d'un gaz à effet de serre tel que le dioxyde de carbone [1, 2]. Le dioxyde de carbone (CO_2) est une molécule cinétiquement et thermodynamiquement stable qui peut être très toxique et nuisible pour les humains en augmentant la température de l'atmosphère terrestre induisant un effet de réchauffement climatique [3]. Elle est facilement produite lors de l'oxydation des molécules, par combustion ou par respiration, mais elle est difficile à être réduite [4]. Ainsi, la production de carburant à partir du CO_2 réduit est actuellement le point de départ pour les chercheurs suite aux produits non biodégradables de la combustion des combustibles fossiles qui s'accumulent dans l'atmosphère et sont la cause principale du changement climatique [5, 6]. La conversion chimique du CO_2 nécessite des intrants à haute énergie et par conséquent, les chercheurs ont fouilli depuis longtemps des biocatalyseurs enzymatiques respectueux de l'environnement qui peuvent réduire efficacement le CO_2 en produits chimiques précieux et verts dans des conditions relativement douces [7-11].

Le formate déhydrogénase (FDH) est potentiellement une enzyme stratégique pour la biocatalyse et la réduction enzymatique du CO_2 en acide formique ou formate (HCOOH) à faible potentiel (-0,8 V vs ECS) [12]. Une bonne alternative au processus de réduction se produisant à des potentiels supérieurs avec des électrodes métalliques ($> |-1 \text{ V}|$ vs ECS) [13]. Le formate est un produit chimique important utilisé pour la production de méthanol ou directement pour des piles à combustible à acide formique.

L'enzyme FDH opère principalement en présence de la co-enzyme NADH (Nicotinamide Adénine Dinucléotide réduit) en tant que donneurs d'électrons et de protons pour la réaction de réduction à deux électrons [14]. Néanmoins, la régénération in situ de NADH à partir de sa forme oxydée NAD^+ est difficile, même irréversible et nécessite des médiateurs électroactifs. Des approches avancées et de nouvelles structures de matériaux ont été développées pour immobiliser

les enzymes dans les micro-environnements favorables et améliorer l'activité catalytique et la stabilité des bioélectrodes [15, 16].

Pour la conversion chimique du CO₂, les matrices sol-gel à base de silice [17], les phospholipides [8] ou l'alginate-silice hybride [9, 18] et les membranes polymères [19] ont montré un rendement amélioré en formate et en méthanol (environ 90% pour une réaction pendant 8h) en présence de NADH comme réactif sacrificiel. En raison du coût élevé de ce cofacteur, des stratégies appropriées de régénération in situ de NADH sont actuellement étudiées.

Bien que le transfert direct d'électrons de FDH avec des électrodes à base de carbone a été appliqué récemment à un potentiel de -1,2 V par rapport à l'électrode de référence Ag/AgCl, des efficacités faradaïques médiocres ont été atteintes (10%) pour la réduction électrochimique du CO₂ en méthanol [14]. Pour obtenir des productivités compétitives, la présence de NADH est donc nécessaire. Comme Kim *et al.* [20] l'ont démontré, l'enzyme FDH provenant de *Candida boidinii* nécessite une concentration de NADH pour fonctionner efficacement sans dépasser une certaine limite pour éviter l'inhibition de l'enzyme. Au cours de la réduction enzymatique du CO₂, le NADH est oxydé en NAD⁺ qui implique la conception d'une électrode modifiée avec un électrocatalyseur réducteur NAD⁺. Comme mentionné dans la littérature, la régénération in situ de NADH peut être réalisée par des réactions électrochimiques directes avec des phénazines, dont la structure rappelle celle de Flavin, un groupe prothétique en flavoprotéines supposé être responsable de la réduction de NAD⁺. Parmi les phénazines, l'électrode à base de carbone vitreux modifiée par du poly(neutral red) (PNR) a été utilisée avec succès pour la conversion enzymatique du CO₂ en méthanol à -0,8 V vs SCE [21].

Les défis auxquels sont confrontés les chercheurs sont la durée de vie limitée de l'enzyme FDH en raison de la lixiviation de l'enzyme à partir de la matrice [22] et de la mauvaise conduction d'électrons entre les enzymes et les électrodes dans le cas des bioélectrodes enzymatiques [23]. Afin de surmonter ces défis, nous décrivons une nouvelle approche pour l'immobilisation de FDH sur des nanofibres à base de polyacrylonitrile (PAN). Étant donné que le processus de réduction enzymatique du CO₂ impliquait la présence de plusieurs espèces, un tel matériau avec une morphologie poreuse devrait être idéal en tant que bioélectrode pour confiner les espèces afin d'améliorer la performance de la réaction électrochimique, augmenter la stabilité et soulager la limitation de transfert de masse.

Ce chapitre est donc consacré à la synthèse de bioélectrodes pour la réduction enzymatique de CO₂ en acide formique (HCOOH). La première partie de ce chapitre aborde la synthèse de l'électrode à base de nanofibres de PAN, la synthèse de la bioélectrode et les dispositifs expérimentaux utilisés pendant la thèse.

La deuxième partie expose les caractérisations chimiques et structurales des électrodes à base de nanofibres de PAN.

La troisième partie expose l'application des bioélectrodes à l'électroréduction du CO₂.

La dernière partie de ce chapitre décrit l'influence des conditions de croissance sur la performance de la bioélectrode.

V.2 Synthèse de l'électrode Or/PAN

Dans ce travail, un matériau tridimensionnel à base de nanofibres de PAN a été préparé par électrofilage combiné avec de la pulvérisation d'or afin d'obtenir un matériau conducteur.

V.2.1 Électrofilage de la solution de polymère (principe et dépôt)

Principe. L'électrofilage (en anglais electrospinning) est un procédé de production de fibres à partir de solutions de polymères, avec des diamètres de fibres dans la gamme de 100 nm [24]. Le processus consiste à appliquer une haute tension à une gouttelette liquide, et fonctionne facilement à température ambiante. Cela rend le procédé particulièrement adapté à la production de fibres à partir de molécules volumineuses.

Les fibres résultantes ont un diamètre plus petit et une surface active supérieure à celles obtenues à partir de procédés de filage classiques. Les nanofibres obtenus par électrofilage ont déjà attiré l'attention des chercheurs en tant que supports pour l'immobilisation des enzymes par adsorption physique [25] ou greffage [26].

La viscoélasticité de la solution, la densité de charge portée par le jet et la tension superficielle de la solution sont les facteurs clés qui influencent la formation de ces nanofibres.

Dépôt. La synthèse des nanofibres de PAN a été réalisée selon le protocole suivant :

1 g de PAN est dissous dans 10 mL de diméthylformamide (DMF) (10% en poids) afin de préparer la solution de polymère. La solution a été ensuite maintenue sous agitation pendant 1 heure puis a été soumise à l'électrofilage à température ambiante sous une tension appliquée de 25 kV. Le débit était de 1 mL h⁻¹ en utilisant une seringue de 0,7 mm de diamètre reliée à la sortie positive du générateur à haute tension. Une bobine tournante (360 tours/ min) placée à 25 cm de la pointe de la seringue a été connectée à la sortie négative du générateur.

Nous avons utilisé une machine d'électrofilage 'faite-maison' avec un générateur HPx 600 605 (instruments physiques) et une pousse seringue KDS 100. Sous un champ électrique élevé, les gouttelettes de liquide s'étirent et forment des fibres submicroniques après l'évaporation du solvant vers le collecteur.

L'électrofilage a été réalisé pendant 1 h afin d'obtenir des couches de nanofibres recouvrant d'une manière homogène les substrats en acier inoxydable (3 x 1 cm²) fixés sur la bobine rotative en aluminium. Les substrats ont été recouverts par une bande collante en carbone pour améliorer l'adhérence mécanique et la connexion électrique entre l'acier inox et les nanofibres de PAN [27] (Figure V.1). L'épaisseur de la couche des nanofibres de PAN obtenue était de 0,17 mm, mesurée avec une jauge vis numérique.

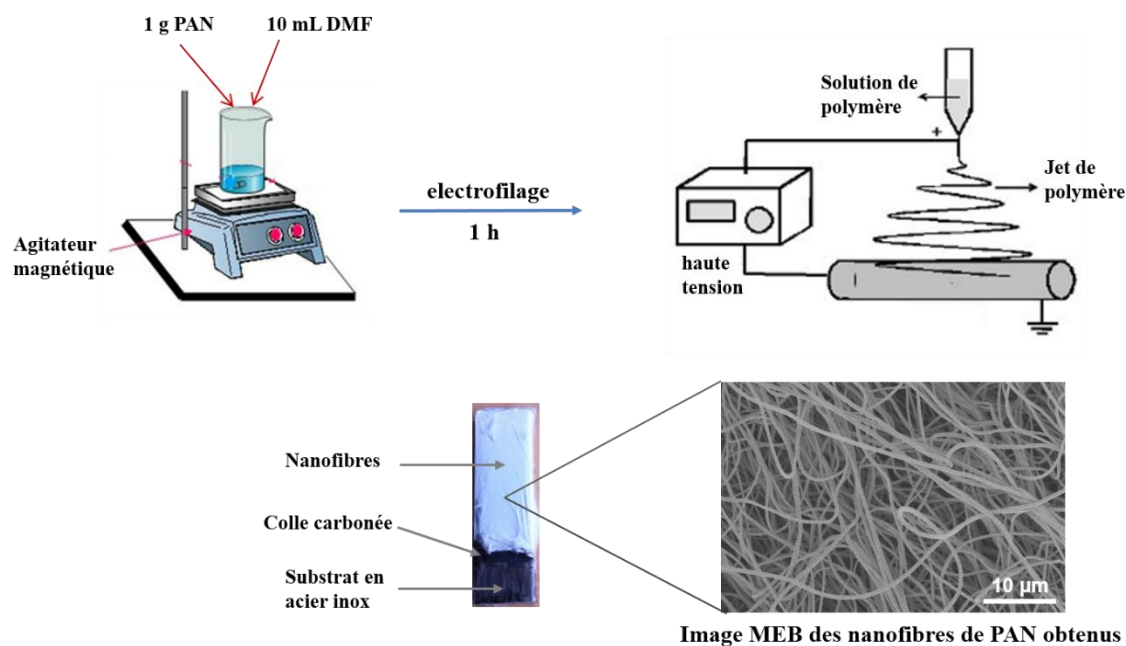


Figure V.1 : Schéma illustratif du procédé d'obtention des nanofibres de PAN par électrofilage.

V.2.2 Revêtement d'Or par pulvérisation en phase vapeur (PVD) (principe et dépôt)

Principe. Le dépôt physique en phase vapeur (PVD) est un procédé utilisé pour déposer de fines couches de matériau, généralement dans la gamme de quelques nanomètres à plusieurs micromètres [28]. Cette technique de dépôt sous vide, respectueuse de l'environnement, s'effectue en trois étapes fondamentales (Figure V.2):

1. Vaporisation du matériau à partir d'une source solide assistée par un vide à haute température ou un plasma gazeux.
2. Transport de la vapeur sous vide sur la surface du substrat.
3. Condensation sur le substrat pour générer des films minces.

Différentes technologies de PVD utilisent les mêmes trois étapes fondamentales mais se diffèrent dans les méthodes utilisées pour générer et déposer du matériel. Les deux procédés PVD les plus courants sont l'évaporation thermique et la pulvérisation cathodique :

- L'évaporation thermique est une technique de dépôt qui repose sur la vaporisation de la source par chauffage du matériau en utilisant des procédés appropriés sous vide.
- La pulvérisation cathodique est une technique qui incorpore dans son procédé un plasma, dont les espèces positives bombardent la cible source pour lui arracher des atomes (Figure V.2).

Dans les deux cas (en évaporation ou en pulvérisation cathodique), la phase vapeur résultante est ensuite déposée sur le substrat souhaité par un mécanisme de condensation [29]. Le PVD est utilisé dans une variété d'applications, y compris la fabrication de dispositifs microélectroniques, de piles à combustible, des revêtements optiques et conducteurs et des modifications de surface [30-32].

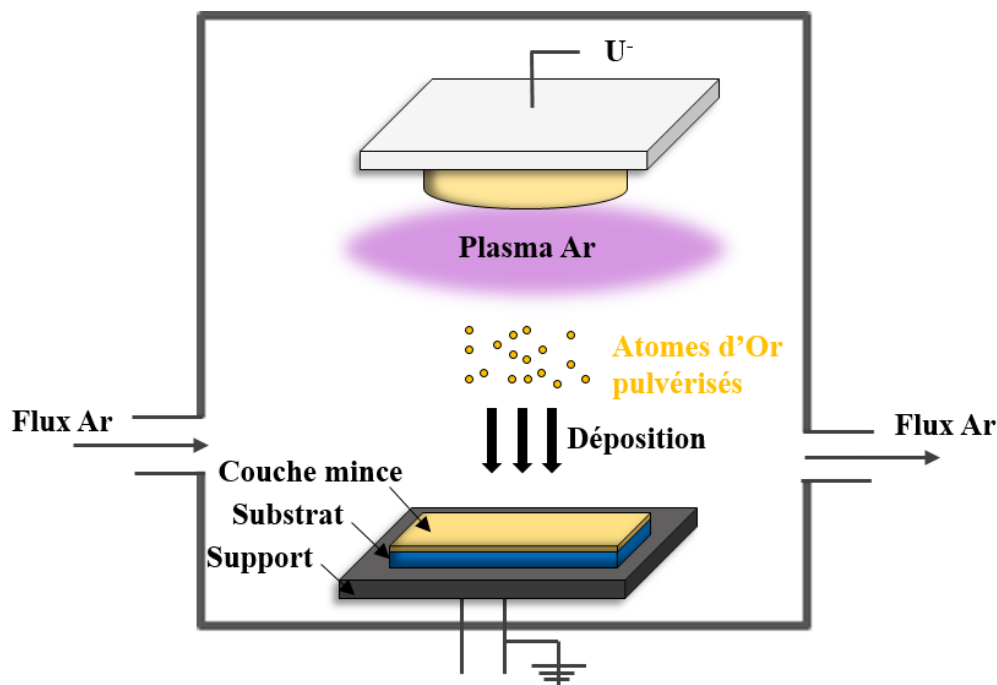


Figure V.2 : Schéma illustratif de la pulvérisation cathodique d'or en phase vapeur.

Dépôt. Dans le but d'obtenir un matériau conducteur, les nanofibres de PAN ont ensuite été revêtus par une couche d'or en utilisant la pulvérisation cathodique (Edwards Scancoat Six) incorporant dans son procédé un plasma d'argon (Figure V.2). Le PVD a été utilisé pour déposer la couche d'Or par pulvérisation cathodique plutôt que par des faisceaux d'électrons ou par des évaporations thermiques en raison de nombreux avantages de cette méthode, tels que (i) une plus grande mobilité des atomes d'Or, (ii) l'utilisation de matériaux à haut point de fusion, (iii) meilleure qualité et couverture du film [33], et (iv) haute reproductibilité du processus de dépôt [34]. La couche mince résultante couvre l'ensemble des nanofibres en raison de la grande mobilité des atomes d'Or ainsi que de la forte porosité des nanofibres de PAN [27, 35, 36]. Les conditions de travail du dépôt physique en phase vapeur (PVD) d'or étaient : pression 10^{-1} mbar, tension 1,6 kV, température du substrat autour de 23°C et courant de 10 mA. Deux temps de dépôt (10 min et 20 min) ont été testés pour déterminer l'influence de l'épaisseur de la couche d'Or sur les performances électrochimiques de l'électrode Or / PAN. De plus, des couches d'or ont été déposées sur le substrat en acier inox sans nanofibres de PAN afin de faire une comparaison ultérieure et étudier l'influence de la présence du matériau tridimensionnelle à base de nanofibres de PAN sur la performance électrochimique de la bioélectrode.

V.3 Synthèse des bioélectrodes FDH/PMG/Or/PAN

La bioélectrode a été préparée selon trois étapes successives :

- Adsorption du médiateur PMG à la surface des électrodes Or/PAN
- Immobilisation de l'enzyme FDH
- Dépôt d'une couche formée d'un mélange de chitosan et de glutaraldéhyde

V.3.1 Adsorption du médiateur à la surface de l'électrode Or/PAN

Dans le but de faciliter la régénération in situ de NADH au cours de la réaction électrochimique de réduction du CO_2 , un film de poly (méthylène green) (PMG) a été électropolymérisé sur l'électrode Or / PAN en effectuant une voltamétrie cyclique sous atmosphère d'azote. Les conditions du dépôt sont les suivantes : -0,6 à 1,2 V / SCE pendant 20 cycles à une vitesse de balayage de $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ dans une solution de méthylène green (MG) de concentration 0,4 mM, dans un tampon de borate de concentration 0,1 M à pH 9 (Figure V.3). La figure V.3 montre le comportement électrochimique du film poly (MG) redox actif sur l'électrode Or / PAN détecté par voltamétrie cyclique de l'électrode Or / PAN avant et après l'électropolymérisation du MG. Les pics caractéristiques d'oxydation et de réduction du PMG sont plus observables dans le cas de l'électrode PMG/Or/PAN par rapport à l'électrode Or / PAN non modifiée. La réduction du PMG se produisant à environ -0,5 V vs ECS, l'électrolyse dans le système saturé de CO_2 a donc été effectuée à -0,8 V vs ECS.

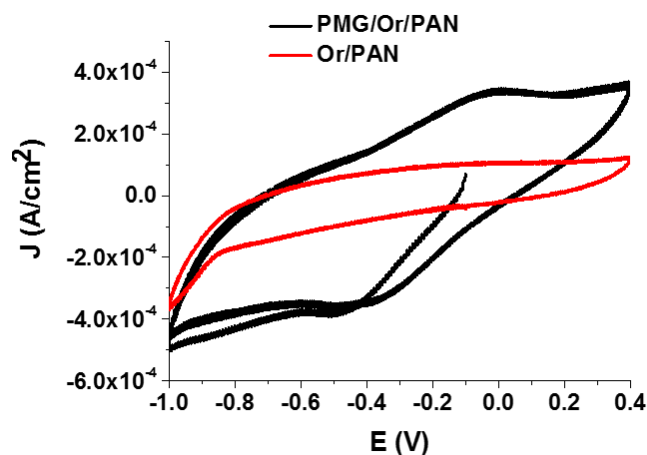


Figure V.3 : Voltamétrie cyclique de l'électrode Or / PAN avant et après l'électropolymérisation du MG dans le tampon borate (pH 9,0, 0,1 M) sous N_2 avec une vitesse de balayage de 50 mV s^{-1} .

V.3.2 Immobilization de l'enzyme FDH

Dans une deuxième étape, l'enzyme FDH a été immobilisée à la surface du polymère. Cette enzyme joue le rôle de biocatalyseur pour la réduction enzymatique du CO₂ en acide formique (HCOOH) à faible potentiel (-0,8 V).

La solution d'enzyme a été formée d'un mélange d'enzyme FDH avec des nanotubes de carbone multiparois (MWCNT) pour améliorer les connexions électriques et l'adsorption hydrophobe des protéines.

Une suspension de MWCNT (7 mg mL⁻¹) a été dispersée pendant 30 minutes à l'aide d'un mélangeur à vortex, puis pendant 1 min avec un système de pointe à ultrasons (SONOPULS HD 3100, 60% d'amplitude). Ensuite, 100 µL de la solution ont été mélangés avec 15 mg de FDH et 37 µL de tampon phosphate (0,1 M, pH 7) à l'aide d'un mélangeur à vortex pendant 20 minutes. 40 µL de la solution résultante ont été déposés sur une zone de 1 cm² sur l'électrode PMG / Or / PAN et la charge enzymatique obtenue était de 4,38 mg_{FDH} cm⁻².

V.3.3 Dépôt d'une couche chitosane- glutaraldéhyde

Pour empêcher la lixiviation de l'enzyme FDH de la matrice, l'électrode a été séchée pendant 2 heures à température ambiante et ensuite recouverte d'une couche réticulée de chitosane de 40 µL, obtenue en dissolvant 1% en poids de chitosane dans 1 ml de solution d'acide acétique (1% vol.) suivi de l'addition de 50 µL de glutaraldéhyde. L'ensemble a été donc piégé dans la couche de chitosane (CS).

La bioélectrode résultante a été étiquetée FDH / PMG / Or / PAN.

Le chitosane est couramment utilisé pour l'immobilisation des enzymes en raison de sa capacité excellente pour la formation de film, la biocompatibilité et la résistance mécanique grâce à la présence de groupes amines réactif (-NH₂) et de fonction hydroxyl (-OH) ancrés sur les chaînes de chitosane [37-39]. La couche de chitosane (CS) a été combinée avec du glutaraldéhyde (GA) pour réticuler le film de chitosane afin de créer une structure plus dense et plus stable, capable de maintenir les enzymes actives [40].

La figure V.4 illustre le processus global de préparation de la bioélectrode.

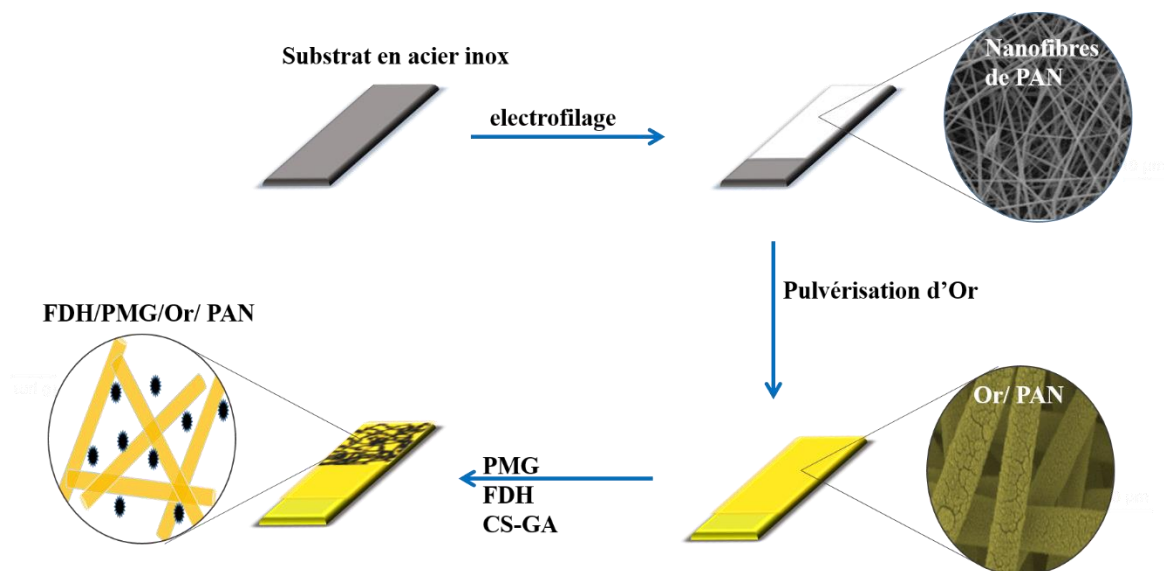


Figure V.4 : Schéma illustratif du procédé de préparation de la bioélectrode

V.4 Caractérisations chimiques et structurales des électrodes

V.4.1 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La morphologie des nanofibres de PAN et des électrodes Or / PAN a été observée par microscopie électronique à balayage (MEB, S-4800, Hitachi).

L'électrode Or / PAN se caractérise par des nanofibres de PAN de diamètre moyen environ ~ 200-300 nm (Figure V.5a). La couche d'or couvre l'ensemble des nanofibres et présente une surface rugueuse en raison de la présence des nanoparticules Au (Figure V.5b et c). L'épaisseur de la couche d'Or a été varié en réglant le temps de pulvérisation d'Or à 10 ou 20 min (Figure V.5b et c). Les observations par MEB montrent une augmentation de la taille des grains en fonction du temps de pulvérisation d'Or.

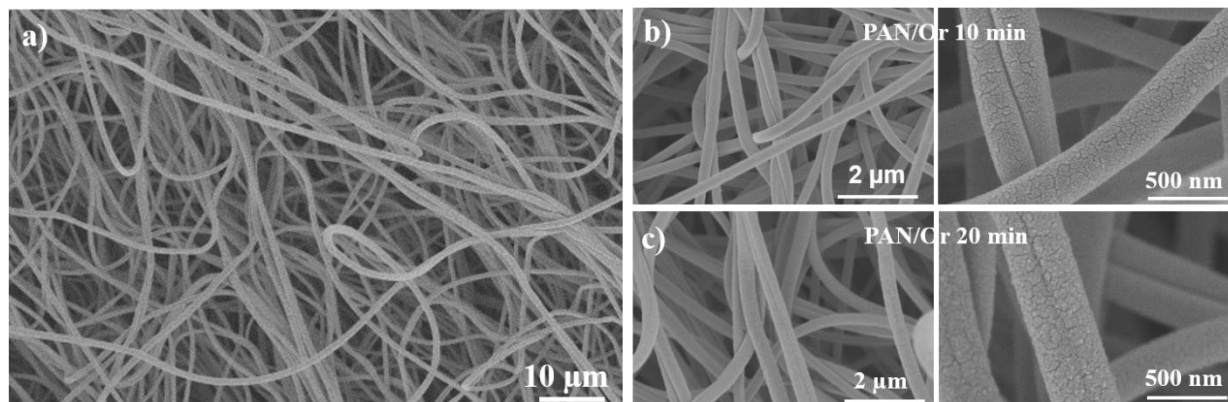


Figure V.5 : (a) Images MEB des nanofibres de PAN obtenus par électrofilage pendant 1 h et pour les électrodes PAN / Or après pulvérisation d’Or (b) pendant 10 min et (c) pendant 20 min.

V.4.2 Analyse élémentaire par EDX

La composition chimique des échantillons PAN/Or 20 min a été analysée par la spectroscopie à rayons X à dispersion énergétique EDX (Zeiss Evo HD15, couplée à un détecteur EDX Oxford X-MaxN). La présence des pics liés à l’Or, au carbone, à l’azote et à l’oxygène a été révélée par les mesures EDX (Tableau V.1) confirmant la déposition de la couche d’or sur les nanofibres de PAN.

Tableau V.1. Analyse élémentaire et pourcentage atomique des éléments présents dans les nanofibres de PAN revêtus par une couche d’Or par pulvérisation pendant 20 min.

Élément	% atomique
C	49,5
N	4,8
O	2,9
Au	42,8

V.4.3 Diffraction des rayons X (DRX)

Nos données de diffraction des rayons X (DRX) ont été obtenues sur un diffractomètre PANalyticalXpert-PRO équipé d'un détecteur X'celerator. Les rayons-X ont été produits à partir d'une source de radiation Cu K α filtré par Ni.

Sachant que la structure de l'Or correspond à une phase cubique centrée, les spectres DRX des électrodes Or / PAN avec les deux temps de pulvérisation différents (Figure V.6) montrent que pour un temps plus long, l'intensité des pics augmente pour les pics typiques à $2\theta = 38,72, 44,73$ et $65,16^\circ$ attribués à (111), (200) et (220) [36].

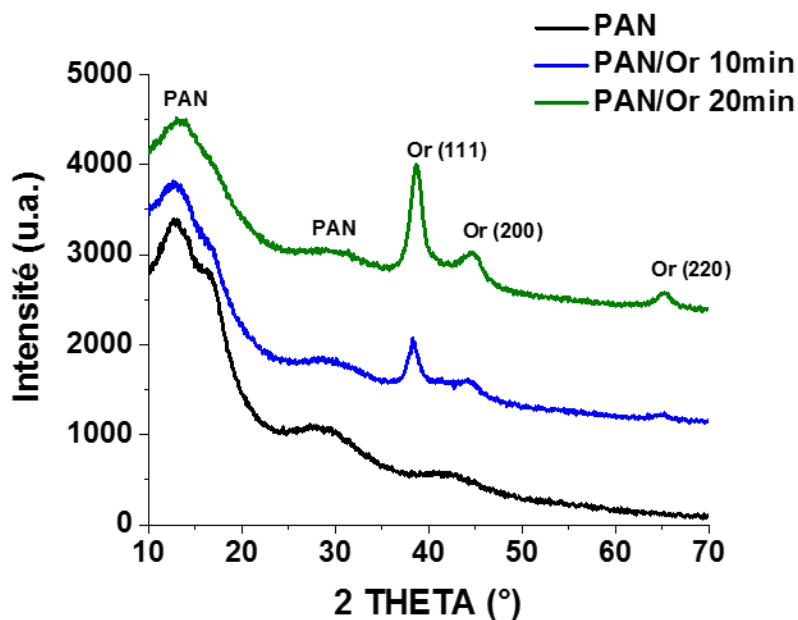


Figure V.6 : Diffractogrammes de rayons X des électrodes PAN/Or pour différents temps de pulvérisation d'Or.

L'augmentation du temps de pulvérisation génère une couche d'or plus épaisse et par suite une augmentation de la taille des cristallites, calculée par la formule de Scherrer, comme le montre le tableau V.2.

Tableau V.2. Taille des cristallites en fonction du temps de pulvérisation d'Or.

Temps de pulvérisation (min)	Taille des cristallites (Å)
10	105
20	120

V.4.4 Surface spécifique par BET

La surface spécifique des nanofibres de PAN et des électrodes Or / PAN ont été déterminées à l'aide d'un BET ASAP-2020 Micromeritics à la température de l'azote liquide (-196 °C ou 77 K), par adsorption physique de molécules d'azote à la surface de l'électrode (la théorie Brunauer-Emmett-Teller (BET)).

La surface spécifique de l'électrode Or / PAN déterminée par les mesures BET était de 24,77 m² g⁻¹, une valeur 3,4 fois supérieure à celle des nanofibres de PAN (7.35 m² g⁻¹) mettant en valeur le rôle de la couche d'Or dans l'augmentation de la surface spécifique.

V.4.5 Mesure électrochimique

Des mesures électrochimiques ont été effectuées sur un potentiostat PAR (VersaSTAT 3) à température ambiante dans un tampon phosphate à l'aide d'un système conventionnel à trois électrodes : une contre-électrode en platine séparé de la solution par un pont salin, une électrode de référence Ag / AgCl et l'électrode d'Or ou Or / PAN comme électrode de travail. Des voltamétries cycliques ont été réalisés dans une solution de ferrocyanate K₃(FeCN)₆ de concentration 10 mM à pH 7 avec un taux de balayage de 1 mV s⁻¹.

L'importance de l'architecture tridimensionnelle des nanofibres de PAN a été illustré par la voltamétrie cyclique du couple rédox Fe(CN)₆^{3-/4-}, qui montre une augmentation de la densité de courant lors de la substitution de l'électrode d'Or par l'électrode Or/ PAN (Figure V.7 a, b). La présence des nanofibres de PAN améliore l'intensité du pic de courant environ 1,4 fois (calculée à partir de la formule de Randles-Sevcik [41, 42]). Donc une augmentation de la surface active

électrochimique de l'électrode Or/ PAN par rapport à l'électrode à base d'Or (obtenue après 20 min de pulvérisation d'Or directement déposé sur le substrat en acier inox) (Figure V.7 b).

En comparant les Figures V.7 a et b, nous pouvons remarquer que l'intensité du pic de courant est plus importante dans le cas de l'électrode Or 20 min/PAN par rapport à l'électrode Or 10 min/PAN. Ces observations ont été prouvées par le calcul des variations de la séparation des pics de potentiel (ΔE) et la densité de courant anodique (i_{pox}) comme le montre le tableau V.3.

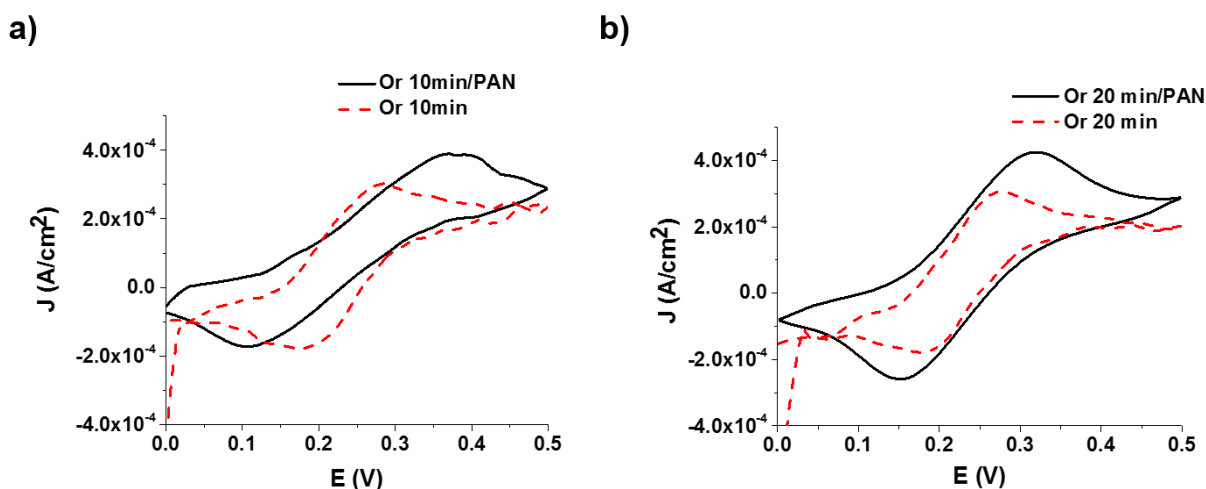


Figure V.7 : Voltamétrie cyclique du ferrocyanate $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ (10 mM) sur les électrodes d'Or et d'Or / PAN avec différents temps de pulvérisation d'Or dans le tampon phosphate (pH 7, 0,1 M) ; la vitesse de balayage est de 1 mV s^{-1} .

Le comportement électrochimique des électrodes Or / PAN change avec la quantité déposée d'Or, comme le montre les variations positives de la séparation des pics de potentiel (ΔE) et la densité de courant anodique (i_{pox}) de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ (Tableau V.3), déterminés à partir des voltamétries cycliques de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ dans le tampon phosphate à une vitesse de balayage de 1 mV s^{-1} . L'augmentation du temps de pulvérisation génère une couche d'or plus épaisse qui présente à la fois une meilleure conduction électrique et une plus grande surface rédox accessible de l'électrode. Par conséquent, le temps de pulvérisation de 20 min a été choisi comme la concentration optimale pour la construction de la bioélectrode.

Tableau V.3. Conductivité électronique ΔE et densité de courant anodique i_p en fonction du temps de pulvérisation d'Or.

Temps de pulvérisation (min)	ΔE (mV)	I_{pox} (mA cm ⁻²)
10	270	3,87
20	150	4,24

La réaction de réduction du CO₂ a été effectuée par des mesures chronoampérométriques (à un potentiel fixé à -0,8 V Vs Ag / AgCl) en présence de NADH (20 mM) dans du tampon phosphate saturé de N₂ (pH 8,0, 0,1 M). Après stabilisation du potentiel à circuit-ouvert de la bioélectrode pendant 25 min, l'azote a été remplacé par du CO₂. La solution a été continuellement agitée pour assurer un transport massif efficace des substrats. La densité de courant a été normalisée par la surface projetée des électrodes. La réduction électrochimique du CO₂ par l'électrode FDH/PMG /Or/PAN dans la solution agitée a été effectuée pendant 8 h et la solution résultante a été immédiatement stockée à -20 ° C jusqu'à son analyse par chromatographie ionique.

Les mesures chronoamperométriques ont été effectuées pour évaluer le comportement électrochimique et la stabilité des électrodes pour la réduction du CO₂. La bioélectrode FDH/PMG /Or/PAN résultante est proposée pour la première fois comme biocathode prometteuse de réduction de CO₂. Pour toute la partie suivante, le temps de pulvérisation de 20 min a été choisi pour la construction de la bioélectrode.

V.4.6 Chromatographie ionique en phase liquide

L'identification des produits formés pendant la réaction de réduction du CO₂ a été effectuée par chromatographie ionique en phase liquide (système Dionex ICS-1000), reliée à une colonne AS19 (4 mm / 250 mm). L'éluant était KOH avec un gradient de concentration pour l'élution : 10 mM pendant 10 min puis 45 mM pendant 20 min.

V.5 Application des bioélectrodes à l'électroréduction du CO₂

La capacité de l'électrode Or/ PAN comme support conducteur pour construire une bioélectrode à base de FDH a été examinée dans la réaction d'électroréduction de CO₂. Comme mentionné

précédemment, l'enzyme FDH a été immobilisée avec les nanotubes de carbones MWCNT sur l'électrode Or/PAN, précédemment modifiée par le médiateur redox PMG. La couche de chitosane a été combinée avec du glutaraldéhyde pour réticuler le film de chitosane afin de créer un gel rigide dans le but de maintenir les enzymes actives [40]. La figure V.8 illustre schématiquement le transfert d'électrons entre l'électrode FDH/PMG /Or /PAN et le CO₂, en présence du cofacteur NADH en solution.

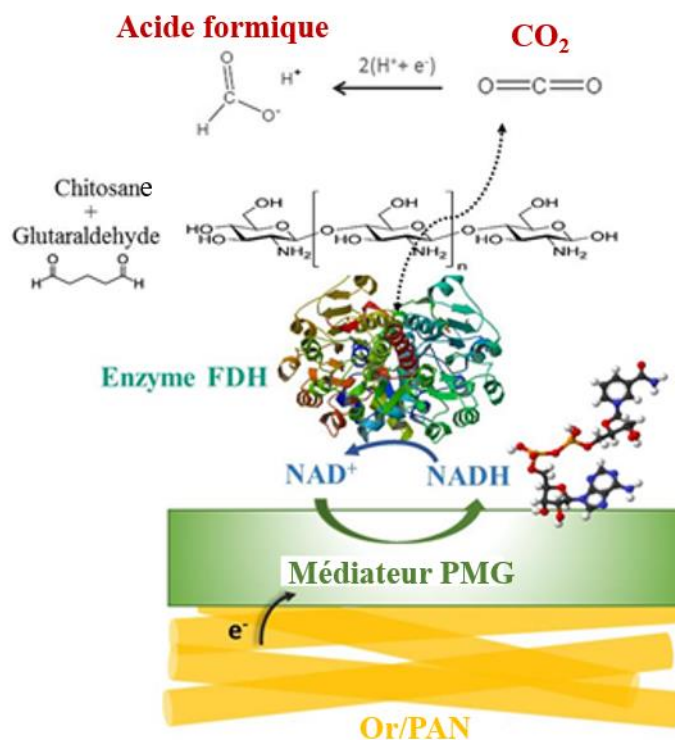


Figure V.8 : Schéma illustratif du transfert d'électrons entre l'électrode FDH/PMG/Or/ PAN et le CO₂ dans une solution saturée.

V.5.1 Réduction de CO₂ en acide formique en présence d'une co-enzyme NADH

Des mesures chronoamperométriques ont été réalisées en présence de la co-enzyme NADH et du gaz CO₂ introduit après stabilisation de la densité de courant pendant 25 minutes sous azote. Comme le montre la figure V.9, une expérience de contrôle effectuée en absence d'enzyme montre que l'électrode Or / PAN elle-même ne se comporte pas comme catalyseur. L'influence des nanofibres de PAN pour construire la bioélectrode à base d'enzyme FDH a été étudiée en comparaison à une biocathode de contrôle réalisée avec la même technique d'immobilisation d'enzyme sur une couche d'Or mince déposée directement sur un substrat en acier inox. L'électrode

FDH / PMG / Or/PAN offre une densité de courant stable de $\sim -300 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ pendant 70 min, alors qu'en absence des nanofibres de PAN, l'électrode FDH / PMG / Or présente une densité de courant plus élevée de $460 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ dans les premières minutes qui diminue progressivement à $243 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ pendant 70 min (Figure V.9). La présence du plateau indique le contrôle de la réduction enzymatique par la diffusion du CO_2 à la surface de l'électrode.

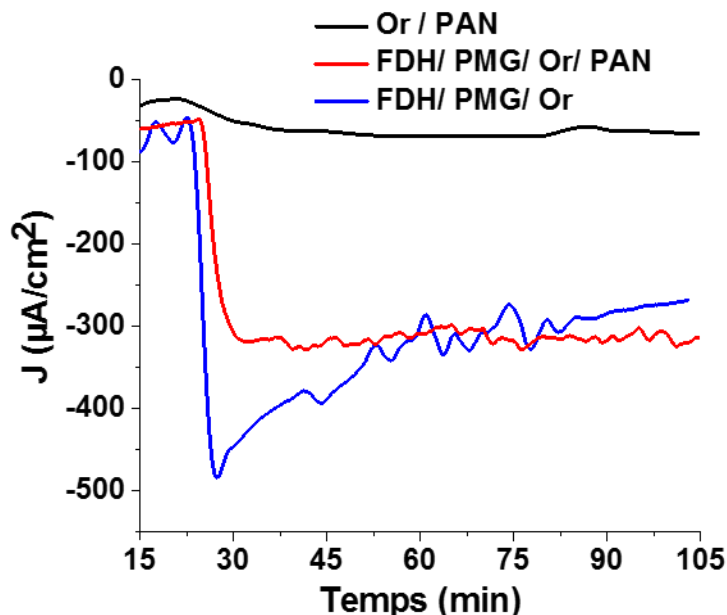


Figure V.9 : Mesures chronoampérométriques en utilisant les bioélectrodes FDH/PMG/Or/PAN et FDH/ PMG/Or à $-0,8 \text{ V}$ vs ECS dans le tampon phosphate (pH 8,0) avec NADH 20 mM et gaz CO_2 introduit après 25 min.

V.5.2 Etude de la stabilité des bioélectrodes FDH/PMG/Or/PAN et FDH/ PMG/Or en fonction du temps

Dans la figure V.10, la stabilité des deux bioélectrodes testées ponctuellement sur une période de 1 mois indique que la densité de courant cathodique de l'électrode FDH/PMG/Or diminue progressivement jusqu'à 80% de son activité initiale. Par contre, la présence des nanofibres de PAN améliorent et stabilisent l'activité électrochimique de la bioélectrode qui fournit toujours 86% de son activité initiale. La forte amélioration de l'électroactivité de l'électrode FDH/PMG/Or/PAN observée après une semaine peut probablement être attribuée à une orientation appropriée

améliorée de certaines enzymes basées sur des interactions électrostatiques ou / et une meilleure perméabilité des espèces en solution à travers le film de chitosane induit après le premier test électrochimique. Cependant, même si ce phénomène était reproductible, nous n'avons pas encore de données expérimentales supplémentaires pour assumer ces hypothèses. La bioélectrode FDH/PMG/Or/PAN conserve jusqu'à 40% de son activité électrochimique après 8 mois de sa conception. Ce résultat démontre que malgré la désorption et / ou la dénaturation des enzymes, une proportion d'enzymes sont encore actives et connectées sur la surface de l'électrode après une longue période de stockage. La structure poreuse unique du matériau Or/PAN souligne l'importance du microenvironnement favorable pour préserver la structure 3D des enzymes. [43].

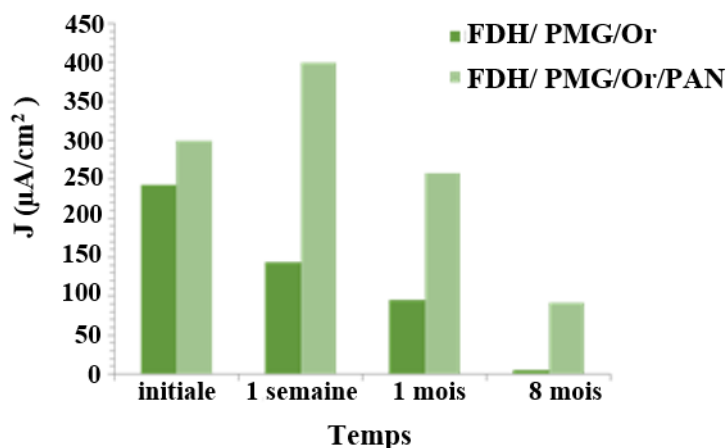


Figure V.10 : Stabilité à long terme de la densité de courant délivrée par les bioélectrodes FDH / PMG/Or/PAN et FDH/PMG/Or mesurées par chronoamperométrie sur une période de 8 mois. Les bioélectrodes ont été stockées dans une solution de tampon phosphate à 5 ° C entre les mesures.

V.5.3 L'identification des produits formés par chromatographie ionique en phase liquide

La réduction électrochimique du CO₂ par l'électrode FDH/PMG/Or/ PAN, en solution agitée, a montré un courant réducteur constant pendant 8h d'électrolyse à -0.8V permettant d'estimer la charge totale passée en intégrant la courbe courant-temps. Le produit formé pendant l'expérience a ensuite été caractérisé par chromatographie ionique en phase liquide. Comme prévu, un pic a été identifié qui montre la présence de l'acide formique en se basant sur le temps de rétention d'un étalonnage standard externe avec des acides formiques standards de différentes concentrations. Un

temps de rétention de 4,88 min a été déterminé pour l'acide formique dont la concentration a été déterminée à partir de courbes standard à cinq points. La concentration d'acide formique obtenue après une électrolyse de 8h était de 16 mg / L (24 mM) et l'efficacité de courant résultante était de 59% (voir Annexe B).

V.6 Influence des conditions de croissance sur la performance de la bioélectrode

V.6.1 Influence de la présence de la co-enzyme NADH et du médiateur PMG

L'effet combiné de la présence du médiateur PMG et de la co-enzyme NADH sur la formation de l'acide formique a donné lieu à une densité de courant délivrée de $\sim 300 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ après 8h (Figure V.11). Étonnamment, en absence de PMG et de NADH en solution, l'électrode FDH /Or /PAN a délivré des densités de courant inférieures de $\sim 90 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, mais a révélé un transfert d'électrons direct d'une proportion d'enzymes FDH ayant une orientation spécifique pour la connexion électrique avec la surface de l'électrode. Des essais supplémentaires ont été effectués en l'absence de NADH ou de PMG et nous avons observé dans chaque cas que la densité de courant délivrée par la bioélectrode est stabilisée à la même valeur de $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. En l'absence de NADH, le PMG n'a pas pu régénérer l'état réducteur de l'enzyme et la bioélectroactivité a été attribuée au transfert direct d'électrons de la FDH. D'une manière similaire, lorsque PMG n'était pas présent sur la surface de l'électrode, le potentiel de l'électrode à $-0,8\text{V}$ empêchait le recyclage du NAD^+ pour reformer le NADH. Des densités de courant efficaces ont ainsi été obtenues en présence de NADH et sa régénération in situ par le PMG, indiquant leur présence essentielle dans la réaction de réduction de CO_2 et leur rôle dans le transfert d'électrons.

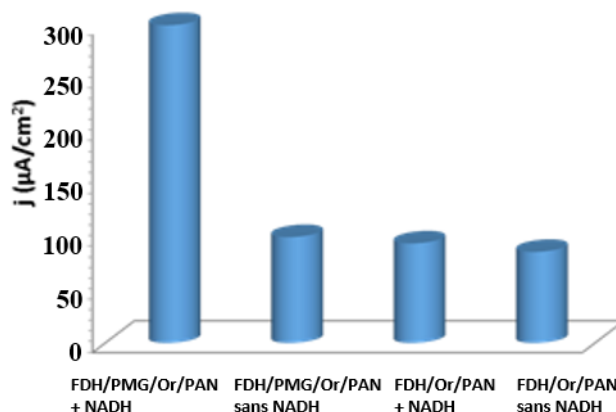


Figure V.11 : Activité électrochimique des bioélectrodes dans le tampon phosphate saturé de CO_2 (pH 8,0) analysée par des mesures chronoampérométriques à $-0,8 \text{ V}$ vs Ag/AgCl en présence et en absence soit du médiateur rédox PMG à la surface de l'électrode, soit du NADH dans la solution.

V.6.2 Influence de la quantité de l'enzyme FDH

Une expérience supplémentaire a montré que le doublement de la concentration de l'enzyme FDH n'entraînait aucun avantage pour la réduction du CO_2 , comme le montrent les mesures chronoampérométriques effectuées pendant 50 min (Figure V.12), probablement en raison de l'agrégation des enzymes à une concentration plus élevée.

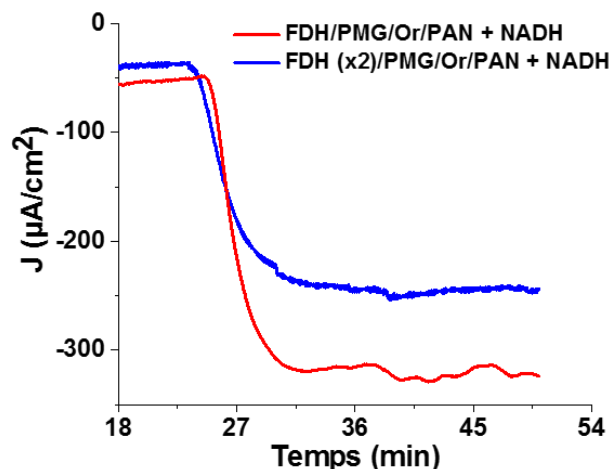


Figure V.12 : Activité électrochimique des bioélectrodes dans le tampon phosphate saturé de CO_2 (pH 8,0) analysée par des mesures chronoampérométriques à $-0,8 \text{ V}$ vs Ag/AgCl en faisant varier la concentration de l'enzyme FDH immobilisé à la surface de l'électrode.

V.7 Discussion

La comparaison avec la littérature n'est pas simple, car l'utilisation de l'enzyme FDH a été principalement rapportée pour la réduction enzymatique complète du CO₂ en méthanol ou en éthanol [15]. Dans le cas de l'électrosynthèse enzymatique de l'acide formique par réduction du CO₂ dans un système bioélectrochimique [11], les espèces ont été introduites successivement en solution (PNR en tant que médiateur redox, NADH et FDH). À - 0,8 V, des valeurs plus élevées de la concentration d'acide formique ont été produites (151,9 mg/L) à partir des calculs basés sur la concentration de l'enzyme. Cependant, l'efficacité actuelle résultante n'était que de 12,7%. Un autre travail a décrit la conversion du CO₂ par le FDH en présence de NADH en solution. Ce dernier a été régénéré par un complexe Rh à l'électrode de Cu, ce qui a entraîné un maximum de 0,08 mM de HCOOH produit en 90 min d'électrolyse [20]. Dans la littérature, des rendements supérieurs d'acide formique jusqu'à 95,6% ont été rapportés pour la catalyse chimique du CO₂ en présence de FDH immobilisée dans le gel hybride alginate-silice avec du NADH utilisé comme cofacteur sacrificiel dans la solution [44].

Dans le présent travail, la production et la quantité d'acide formique (16 mg/L, 24 mM) ainsi que l'efficacité de courant résultante (59%) prouvent que la biocathode basée sur des nanofibres de PAN revêtus par une couche d'Or dont l'ensemble est modifiée par le médiateur PMG présente une efficacité compétitive comparée à la littérature. Nous nous attendons à ce que ce nouveau type de bioélectrode soit très avantageux pour la conception de biocapteurs à haute performance et de dispositifs électrochimiques grâce aux propriétés améliorées en termes de densité de courant, de performance et de stabilité.

V.8 Conclusion générale

Ce chapitre montre les différentes étapes de conception des bioelectrodes de type FDH/PMG/Or/PAN et FDH/PMG/Or pour la réduction enzymatique du CO₂ en acide formique et l'influence de plusieurs paramètres sur leur performance.

Dans ce travail, nous avons montré que (i) la structure tridimensionnelle des nanofibres de PAN revêtus par une couche d'Or fournit une structure poreuse unique pour l'immobilisation des enzymes, (ii) l'importance de NADH et sa régénération in situ par le PMG pour atteindre des

densités de courant compétitives, ce qui entraîne l'obtention d'une bioélectrode efficace pour la conversion du CO₂ en acide formique. La bioélectrode résultante a délivré des densités de courant six fois plus élevée que la densité de courant délivrée par des bioélectrodes plates à base d'Or après une semaine et est restée après 1 mois, trois fois plus efficace qu'une bioélectrode plate. Les conclusions majeures qu'on peut tirer de ce chapitre sont les suivantes :

- La présence des nanofibres de PAN améliore significativement la densité de courant de réduction grâce à l'augmentation de la surface active électrochimique.
- La couche d'Or déposée par pulvérisation cathodique (PVD) sur les nanofibres de PAN a pour rôle de rendre le matériau conducteur et d'augmenter davantage la surface spécifique. L'augmentation du temps de pulvérisation génère une couche d'or plus épaisse qui présente à la fois une meilleure conduction électrique et une plus grande surface redox accessible de l'électrode. Un temps de pulvérisation optimal de 20 min a été choisi comme la concentration optimale pour la construction de la bioélectrode.
- La présence de NADH en solution et sa régénération in situ par le PMG est indispensable pour l'obtention de densités de courant efficaces et le transfert d'électrons.
- Le doublement de la concentration de l'enzyme FDH n'a aucun avantage pour la réduction du CO₂, probablement en raison de l'agrégation des enzymes à une concentration plus élevée.
- Le dépôt d'une couche de chitosane (CS) combinée avec du glutaraldéhyde (GA) à la surface de l'électrode FDH/PMG/Or/PAN est essentiel pour créer une structure plus dense et plus stable, capable de maintenir les enzymes actives.
- La stabilité à long terme (8 mois) de la densité de courant délivrée par la bioélectrode FDH/PMG/Or/PAN est expliquée par le fait qu'une orientation appropriée améliorée a été adoptée par certaines enzymes basées sur des interactions électrostatiques ou/et une meilleure perméabilité des espèces en solution à travers le film de chitosane induit après le premier test électrochimique. De plus, la structure poreuse unique de l'électrode Or/PAN

a évité la désorption complète des enzymes FDH de l'électrode et a diminué la résistance au transfert de masse.

Finalement, les mesures chronoamprométriques, effectuées dans ce travail, ont révélé la potentialité de la bioélectrode FDH/PMG/Or/PAN pour effectuer un transfert direct d'électrons pour une proportion des enzymes FDH avec une orientation spécifique tout en améliorant la connexion électrique avec la surface de l'électrode. L'amélioration de ces bioélectrodes nanostructurées en termes d'activité électrochimique et de stabilité nous encourage à optimiser davantage la structure 3D de notre matériau pour considérer le pompage direct d'électrons dans l'enzyme FDH. Cette optimisation va offrir un moyen facile et efficace pour la réduction du CO₂, en évitant l'utilisation du NADH coûteux pour d'autres applications.

V.9 Références

1. Keller, K., D. McInerney, and D.F. Bradford, *Carbon dioxide sequestration: how much and when?* Climatic Change, 2008. **88**(3-4): p. 267-291.
2. Lal, R., *Sequestering atmospheric carbon dioxide*. Critical Reviews in Plant Science, 2009. **28**(3): p. 90-96.
3. Cox, P.M., Betts, Richard A., Jones, Chris D., Spall, Steven A., Totterdell, Ian J., *Acceleration of global warming due to carbon-cycle feedbacks in a coupled climate model*. Nature, 2000. **408**(6809): p. 184-187.
4. Reda, T., Plugge, Caroline M, Abram, Nerilie J, Hirst, Judy, *Reversible interconversion of carbon dioxide and formate by an electroactive enzyme*. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2008. **105**(31): p. 10654-10658.
5. Goldemberg, J., *United Nations Development Programme, United Nations, Department of Economic and Social Affairs and World Energy Council, (2000)*. World Energy Assessment: Energy and the Challenge of Sustainability.
6. Change, C., *Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. 2007, IPCC, Geneva, Switzerland.
7. Torsten Reda, C.M.P., Nerilie J. Abram and Judy Hirst *Reversible interconversion of carbon dioxide and formate by an electroactive enzyme*. PNAS, 2008. **105**(31): p. 10654–10658.
8. Cazelles, R., Drone, Jullien, Fajula, François, Ersen, Ovidiu, Moldovan, Simona, Galarnéau, Anne, *Reduction of CO₂ to methanol by a polyenzymatic system encapsulated in phospholipids–silica nanocapsules*. New Journal of Chemistry, 2013. **37**(11): p. 3721-3730.
9. Xu, S.-w., Lu, Yang, Li, Jian, Jiang, Zhong-yi, Wu, Hong, *Efficient Conversion of CO₂ to Methanol Catalyzed by Three Dehydrogenases Co-encapsulated in an Alginate– Silica (ALG– SiO₂) Hybrid Gel*. Industrial & engineering chemistry research, 2006. **45**(13): p. 4567-4573.

10. Sun, Q., Jiang, Yanjun, Jiang, Zhongyi, Zhang, Lei, Sun, Xiaohui, Li, Jian, *Green and efficient conversion of CO₂ to methanol by biomimetic coimmobilization of three dehydrogenases in protamine-templated titania*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2009. **48**(9): p. 4210-4215.
11. Srikanth, S., Maesen, Miranda, Dominguez-Benetton, Xochitl, Vanbroekhoven, Karolien, Pant, Deepak, *Enzymatic electrosynthesis of formate through CO₂ sequestration/reduction in a bioelectrochemical system (BES)*. Bioresource technology, 2014. **165**: p. 350-354.
12. Schlager, S., Fuchsbauer, Anita, Haberbauer, Marianne, Neugebauer, Helmut, Sariciftci, N Serdar, *Carbon dioxide conversion to synthetic fuels using biocatalytic electrodes*. Journal of Materials Chemistry A, 2016.
13. Kim, D., Resasco, Joaquin, Yu, Yi, Asiri, Abdullah Mohamed, Yang, Peidong, *Synergistic geometric and electronic effects for electrochemical reduction of carbon dioxide using gold-copper bimetallic nanoparticles*. Nature communications, 2014. **5**.
14. Schlager, S., Dumitru, Liviu Mihai, Haberbauer, Marianne, Fuchsbauer, Anita, Neugebauer, Helmut, Hiemetsberger, Daniela, Wagner, Annika, Portenkirchner, Engelbert, Sariciftci, Niyazi Serdar, *Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide to Methanol by Direct Injection of Electrons into Immobilized Enzymes on a Modified Electrode*. ChemSusChem, 2016. **9**(6): p. 631-635.
15. Schlager, S., Fuchsbauer, Anita, Haberbauer, Marianne, Neugebauer, Helmut, Sariciftci, Niyazi Serdar, *Carbon dioxide conversion to synthetic fuels using biocatalytic electrodes*. Journal of Materials Chemistry A, 2017. **5**(6): p. 2429-2443.
16. Shi, J., Jiang, Yanjun, Jiang, Zhongyi, Wang, Xueyan, Wang, Xiaoli, Zhang, Shaohua, Han, Pingping, Yang, Chen, *Enzymatic conversion of carbon dioxide*. Chemical Society Reviews, 2015. **44**(17): p. 5981-6000.
17. Obert, R., Dave, Bakul C., *Enzymatic Conversion of Carbon Dioxide to Methanol: Enhanced Methanol Production in Silica Sol-Gel Matrices*. Journal of the American Chemical Society, 1999. **121**(51): p. 12192-12193.
18. Dibenedetto, A., Stufano, Paolo, Macyk, Wojciech, Baran, Tomasz, Fragale, Carlo, Costa, Mirco, Aresta, Michele, *Hybrid technologies for an enhanced carbon recycling based on the enzymatic reduction of CO₂ to methanol in water: chemical and photochemical NADH regeneration*. ChemSusChem, 2012. **5**(2): p. 373-378.
19. Luo, J., Meyer, Anne S, Mateiu, Ramona Valentina, Pinelo, Manuel, *Cascade catalysis in membranes with enzyme immobilization for multi-enzymatic conversion of CO₂ to methanol*. New biotechnology, 2015. **32**(3): p. 319-327.
20. Kim, S., Kim, Min Koo, Lee, Sang Hyun, Yoon, Sungho, Jung, Kwang-Deog, *Conversion of CO₂ to formate in an electroenzymatic cell using Candida boidinii formate dehydrogenase*. Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic, 2014. **102**: p. 9-15.
21. Addo, P.K., Arechederra, Robert L, Waheed, Abdul, Shoemaker, James D, Sly, William S, Minteer, Shelley D, *Methanol production via bioelectrocatalytic reduction of carbon dioxide: role of carbonic anhydrase in improving electrode performance*. Electrochemical and Solid-State Letters, 2011. **14**(4): p. E9-E13.
22. Dominguez-Benetton, X., Srikanth, S, Satyawali, Y, Vanbroekhoven, K, Pant, D, *Enzymatic electrosynthesis: An overview on the progress in enzyme-electrodes for the production of electricity, fuels and chemicals*. J. Microb. Biochem. Technol. S, 2013. **6**(2).
23. Kim, J., H. Jia, and P. Wang, *Challenges in biocatalysis for enzyme-based biofuel cells*. Biotechnology advances, 2006. **24**(3): p. 296-308.
24. Greiner, A. and J.H. Wendorff, *Electrospinning: a fascinating method for the preparation of ultrathin fibers*. Angewandte Chemie International Edition, 2007. **46**(30): p. 5670-5703.

25. Chen, H. and Y.L. Hsieh, *Enzyme immobilization on ultrafine cellulose fibers via poly (acrylic acid) electrolyte grafts*. Biotechnology and bioengineering, 2005. **90**(4): p. 405-413.
26. Wang, Z.-G., Wan, Ling-Shu, Liu, Zhen-Mei, Huang, Xiao-Jun, Xu, Zhi-Kang, *Enzyme immobilization on electrospun polymer nanofibers: an overview*. Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic, 2009. **56**(4): p. 189-195.
27. Selloum, D., Chaaya, A Abou, Bechelany, M, Rouessac, V, Miele, P, Tingry, S, *A highly efficient gold/electrospun PAN fiber material for improved laccase biocathodes for biofuel cell applications*. Journal of Materials Chemistry A, 2014. **2**(8): p. 2794-2800.
28. Powell, C.F., Oxley, Joseph H, Blocher, John Milton, Klerer, J, *Vapor deposition*. Journal of The Electrochemical Society, 1966. **113**(10): p. 266C-269C.
29. Westwood, W.D., *Sputter Deposition AVS Education Committee Book Series, Vol. 2*. New York, NY: AVS, 2003.
30. Matthews, A.R., Suzanne L, *Coatings and Surface Engineering: Physical Vapor Deposition*. Mechanical Engineers' Handbook, 2005.
31. Alami, J., Gudmundsson, JT, Bohlmark, J, Birch, Jens, Helmersson, Ulf, *Plasma dynamics in a highly ionized pulsed magnetron discharge*. Plasma Sources Science and Technology, 2005. **14**(3): p. 525.
32. Uhlenbruck, S., Nédélec, Ronan, Sebold, Doris, Buchkremer, Hans Peter, Stöver, Detlev, *Electrode and electrolyte layers for solid oxide fuel cells applied by physical vapor deposition (PVD)*. ECS Transactions, 2011. **35**(1): p. 2275-2282.
33. Thornton, J.A., *High Rate Thick Film Growth*. Annual Review of Materials Science, 1977. **7**(1): p. 239-260.
34. Döring, S., P. Birke, and W. Weppner, *Comparison between rf-sputtered and electron beam evaporated thin electrode and electrolyte films for application in rechargeable lithium microbateries*. Ionics, 1997. **3**(3): p. 184-193.
35. Wang, X., C.J. Summers, and Z.L. Wang, *Large-Scale Hexagonal-Patterned Growth of Aligned ZnO Nanorods for Nano-optoelectronics and Nanosensor Arrays*. Nano Letters, 2004. **4**(3): p. 423-426.
36. Bechelany, M., Maeder, Xavier, Riesterer, Jessica, Hankache, Jihane, Lerosé, Damiana, Christiansen, Silke, Michler, Johann, Philippe, Laetitia, *Synthesis mechanisms of organized gold nanoparticles: influence of annealing temperature and atmosphere*. Crystal Growth & Design, 2010. **10**(2): p. 587-596.
37. El Ichi, S., Zebda, A., Alcaraz, J. P., Laaroussi, A., Boucher, F., Boutonnat, J., Reverdy-Bruas, N., Chaussy, D., Belgacem, M. N., Cinquin, P., Martin, D. K., *Bioelectrodes modified with chitosan for long-term energy supply from the body*. Energy & Environmental Science, 2015. **8**(3): p. 1017-1026.
38. Li, S., Zhu, Xiaoying, Zhang, Wei, Xie, Guoming, Feng, Wenli, *Hydrogen peroxide biosensor based on gold nanoparticles/thionine/gold nanoparticles/multi-walled carbon nanotubes–chitosans composite film-modified electrode*. Applied Surface Science, 2012. **258**(7): p. 2802-2807.
39. Hu, Y., Zhang, Zhaohui, Li, Jiaying, Zhang, Huabin, Luo, Lijuan, Yao, Shouzhuo, *Electrochemical imprinted sensor for determination of oleanic acid based on poly (sodium 4-styrenesulfonate-co-acrylic acid)-grafted multi-walled carbon nanotubes-chitosan and cobalt hexacyanoferrate nanoparticles*. Biosensors and Bioelectronics, 2012. **31**(1): p. 190-196.
40. Engel, A.B., Holade, Yaovi, Cornu, David, Servat, Karine, Napporn, Teko W, Kokoh, K Boniface, Tingry, Sophie, *Optimization of Chitosan Film-Templated Biocathode for Enzymatic Oxygen Reduction in Glucose Hybrid Biofuel Cell*. Journal of The Electrochemical Society, 2017. **164**(2): p. G29-G35.

41. Bard, A.J. and L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. . John Wiley and Sons: New York, 2000.
42. Wen, M., Liu, Haiqing, Zhang, Feng, Zhu, Yuanzheng, Liu, Di, Tian, Yang, Wu, Qingsheng, *Amorphous FeNiPt nanoparticles with tunable length for electrocatalysis and electrochemical determination of thiols*. *Chemical Communications*, 2009(30): p. 4530-4532.
43. Flexer, V., Brun, Nicolas, Courjean, Olivier, Backov, Renal, Mano, Nicolas, *Porous mediator-free enzyme carbonaceous electrodes obtained through Integrative Chemistry for biofuel cells*. *Energy & Environmental Science*, 2011. **4**(6): p. 2097-2106.
44. Lu, Y., Jiang, Zhong-yi, Xu, Song-wei, Wu, Hong, *Efficient conversion of CO₂ to formic acid by formate dehydrogenase immobilized in a novel alginate–silica hybrid gel*. *Catalysis Today*, 2006. **115**(1): p. 263-268.

Conclusion générale

Le but principal de cette thèse était d'élaborer des réseaux des nanofils de ZnO (1D) sur une couche mince de ZnO (couche de germination) de différentes épaisseurs. Le contrôle de la croissance des nanofils a été effectué en combinant la méthode d'électrodéposition avec la technique de dépôt de couches atomiques (ALD). En parallèle, nous étions intéressés à utiliser une structure 3D alternative aux nanofils qui pourrait posséder des propriétés physiques similaires et des surfaces actives plus élevées, ce qui est le cas des oursins organisés à base de nanofils de ZnO. Cette architecture en 3D a été élaborée en combinant la méthode de structuration de surface (auto-assemblage des sphères de polystyrène) avec la technique d'ALD et l'électrodéposition. Ensuite, ces nanostructures de dimensions et morphologies contrôlées ont été utilisées dans la fabrication de cellules solaires à colorant DSSC (ZnO/TiO₂) afin d'augmenter leur rendement photovoltaïque. Ces matériaux ont été également utilisés pour la construction de cellules solaires de type II formés des oursins organisés à base de nanofils de ZnO recouverts de couches d'oxyde de cuivre (Cu₂O). En outre, la conception des capteurs d'ultraviolet en utilisant les nanostructures 1D et 3D a été étudiée. Finalement, le travail de cette thèse a été également basé sur la préparation d'une bioélectrode à base de nanofibres de polyacrylonitrile (PAN) recouverts par une couche d'or pour la réduction enzymatique du CO₂ en biocarburants utiles.

- Nous avons tout d'abord étudié systématiquement les paramètres de dépôt et de contrôle sur la formation des nanofils et des oursins de ZnO depuis l'étape de nucléation jusqu'à celle de croissance, et proposé un mécanisme de croissance. A partir de ces études, plusieurs approches ont été proposées pour contrôler les dimensions, la densité et la cristallinité des nanofils de ZnO : Le diamètre des nanofils de ZnO augmente avec l'épaisseur de la couche tampon (constitué par les germes de ZnO) alors que nous observons une diminution significative de la densité des nanofils.
- La taille des cristallites constituant la couche tampon de ZnO varie proportionnellement avec la quantité (cycles ALD) de ZnO déposée.
- La densité des nanofils de ZnO diminue proportionnellement avec la densité des grains en augmentant l'épaisseur de la couche tampon.

- La plupart des nanofils de ZnO présentent une haute cristallinité et sont dirigés selon l'axe c avec une orientation préférentielle [0001]. Par contre, pour certains nanofils, il semble qu'il y ait une macle de deux cristaux ou plusieurs cristaux.

Ainsi, des nanofils de ZnO ont été contrôlés d'une façon très précise avec un diamètre variant entre 57 et 170 nm, une longueur variant entre 750 jusqu'à 1500 nm et une densité variant entre $0,96 \times 10^9$ et $25,76 \times 10^9$ nanofils/cm². De plus, la couche tampon de ZnO déposée par ALD a servi également de barrière électronique dans les cellules solaires à colorant en plus de son rôle majeur sur la nucléation des nanofils de ZnO.

Des études ont été faites sur l'application des réseaux de nanofils et des oursins de ZnO dans les cellules solaires à colorant DSSC constituées de ZnO/TiO₂. Les mesures UV-Visible ont mis en valeur l'importance de l'architecture en 3D d'oursins de ZnO en termes d'absorption de lumière par rapport à la nanostructure 1D de nanofils de ZnO. De plus, l'augmentation du temps de traitement des sphères de PS par plasma O₂ diminue la surface active totale des oursins de ZnO. En outre, nous avons constaté qu'une surface active supérieure de PS ~ 1 µm par rapport à celle de PS ~ 5 µm peut être défavorable pour le processus de collection d'électrons car elle peut augmenter les centres de recombinaison à travers la structure. Une épaisseur optimale de la couche de barrière de recombinaison (TiO₂) est proposée pour avoir une meilleure performance de la cellule DSSC. Par ailleurs, l'ajout de nanoparticules de TiO₂ sur les nanostructures de ZnO déjà recouverts d'une couche de TiO₂ peut augmenter davantage la surface active et par conséquent, augmenter l'efficacité de conversion de la cellule solaire DSSC. En conséquence, des résultats encourageants sur la cellule solaire DSSC ont été trouvés en variant l'épaisseur de la couche tampon (ZnO) et en passant des nanofils aux oursins de ZnO. L'élaboration de multicouches d'oursins de ZnO augmente davantage l'absorbance, en raison de l'augmentation de la matière sur l'échantillon ainsi que l'augmentation de la surface active. Cependant, l'efficacité globale semble être affectée négativement en raison de l'augmentation de la distance de transfert des électrons tout au long de la structure.

Dans ce travail, nous avons également démontré, la capacité de contrôler l'épaisseur des couches de Cu₂O électrodéposées, pour la première fois, sur les oursins organisés à base de nanofils de ZnO. Nous avons estimé l'alignement de la bande interdite à 1,7 eV à l'interface ZnO /Cu₂O par mesure d'absorption. La structure ZnO / Cu₂O à base d'oursins de ZnO a été testée dans

l'application photovoltaïque. Nous montrons que la conception d'une cellule photovoltaïque de type II à base de ZnO/Cu₂O améliore le V_{OC} et le facteur de forme FF grâce à (i) l'absorption de photons dans le domaine visible en réduisant la recombinaison des paires électrons-trous à l'interface p-n, (ii) la cristallinité élevée des oursins organisés à base de nanofils de ZnO à grande surface active et (iii) le faible décalage du réseau entre ZnO (0001) et Cu₂O (111) ce qui minimise les défauts aux interfaces Cu₂O / ZnO.

Des capteurs d'UV à base de nanofils et d'oursins de ZnO ont été élaborés en combinant les techniques d'ALD et d'électrodéposition. Ces dispositifs ont offert une sensibilité, une vitesse et une stabilité élevées. En outre, améliorer davantage les performances et éliminer l'humidité dans le capteur UV nécessitent une passivation de surface pour interdire le contact avec l'atmosphère. La protection peut être effectuée en déposant une couche fine d'oxyde conducteur transparent (tel que l'ITO : Indium Tin Oxide ou le TCO : Transparent Conductive Oxide).

Finalement, les différentes étapes de conception des bioélectrodes de type FDH/PMG/Or/PAN et FDH/PMG/Or pour la réduction enzymatique du CO₂ en acide formique ont été également détaillées en analysant l'influence de plusieurs paramètres sur leur performance. Nous avons démontré que la présence de la structure en 3D à base de nanofibres de PAN améliore significativement la densité de courant de réduction grâce à l'augmentation de la surface active électrochimique. La couche d'Or déposée par pulvérisation cathodique (PVD) sur les nanofibres de PAN a pour rôle de rendre le matériau conducteur et d'augmenter davantage la surface spécifique. De plus, la présence du co-enzyme NADH en solution et sa régénération in situ par le médiateur PMG est indispensable pour l'obtention de densités de courant efficaces et le transfert d'électrons. En outre, le dépôt d'une couche de chitosane (CS) combinée avec du glutaraldéhyde (GA) à la surface de l'électrode FDH/PMG/Or/PAN est essentiel pour créer une structure plus dense et plus stable, capable de maintenir les enzymes actives. Tous ces paramètres contrôlés ont augmenté la stabilité de la bioélectrode jusqu'à 8 mois. Nous nous attendons à ce que ce nouveau type de bioélectrode soit très avantageux pour la conception de biocapteurs à haute performance et de dispositifs électrochimiques grâce aux propriétés améliorées en termes de densité de courant, de performance et de stabilité.

Publications et Conférences

I. Revues à comité de lecture

- 1- *'Urchin-inspired ZnO-TiO₂ Core-Shell as building blocks for dye sensitized solar cells'*
Karam Chantal, G.-N.C., Habchi Roland, Herro Ziad, Abboud Nadine, Khoury Antonio, Tingry Sophie, Miele Philippe, Utke Ivo, Bechelany Mikhael, **Materials & Design**, 2017. 126: p. 314-321.

II. Conférences

1. *'Catalyseurs d'hydrogénation à base de Rh(0) colloïdal dispersé sur des supports acides mésoporeux hexagonaux et mésocellulaires'*
Chantal Karam, Maya Boutros, Franck Launay, **21^{ème} Conférence Scientifique Internationale LAAS « Horizon 2020 Avancées scientifiques et technologiques » (Lebanon, Saint Joseph University (USJ)), (17/04/2015)**
2. *'Conception des oursins à base de nanofils de ZnO pour des applications en photovoltaïques'*
C. Karam, R. Habchi, S. Tingry, Z. Herro, A. Khoury, P. Miele, M. Bechelany, **22^{ème} Conférence Scientifique Internationale LAAS « The Social Avenues of Research » (Lebanon, the Holy Spirit University of Kaslik (USEK)), (14-15/04/2016)**
3. *'Elaboration and characterization of urchin-like zinc oxide nanowires for photovoltaic applications'*
Chantal KARAM, Roland HABCHI, Sophie TINGRY, Ziad HERRO, Antonio KHOURY, Philippe MIELE, Mikhael BECHELANY, **3rd International Conference on Bioinspired and Biobased Chemistry & Materials (Nice, France), (16-19/10/2016)**
4. *'Efficient conversion of CO₂ to fuel resources using formate dehydrogenase immobilized on gold/electrospun PAN fiber material'*
C. Karam, R. Habchi, A. Khoury, P. Miele, S. Tingry, M. Bechelany, **23^{ème} Conférence Scientifique Internationale LAAS « Research and Science in the Service of Humanity » (Lebanon, the Lebanese University (UL)), (6-7/04/2017)**

Annexe

Annexe A. Méthodes de caractérisation

II.A.1 Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour Scanning Electron Microscopy en anglais) est une technique capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électrons-matière [1]. Ces électrons qui irradient la surface de l'échantillon pénètrent profondément dans le matériau et affectent un volume appelé "poire d'interaction" (Figure II.A1 a). L'interaction entre les électrons et l'échantillon provoque la formation d'électrons secondaires de plus faible énergie. Ils sont amplifiés puis détectés et convertis en un signal électrique. Ce processus est réalisé en chaque point de l'échantillon par un balayage du microscope. La figure II.A1 b ci-dessous illustre l'ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon. L'ensemble des rayonnements apportent différents types d'informations sur la matière dont est constitué l'échantillon et permet donc de reconstruire la topographie de l'échantillon et de fournir une image en relief.

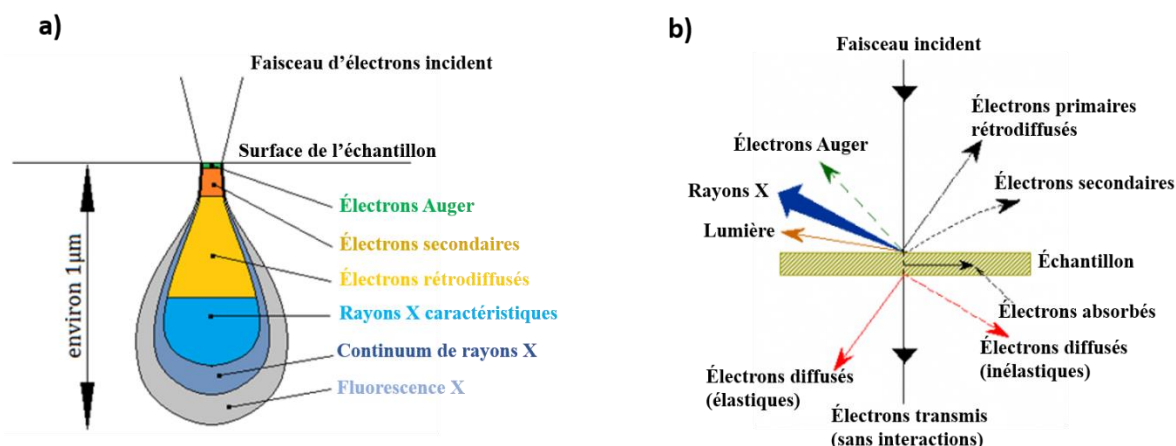


Figure II.A1 : a) Poire d'interaction [2] et b) l'ensemble des radiations émises lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons incident et l'échantillon [3].

La morphologie de tous nos échantillons synthétisés durant la thèse a été observée en coupe transverse et en vue plane par le microscope électronique à balayage Hitachi S-4800 qui est installé au sein de l'IEM (dans la plateforme microscopie) (Figure II.A2). Nous utilisons des faibles tensions d'accélération de l'ordre de 2kV, afin de minimiser les effets de charge et de contamination des dépôts. En plus, nous avons métallisé les échantillons semi-conducteurs en déposant à leur surface une fine couche de platine (Pt). Ce microscope utilise un faisceau d'électrons accéléré de 500 V à 30 kV et offre une résolution maximale de 1 nm. Pour l'imagerie, le MEB Hitachi S-4800 utilise des détecteurs d'électrons secondaires et de rétrodiffusion. Pour le stockage numérique et le traitement d'images, le microscope S-4800 utilise un système de capture d'image. Il peut contenir à la fois trois échantillons. La taille maximale d'un échantillon est de 100 mm. L'étage d'échantillonnage peut tourner 360° et incliner de -5° à 70° (Figure II.A2).



Figure II.A2 : Microscope électronique à balayage (Hitachi, S-4800).

A partir des micrographies obtenues, les différentes dimensions et densités des réseaux de nanofils et des oursins organisés à base de nanofils de ZnO sont calculés en utilisant le programme informatique ImageJ en différents points d'un échantillon donné. Le diamètre et la densité de surface des nanofils sont mesurés à partir des photos prises en vues planes et à des distances légèrement inférieures des sommets des nanofils et des oursins organisés à base de nanofils de ZnO. La longueur est déterminée à partir des photos des coupes transverses des échantillons. Pour chaque dimension (diamètre ou longueur), une centaine de nanofils sont mesurés afin d'obtenir des valeurs moyennes par des méthodes statistiques. Concernant la densité de surface des nanofils, nous examinons environ 5 endroits pour calculer la surface spécifique pour un échantillon donné et nous comptons le nombre de nanofils en prenant à la fin une valeur moyenne pour toute la surface.

II.A.2 Spectrométrie de rayons X à dispersion énergétique (EDX)

La spectroscopie de rayons X à dispersion énergétique (EDS ou EDX pour energy dispersive X-ray spectrometry en anglais) est basée sur l'analyse élémentaire ou la caractérisation chimique d'un échantillon. Elle s'appuie sur l'interaction entre une source d'excitation (faisceau d'électrons) et un échantillon. Ses capacités de caractérisation s'expliquent en grande partie par le principe fondamental selon lequel chaque élément a une structure atomique unique permettant un ensemble unique de pics sur son spectre d'émission électromagnétique [4] (qui est le principe principal de la spectroscopie).

L'analyse élémentaire de nos échantillons durant la thèse a été réalisée sur un microscope ZEISS (MEB, S-4500) fonctionnant à 20 kV et couplé avec un détecteur EDX de type Thermofisher.

II.A.3 Microscopie électronique à transmission (MET)

La microscopie électronique en transmission (MET, en anglais TEM pour Transmission Electron Microscopy) est basée sur un faisceau d'électrons « transmis » à travers un échantillon très mince. Les effets d'interaction entre les électrons et l'échantillon donnent naissance à une image, dont la résolution peut atteindre 0,08 nanomètre. Les images obtenues ne sont généralement pas explicites, et doivent être interprétées à l'aide d'un support théorique. L'intérêt principal de ce microscope est de pouvoir combiner cette grande résolution avec les informations de l'espace de Fourier, c'est-à-dire la diffraction. Il est aussi possible d'étudier la composition chimique de l'échantillon en étudiant le rayonnement X provoqué par le faisceau électronique [5].

Les observations à haute résolution ont été effectuées à l'aide d'un microscope JEOL ARM 200F Cold-FEG, avec une tension d'accélération de 200 kV. Les mesures de la microscopie électronique à transmission (MET) sont réalisées à la plateforme microscopie du Groupe de Physique des Matériaux (GPM) par monsieur Edy AZRAK. Les oursins organisés à base de nanofils de ZnO sont d'abord arrachés de leur substrat et suspendus dans de l'éthanol absolu. Ensuite, ils ont été déposés sur des grilles en cuivre constituée de membranes de carbone amorphe.

Les informations que nous avons obtenues par cette méthode sont la structure cristallographique et l'orientation des nanofils de ZnO ainsi que la porosité de ces derniers.

II.A.4 Faisceau d'ions focalisés (FIB)

La technique de faisceau d'ions focalisés (FIB pour Focused Ion Beam en anglais) est basée sur l'interaction des ions incidents avec les atomes surfacique de l'échantillon [6]. Le FIB se compose d'une source métal liquide (Gallium), d'une colonne ionique, de faisceau d'ions focalisés, des détecteurs (SESI ions et électrons secondaires, EBSD diffractions des électrons rétrodiffusés, TKD Kikuchi diffraction en transmission,...), d'un système de distribution de gaz et d'un système de contrôle, très similaire au MEB (Figure II.A3). La source d'ions métalliques à base de Gallium (Ga) est la source d'ion liquide la plus utilisée pour un FIB commercial.

Plusieurs types de signaux et de particules seront générés lorsque le faisceau d'ions Ga frappe la surface de l'échantillon. Le signal des électrons secondaires et des ions secondaires peut être collecté pour l'imagerie. Mais la résolution de l'imagerie FIB est inférieure à celle du MEB à cause du faisceau d'ions (10 nm [7]) qui ne peut pas être focalisé assez finement comme un faisceau d'électrons (5 nm [8]). Compte tenu du processus de pulvérisation cathodique, la quantité des atomes pulvérisée par faisceau d'ions est liée au courant de faisceau d'ions. Pour la pulvérisation cathodique des matériaux, le FIB fonctionne avec un courant de faisceau ionique élevé et une tension d'accélération élevée (30 keV), c'est ce qu'on appelle le processus de gravure (milling) de l'échantillon. Alors que, à faible courant ionique et faible tension d'accélération (2 keV), seule une petite quantité de matière peut être pulvérisée, c'est ce qu'on appelle le processus de nettoyage del'échantillon. La taille des caractéristiques limitées du gravure direct en FIB est d'environ 10 nm [9]. Il convient de mentionner ici que les ions Ga peuvent être implantés dans l'échantillon induisant des dommages (par exemple créer des défauts dans une structure cristalline). Pour cette raison, une couche protectrice est déposée (par exemple une couche de platine (Pt)) avant l'imagerie FIB.

Interaction des électrons et des ions avec l'échantillon

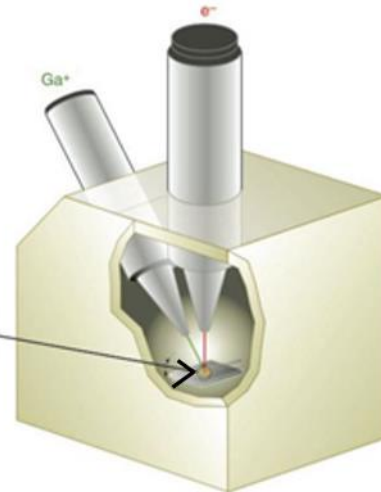


Figure II.A3: Illustration d'un système FIB-SEM à double faisceau typique qui montre l'interaction des électrons et des ions avec l'échantillon [10].

Les images en coupe transversale ont été prises à l'aide de la machine à double faisceaux FIB/MEB (FIB, ZEISS NVISION 40 FIB / MEB) avec une tension d'accélération de 30 kV et un courant d'ions de 11 nA. Les observations par FIB / MEB sont réalisées à la plateforme microscopie du Groupe de Physique des Matériaux (GPM). Cette machine nous a aidé à déterminer de nombreux paramètres fondamentaux tels que: la longueur et la densité des nanofils par oursin et les oursins par unité de surface, ainsi que la dimension des oursins.

II.A.5 Diffraction des Rayons X (DRX)

La diffraction des rayons-X (DRX) [11] est une technique utilisée pour avoir des informations sur la structure cristalline et les orientations cristallographiques des matériaux. Elle est basée sur l'interaction des rayons X avec les atomes du matériau. Les périodicités de l'arrangement atomique (structure) des cristaux, uniques d'une phase à l'autre, ont rendu possible d'identifier les phases cristallines par diffraction des rayons-X [12]. Ces périodicités sont dues à un empilement de plans identiques dans un cristal et sont décrites par des longueurs correspondantes aux distances entre les plans d'empilement ou plans réticulaires. Cette distance entre les plans réticulaires est nommée distance interréticulaire ou d_{hkl} (Figure II.A4). Les indices hkl se rapportent aux indices de Miller du plan considéré et désignent la direction considérée dans le cristal. Selon la loi de Bragg qui est définie par $2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda$ pour une certaine valeur de d_{hkl} , et un rayonnement X incident

monochromatique (longueur d'onde λ fixe), des intensités diffractées ne peuvent être observées qu'à des angles 2θ bien définis qui représentent un cône de diffraction entre le rayon diffracté et le rayon incident (avec n : ordre de diffraction).

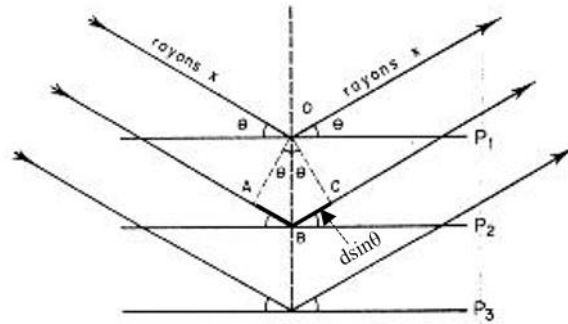


Figure II.A4: Schéma de diffraction de rayons x pour une famille de plans réticulaires [13]: P1, P2 et P3 sont les plans de cette famille ; θ est l'angle de Bragg.

Nos données de diffraction des rayons X ont été obtenues sur un diffractomètre Bruker D-8 GADDS en utilisant la géométrie Bragg-Brentano (θ - 2θ scans). Les rayons-X ont été produits à partir d'une source de radiation Cu $K\alpha$, avec une tension d'accélération de 40 kV et un courant de 20 mA. Après les mesures, nous obtenons un diagramme de diffraction ou un diffractogramme contenant les pics correspondants au matériau étudié. Les positions des pics, leurs intensités, leurs largeurs et leurs formes fournissent des informations importantes concernant les propriétés structurales et microstructurales du matériau (taille des grains, orientation, défauts...). Les principales informations étudiées pendant la thèse sont les suivantes :

- L'identification des phases, en comparant nos diffractogrammes (positions et intensités des raies diffractées) avec des spectres de phases connues de composés de référence stockés dans la base de données PDF (Powder Diffraction File).
- Les paramètres de mailles, par connaissance des positions des pics.
- La taille des cristallites, en calculant les largeurs des pics à mi-hauteur ou FWHM (Full Width at Half Maximum) et en l'introduisant dans la formule de Scherrer, qui est définie par :

$$D = \frac{K_w \lambda}{FWHM \cdot \cos \theta} \quad \text{Eq. II.1}$$

Tel que, D est la taille des cristallites (son diamètre si on l'estime sphérique), K_w est le facteur de forme [14], λ est la longueur d'onde des rayons-X incidents et θ est l'angle de Bragg.

II.A.6 Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique *non destructive* d'observation et de caractérisation de la composition moléculaire et de la structure externe d'un matériau. Cette technique est basée sur l'observation des modes vibratoires, rotatifs et autres modes à basse fréquence dans un système [15]. La spectroscopie Raman correspond à la diffusion impliquant l'échange d'énergie lumière-matière. En effet, la lumière diffusée par les molécules contient des photons dit Rayleigh, majoritaires, dont l'énergie $h\nu$ ($\nu = 1/\lambda$) est égale à celle de l'excitation $h\nu_{\text{diff}} = h\nu_0$, mais également des photons Raman, beaucoup moins nombreux, dont l'énergie est modifiée par des transitions vibrationnelles moléculaires : $h\nu_0 - h\nu_{\text{vib}}$ (photons Raman Stokes) et $h\nu_0 + h\nu_{\text{vib}}$ (photons Raman anti-Stokes) (Figure II.A5). Etant de plus forte probabilité (intensité), la composante Raman Stokes est utilisée par défaut pour l'analyse. Par la nature du phénomène de diffusion de lumière, la diffusion Raman est observable avec les longueurs d'onde d'excitation (source laser) allant de l'UV au proche IR, en passant par le visible. On parle de la diffusion Raman de résonance (RRS) quand la diffusion est accompagnée de transitions électroniques moléculaires (la longueur d'onde excitatrice est située dans la bande d'absorption électronique de l'analyte). La spectroscopie infrarouge produit des informations similaires, mais complémentaires.

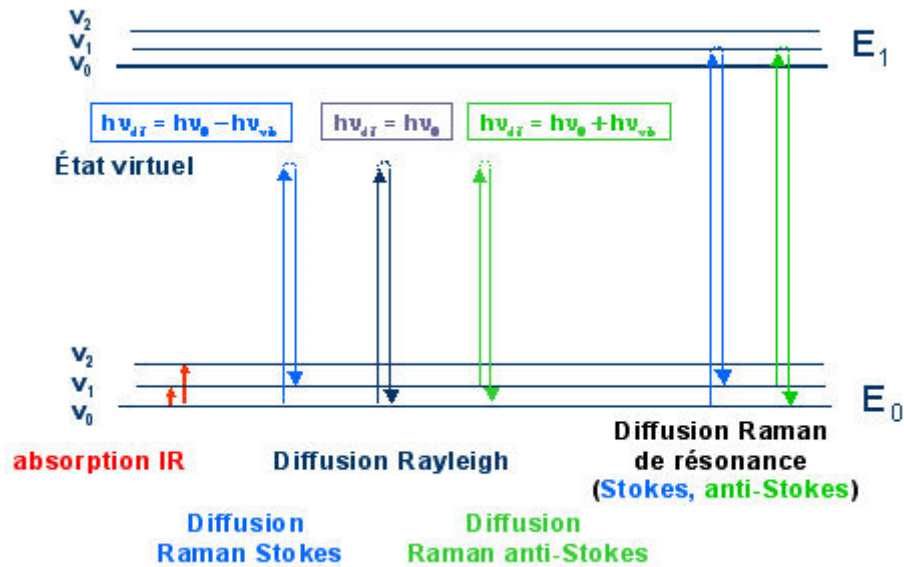


Figure II.A5: Les modes vibratoires et les transitions vibrationnelles lors de l'échange d'énergie lumière-matière [16].

Les spectres ont été obtenus sur un microscope Raman (Nova Spectra, ND-MDT) ayant une source laser avec une longueur d'onde de 532 nm et une lentille d'objectif de 50 × avec une ouverture numérique de 0,75. Les mesures sont réalisées à la plateforme spectroscopie du Laboratoire pour la science et la technologie des matériaux (EMPA) en Suisse. Les spectres ont été enregistrés à une résolution spectrale de $2,7 \text{ cm}^{-1}$ avec une puissance laser inférieure à $100 \mu\text{W}$ de sorte qu'il n'induit pas la transformation de phase des matériaux analysés (ZnO et TiO_2); Le temps d'exposition était de 30 s pour tous les échantillons.

II.A.7 Spectroscopie Infrarouge

La spectroscopie infrarouge est basée sur le traitement de la région infrarouge du spectre électromagnétique. Elle recouvre une large gamme de techniques, la plus commune étant un type de spectroscopie d'absorption. Comme pour toutes les techniques de spectroscopie, elle peut être employée pour l'identification de composés ou pour déterminer la composition d'un échantillon [17]. Les tables de corrélation de spectroscopie infrarouge sont largement présentes dans la littérature scientifique.

Les spectres infrarouges à transformée de Fourier (FTIR) ont été enregistrés sur un spectromètre Nicolet 370 FTIR à l'aide d'un système ATR.

II.A.8 Spectrophotométrie

La spectroscopie optique ou spectrophotométrie est une technique analytique quantitative qui permet de mesurer les propriétés optiques des matériaux [18]. Les propriétés optiques, des différentes nanostructures, mesurées par cette méthode sont la transmission totale (T) et la réflexion totale (R). T est le pourcentage de lumière qui passe à travers un matériau donné (T = 0 pour des matériaux complètement opaques, T = 100 % pour des matériaux complètement transparents). R correspond au pourcentage de réflexion de la lumière après le contact avec le matériau analysé. A partir de la mesure de ces deux paramètres, nous pouvons calculer l'absorption optique (A) qui est donnée par la relation suivante : $A = 100 - (T + R)$.

Ces mesures sont effectuées avec un spectrophotomètre Perkin Elmer, dans le domaine de l'ultraviolet-visible et de l'infrarouge entre 200 et 1000 nm. Le schéma de ce spectrophotomètre est présenté à la figure II.A6. Deux lampes (Deutérium : D₂, et Iodure de tungstène : WI) génèrent le faisceau. Ce dernier sera focalisé par un monochromateur sur un miroir qui le transmet sur un diviseur de faisceau. La division du faisceau est accomplie en deux parties égales (50/50 %) par le diviseur de faisceau et ceci avant qu'il arrive dans la sphère intégratrice. Un des faisceaux passe par la référence et l'autre par l'échantillon à analyser. La sphère intégrante permet d'analyser la partie diffusée de la lumière. Toute la lumière qui rentre dans cette sphère aux parois hautement réfléchissantes, selon n'importe quelle direction, est perpétuellement réfléchié jusqu'à ce qu'elle tombe sur les détecteurs (non présentés sur le schéma de la Figure II.A6, pour plus de clarté), qui sont situés dans la partie supérieure de la sphère.

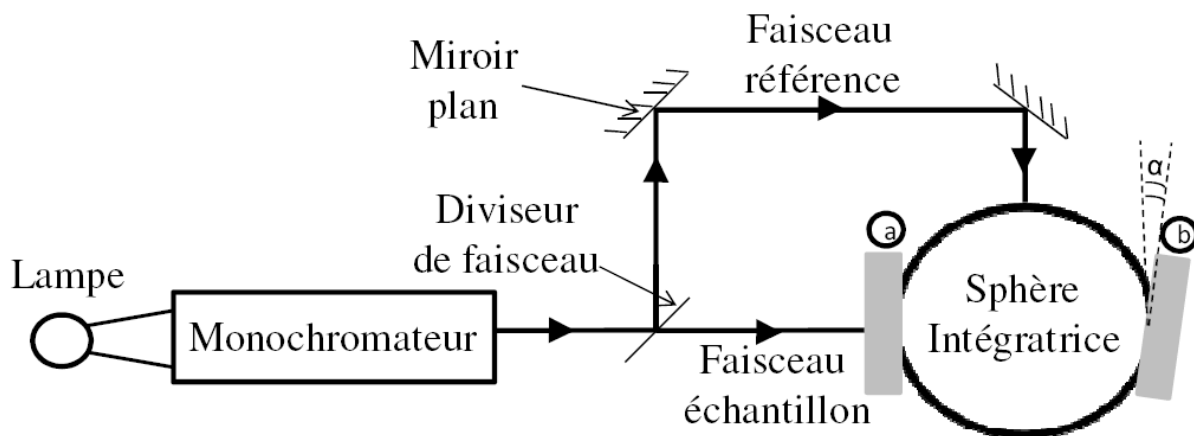


Figure II.A6 : Schéma du spectrophotomètre utilisé pour mesurer la transmission totale (en plaçant l'échantillon en position a), et la réflexion (en plaçant l'échantillon en position b) [19].

Avant de commencer les mesures, une ligne de base est effectuée dans le but de mesurer le rapport entre les signaux passant par la référence et ceux passant par la partie où devra être placé l'échantillon pendant les mesures.

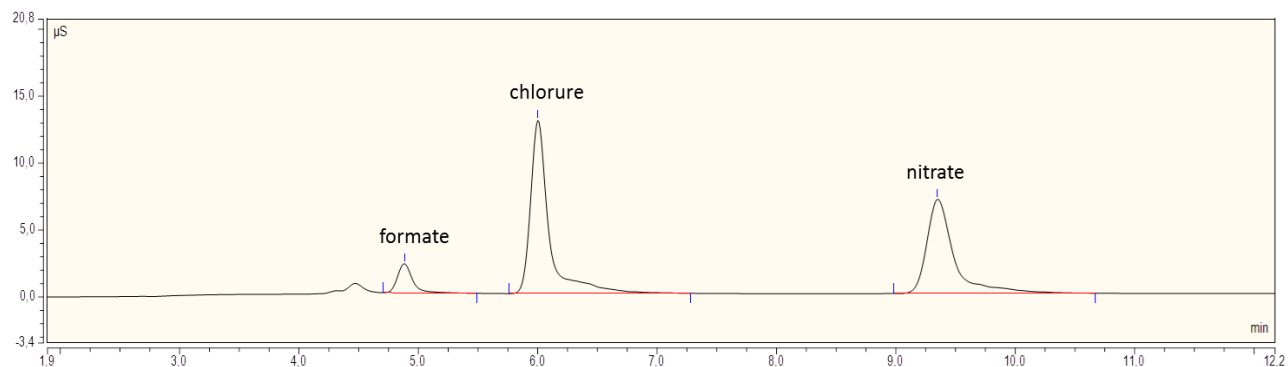
Pendant les mesures de transmissions, une pastille de sulfate de baryum (BaSO_4) est placée dans la sphère intégrante, à la position b de la figure II.A6. Cette pastille est un matériau dont la réflexion est connue à toutes les longueurs d'onde, pour réfléchir la lumière pendant la transmittance. Par contre, l'échantillon est placé à l'entrée de la sphère (position (a) sur la Figure II.A6). Ce qui fait que la lumière générée par la source traverse d'abord l'échantillon et la sphère ne récolte ainsi que la lumière qui a été transmise par l'échantillon.

Pendant les mesures de réflexions, l'échantillon est placé à la place de la pastille à la position b. Par conséquent, la lumière générée par la source va rentrer tout droit dans la sphère, être réfléchi par l'échantillon et être ensuite piégée dans la sphère. La conception de la sphère intégrante a été effectuée de manière que la sortie de la position b soit légèrement inclinée par rapport à la verticale (angle α entre lignes pointillées dans la figure) pour éviter que la lumière réfléchi par l'échantillon sans être diffusée ne ressorte directement par l'entrée de la sphère.

Notons que pendant toutes les analyses, l'échantillon est placé de façon à ce que la lumière passe tout d'abord par le dépôt synthétisé ensuite par le substrat, c'est-à-dire dans l'ordre suivant: lumière/air/dépôt/substrat/air.

1. Joy, D.C., *Scanning electron microscopy*. 2006: Wiley Online Library.
2. Haye, E., *Substitution anioniques et cationiques de films minces d'orthoferrite de lanthane LaFeO₃ élaborés par pulvérisation cathodique magnétron*. 2016, University of Namur.
3. COLLIEX, C., *La Microscopie Electronique*. 2008, Darmstadt, germany. 125
4. Goldstein, J., *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis: Third Edition*. 2003: Plenum.
5. Reimer, L., *Transmission electron microscopy: physics of image formation and microanalysis*. Vol. 36. 2013: Springer.
6. Melngailis, J., *Focused ion beam technology and applications*. Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics Processing and Phenomena, 1987. **5**(2): p. 469-495.
7. Orloff, J., *High-resolution focused ion beams*. Review of Scientific Instruments, 1993. **64**(5): p. 1105-1130.
8. Amelinckx, S., Van Dyck, Dirk, Van Landuyt, J, Van Tendeloo, Gustaaf, *Electron microscopy: principles and fundamentals*. 2008: John Wiley & Sons.
9. Frey, L., Lehrer, C, Ryssel, H, *Nanoscale effects in focused ion beam processing*. Applied Physics A: Materials Science & Processing, 2003. **76**(7): p. 1017-1023.
10. Volkert, C.A., Minor, Andrew M, *Focused ion beam microscopy and micromachining*. MRS bulletin, 2007. **32**(05): p. 389-399.
11. Cullity, B., Stock, SR, Stock, S, *Elements of X-ray Diffraction, 3rd edition* Prentice Hall. New Jersey, 2001.
12. Gravereau, P., *Introduction à la pratique de la diffraction des rayons X par les poudres*. . 2011, Université Bordeaux 1,; France.
13. Truche, C., *Characterization and quantification of clay minerals in expansive soils by infrared spectrometry on laboratory and field scales*. 2010, Université Paul Sabatier - Toulouse III.
14. J.L. Langford, A.J.C.W., J. Appl. Crystallogr., 1978. **11**: p. 102.
15. Ferraro, K., JR and Nakamoto, Ed.; *Introductory Raman spectroscopy*. 1994, Academic Press.
16. Butler, H.J., Ashton, Lorna, Bird, Benjamin, Cinque, Gianfelice, Curtis, Kelly, Dorney, Jennifer, Esmonde-White, Karen, Fullwood, Nigel J, Gardner, Benjamin, Martin-Hirsch, Pierre L, *Using Raman spectroscopy to characterize biological materials*. Nature protocols, 2016. **11**(4): p. 664-687.
17. Schrader, B., *Infrared and Raman spectroscopy: methods and applications*. 2008: John Wiley & Sons.
18. Skoog, D.A., Crouch, Stanley R., Holler, F. James, *Principles of instrumental analysis*. 2007, Belmont, CA: Thomson Brooks/Cole.
19. Nilapwar, S.M., Nardelli, Maria, Westerhoff, Hans V, Verma, Malkhey, *Absorption Spectroscopy*. Methods in enzymology, 2011. **500**: p. 59.

Annexe B. Chromatographie ionique



Le chromatogramme ionique représentatif de la solution électrolysée obtenue après une mesure chronoampermétrique à $-0,8$ V vs ECS appliqué à l'électrode FDH/PMG/Or/PAN dans un tampon phosphate (pH 8) pendant 8 heures.

Design of efficient formate dehydrogenase-based gold/electrospun fiber electrode for conversion of CO₂ to formic acid

C. Karam^{a,b}, R. Habchi^c, A. Khoury^b, V. Bonniol^a, P. Miele^a, S. Tingry^{a*}, M. Bechelany^{a*}

- a. European Institute of Membranes (IEM ENSCM UM CNRS UMR 5635), University of Montpellier, Place Eugene Bataillon, 34095 Montpellier, France.
- b. Applied Physics Laboratory, Lebanese University, Faculty of Sciences 2, BP 90656 Jdeidet, Lebanon.
- c. EC2M, Faculty of sciences 2, Campus Pierre Gemayel, Fanar, Lebanese University, 90656 Lebanon

ABSTRACT

This paper explores the capability of efficient electrochemical conversion of CO₂ to formic acid by using a three-dimensional polyacrylonitrile (PAN)/gold material and the enzyme formate dehydrogenase. The PAN/gold electrode was prepared using electrospinning and sputtering techniques. We demonstrate the immobilization of formate dehydrogenase in the porous material that operates jointly with its cofactor NADH present in solution. Effective reductive current densities are obtained with the *in situ* regeneration of NADH by the polymethylen green immobilized on the electrode surface, indicating their respective role in transferring electrons. Here we show that the porous material provides an original approach to greatly improve the bioelectrode stability that remains almost three times more effective than dense gold bioelectrode after one month. The enhanced performance of this bioelectrode makes it promising materials to improve electrochemical activity and stability in biosensors or biofuel cell applications.

Annexe D. (en cours de préparation)

The Design of multilayers of urchin-like ZnO nanowires coated with TiO₂ nanostructures for dye sensitized solar cells

Chantal Karam^{a,b}, Carlos Guerra-Nuñez^c, Roland Habchi^d, Sophie Tingry^a, Philippe Miele^a, Ivo Utke^{c*}, Mikhael Bechelany^{a*}

^aEuropean Institute of Membranes (IEM ENSCM UM CNRS UMR 5635), University of Montpellier, Place Eugene Bataillon, 34095 Montpellier, France

^bApplied Physics Laboratory, Lebanese University, Faculty of Sciences 2, BP 90656 Jdeidet, Lebanon.

^cEMPA, Swiss Laboratories for Materials Science and Technology, Laboratory for Mechanics of Materials and Nanostructures, Feuerwerkstrasse 39, 3602 Thun, Switzerland.

^dEC2M, faculty of sciences 2, Campus Pierre Gemayel, Fanar, Lebanese University, 90656 Lebanon.

ABSTRACT

We describe, for the first time, the design of a 3D architecture based on ordered multilayers of urchin-like ZnO nanowire (U-ZnO NWs) coated polystyrene (PS) spheres with high surface area. Two, three and four ordered layers of U-ZnO NWs were synthesized by using different sizes of PS spheres. The ordered layers of U-ZnO NWs were covered with a thin layer of anatase TiO₂ by atomic layer deposition (ALD) in combination with ~14 μm thick top layer of TiO₂ nanoparticles of 20 nm size. This core-shell concept has been used as photoanode in dye-sensitized solar cells (DSSCs). Good performance DSSCs were obtained as a result of the high dye loading and low recombination between nanowire and electrolyte. An improvement in the cell open-circuit voltage (V_{oc}) up to 0.74 V was achieved when assembling four layers of U-ZnO NWs (PS ~ 5 μm) building blocks coated with 10 nm thick TiO₂ ALD shells in combination with ~14 μm thick top layer of TiO₂ nanoparticles of 20 nm size. We have found that assembling organized layers of U-ZnO NWs significantly increase the surface area and provide a better collection of electrons.

Annexe E. (en cours de préparation)

Efficient conversion of CO₂ to fuel resources by formate dehydrogenase immobilized on gold doped copper/electrospun PAN fiber material

Chantal Karam^{a,b}, Carlos Guerra-Nuñez^c, Roland Habchi^d, Sophie Tingry^a, Philippe Miele^a, Ivo

Utke^{c*}, Mikhael Bechelany^{a*}

^aEuropean Institute of Membranes (IEM ENSCM UM CNRS UMR 5635), University of Montpellier, Place Eugene Bataillon, 34095 Montpellier, France

^bApplied Physics Laboratory, Lebanese University, Faculty of Sciences 2, BP 90656 Jdeidet, Lebanon.

^cEMPA, Swiss Laboratories for Materials Science and Technology, Laboratory for Mechanics of Materials and Nanostructures, Feuerwerkstrasse 39, 3602 Thun, Switzerland.

^dEC2M, faculty of sciences 2, Campus Pierre Gemayel, Fanar, Lebanese University, 90656 Lebanon.

ABSTRACT

Recycling CO₂ into valuable chemicals provides a great potential for reducing pollution and problems of greenhouse gases. Thus, this paper explores the capability of a highly efficient conversion of CO₂ to useful biofuels by using a three-dimensional polyacrylonitrile (PAN)/gold-doped copper material as bioelectrode for CO₂ enzymatic reduction reaction. The PAN/gold-Cu electrode was prepared using a homemade synthesis method, based on electrospinning followed by gold sputtering. This process produces unique porous material with large surface area that provides high loadings of enzymes and consequently enhances the electrochemical activity of the bioelectrodes. We proved that doping the gold layer with only 1% of copper (Cu) leads to a highly conversion of CO₂ to C₂ (acetate) and C₃ (lactate) products over C₁ product (formate).

Annexe F. (en cours de préparation)

Urchin-like ZnO NWs designed by combining atomic layer deposition and electrochemistry for UV sensor applications

Houssin Makhoul^{a,c,d}, Chantal Karam^{a,b}, Roland Habchi^e, Radhouane Chtourou^e, Sophie Tingry^a,

Philippe Miele^a, Mikhael Bechelany^{a*}

^aEuropean Institute of Membranes (IEM ENSCM UM CNRS UMR 5635), University of Montpellier, Place Eugene Bataillon, 34095 Montpellier, France

^bApplied Physics Laboratory, Lebanese University, Faculty of Sciences 2, BP 90656 Jdeidet, Lebanon.

^cLaboratoire de Nanomatériaux et Systèmes des Energies Renouvelables (LANSER), Centre de Recherche et des Technologies de l'énergie Borj Cedria, BP 95, 2050 Hammam-Lif, Tunisia

^dFaculté des sciences de Tunis, Université Tunis El Manar, Tunis, Tunisia

^eEC2M, faculty of sciences 2, Campus Pierre Gemayel, Fanar, Lebanese University, 90656 Lebanon.

ABSTRACT

We explored for the first time the ability of a 3D architecture based on U-ZnO NWs prepared by a low-cost method based on the combination of surface structuring methods (self-assembly of polystyrene spheres) with electrodeposition (ECD) and Atomic Layer Deposition (ALD) methods as a new material with a large surface area to enhance the performance of UV photodetection. The UV photoresponse current was doubled compared to the 1D nanostructure based on ZnO thin films due to the larger surface area provided by our 3D architecture of U-ZnO NWs. The greatly improved performance and the good stability of these nanostructured electrodes induce exciting materials for use in UV sensor applications.