

# *Architectures à base de nanostructures de carbone et de TiO<sub>2</sub> pour le photovoltaïque*

Johann Bouclé, johann.boucle@unilim.fr

Tél : 0587506762


Nathalie Herlin-Boime, nathalie.herlin@cea.fr


Tél : 0169083684

Equipe : ELITE, Limoges et CEA de Saclay

**Mots clés :** TiO<sub>2</sub>, nanotubes de carbone, graphène, cellules solaires, cellules photovoltaïques, perovskites hybrides, nanoparticules, composites

## **Résumé de la thèse :**

 Les cellules solaires hybrides à base de matériaux pérovskites ont démontré depuis 2012 des avancées significatives, avec des rendements de conversion de puissance aujourd'hui de l'ordre de 20%. Des efforts restent pourtant encore à fournir pour améliorer la photo-génération et la collecte des charges aux électrodes, en jouant notamment sur les propriétés de l'électrode nanostructurée assurant le transport des électrons. Dans ce contexte, l'utilisation de composites à base de nanoparticules de dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>) et de nano-objets de carbone (nanotubes de carbone ou graphène) paraît une stratégie prometteuse pour améliorer l'efficacité du transfert de charge aux électrodes. Les équipes d'XLIM et du CEA de Saclay ont ainsi démontré la pertinence de cette stratégie, en démontrant un gain significatif de performances de cellules solaires solides sensibilisées par des colorants par l'incorporation de nanotubes de carbone synthétisés par pyrolyse laser. Ce sujet de thèse s'inscrit dans la continuité de cette collaboration, avec pour objectif principal le développement de cellules solaires pérovskites basées sur des nanostructures composites à base de nano-objets de carbone et de TiO<sub>2</sub>. Pour ce faire, nous optimiserons la synthèse des nano-objets de carbone utilisés (nanotubes et/ou graphène) pour aboutir aux propriétés physiques souhaitées, puis nous les associerons à l'aide de différentes stratégies à des nanoparticules de TiO<sub>2</sub> pour former des composites nanostructurés adaptés à l'application photovoltaïque. La caractérisation des matériaux et des cellules solaires finales, à l'aide de techniques résolues en temps, visera une meilleure compréhension des processus de transfert de charges impliqués, dans le but d'aboutir à des composants efficaces et stables.

 Since 2012, hybrid solar cells based on perovskite materials demonstrated several significant advances, with power conversion efficiencies now up to 20%. Still, several efforts remain to be performed to improve photo-current generation, especially concerning the development of efficient nanostructured electron transporting electrodes. In this context, the use of composites based on TiO<sub>2</sub> nanoparticles and carbon nano-objects (nanotubes or graphene) is a relevant strategy towards more efficient charge collection at the electrode. Recently, the research groups at XLIM and CEA have demonstrated a significant increase of efficiency for solid-state dye-sensitized solar cells by incorporating carbon nanotube in the TiO<sub>2</sub> mesoporous electrode. This thesis proposal aims at pursuing this fruitful collaboration by developing perovskite solar cells based on TiO<sub>2</sub>/carbon nano-object composite nanostructures. To this end, we will optimize the synthesis of the carbon nano-objects (nanotubes and graphene) to achieve suitable physical properties. These nano-objects will then be associated to TiO<sub>2</sub> nanoparticles using various strategies, to form hybrid composites well adapted to the photovoltaic application. The characterization of the materials and of the final solar cells, using time-resolved techniques,

will bring a better understanding of the charge transfer mechanisms involved in device operation, towards efficient and stable photovoltaic energy conversion.

### **Objectifs :**

Dans ce contexte, le sujet de thèse proposé vise à approfondir les études visant à intégrer des architectures composites TiO<sub>2</sub>/nano-objets de carbone au sein de dispositifs photovoltaïques efficaces. Nous viserons en particulier à mieux comprendre les phénomènes de recombinaison et de transport de charges au sein des couches actives, jusqu'à la collecte aux électrodes. Nous chercherons à optimiser les propriétés électroniques des nano-objets incorporés afin de garantir une photo-génération efficace des charges, et des rendements de conversion importants. Le travail présentera ainsi un aspect dédié à la synthèse de composites nanostructurés TiO<sub>2</sub>/nano-objets de carbone, et un aspect dédié à leur intégration en cellules solaires. Une part importante du travail reposera sur la caractérisation physique des matériaux et des dispositifs.

Ce sujet s'appuie sur une forte collaboration entre les deux partenaires impliqués : l'équipe Optoélectronique Plastique de l'institut XLIM de Limoges, et le laboratoire LEDNA de l'IRAMIS du CEA de Saclay qui ont des compétences extrêmement complémentaires et permettent de proposer ce projet transverse allant de la synthèse de matériaux par une méthode originale (et transposable à plus grande échelle) à un dispositif fonctionnel dans le domaine des énergies renouvelables avec le souci de comprendre en particulier les phénomènes d'interface. Dans une première étude menée entre les deux équipes, des rendements photovoltaïques aussi bons que ceux de la littérature ont été obtenus à l'aide d'une architecture hybride tout solide dans une configuration nanoparticule/colorant où les nanoparticules TiO<sub>2</sub> sont élaborées par pyrolyse laser. Dans ce cas, le facteur limitant est la recombinaison des charges qui apparaît plus importante que dans une cellule élaborée avec des nanoparticules commerciales. Ce constat justifie aujourd'hui des stratégies visant l'incorporation de NTC au sein des couches actives, ces derniers jouant en particulier le rôle d'extracteurs de charge. Les premières architectures incluant des NTC ont ainsi été élaborées et nous avons montré l'intérêt de l'approche composite pour l'obtention de couches présentant une conductivité électrique nettement améliorée. Nous avons de plus mis en place des protocoles efficaces pour l'élaboration de couches composites TiO<sub>2</sub>/NTC compatibles avec les concepts DSSC solides et liquides, permettant des comparaisons avec la littérature. XLIM a récemment acquis une compétence dans l'utilisation des pérovskites et a pu obtenir ces cellules à l'état de l'art. Cette compétence sera mise à profit dans ce travail en combinant la bonne efficacité des pérovskites avec la stabilité des systèmes à base de nanostructures de carbone/TiO<sub>2</sub> pour aller vers des dispositifs optimisés à la fois stables chimiquement et présentant une efficacité supérieure à 10%.

### **Description complète du sujet de thèse :**

L'avènement des cellules solaires à base de matériaux pérovskites hybrides a permis la démonstration de composants solides élaborés à bas coût, et présentant des rendements de conversion de puissance de plus de 20%. Initialement basée sur le concept de cellules sensibilisées à colorant (dye-sensitized solar cells, DSSC) à base d'électrodes nanoporeuses d'oxyde de titane (TiO<sub>2</sub>), cette technologie émergente constitue aujourd'hui une alternative réaliste aux approches inorganiques en couches minces, même si des efforts restent à fournir pour améliorer encore les performances et concernant la stabilité des dispositifs.

Dans la plupart des approches « classiques », un important travail de Chimie est fait pour optimiser la structure chimique du matériau sensibilisateur : pérovskite hybride ou colorant organique dans le cas des cellules DSSC. L'objectif est alors d'étendre l'absorption optique des

matériaux tout en adaptant les niveaux d'énergie aux matériaux transporteurs de charges, afin de limiter les pertes. Une stratégie plus récente consiste à développer des matériaux transporteurs de charges hybrides à base de TiO<sub>2</sub> et contenant des nanotubes de carbone (NTC). L'idée est ici de tirer parti des propriétés de conduction des NTC, en général fonctionnalisés par des groupements chimiques permettant leur couplage à des nanoparticules ou des polymères pour améliorer la séparation et le transfert des charges. Les années 2009-2010 ont vu les premiers articles montrant une nette amélioration des rendements de photocatalyse ou photo-électrocatalyse avec des architectures composites de type TiO<sub>2</sub>/NTC. Dans le domaine de la conversion photovoltaïque, les études ont concerné surtout les cellules à colorant à électrolyte liquide. Une approche a par exemple démontré une nette amélioration des performances (de 30%) en comparant une structure nano-feuillets de graphène/colorant/nanoparticules à une structure colorant/nanoparticules. Dans ces différentes études, les auteurs attribuent l'amélioration des rendements à la diminution des taux de recombinaison des paires électrons/trous grâce à une meilleure séparation de charges observée en présence des nano-objets carbonés (graphène ou NTC), le greffage paraît particulièrement efficace avec une bonne qualité d'interface lorsque le composite est obtenu en une étape par pyrolyse laser. Ce transfert de charge amélioré est ainsi directement exploitable pour les concepts de cellules solaires hybrides à l'état solide.

La thèse sera menée entre l'institut XLIM de l'Université de Limoges et le laboratoire LEDNA du CEA de Saclay.

Dans un premier temps, des NTC seront aléatoirement dispersés dans une électrode nanostructurée à base de TiO<sub>2</sub>. En effet, des premiers résultats obtenus avec de tels composites vont dans le sens d'une amélioration des performances photovoltaïques. Les autres points considérés dès le début de la thèse concerneront l'étude de l'influence de la longueur des NTC et la porosité des couches nanostructurées composites élaborées. Dans une deuxième phase, nous tenterons d'exploiter des réseaux de NTC multi-parois alignés verticalement, favorables à un transport de charge directionnel. Par les mêmes méthodes, nous nous intéresserons aussi à la croissance de TiO<sub>2</sub> à la surface de nano-feuillets de graphène. Des expériences préliminaires ont en effet montré des résultats prometteurs en cellules solaires solides. Nous nous intéresserons d'autre part à l'amélioration de l'absorption optique des dispositifs par l'introduction de nanoparticules d'oxyde de titane Ti(O,N) aux propriétés optiques modifiées, présentant notamment une absorption dans le visible. Ces développements permettent d'envisager l'amélioration de la photo-génération de courant, en s'appuyant sur des cascades énergétiques efficaces. Tous les objets mentionnés (NTC, graphène, TiO<sub>2</sub>) sont fabriqués directement au laboratoire et leurs caractéristiques principales peuvent donc être ajustées (diamètre, longueur, cristallinité, nombre de feuillets...).

La caractérisation des propriétés photovoltaïques et l'étude des mécanismes de transfert de charges et d'excitation des composites seront aussi effectuées grâce à des techniques de spectroscopie de type photo-courant. Plus particulièrement deux types de techniques seront considérées : la première correspond à des mesures de type spectro-photo-électrochimie; la deuxième à des mesures de photoconductivité utilisant une configuration de type transistor où un réseau de nanotubes de carbone est déposé entre deux électrodes et le courant est enregistré en fonction des propriétés d'illumination.

### **Compétences à l'issue de la thèse :**

A l'issue de la thèse, le candidat aura acquis de solides compétences dans le domaine de la synthèse et de la caractérisation de nanomatériaux et composites hybrides, mais aussi dans le domaine des nanotechnologies (intégration des matériaux dans des dispositifs, procédés de

dépôts de couches minces par voies chimiques et physiques). Le candidat aura de plus une forte expérience des dispositifs photovoltaïques de 3ème génération, et en particulier des couches actives à base de pérovskites hybrides. Il/elle aura finalement pu se familiariser avec les méthodes usuelles de caractérisation des matériaux et dispositifs (morphologie, propriétés structurales, électroniques et optiques), mais aussi avec des techniques avancées utilisées en régimes transitoires par exemple (photoluminescence résolue en temps, cinétiques des charges photo-générées, propriétés de transport). Le travail permettra ainsi d'acquérir de bonnes connaissances dans les mécanismes physiques sous-jacents : structure électronique des matériaux, processus de transferts de charges, mécanismes électroniques photo-induits. La thèse permettra finalement de développer des compétences organisationnelles importantes, ainsi que pour le travail collaboratif entre différents partenaires et pour la gestion de projets.

### **Présentation de l'équipe d'accueil :**

L'équipe ELITE (Electronique Imprimée pour les Télécoms et l'Energie) de l'institut XLIM se spécialise dans l'étude et le développement de dispositifs optoélectroniques « plastiques » basés sur l'utilisation de matériaux semi-conducteurs organiques (polymères, molécules). Ces matériaux permettent l'utilisation de procédés de fabrication à bas coût par impression, permettant la démonstration de solutions flexibles innovantes pour l'électronique imprimée. L'équipe se focalise sur l'étude des propriétés physiques (électriques, optiques) des matériaux et leur intégration au sein de couches actives de cellules solaires, diodes électroluminescentes, ou de transistors, pour des applications dans les domaines de l'énergie, l'éclairage ou l'affichage, et l'électronique. L'équipe ELITE montre une maîtrise reconnue dans la fabrication de composants photovoltaïques hybrides à l'état solide, et notamment dans l'intégration de nanoparticules au sein des couches actives. De plus, l'équipe s'appuie sur une plateforme technologique complète permettant la mesure standardisée des performances photovoltaïques sous simulation solaire, ainsi que la caractérisation des cinétiques des charges régissant le fonctionnement des composants (photoluminescence continue et transitoire, spectroscopie d'impédance, photo-tensions/photo-courants résolus en temps). L'équipe démontre aussi depuis 2014 une expertise dans les composants à base de pérovskite hybrides, avec des rendements de conversion de l'ordre de 15%.

Le travail de thèse sera mené en étroite collaboration avec l'équipe LEDNA du CEA/NIMBE de Saclay, spécialiste de la synthèse par pyrolyse laser de nanomatériaux et de nanocomposites incorporant des nanostructures de carbone (nanotubes, graphène). L'équipe s'intéresse aussi à la fonctionnalisation des nanotubes et/ou nanoparticules pour favoriser leur intégration au sein des composites. Plusieurs séjours (6 mois) seront prévus au CEA de Saclay au cours de la thèse.

**Financement :** Lot 2: Sujet avec demande de financement institutionnel en cours

**Spécialité de Doctorat :** Sciences et Technologies de l'Information et de la Communication

**Domaine de compétences principal:** Sciences pour l'Ingénieur

**Domaine de compétences secondaire:** Informatique-Electronique

### **Candidat :**

**Compétences souhaitées :** Ce sujet de thèse s'adresse aux étudiants titulaires d'un Master ou d'un diplôme d'ingénieur dans le domaine de la Physico-Chimie des Matériaux ou des Nanotechnologies. Des connaissances dans le domaine des Matériaux semi-conducteurs, des composites pour l'électronique, ou dans le domaine de la conversion photovoltaïque seront

appréciées. Une aptitude pour le travail collaboratif impliquant plusieurs équipes et de bonnes qualités de communications seront aussi importantes pour mener à bien ce projet.

**Conditions restrictives de candidature :** La candidature pour ce sujet auprès de l'école doctorale S2IM doit s'accompagner obligatoirement d'une candidature pour le même sujet sur le site du CEA ([http://iramis.cea.fr/nimbe/Phocea/sujets\\_de\\_theses/index.php](http://iramis.cea.fr/nimbe/Phocea/sujets_de_theses/index.php)). Les délais de candidature pour le CEA sont à vérifier auprès des encadrants lors de la candidature (date limite aux environs de Mars 2016). La sélection impliquera deux phases associées à l'école doctorale S2IM associée à l'Université de Limoges et au CEA.

**Date Limite de candidature : 4 Juin 2016 - 18h**

