



**HAL**  
open science

# Synthèse et caractérisation d'oxydes transparents conducteurs de type p pour application en cellules solaires à colorant.

Benoit Chavillon

## ► To cite this version:

Benoit Chavillon. Synthèse et caractérisation d'oxydes transparents conducteurs de type p pour application en cellules solaires à colorant.. Matériaux. Université de Nantes, 2011. Français. NNT : . tel-00674543

**HAL Id: tel-00674543**

**<https://theses.hal.science/tel-00674543>**

Submitted on 27 Feb 2012

**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.

Année 2011

N° attribué par la bibliothèque

--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

# Synthèse et caractérisation d'oxydes transparents conducteurs de type p pour application en cellules solaires à colorant.

---

THÈSE DE DOCTORAT

Discipline : Chimie

Spécialité : Sciences des matériaux

*Présentée et soutenue publiquement par*

**Benoit CHAVILLON**

*Le 5 janvier 2011, devant le jury ci-dessous*

Rapporteurs	M. Antoine BARNABE	Professeur des Universités – Université de Toulouse
	M. Guy CAMPET	Directeur de Recherche au CNRS – ICMCB, Bordeaux
Examineurs	M. Guy OUVRARD	Professeur des Universités – Université de Nantes
	M. Franck TESSIER	Chargé de Recherche au CNRS – ISC, Rennes
	M. Fabrice ODOBEL	Directeur de Recherche au CNRS – CEISAM, Nantes
	M. Stéphane JOBIC	Directeur de Recherche au CNRS – IMN, Nantes
Invité	M. Laurent CARIO	Chargé de Recherche au CNRS – IMN, Nantes

*Directeur de thèse : M. Stéphane JOBIC  
Co-directeur de thèse : M. Fabrice ODOBEL  
Co-encadrant de thèse : M. Laurent CARIO*





## Remerciements

Naturellement, je remercie tout d'abord mes encadrants de thèse, qu'ils soient officiels ou officieux. Ma reconnaissance est totale envers le Docteur Stéphane Jobic, mon directeur de thèse, qui a su tout au long de ce travail me donner des conseils précieux ainsi qu'un avis toujours pertinent sur les orientations à prendre. J'y associe, bien entendu, le Docteur Laurent Cario (vivement l'HDR... !), encadrant officieux pour l'administration mais néanmoins toujours présent avec sa bonne humeur et son dynamisme au cours de ma thèse. Merci à vous deux de m'avoir fait confiance pour cette thèse. Le Docteur Fabrice Odobel étant mon co-directeur de thèse, je tiens à le remercier pour l'émulation positive qu'il a su provoquer entre l'IMN et le CEISAM durant ces trois ans.

J'exprime une profonde gratitude envers le Professeur Antoine Barnabé ainsi que le Docteur Guy Campet de me faire l'honneur d'être rapporteur de mon travail. Je remercie également le Professeur Guy Ouvrard et le Docteur Franck Tessier d'avoir accepté de juger mon travail en tant qu'examineur.

Concernant mon travail à Nantes, je remercie l'ensemble des personnes ayant travaillé à l'IMN durant ma période de thèse ; stagiaires, doctorants ainsi que les permanents et les personnels techniques et administratifs (afin de n'oublier personne !). Plus particulièrement, je tiens à remercier le Docteur Charlotte Doussier-Brochard pour l'apport qu'elle a eu dans ma thèse. Ma première année de thèse n'aurait pas été la même sans ma "maman scientifique" qui a su me former à plusieurs techniques importantes de synthèse et de caractérisation. Je salue aussi le néo Docteur Loïc Le Pleux du CEISAM. Ce fut un plaisir de travailler avec toi « en synergie » sur ce sujet épineux des DSSC. J'associe aussi à ces remerciements Yann Pellegrin et Errol Blart, qui ont été des personnes très sympathiques à rencontrer et qui ont rendus les réunions "DSSC" plus agréables, entre autre par leur humour.

Je remercie par ailleurs l'ensemble de l'équipe MIOPS pour la bonne humeur ambiante durant ces trois ans aux différentes réunions de groupes et dans les couloirs. J'en profite pour saluer Rémi Dessapt, et le remercier de nos conversations éminemment scientifiques du soir. En parlant de conversation, je fais un clin d'œil aux nombreuses personnes de l'IMN avec qui j'ai pu discuter entre deux portes durant ces trois ans dont Guylaine Nicolas, avec qui j'ai toujours passé d'agréables moments à l'accueil.

Pour leurs formations sur différents appareillages de caractérisation, je remercie Alain Barreau, Eric Gautron, Nicolas Stéphiant, Stéphane Grolleau, Jean-Yves Mevellec, Vincent Fernandez et Jonathan Hamon. Merci aux différents stagiaires qui ont été, de près ou de loin, liés à ce sujet émergent des "TCO" ; Ibrahim Niang, Anthony Airiau, Anne-Isaline Van Bohemen, Matthieu Chereau et Adèle Renaud.

## Remerciements

---

Mes séjours à Rennes ne furent pas nombreux, mais toujours très sympathiques et fructueux, je remercie pour ces bons moments (autant scientifiques qu'humains) l'ensemble du groupe de Franck Tessier au sein de l'ISC de Rennes (à très bientôt...).

Cela prendrait trop de temps de citer chacune des personnes qui ont rendu ma vie au laboratoire ou en dehors plus agréable. Autant pour les collègues que pour les amis, je vous remercie tous sans vous nommer, mais comme j'ai du vous le dire au cours de ces dernières semaines, ce n'est pas parce que je ne cite personne nommément que je ne vous remercie pas pour tous les bons moments passés.

Enfin mes remerciements vont pour l'intégralité de ma famille, plus particulièrement mes parents, mon frère, Gwendoline et les trois petits bouts. Chacun des mes retours à la maison (même si ils ne furent pas assez nombreux) m'ont permis de me ressourcer et de repartir plus énergiquement vers la recherche. J'adresse, pour finir, un clin d'œil particulier à Laure qui, par sa simple présence, m'a permis d'avancer plus sereinement dans ou en dehors du laboratoire, merci pour tout.

# Sommaire

<b>Introduction générale</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre 1 : Vers des cellules solaires à colorant utilisant un semiconducteur de type p.</b>	<b>3</b>
I. Introduction	4
II. Les cellules solaires	5
A. Rappels de fonctionnement des cellules solaires .....	5
1. L'effet photovoltaïque et la jonction p-n .....	5
2. Les caractéristiques des cellules solaires .....	7
3. Précisions sur les rendements de cellules .....	7
B. Descriptifs des différentes générations .....	9
C. Les cellules de Grätzel .....	11
1. Historique .....	11
2. Principe de fonctionnement .....	12
III. Les cellules solaires à colorant utilisant un semiconducteur de type-p	13
A. Intérêt des cellules utilisant un semiconducteur de type-p .....	13
B. Principe de fonctionnement .....	14
C. Limitations .....	16
IV. Problématique de la thèse	17
V. Bibliographie	19

---

**Chapitre 2 : Matériaux (semi-)conducteurs transparents de type-p : état de l'art et caractérisation. 21**

I.	Introduction	22
II.	Les matériaux (semi-)conducteurs transparents de type p : rappels, état de l'art et comparaison avec l'oxyde de nickel	23
A.	Transparence et conductivité électrique dans les matériaux ?	23
1.	Les métaux	24
2.	Les isolants/semiconducteurs	25
3.	Association conductivité électrique et transparence ?	30
B.	Etat de l'art des oxydes (semi-)conducteurs transparents de type p	31
1.	Les oxydes binaires	33
2.	Les oxydes mixtes	36
3.	Les matériaux de type delafossite	38
4.	Les matériaux de type LaCuOCh	42
C.	Quels matériaux pour remplacer NiO en cellule à colorant ?	43
III.	Caractérisation expérimentale des porteurs majoritaires des semiconducteurs	45
A.	Par effet Hall	45
B.	Par effet Seebeck	47
C.	Par spectro-photo-electro-chimie	48
1.	Rappels théoriques	48
2.	Résultats en fonction des types de semiconducteurs	52
IV.	Conclusion	53
V.	Bibliographie	53

## **Chapitre 3 : Etude de cellules solaires à colorant utilisant l'oxyde de nickel comme semiconducteur de type p. 59**

I.	Introduction	60
II.	Préparation de couches d'oxyde de nickel pour cellules à colorant	61
A.	Préparation des couches par la méthode « doctor blading »	61
B.	Préparation de dépôts de NiO homogènes par une voie hydrothermale originale	64
1.	Dépôt chimique par voie liquide : la méthode de Xi et al. (2008)	64
2.	Adaptation de la méthode de Xi et al.: la synthèse par voie hydrothermale	64
3.	Contrôle de la microstructure et de l'épaisseur des films de NiOhydro	67
C.	Caractéristiques photovoltaïques des cellules à colorant utilisant des films de NiO préparés par voie hydrothermale	70
1.	Test préliminaire	70
2.	Optimisation des paramètres expérimentaux	71
3.	Vers une cellule plus performante utilisant une électrode de NiO	72
III.	Caractérisation physico chimique des films de NiO	74
A.	Une coloration bien étrange	74
B.	Degré d'oxydation du Nickel dans NiOhydro : étude XPS	74
C.	Analyse par DRX de la poudre de NiO hydro	76
D.	Etude MET de la poudre de NiOhydro	77
IV.	Vers une compréhension du fonctionnement de NiO dans les cellules à colorant	78
A.	Rôle du nickel métal	78
B.	Généralisation du rôle du nickel	82
C.	Hypothèse relative au comportement du nickel métal	84
V.	Conclusion et perspectives	85
VI.	Bibliographie du chapitre	86

## **Chapitre 4 : Synthèse de nouveaux semiconducteurs de type p sous forme nanométrique. Vers le remplacement de NiO au cœur d'une cellule solaire à colorant « de type p ».** **88**

I.	Introduction	89
II.	Vers la nanostructuration de $\text{CuGaO}_2$ par voie hydrothermale	89
A.	Travaux de synthèses antérieurs aux nôtres .....	89
B.	Synthèse originale de $\text{CuGaO}_2$ par voie hydrothermale assistée .....	91
1.	Protocole de synthèse : stabilisation du Cu(I) par l'éthylène glycol .....	91
2.	Variation des paramètres de synthèse.....	93
3.	Différence de couleurs en fonction des synthèses ?.....	94
C.	Vers la découverte du rôle du pH de la solution précurseur .....	95
1.	Essais préliminaires de dosages par KOH des nitrates de métaux de transitions.....	95
2.	Modification de la couleur de la poudre de $\text{CuGaO}_2$ selon le pH ?.....	96
3.	Liens entre la structure des composés et leurs morphologies ? .....	98
4.	Influence du pH sur les propriétés d'absorption optiques du matériau .....	100
D.	Nature des porteurs majoritaires dans $\text{CuGaO}_2$ nanostructuré .....	103
E.	Bilan .....	104
III.	Vers la nanostructuration de $\text{LaOCuS}$ par voie solvothermale	104
A.	Travaux de synthèses préliminaires .....	105
B.	Synthèse originale de $\text{LaOCuS}$ par voie solvothermale .....	106
1.	Protocole de synthèse .....	106
2.	Pureté du produit obtenu en fonction de l'hydratation du chlorure de lanthane.....	107
C.	Comparaison entre le produit céramique et solvothermal .....	110
1.	Modification de la couleur des produits obtenus en fonction du taux d'hydratation x du précurseur $\text{LaCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ .....	110
2.	Comparaison de la taille des cristallites et des particules selon les synthèses .....	111
D.	Nature des porteurs majoritaires dans $\text{LaOCuS}$ micro- et nano-structuré.....	113
E.	Bilan .....	114
IV.	Vers l'utilisation de photocathodes de $\text{CuGaO}_2/\text{LaOCuS}$ sensibilisées par un colorant dans une cellule solaire ?	115
V.	Conclusion et perspectives	117
VI.	Bibliographie	118

## **Chapitre 5 : L'obtention de ZnO dopé azote de type p par voie chimique.**

**119**

I.	Introduction	120
II.	Tentative de nitruration de l'oxyde de zinc ZnO :	123
1.	Le protocole de nitruration.....	123
2.	Essais préliminaires de nitruration.....	124
III.	Synthèse et caractérisation du ZnO produit par recuit de ZnO <sub>2</sub>	125
A.	Rappel sur la structure et la synthèse du peroxyde de zinc .....	125
1.	Structure cristalline .....	125
2.	Synthèse du peroxyde de zinc .....	126
B.	Obtention de ZnO par décomposition de ZnO <sub>2</sub> .....	127
1.	Température de décomposition du ZnO <sub>2</sub> en ZnO .....	127
2.	Caractérisation de l'oxyde de zinc obtenu après décomposition du ZnO <sub>2</sub> .....	128
IV.	La nitruration de ZnO <sub>2</sub> :	132
A.	Protocole expérimental .....	132
B.	Caractérisation des produits obtenus par nitruration .....	134
1.	Composition chimique, pureté et granulométrie.....	134
2.	Couleurs des composés et absorption optique .....	139
3.	Influence de l'insertion d'azote dans ZnO : XPS, Raman et Infrarouge.....	139
4.	Hypothèse sur la formulation des composés obtenus .....	142
5.	Caractérisation de la nature semiconductrice des échantillons de ZnO et ZnO :N .....	144
C.	Perspectives de travail.....	149
1.	Cellules solaires à colorant ?.....	149
2.	Travail sur les conditions expérimentales .....	149
3.	Applications ? .....	150
V.	Conclusion	151

## **Conclusion générale**

**153**

## **Annexe 1 : La caractérisation des cellules solaires à colorant : montage et tests photovoltaïques.**

**155**

**Annexe 2 : Le flux solaire. 162**

**Annexe 3 : Préparation d'un échantillon pour le test de spectro-photo-électro-chimie. 165**

**Annexe 4 : La spectro-photo-électro-chimie : Détails théoriques. 168**

# Introduction générale

Le travail de thèse présenté dans ce manuscrit trouve son origine dans une collaboration entre l'Institut des Matériaux Jean Rouxel (IMN) et le laboratoire CEISAM de l'Université de Nantes. Il vise à la réalisation de cellules solaires à colorant basées sur la sensibilisation d'un semiconducteur de type p. A cette fin, les travaux à réaliser ont été partagés comme suit : la préparation de nouveaux colorants et de médiateurs d'oxydoréduction qui demande un savoir-faire en chimie organique a été effectuée par Loïc Le Pleux sous la direction de F. Odobel, tandis que la synthèse des matériaux inorganiques s'est faite à l'IMN sous la supervision de L. Cario et S. Jobic. La fabrication des cellules a été effectuée par Loïc et moi-même en collaboration étroite avec le Docteur Yann Pellegrin.

Le principal objectif de ma thèse concernait la synthèse de nouveaux semiconducteurs de type p sous la forme de nanoparticules. A ce jour, l'unique semiconducteur de type p employé dans les cellules à colorant développées au laboratoire CEISAM est l'oxyde de nickel. A ce titre, il est une véritable clé de voute des cellules à colorant de type p. Pourtant, ce semiconducteur ne possède *a priori* pas tous les pré-requis pour le bon fonctionnement de telles cellules. Son remplacement à terme est donc à envisager pour accéder à des caractéristiques photovoltaïques plus satisfaisantes. Dans ce contexte, mes travaux de thèse se sont déclinés en plusieurs étapes qui sont :

- la synthèse de nanoparticules de NiO pour l'obtention de couches nanostructurées et mésoporeuses reproductibles pour reproduire les performances photovoltaïques reportées dans la littérature. Ce travail nous a permis, à Loïc et moi, d'acquérir pas à pas les compétences pour réaliser une cellule à colorant.

- la synthèse de semiconducteurs ou de matériaux conducteurs reportés de type p, toujours sous une forme nanostructurée, avec une meilleure conductivité des porteurs de charges que l'oxyde nickel et si possible une bande de valence positionnée à une énergie moindre. Dans ce cadre, nous nous sommes intéressés aux matériaux  $\text{CuGaO}_2$  et  $\text{LaOCuS}$ , matériaux reportés dans la littérature sous la forme de poudres microcristallines ou élaborés sous la forme de couches minces dans des bâtis à ultravide. La nature des porteurs de charges a pu être identifiée par photo-électrochimie, et une cellule à colorant à base de  $\text{CuGaO}_2$  avec des performances comparables à celles avec NiO a été réalisée.

- un travail de prospection relatif à la recherche de nouveaux semi-conducteurs de type p susceptibles d'être utilisés en cellules à colorant. Dans ce contexte, une collaboration a été initiée avec F. Tessier et F. Cheviré (laboratoire Sciences Chimiques de Rennes) pour la réalisation d'un oxyde de zinc dopé à l'azote. Je rappelle que ce matériau suscite de nombreuses interrogations quant à sa propension à générer des porteurs de charge positive et quant à la stabilité de ces trous dans le temps. Pourtant, l'utilisation d'un précurseur très réactif, le dioxyde de zinc, a permis la synthèse d'un matériau  $\text{ZnO:N}$  rouge saumoné avec une conductivité de type p comme l'a démontré l'étude photo-

électrochimique réalisée. Ce comportement est en accord avec des mesures pompe-sonde effectuées à Upssala par le Pr. Leif Hammarstrom.

Ce manuscrit de thèse est composé de cinq chapitres. Le chapitre 1 est un bref rappel sur le principe photovoltaïque et les cellules qui en découlent, avec notamment un descriptif du fonctionnement des cellules à colorant. Le chapitre 2 est consacré à un état de l'art des oxydes transparents conducteurs de type p et fait état de différentes méthodes de caractérisation possible pour déterminer la nature des porteurs de charges des matériaux préparés. Le chapitre 3 est dédié à la synthèse de NiO et à la réalisation de cellules à colorant avec détermination de leurs performances. Dans ce cadre, nous nous sommes interrogés sur l'origine de la coloration sombre des photocathodes préparés en insistant notamment sur la possible influence du nickel élémentaire sur les performances photovoltaïques. Le chapitre 4 est dédié à la préparation de nanoparticules de  $\text{CuGaO}_2$  et  $\text{LaOCuS}$  et à leurs caractérisations. Ce chapitre reporte également la première cellule à colorant construite avec un semiconducteur de type p autre que NiO, à savoir  $\text{CuGaO}_2$ . Enfin, le chapitre 5 est consacré à l'étude de ZnO:N et aux conditions nécessaires à la stabilisation de trous dans un tel matériau.

# Chapitre 1 :

## Vers des cellules solaires à colorant utilisant un semiconducteur de type p.

*Lors de cette introduction à la problématique des cellules solaires, une description du contexte mondial de l'énergie sera effectuée. Celle-ci sensibilisera le lecteur sur l'utilité de l'énergie solaire comme source d'énergie propre.*

*Le principe ainsi que les grandeurs mises en jeu lors de la conversion de l'énergie solaire en énergie électrique seront décrits. Une revue des différentes familles de cellules solaires sera faite afin de sensibiliser le lecteur sur les différentes voies engagées pour la conversion de l'énergie solaire.*

*Ensuite, le principe de fonctionnement des cellules solaires à colorant sera donné, en retraçant leur historique puis en mettant en relief leurs voies d'optimisations.*

## I. Introduction

La consommation mondiale d'énergie ne cesse de croître en rapport à une croissance démographique galopante et un mode de vie toujours plus énergivore. Pour rappel, la consommation d'énergie par personne et par jour en keP (kilo équivalent pétrole) était estimée à 1,2 durant l'antiquité. Cette valeur est passée progressivement à 2,6 au Moyen-âge, à 5 lors de la révolution industrielle de 1850, pour atteindre une valeur de l'ordre de 22 dans les années 2000 pour un pays industrialisé tel que la France [1].

Concernant la progression de cette valeur, si les prévisions s'avèrent exactes, la consommation mondiale d'énergie qui a doublée depuis 40 ans devrait à nouveau doubler avant 2050. Cette tendance se confirme selon chacune des prévisions relatives aux consommations futures, qui sont toutes alarmistes.

Si l'on s'intéresse aux différentes sources d'énergies utilisées, 80% de la consommation mondiale est basée sur l'utilisation du pétrole, du gaz naturel ainsi que du charbon [2]. Pourtant, ces trois sources d'énergies sont épuisables et très polluantes.

Cependant, la prise de conscience de la raréfaction des ressources fossiles a déjà eu lieu depuis quelques décennies. En fonction des scénarios de consommation et des évolutions des techniques d'extractions, il est possible d'estimer les stocks d'énergie fossile restants. On doit s'attendre à une pénurie de pétrole en 2040 et de charbon en 2170. Les gisements d'uranium 235 pourraient, eux, arriver à épuisement aux alentours de 2080 tandis que les sources d'approvisionnement en gaz seront très limitées dès 2070 [3].

L'utilisation des sources fossiles dégrade fortement l'écosystème terrestre. Lors de la production d'énergie en utilisant ces sources, des tonnes de dioxyde de carbone sont dissipées, contribuant à l'effet de serre et donc au réchauffement de la planète. Dans son dernier rapport, le GIEC conclut à une augmentation vraisemblable de la température de 2 à 4°C d'ici 2050, augmentation qui serait uniquement imputable à l'action des hommes sur Terre [4]. Il va de soi qu'une telle situation ne peut pas perdurer et que le recourt systématique à des énergies « propres » doit être privilégié [5]. Les sources d'énergies "propres" dites renouvelables sont multiples. Peuvent être cités par exemple la biomasse, l'hydroélectricité et un ensemble de sources comprenant le solaire, l'éolien, la géothermie, les biocombustibles... dont la transformation a respectivement pourvu 13.2%, 2% et 1.5% de l'énergie mondiale consommée en 2007 [2].

Actuellement, les sources d'énergies propres ne peuvent, en l'état, être utilisées pour produire la majorité de l'énergie mondiale consommée et le manque de ressources "propres" ne permet pas d'envisager la fin de l'utilisation des sources fossiles.

Pourtant, parmi les sources renouvelables possibles, l'une d'entre-elle est inépuisable à l'échelle du temps humain, elle peut donc permettre de répondre au défi énergétique du vingt et unième siècle. Cette source d'énergie est le soleil. Le flux solaire peut être assimilé à un flux constant de  $1000\text{W/m}^2$  (Ce flux est nommé « AM1.5G », voir annexe sur le flux solaire). Ainsi, sur une année d'irradiation complète, l'énergie perçue au niveau de la mer est 5000 fois plus grande que l'énergie consommée par la population mondiale au cours d'une année de la première décennie des années 2000. En pratique, et pour une conversion de 20% de cette énergie, 0.1 à 0.2% de la surface terrestre suffiraient à produire assez d'énergie pour pourvoir à la consommation terrestre globale. (Cette estimation ne prend pas en compte les problèmes de transport et de stockage de cette énergie)

*Complément : La puissance est un débit d'énergie par unité de temps. Son unité est le watt et correspond au transfert d'un joule durant une seconde.*

*1 Watt-heure = 3600J.  
Ces énergies sont fréquemment exprimées en tonne équivalent pétrole (TeP).  
1 TeP = 42GJ ou 11667kWh.*

L'enjeu de la conversion de l'énergie solaire est donc très important. De nouvelles techniques de conversions de l'énergie solaires sont apparues durant les dernières décennies. Parmi celles-ci, une technique est fondée sur l'utilisation de matériaux organiques et inorganiques. Ces cellules hybrides sont nommées cellules solaire à colorant, ou cellule de Gratzel. Cette thèse porte sur l'optimisation d'une cellule hybride utilisant comme constituant essentiel un semiconducteur de type p.

*Complément : Il suffirait de construire un champ de panneaux photovoltaïques de 1 000 km de longueur et 636 km de largeur pour fournir l'énergie nécessaire à l'intégralité des activités humaines. (Sans prendre en compte le transport de cette énergie)*

La suite de ce chapitre sera dévolue à la transformation de l'énergie lumineuse en énergie électrique, et en particulier au fonctionnement des cellules solaires à colorant.

## II. Les cellules solaires

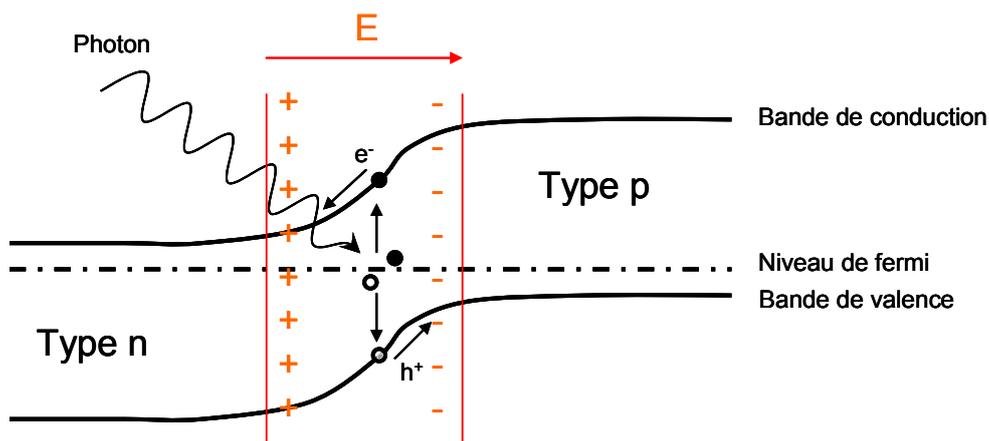
### A. Rappels de fonctionnement des cellules solaires

#### 1. L'effet photovoltaïque et la jonction p-n

Ici, le cas des matériaux employés pour convertir l'énergie solaire en énergie électrique sera abordé. Ces matériaux clefs sont des semiconducteurs, à savoir des matériaux qui ont la capacité d'absorber une part du rayonnement solaire avec promotion d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction. Si une différence de potentiel, c'est-à-dire un champ électrique, est appliquée de part et d'autre d'un monobloc du semiconducteur considéré, un courant électrique pourra alors s'établir sous irradiation, la paire électron-trou étant dissociée.

Ce principe est largement utilisé dans les cellules solaires. L'idée générale est cette fois de favoriser la dissociation électron-trou sans l'application d'un champ électrique extérieur, mais via un champ électrique autogénéré. Ceci est réalisable via la mise en contact de deux matériaux, un semiconducteur de type n (conductivité par les électrons dans la bande de conduction) et un semiconducteur de type p (conductivité par les trous dans la bande de valence). A la jonction entre ces deux semiconducteurs s'établit alors un champ électrique. Celui-ci favorisera, dans la zone de charge d'espace, l'écoulement des charges photogénérées négatives du semiconducteur de type p (SCp) vers le semiconducteur de type n (SCn) et des charges positives du SCn vers le SCp. Le principe du fonctionnement d'une cellule photovoltaïque peut donc se résumer au schéma de la Figure 1.

Il suffit de raccorder la jonction p-n ainsi définie à un circuit extérieur pour l'alimenter en électricité. La jonction joue alors le rôle de générateur photoélectrique. Le rendement de la cellule photovoltaïque dépendra de la capacité des matériaux à absorber l'énergie solaire incidente, et de leur propension à générer des paires électron-trou qui, dissociées, donnent naissance à des porteurs de charges mobiles.



**Figure 1 : Principe simplifié d'une jonction p-n et application de cette jonction pour la séparation de charge**

Le courant que génère tout type de cellule solaire est dépendant de l'intensité lumineuse reçue. Ainsi, si l'on veut formuler correctement le courant produit par une cellule, il faut prendre en compte le rendement quantique (QE) de la cellule qui est défini comme la probabilité qu'un photon incident d'énergie E de délivrer un électron au circuit extérieur. Le courant produit par une cellule sous éclairissement ( $J_{SC}$ ) peut se mettre sous la forme d'une équation :  $J_{SC} = q \int b_s(E)QE(E)dE$  où  $b_s(E)$  est la densité de flux de photon incident (le nombre de photons par intervalle dE d'énergie), QE(E) le rendement quantique pour une énergie incidente E et q est la charge électronique.

*Complément : On cherche à maximiser le rendement quantique dans le domaine 400-1000 nm, là où l'intensité du spectre solaire est la plus importante à la surface de la Terre.*

Les énergies, dans la suite du manuscrit, seront exprimées préférentiellement en électron volt, soit  $E(\text{eV}) = 1239,9/\lambda(\text{nm})$ .

## 2. Les caractéristiques des cellules solaires

Plusieurs grandeurs permettent de juger des performances d'une cellule. Celles-ci sont accessibles lors d'un test en circuit fermé et sous illumination (voir annexe : Caractérisation d'une cellule solaire). La courbe  $I(V)$  obtenue a typiquement l'allure qui est décrite en Figure 2. De cette courbe, on peut extraire le photopotential de circuit ouvert ( $V_{OC}$ ) qui est la valeur de la différence de potentiel entre les deux électrodes à une valeur de courant nulle, le photocourant de court circuit ( $J_{SC}$ ) qui est la valeur de l'intensité maximum débitée par le circuit quand la tension est nulle, la puissance maximale  $P_{MAX}$  délivrée par la cellule (puissance à laquelle sont associées une tension  $V_M$  et une intensité  $J_M$ ), et le facteur de forme  $FF$  défini par le rapport  $FF = \frac{J_M V_M}{J_{SC} V_{OC}}$ .

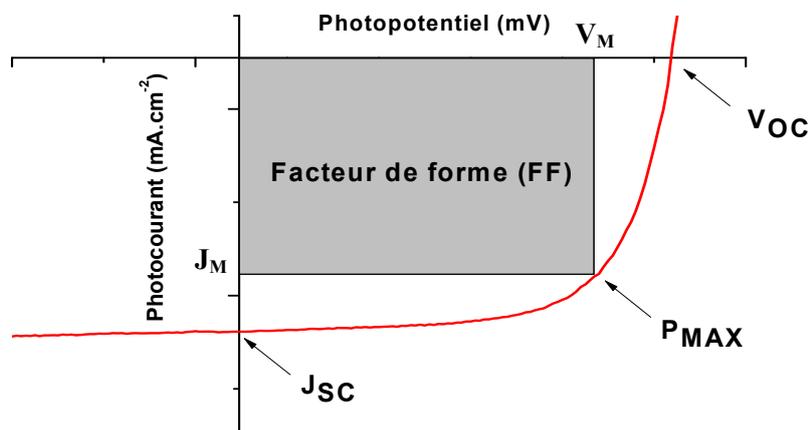


Figure 2 : Courbe de test courant/tension  $[I(V)]$  d'une cellule solaire.

Le facteur de forme traduit l'écart à l'idéalité de la cellule que l'on teste. Cela signifie que le pourcentage que l'on trouve par ce calcul permet de jauger de la qualité du dispositif. Typiquement, à un facteur de forme de 0,25 correspondrait une variation linéaire  $I(V)$  tandis qu'une valeur du facteur de forme de 1 correspondrait à un rectangle parfait. L'écart à la valeur de 1 témoigne de l'existence de courants de recombinaisons parasites (courant de fuite), de résistances induites par le montage, etc.

Des valeurs  $V_{OC}$ ,  $J_{SC}$ ,  $P_{MAX}$  et  $FF$  peut être déduit le rendement de la cellule solaire qui s'exprime par l'équation  $\eta = \frac{J_{SC} V_{OC} FF}{P_s}$ , où  $P_s$  est la puissance de l'excitation lumineuse ( $P_s \sim 1000 \text{ W/m}^2$  pour un spectre standard AM1.5G). Tous les tests sont effectués à température ambiante.

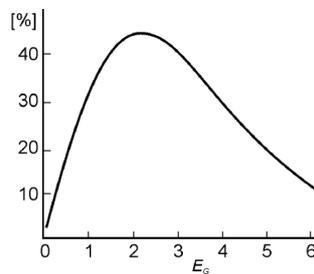
## 3. Précisions sur les rendements de cellules

Deux cas seront évoqués ici concernant les rendements maximaux théoriques des cellules.

On parle de cellule monojonction lorsque la cellule solaire est constituée d'une seule jonction entre deux matériaux. Plus spécifiquement, on parle d'homojonction si les deux matériaux semiconducteurs sont de même nature, mais dopé de type n et p.

Pour calculer le rendement d'une cellule monojonction, la valeur du gap optique du dispositif doit être prise en compte. En effet, seuls les photons d'énergie supérieure à ce gap seront absorbés et donc efficaces pour le phénomène qui nous intéresse. Du gap dépendra aussi le photopotential de la cellule. Si le gap optique est nul ou tend vers zéro, tous les photons (ou presque) pourront contribuer au photocourant, mais le photo-potential sera alors proche de zéro. Si le gap tend vers de grandes valeurs, le photocourant sera lui très négligeable voire nul mais le photopotential sera accru par rapport au cas précédent. A ces deux extrêmes, le rendement de la cellule tendrait vers 0.

Entre ces valeurs extrêmes, existe une valeur intermédiaire du gap pour laquelle le rendement sera maximal. Selon des calculs théoriques qui ne seront pas détaillés ici [6], le rendement théorique d'une cellule monojonction suit une courbe en cloche représentée sur la Figure 3. Le rendement maximal de 44% est atteint pour un gap de 2.2 eV dans l'hypothèse d'un flux infini de photons et sans prendre en considération l'atmosphère terrestre. Pour des conditions réelles à la surface de la Terre sous un flux de photons venant du soleil, le rendement maximal chute à 33%. Dans la pratique, des rendements inférieurs sont observés, dus, entre autres, à un échauffement de la cellule pouvant conduire à une annihilation des paires électron-trou générées.



**Figure 3 : Cas parfait d'une monojonction, rendement en fonction du gap dans le cas d'un flux solaire infini (selon [6])**

Il est possible d'augmenter les performances des dispositifs par la réalisation de systèmes multijonctions. Les cellules multijonctions sont constituées de la superposition de différentes couches de semiconducteurs qui vont chacune absorber une partie spécifique du spectre lumineux incidents. Ceci permet d'augmenter significativement les rendements de photoconversion.

Des calculs théoriques [7] montrent que pour une illumination AM1.5G, les rendements peuvent atteindre des valeurs proches de 60% (Figure 4).

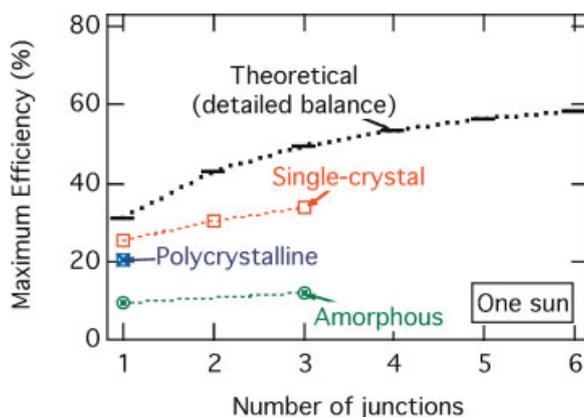


Figure 4: Rendement en fonction du nombre de jonction sous différents ensoleillements [7]. Des exemples appliqués aux cellules solaires en silicium sont annotés en fonction de la constitution des cellules.

## B. Descriptifs des différentes générations

Selon Conibeer [8], trois types de générations de cellules existent. Chacune de ces générations présente des nouveautés technologiques. Ces différentes générations sont classées par chronologie, en fonction des connaissances et des procédés techniques qui étaient disponibles au moment de leurs arrivées dans le domaine de la recherche.

Un schéma reliant les coûts de production de cellules en fonction des rendements est présenté ci-dessous (Figure 5) afin de mettre en relief les progrès visés par chacune des nouvelles générations.

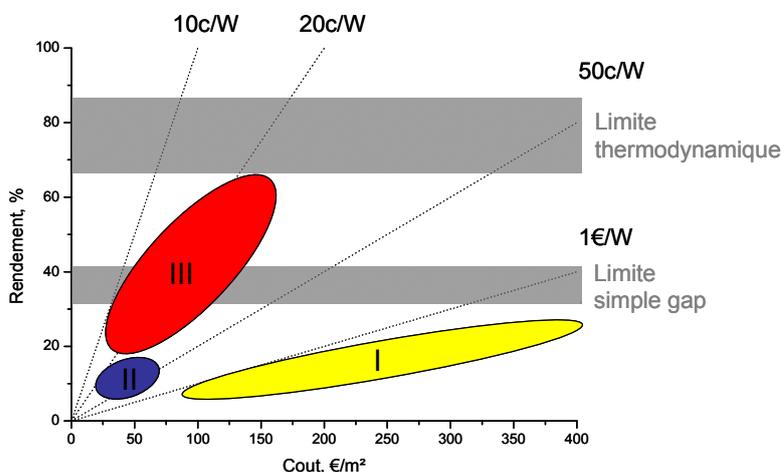


Figure 5 : Rendement et coûts des cellules selon leurs "générations" [8]

La première génération est relative aux cellules monojonction obtenues par refroidissement de silicium fondu. On parle communément de trois types de silicium utilisés : monocristallin, polycristallin ou en ruban. Les avantages de ces cellules sont la haute mobilité des porteurs de charge et une forte absorption spectrale qui leur confèrent de très bons rendements (20%). Elles présentent néanmoins l'inconvénient d'avoir une production coûteuse et énergivore. De plus des échauffements lors de leur utilisation diminuent le rendement final. Ces cellules, les premières apparues, représentent actuellement 85% de l'ensemble des installations solaires dans le monde.

La seconde génération de cellules solaires concerne les cellules déposées par les techniques des couches minces. Elles concernent principalement les cellules à base de Si amorphe, de CdTe et de CIGS (Cuivre-Indium-Gallium Sélénium (voire soufre)). Ces cellules utilisent des matériaux permettant une réduction des coûts de production. Le dépôt des matériaux se fait sur des substrats moins coûteux que ceux du silicium et le poids total des cellules est plus faible. L'inconvénient majeur de ces matériaux est leur composition avec des éléments toxiques. Ces cellules sont arrivées à maturité scientifique dans les années 2000 et sont maintenant commercialisées pour concurrencer les cellules à base de silicium.

La troisième génération de panneaux solaires est très différente. En effet, elle n'est pas basée sur une seule ouverture technologique, mais regroupe plusieurs technologies émergentes.

Parmi ces technologies, peuvent être prises pour exemple les cellules à multijonctions, qui associent des matériaux ayant des gaps différents pour absorber et convertir une plus grande partie du spectre solaire. Ces cellules sont utilisées dans le domaine spatial et développent des rendements de l'ordre de 35% à 50%.

Une seconde technologie de cellules est fondée sur l'utilisation de nanomatériaux. Celle-ci constitue une rupture technologique qui permettra, à terme, d'absorber une large partie du spectre solaire. Ces cellules sont encore à un stade de recherche.

Une troisième technologie concerne des cellules solaires utilisant uniquement des matériaux organiques. Ces cellules permettent d'accéder à des rendements plus faibles (8.13% - [9]), mais à des coûts moindres. Leurs avantages sont un coût de production faible et la possibilité d'être transparente. Ainsi, ce type de cellule est développé en visant des applications « jetables ». Elles sont malheureusement très fragiles vis-à-vis des rayonnements mais commencent à être commercialisées par certaines entreprises.

Le dernier concept que l'on peut apparenter à la troisième génération de cellules photovoltaïques est fondé sur la synergie entre des matériaux organiques et inorganiques. On définit ici des cellules hybrides, alliant des matériaux organiques qui sont greffés sur des matériaux inorganiques, ceci permettant de générer et de conduire une charge vers un circuit extérieur sous illumination. Ces cellules sont nommées les "cellules de Grätzel", du nom de leur inventeur. C'est ce concept qui nous intéresse particulièrement dans cette thèse et qui sera développé dans la seconde partie de ce chapitre.

Le remplacement des technologies de la première génération a pour origine essentielle les coûts de production élevés du silicium qui induisent un coût du watt produit trop important. De plus les ressources en silicium sont limitées. Dans ce contexte, les technologies organiques et hybrides organiques/inorganiques sont promises à un bel avenir car elles sont parmi les moins coûteuses pour la production d'électricité photovoltaïque et leurs rendements se situent autour de 11.3% [10]. De plus,

elles sont adaptables à beaucoup de situations d'installations du fait de leurs flexibilités et de leurs fortes transparences.

Nous allons maintenant décrire spécifiquement la technologie des cellules solaires à colorant (DSSC pour Dye Sensitized Solar Cell) dites cellules de Grätzel.

## C. Les cellules de Grätzel

### 1. Historique

La première cellule fonctionnant sur le principe que nous allons décrire date de 1972 [11]. Ces travaux concernent le mimétisme d'une réaction de photosynthèse. Ainsi une molécule de chlorophylle est greffée sur un semiconducteur de type n. Dès lors qu'une excitation lumineuse est fournie, un courant électrique est obtenu. Le courant était dû à un transfert d'électron depuis l'état excité de la molécule organique dans la bande de conduction du semiconducteur. Ce fut la première démonstration publiée de conversion d'un photon en énergie électrique avec une génération de charge dans un colorant et un transfert à un semiconducteur. Des travaux suivirent sur la génération d'un courant à partir de cristaux de ZnO enrobés d'un colorant organique. L'étude faite par Tsubomura et al. sur une pastille greffée d'oxyde de zinc a permis de développer un rendement total de l'ordre du pourcent sous une irradiation de 514nm [12].

La rationalisation du principe de fonctionnement d'une cellule solaire constituée d'un semiconducteur déposé sur un substrat conducteur et enrobé d'un colorant photoactif fut proposé pour la première fois par O'Regan et Grätzel en 1991 [13]. La cellule présentée dans ce travail permettait d'obtenir un rendement de conversion de l'ordre de 8% pour un spectre solaire AM1.5G. Cette découverte de principe a permis à la technologie des cellules solaires à colorant de se développer de manière incroyable. Le nombre de publications parues par an sur ces cellules a subi une croissance exponentielle depuis 1991 comme en atteste la Figure 6a.

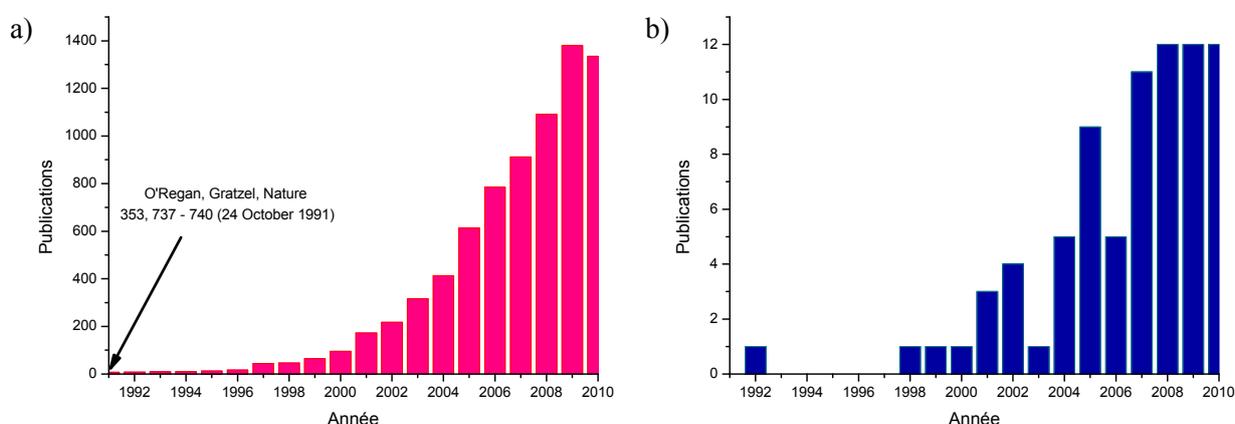


Figure 6 : Nombre de publications (arrêté en septembre 2010) dédiées aux cellules à colorant de type n (a) et p (b)

## 2. Principe de fonctionnement

La cellule utilisée par Grätzel en 1991 est représentée schématiquement sur la Figure 7. Elle est constituée d'une anode photoactive à savoir un substrat en verre recouvert en surface d'un oxyde transparent conducteur (TCO) ( $\text{InO}_2:\text{Sn}$  (ITO) ou  $\text{SnO}_2:\text{F}$  (FTO)) qui le rend conducteur électrique. On y dépose une couche de nanoparticules de semiconducteur de type n (ici  $\text{TiO}_2$ ). Le semiconducteur est enrobé d'un sensibilisateur noté S qui est un colorant organique chimisorbé. L'électrolyte liquide est composé d'un solvant qui contient un médiateur redox (ici  $\text{I}^-/\text{I}_3^-$ ). La cathode est photopassive. Il s'agit généralement d'un film de platine déposé sur verre conducteur.

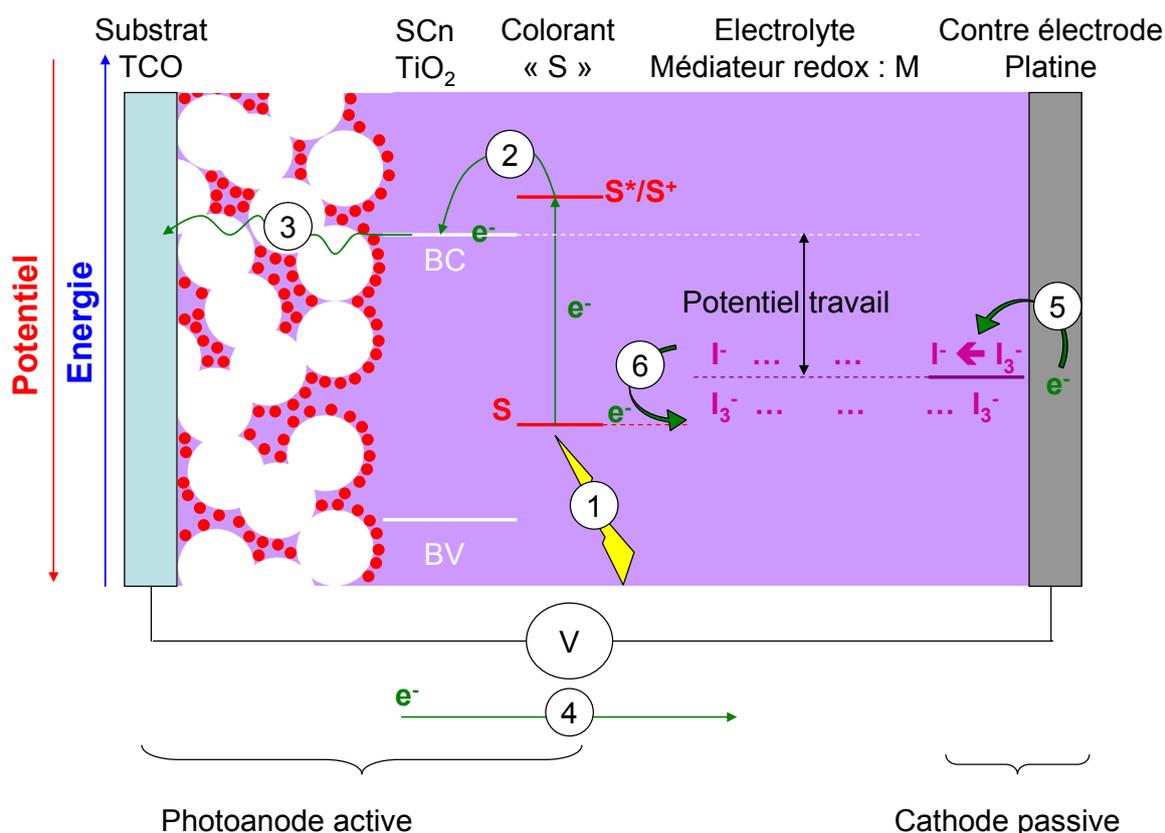


Figure 7 : Représentation schématique d'une cellule de Grätzel basée sur la sensibilisation d'un semiconducteur de type n par un colorant organique.

Le principe de fonctionnement de cette cellule peut être décrit par six étapes successives :

**(1)** Lors d'une irradiation, le colorant est excité par l'absorption d'un photon. Cette excitation le fait passer de son état fondamental (S) à un état excité ( $\text{S}^*$ ). Un électron est promu de son orbitale HOMO à son orbitale LUMO sous excitation :  $\text{S} + h\nu \rightarrow \text{S}^*$ .

**(2)** Dans son état excité, le colorant injecte un électron dans la bande de conduction du semiconducteur

*Complément : Si le semiconducteur est en contact direct avec le médiateur redox, on peut assister à une recombinaison par réaction de réduction du médiateur. Celle-ci doit être annihilée car elle réduit le photocourant généré.*

pourvu que la LUMO du sensibilisateur se situe à une énergie supérieure au bas de la BC du semiconducteur. Le colorant est alors oxydé et passe dans un état  $S^+$  :  $S^* + \text{TiO}_2 \rightarrow S^+ + (e^-)\text{TiO}_2$ .

**(3)** L'électron transite ensuite de la surface du semiconducteur vers le substrat et est collecté par le substrat conducteur (TCO) :  $(e^-)\text{TiO}_2(\text{surf}) \rightarrow (e^-)\text{TCO}$ .

**(4)** L'électron traverse ensuite le circuit extérieur puis est transféré sur la contre électrode en platine (CE). Une tension est créée au potentiel de travail de la cellule qui est défini par l'écart énergétique entre le niveau de la bande de conduction du semiconducteur et le niveau énergétique du médiateur rédox :  $(e^-)\text{TCO} \rightarrow (e^-)\text{CE}$ .

**(5)** A la contre électrode, l'électron réduit le médiateur redox :  $\text{I}_3^- + (2e^-)\text{CE} \rightarrow 3\text{I}^-$ .

**(6)** Le médiateur rédox permet alors la régénération du colorant par une réaction de réduction qui le ramène à son état fondamental :  $S^+ + 3/2\text{I}^- \rightarrow S + 1/2 \text{I}_3^-$ .

Les rendements obtenus avec ce genre de cellule sont actuellement de l'ordre de 11% [10]. Cependant chaque point de la cellule est optimisable. Nous allons maintenant nous pencher sur une des dernières orientations prises par la communauté des cellules solaires à colorant (et notamment dans l'équipe de F. Odobel à Nantes), à savoir l'étude de cellules à colorant de type p [14].

### **III. Les cellules solaires à colorant utilisant un semiconducteur de type-p**

#### **A. Intérêt des cellules utilisant un semiconducteur de type-p**

Les cellules de Grätzel actuelles se caractérisent par une photo-anode active et une cathode passive. Les problèmes engendrés par ces cellules sont simples : le potentiel de travail de la cellule dépend exclusivement du positionnement en énergie de la bande de conduction du semiconducteur utilisé et du potentiel oxydoréducteur du médiateur rédox ( $\text{I}^-/\text{I}_3^-$  par exemple). De plus, l'utilisation d'une cathode passive qui ne participe pas à la conversion de l'énergie peut être considérée comme handicapante vis-à-vis du rendement théorique atteignable.

Ainsi, la communauté, face à ces problèmes, a naturellement envisagé un changement de cathode dans les cellules afin de passer d'une cathode passive à une cathode photo-active. Dans le cas d'une utilisation de deux électrodes photo-actives, on parle alors de cellules tandem. Les améliorations induites par l'utilisation d'une photocathode sont doubles. Tout d'abord le potentiel de circuit ouvert de la cellule ne sera plus borné par le niveau d'énergie du médiateur redox mais uniquement par l'écart entre la bande de conduction du semiconducteur de type n et la bande de valence du semiconducteur de type p, comme indiqué sur la Figure 8. Ceci a été proposé par Lindstrom, Hagfeldt

et Lindquist voilà une dizaine d'années [15, 16]. Par ailleurs, le rendement maximum d'une cellule à colorant de Grätzel est équivalent au rendement d'une cellule monojonction, soit 33%. L'utilisation de la cellule tandem, donc bijonction, permet d'entrevoir une amélioration du rendement total d'un point de vue théorique. La cellule à bijonction permet *a priori* d'obtenir un rendement maximum de 43%, soit une amélioration de 10% par rapport à une cellule simple.

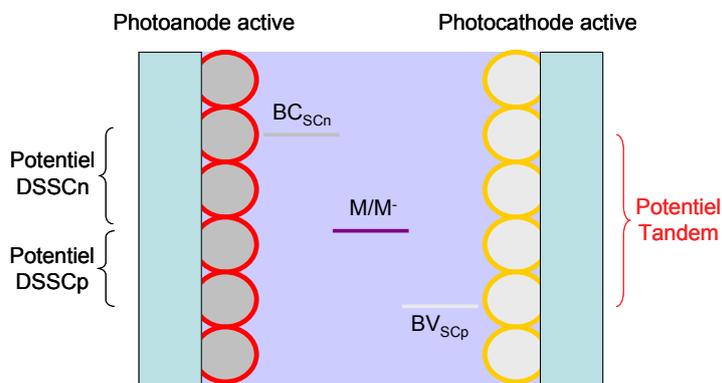


Figure 8 : Principe d'une cellule solaire tandem à colorant

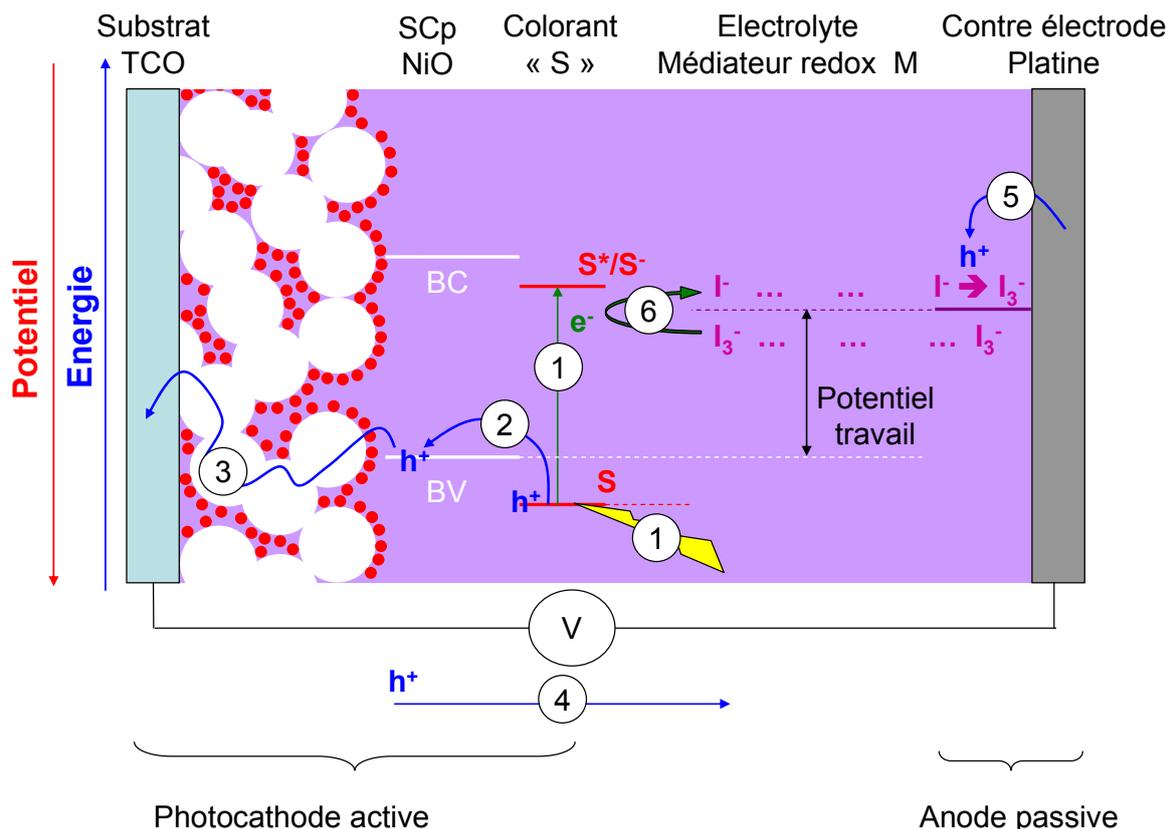
Ainsi, une communauté très restreinte a vu le jour au sein des groupes de scientifiques s'intéressant aux cellules solaires à colorant, elle est dédiée au travail sur les cellules solaires à colorant utilisant un semiconducteur de type p.

Les premières cellules fonctionnant avec une photocathode ont été rapportées en 1999 par l'équipe de Lindquist [16, 17]. Les premières preuves de concept étant apportées par les équipes de F. Odobel et L. Hammarstrom [14]. Le travail sur ces cellules a donc débuté plus tardivement que pour les cellules de type n. Néanmoins, comme nous pouvons le noter sur la Figure 6b, la croissance du taux de publications montre que ce sujet attire de plus en plus d'équipes de recherche.

## B. Principe de fonctionnement

Le fonctionnement d'une cellule de type p est le parfait miroir d'une cellule de type n (Figure 9).

Cette cellule est constituée d'une cathode photoactive. La cathode est constituée d'un substrat en verre recouvert d'un film conducteur FTO. Un semiconducteur de type p est déposé sur le substrat. Le semiconducteur est sensibilisé par un colorant. L'électrolyte le plus utilisé est le même que celui des cellules de type n mais d'autres couples ont récemment été utilisés [18]. L'anode photopassive est généralement en platine.



**Figure 9 : Principe de fonctionnement d'une cellule solaire à colorant basée sur la sensibilisation d'un semiconducteur de type p**

Les étapes réactionnelles sont analogues aux cellules utilisant un semiconducteur de type n :

**(1)** Après irradiation, le colorant est excité par l'absorption d'un photon :  $S + h\nu \rightarrow S^*$ .

**(2)** Dans son état excité, le colorant injecte une lacune électronique dans la bande de valence du semiconducteur si la HOMO du sensibilisateur se situe à une énergie inférieure au sommet de la BV du semiconducteur. Le colorant se réduit et passe dans un état  $S^-$  :  $S^* + NiO \rightarrow S^- + (h^+)NiO$ .

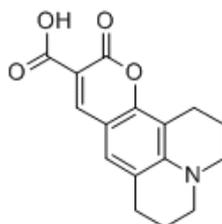
**(3)** Le trou est conduit dans la bande de valence du semiconducteur. Il est transféré vers le substrat :  $(h^+)NiO(surf) \rightarrow (h^+)TCO$ .

**(4)** Le trou traverse ensuite le circuit extérieur et est transféré à la contre électrode en platine. Cela crée une tension au potentiel de travail de la cellule qui est défini ici par l'écart énergétique entre le niveau de la bande de valence du semiconducteur de type p et le niveau énergétique du médiateur oxydoréducteur :  $(h^+)TCO \rightarrow (h^+)CE$ .

**(5)** A la contre électrode, le médiateur redox est oxydé par le trou :  $3I^- + (2h^+)CE \rightarrow I_3^-$ .

**(6)** Le médiateur redox oxyde le colorant, ce qui régénère son état initial :  $S^- + 1/2 I_3^- \rightarrow S + 3/2 I^-$ .

Usuellement, les matériaux utilisés sont les suivants : de l'oxyde de nickel comme semiconducteur de type p, de la coumarine C343 comme colorant (Formule :  $C_{16}H_{15}NO_4$ , voir Figure 10) et l'électrolyte est un mélange de LiI et  $I_2$  dans du carbonate de propylène permettant d'utiliser l'iodure/triiodure  $I^-/I_3^-$  comme médiateur redox. Les rendements obtenus avec de telles cellules sont inférieurs au pourcent.



**Figure 10 : Représentation schématique de la molécule de coumarine C343 utilisée comme colorant dans les cellules solaires à colorant utilisant un semiconducteur de type p.**

## C. Limitations

A première vue, la transition d'une photoanode à colorant vers une photocathode à colorant semble aisée. Cependant, il n'est pas facile de transférer le savoir faire acquis sur les cellules « type n » vers les cellules « type p ». Les premiers travaux effectués sur les cellules de type p ont permis d'obtenir des rendements de conversion très inférieurs au pourcent [16, 17] ce qui n'est en rien comparable au 8% obtenus pour les premières manipulations sur les photoanodes. Cette différence de rendement observée traduit l'obligation de travailler sur chacun des composants de la cellule : le semiconducteur de type p, le colorant et l'ensemble « électrolyte » (médiateur redox+solvant).

D'un point de vue de chimiste du solide, le semiconducteur est le point critique à optimiser pour ces cellules. Son rôle est déterminant au cœur du circuit, il contrôle des propriétés de la cellule telles que le potentiel de circuit ouvert par le niveau d'énergie de sa bande de valence, ainsi que le courant de court circuit par sa conductivité. Ainsi, les propriétés du semiconducteur de type p influent directement sur le rendement final de la cellule.

Le matériau le plus utilisé concernant les cellules de type n est l'oxyde de titane [19, 20]. C'est un matériau peu cher qui est très abondant sur le marché. Il ne présente aucun risque de toxicité et se manipule facilement. Pour les cellules de type p, c'est l'oxyde de nickel qui est à ce jour quasiment le seul SCp utilisé pour des photocathodes à colorant.

Pourtant, même si l'utilisation du NiO a permis de prouver le fonctionnement des photocathodes à colorant, il ne semble pas être le semiconducteur le plus adapté. Le positionnement de sa bande de valence à 0.54V vs NHE [15], très proche du niveau du médiateur utilisé ( $I^-/I_3^-$  à 0.4V) limite le potentiel de la cellule à 140 mV. De plus, la mobilité des porteurs est de l'ordre de  $0.5 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  ce qui est plusieurs ordres de grandeur plus faible que pour les matériaux de type n [21].

Ainsi, ce matériau semble être un mauvais candidat pour une utilisation en cellule solaire, car il limite le potentiel de fonctionnement de la cellule tout en étant un mauvais diffuseur de trou, induisant de fortes recombinaisons de charges. Les faibles rendements obtenus jusqu'à présent pour des cellules à base de semiconducteurs de type p pourraient donc être en grande partie liés au choix de NiO comme SCp.

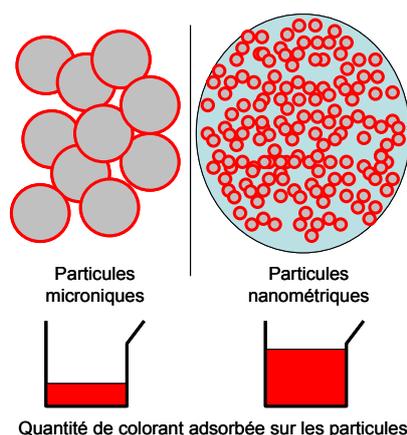
## IV. Problématique de la thèse

Très peu de travaux portent sur la sensibilisation d'un semiconducteur de type p dans le but d'injecter non pas un électron mais une lacune lors du fonctionnement de la cellule, et ce malgré l'intérêt de réaliser une cellule de type tandem. Le projet dans lequel ma thèse s'inscrit porte sur la fabrication de prototypes miniatures de cellules solaires à colorant utilisant un semiconducteur de type p en vue de monter à moyen terme une cellule tandem.

A ce jour, l'oxyde de nickel est le seul matériau utilisé dans les cellules solaires à colorant « de type p ». Ses propriétés électriques sont les suivantes ; sa conductivité est de l'ordre de  $10^{-4}$ - $10^{-3}$  S.cm<sup>-1</sup>, sa densité de porteurs est de l'ordre de  $10^{17}$  cm<sup>-3</sup> et la mobilité des porteurs est de 0.52 cm<sup>2</sup>/Vs [21, 22]. La conductivité des semiconducteurs de type n est de plus de trois ordres de grandeurs supérieures à celle de NiO pour une mobilité qui est de deux ordres de grandeur plus forte. Le placement de la bande de valence de NiO permet une  $V_{OC}$  maximale de 140mV dans une DSSCp de sept fois inférieure à la  $V_{OC}$  obtenue pour les types n (850mV) [23].

La comparaison entre les données de TiO<sub>2</sub> et de NiO induit des questions sur l'utilisation de l'oxyde de nickel dans les cellules solaires à colorant de type p. Quelle est l'origine du choix de NiO comme matériau pour la photocathode ? Pourquoi la communauté des cellules à colorant a-t-elle continué d'utiliser ce matériau ? N'est-il pas possible d'envisager la substitution de ce matériau par un autre SCp ayant de meilleures conductivités et mobilité des porteurs et permettant d'accéder à une plus grande  $V_{OC}$  ? Ces questions seront le cœur de la problématique de la thèse.

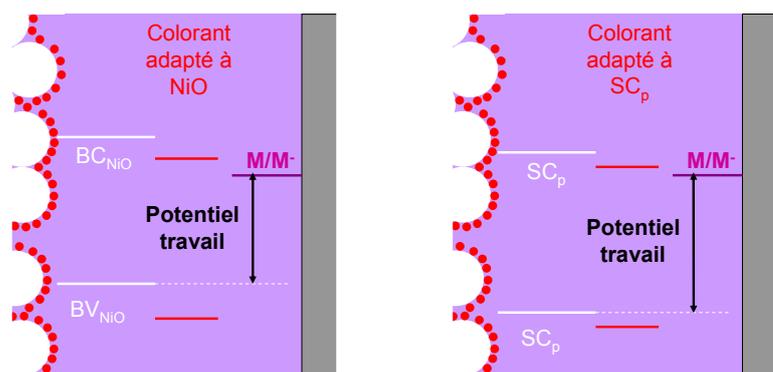
Les premières études sur les photocathodes à colorant datent des années 2000. La caractéristique fondamentale recherchée pour le semiconducteur de type p est sa nanostructuration afin de former un film mésoporeux sur le substrat. Cette nanostructuration est fondamentale afin de greffer un maximum de colorant sur les particules semiconductrices comme présenté sur la Figure 11. Or, lors des premiers travaux sur les DSSCp, l'oxyde de nickel était le seul matériau disponible sous forme nanostructuré en poudre ainsi qu'en film mésoporeux à partir de l'hydroxyde de nickel par exemple [24-26]. Cette disponibilité explique l'utilisation de ce matériau dans les photocathodes à colorant.



**Figure 11 : Augmentation de la quantité de colorant greffé en fonction de la taille de particules : la quantité de colorant greffée est dépendante de la taille des particules. Plus le matériau sera nanométrique, plus la quantité de colorant greffée sera importante et plus le courant généré sera intense.**

Le fonctionnement de NiO dans la cellule à colorant de type p reste pourtant surprenant. La comparaison des propriétés électriques de  $\text{TiO}_2$  et NiO montre que l'oxyde de nickel n'est a priori pas adapté. Ainsi, dans un premier temps, les travaux de thèse seront orientés vers l'étude de couches semiconductrices de NiO, afin de comprendre pourquoi ce matériau fonctionne en cellules à colorant.

Après cette étude, la question de l'optimisation de la cellule par la substitution du semiconducteur se posera. La comparaison des potentiels de travail des cellules de type n (0.85V) et de type p (0.15V) montre que la position de la bande de valence n'est pas adaptée si l'on utilise NiO. Une substitution de l'oxyde de nickel par un semiconducteur ayant une bande de valence à un niveau d'énergie inférieur à NiO permettra d'améliorer la  $V_{OC}$  comme présenté sur la Figure 12. De plus, l'utilisation de semiconducteurs ayant de meilleures conductions et diffusion de trous permettra d'augmenter le courant de court circuit de la cellule. Pour que ce changement de semiconducteur soit efficace, il faut obtenir des semiconducteurs à large gap, afin de privilégier l'absorption du rayonnement visible par le colorant. De plus, l'étude de la substitution du semiconducteur ne pourra se faire qu'au travers de l'utilisation de semiconducteurs nanostructurés. Or, actuellement, aucune étude concernant la synthèse de semiconducteur nanoparticulaire n'existe. L'axe de travail majeur développé durant cette thèse sera un travail de synthèse et de caractérisation de semiconducteurs de type p nanostructurés.



**Figure 12 : Effet d'un abaissement de la bande de valence sur le potentiel de la cellule. Si les positions des bandes sont adaptées on augmente le potentiel et donc le rendement de la cellule.**

La synthèse de semiconducteurs nanostructurés sera accompagnée d'un travail sur le montage des cellules qui sera effectué de concert entre l'IMN et le laboratoire CEISAM (Université de Nantes). Des études seront menées en parallèles concernant l'obtention de nouveaux colorants et médiateurs redox par Loïc Le Pleux (Thèse de l'Université de Nantes : *Conception de cellules photovoltaïques à base de semi-conducteurs de type p sensibilisés par un colorant, soutenue le 20/10/2010*). Le lecteur peut se référer à cet ouvrage pour de plus amples informations complémentaires sur ce projet pluridisciplinaire.

Au terme de ces travaux de thèse, l'obtention d'une cellule solaire à colorant plus performante à chaque niveau de sa constitution est envisagée. Cette cellule comporterait un nouveau semiconducteur nanostructuré teinté par un colorant optimisé et utilisant un médiateur redox dont les propriétés auront été adaptées aux nouveaux constituants.

## V. Bibliographie

- [1]N. Poize, (Ed: Rhônalpénergie-Environnement), Panorama énergétique et perspectives, **2007**.
- [2]A. Ricaud, *Enjeux et situation des énergies renouvelables en Europe* **2008**.
- [3]A. Ricaud, *Acte d'université d'été "énergie solaire" Chambéry* **2006**.
- [4]GIEC, Le Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat, **2007**.
- [5]Conseil Mondial de l'Energie (CME), **2008**.
- [6]P. T. Landsberg, *World Climate and Energy Event Proceeding* **2002**.
- [7]S. Kurtz, D. Myers, W. E. McMahon, J. Geisz, M. Steiner, *Progress in Photovoltaics* **2008**, 16, 537.
- [8]G. Conibeer, *Materials Today (Oxford, United Kingdom)* **2007**, 10, 42.
- [9]Solarmer, *Site Internet* **2010**.
- [10]F. Gao, Y. Wang, D. Shi, J. Zhang, M. Wang, X. Jing, R. Humphry-Baker, P. Wang, S. M. Zakeeruddin, M. Gratzel, *Journal of the American Chemical Society* **2008**, 130, 10720.
- [11]H. Tributsch, *Photochemistry and Photobiology* **1972**, 16, 261.

- [12]H. Tsubomura, M. Matsumura, Y. Nomura, T. Amamiya, *Nature (London, United Kingdom)* **1976**, *261*, 402.
- [13]B. O'Regan, M. Graetzel, *Nature (London, United Kingdom)* **1991**, *353*, 737.
- [14]F. Odobel, L. Le Pleux, Y. Pellegrin, E. Blart, *Accounts of Chemical Research* **2010**, *43*, 1063.
- [15]J. He, H. Lindstrom, A. Hagfeldt, S. E. Lindquist, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2000**, *62*, 265.
- [16]S.-E. Lindquist, A. Hagfeldt, *Application: WO WO Patent 99-SE290 9963599*, **1999**.
- [17]J. He, H. Lindstroem, A. Hagfeldt, S.-E. Lindquist, *Journal of Physical Chemistry B* **1999**, *103*, 8940.
- [18]E. A. Gibson, A. L. Smeigh, L. Le Pleux, J. Fortage, G. Boschloo, E. Blart, Y. Pellegrin, F. Odobel, A. Hagfeldt, L. Hammarstrom, *Angewandte Chemie, International Edition* **2009**, *48*, 4402.
- [19]R. Jose, V. Thavasi, S. Ramakrishna, *Journal of the American Ceramic Society* **2009**, *92*, 289.
- [20]M. T. Spitler, B. A. Parkinson, *Accounts of Chemical Research* **2009**, *42*, 2017.
- [21]S. Mori, S. Fukuda, S. Sumikura, Y. Takeda, Y. Tamaki, E. Suzuki, T. Abe, *Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112*, 16134.
- [22]H. Sato, T. Minami, S. Takata, T. Yamada, *Thin Solid Films* **1993**, *236*, 27.
- [23]A. Hagfeldt, M. Graetzel, *Accounts of Chemical Research* **2000**, *33*, 269.
- [24]K. N. Clausen, F. Bodker, M. F. Hansen, L. T. Kuhn, K. Lefmann, P. A. Lindgard, S. Morup, M. Telling, *Physica B: Condensed Matter (Amsterdam)* **2000**, *276-278*, 830.
- [25]L. Zhao, S. Yang, P. Zhao, L. Ding, M. Zhang, *Gongneng Cailiao* **1998**, *29*, 779.
- [26]G. J. C. Carpenter, Z. S. Wronski, *Nanostructured Materials* **1999**, *11*, 67.

# Chapitre 2 :

## Matériaux (semi-)conducteurs transparents de type-p : état de l'art et caractérisation.

*Ce chapitre sera consacré aux semiconducteurs. En premier lieu une description simple des métaux et des isolants mettra en exergue la grande difficulté pour un matériau de présenter une bonne conductivité et une forte transparence dans le visible. Un état des lieux des matériaux possédant une telle combinaison sera effectué. Les oxydes transparents conducteurs de type p seront comparés entre eux et à NiO afin de discuter leur intérêt potentiel pour une utilisation dans une cellule solaire à colorant.*

*Dans un second temps, quelques méthodes de caractérisation de semiconducteurs seront décrites : effet Hall, effet Seebeck et photoélectrochimie. Nous insisterons plus particulièrement sur la photoélectrochimie qui nous a permis de déterminer la nature des porteurs de charge majoritaires dans les semiconducteurs.*

## I. Introduction

Les cellules solaires à colorants constituent une nouvelle technologie de conversion de l'énergie solaire en énergie électrique. Les cellules à colorant « de type p » développent plus particulièrement des rendements faibles et donc fortement optimisables par rapport à leurs consœurs de type n. L'une des possibilités pour augmenter ce rendement est de changer de semiconducteur. L'oxyde de nickel utilisé dans ce genre de cellule n'est sans doute pas le semiconducteur le plus adapté en raison de sa faible conductivité et du positionnement en énergie de sa bande de valence trop proche du potentiel du médiateur d'oxydoréduction iodure/triiodure communément utilisé dans les cellules solaires à colorant.

Le remplacement de NiO par un semiconducteur plus compétitif est un point capital pour accroître les performances photovoltaïques de la cellule à colorant de type p. Les propriétés idéales du semiconducteur recherché sont les suivantes :

- Une conductivité de type p (très) supérieure à celle de NiO.
- Une transparence dans le visible aussi importante que possible.
- Un positionnement de la bande de valence inférieur en énergie à NiO.
- Une structuration possible du matériau sous la forme de nanoparticules.

Ce cahier des charges restreint fortement le nombre de composés susceptibles de remplacer l'oxyde de nickel. Ce chapitre a pour objectif de passer en revue les différents matériaux pouvant répondre aux critères fixés. Préalablement, des rappels seront effectués sur différentes propriétés des matériaux tels que la conduction électrique et la transparence afin de cerner quels sont les matériaux qui permettent l'association de ces deux propriétés souvent antagonistes. Enfin, comme les semiconducteurs devront être synthétisés sous forme de nanoparticules, la nature des porteurs devra être confirmée. Les méthodes utilisables pour déterminer la nature des porteurs majoritaires seront donc présentées afin de trouver une méthode adaptée à des tests sur poudres et pouvant être utilisée en routine lors de la thèse.

## **II. Les matériaux (semi)-conducteurs transparents de type p : rappels, état de l'art et comparaison avec l'oxyde de nickel**

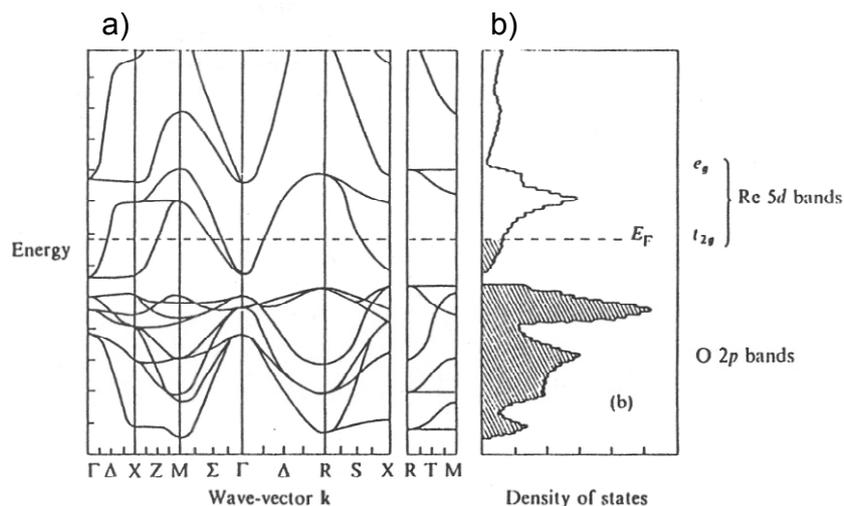
Avant d'effectuer l'état de l'art de matériaux oxydes transparents conducteurs qui peuvent répondre aux critères fixés précédemment, une première partie théorique permettra de mettre en relief la difficulté d'associer transparence et conductivité au sein d'un même matériau. Cette partie ouvrira naturellement sur les semiconducteurs, les seuls matériaux pouvant posséder cette combinaison. Les processus qui gouvernent l'existence de ces matériaux seront ensuite discutés, afin de montrer comment la conduction électrique de ces matériaux est optimisable.

### **A. Transparence et conductivité électrique dans les matériaux ?**

Dans ce chapitre, les matériaux seront décrits par la représentation de la densité d'état en fonction de l'énergie. Cette présentation découle de propriétés des solides que nous allons brièvement rappeler. Pour plus de précisions, cette partie est inspirée du livre « Introduction to Solid State Physics » de Charles Kittel [1].

Dans un atome isolé, l'énergie évolue de manière discontinue. L'énergie d'un électron correspond à des valeurs discrètes définies par les nombres quantiques. On distingue ainsi pour chaque atome isolé des énergies distinctes pour les orbitales 1s, 2s, 2p, ...

Dans le cas d'un solide, la présence des multiples niveaux d'énergie due à la présence d'un nombre important d'atomes donne lieu à la création d'un continuum avec, dans ce cas, non pas une valeur possible mais une gamme d'énergie possible pour l'électron. Cette gamme d'énergie est appelée bande d'énergie. L'état fondamental est obtenu par le remplissage de ces bandes en respectant le principe d'exclusion de Pauli et la règle de Hund. Pour représenter la structure électronique tridimensionnelle d'un cristal, on utilise ses propriétés périodiques. Cette représentation est souvent effectuée dans l'espace réciproque et se réduit à la description de la zone de Brillouin. Pour cela, il suffit de discrétiser l'espace et de le décrire point par point. Il est possible d'y associer les bandes d'énergies du solide et ainsi d'obtenir, en simulant les trois dimensions, le placement des bandes d'énergies du solide en fonction du vecteur d'onde  $k$ . Une représentation d'un cas réel est donnée en Figure 13a.



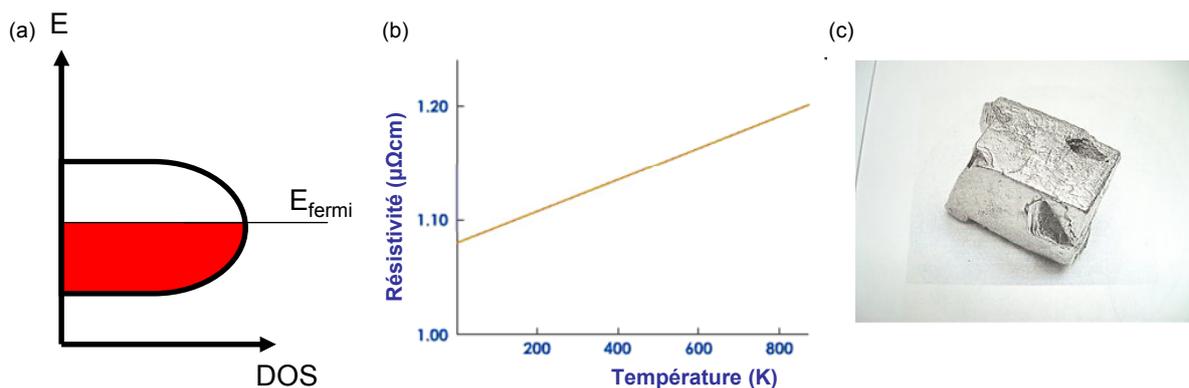
**Figure 13 : (a) Structure de bande calculée pour  $\text{ReO}_3$  avec représentation du niveau de Fermi, (b) Densité d'états (DOS) du  $\text{ReO}_3$  avec indication des orbitales Re 5d et O 2p selon [2].**

Le nombre d'états électronique à une énergie donnée est nommé densité d'états électronique (DOS pour Density Of States). Cette densité d'état est représentée en Figure 13b pour le cas du  $\text{ReO}_3$ .

Les matériaux peuvent se caractériser selon leurs comportements optique et électrique. On distingue alors deux types de matériau en fonction du remplissage de ces bandes : les conducteurs et les isolants. Les propriétés optiques et électriques de ces deux classes de matériaux vont maintenant être présentées.

## 1. Les métaux

Lors du remplissage des bandes d'énergies du métal à 0 Kelvin, les électrons possédant la plus haute énergie ne remplissent que partiellement une bande d'énergie. Cette situation est représentée sur la Figure 14a, et correspond schématiquement à l'exemple du cas réel présenté en Figure 13b où la dernière bande d'énergie est partiellement occupée par des électrons. Le niveau de Fermi des métaux est donc situé au cœur d'une bande, permettant aux électrons qui la remplissent d'être libres. Les électrons qui sont dans la dernière bande partiellement occupée sont considérés comme un gaz d'électrons libre. Si un champ électrique est appliqué au solide, les électrons peuvent gagner de l'énergie et dériver sur la bande d'énergie, induisant la conduction du courant. La quantité de porteurs « libres » est grande dans les métaux, ce qui en fait de bons conducteurs électriques ( $\sigma \approx 10^7$  S/m à 300K). Si la température est différente du zéro absolu, les vibrations des ions dans le cristal (phonons) sont activées. Ainsi, plus la température est élevée et plus les électrons sont susceptibles d'être diffusés par les phonons. Pour cette raison, la résistivité des métaux augmente lorsque la température diminue (et inversement pour la conductivité  $\sigma=1/\rho$ ) (Figure 14b).



**Figure 14 : (a) Représentation schématique de la densité d'état électronique en fonction de l'énergie pour un métal, (b) Représentation de la résistivité d'un métal en fonction de la température, (c) Photographie du platine pour représenter la réflectivité d'un métal.**

Concernant les propriétés optiques des métaux, sous irradiation, le champ électrique de l'onde incidente peut faire osciller le « gaz électronique » du métal. Cette oscillation se fait à une amplitude et une fréquence définies. La fréquence de résonance du gaz électronique est la fréquence de plasma ( $\omega_p$ ) à laquelle une longueur d'onde ( $\lambda_p = 2\pi c / \omega_p$ ) est associée. Sommairement, une onde incidente se propagera dans le métal uniquement si sa longueur d'onde est inférieure à  $\lambda_p$ . Dans le cas contraire il y aura réflexion de l'onde incidente. Les valeurs de  $\lambda_p$  et  $\omega_p$  dépendent du nombre de porteurs libres dans le métal. Pour qu'un métal ne réfléchisse pas la lumière visible, il faut donc que  $\lambda_p = 2\pi c / \sqrt{(ne^2/\epsilon_0 m)} \geq 750 \text{ nm}$  (1.7 eV). Ainsi, pour une concentration en porteurs libres supérieure à  $n = 5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  il y aura réflexion des ondes du visible. Pour une concentration inférieure il y aura transmission de l'onde et le matériau apparaîtra transparent. Du fait de leur grande quantité de porteurs libres ( $\approx 10^{22} \text{ e}^-/\text{cm}^3$ ), les métaux réfléchissent le rayonnement visible. Une photographie d'un cube de platine est présenté dans la Figure 14c.

## 2. Les isolants/semiconducteurs

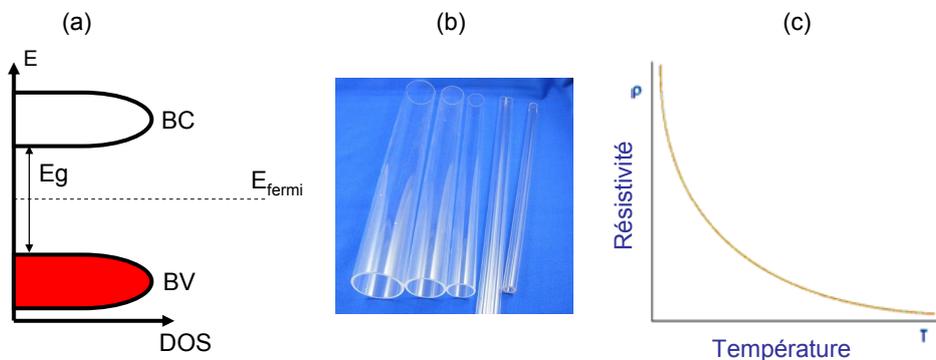
A la température de 0 Kelvin, dans un matériau isolant (ou semiconducteur), le niveau de Fermi, à savoir le niveau pour lequel la probabilité de trouver un électron est  $\frac{1}{2}$ , est situé entre deux bandes. La bande située en dessous

*Complément : isolants et semiconducteurs sont deux dénominations différentes qui décrivent une seule classe de matériaux. La différence entre ces deux classes sera spécifiée dans la suite de cette partie*

du niveau de Fermi est pleine et nommée bande de valence. La bande située au dessus du niveau de Fermi est vide et nommée bande de conduction. La différence d'énergie entre la bande de valence et la bande de conduction est nommée gap énergétique. Le niveau de Fermi dans un tel matériau est situé à mi chemin entre la bande de conduction et la bande de valence (Figure 15a). A 0 Kelvin, les électrons de la bande de valence ne peuvent se déplacer de façon collective comme dans un métal, conduisant à l'absence de conductivité électrique. Un exemple d'isolant est le diamant, il est isolant électrique et sa

conductivité est de l'ordre de  $10^{-12} \text{ S.m}^{-1}$  à température ambiante soit 19 ordres de grandeur de moins que le cuivre. De plus, ces matériaux isolants électriques possèdent généralement un gap supérieur à 4eV (cette valeur est arbitraire). Ce gap ne leur permet donc pas d'absorber les rayonnements visibles. Ils sont donc, lorsqu'ils ne présentent pas de défauts, transparents aux rayonnements visibles. Les matériaux isolants apparaissent donc transparent ou blanc selon leur mise en forme et leur indice de réfraction. La structure de bande d'un isolant ainsi que la photographie de tubes de quartz représentatifs de ce genre de matériaux sont présentées sur la Figure 15a et Figure 15b.

La résistivité de ce type de matériaux diminue fortement lorsqu'on augmente la température (Figure 15c) eu égard à la promotion d'électrons de la bande de valence à la bande de conduction par « ionisation thermique », phénomène qui sera d'autant plus minime que le gap du matériau sera élevé et la température basse.



**Figure 15 : (a) Représentation schématique de la structure de bande d'un isolant (b) Photographie de tubes en quartz ( $\text{SiO}_2$ ), (c) Résistivité en fonction de la température pour des matériaux « isolants électriques à 0K ».**

Conceptuellement, aucune différence n'existe entre un isolant et un semiconducteur. La différenciation se fait uniquement en pratique vis-à-vis de leur comportement en température. Il est usuellement considéré qu'un isolant est un matériau dont le gap est élevé au point que le processus d'ionisation thermique ne peut permettre une génération de paire électron/trou à température ambiante. Un tel matériau est donc isolant électrique à moins de lui fournir une énergie considérable. Au contraire les semiconducteurs sont définis comme des matériaux avec des gaps inférieurs à 3-4 eV. Compte tenu de ce « faible » gap, un semiconducteur pourra avoir une meilleure conductivité électrique à une température avoisinante de l'ambiante. Un semiconducteur est donc un matériau qui sera généralement coloré voire opaque. Par exemple un matériau dont le gap est de 2.5 eV va absorber le rayonnement visible en partie et apparaître jaune. Pour une valeur de gap de 2 eV, il apparaîtra rouge. Pour une valeur de gap de 1.1 eV il sera opaque.

Le cas des matériaux que l'on classe comme semiconducteur va maintenant être discutés, ces matériaux étant le thème central de cette thèse. Les processus à l'origine du caractère semiconducteur de certains solides, ainsi que les processus d'absorption de rayonnement, vont être détaillés.

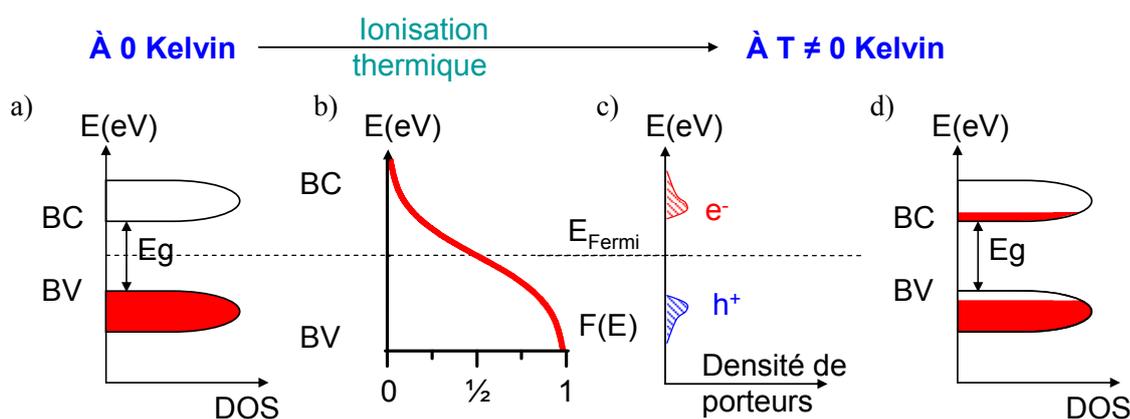
a) *Les semiconducteurs intrinsèques : Ionisation thermique et absorption*

Si l'on considère un semiconducteur dans un état d'équilibre thermique à une température différente du zéro absolu, un processus de génération de paire électron/trou se produit en continu par agitation thermique. Il existe un processus inverse de recombinaison des charges. Les deux processus s'équilibrent et la densité de charge est ainsi stable. On dénombre donc autant d'électrons promus dans la bande de conduction que de trous présents dans la bande de valence. Electrons et trous vont pouvoir contribuer à la conduction électrique. La conductivité du silicium, semiconducteur de référence le plus utilisé, est de  $10^3 \text{ S.m}^{-1}$  et celle du germanium de l'ordre d' $1 \text{ S.m}^{-1}$  à température ambiante. La probabilité d'occupation des niveaux énergétiques du semiconducteur à une température T donnée suit la loi de Fermi-Dirac (Équation 1).

$$f(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{kT}\right)}$$

**Équation 1 : Statistique de Fermi Dirac sur l'occupation des trous et des électrons dans un matériau avec k : constante de Boltzmann, T la température et  $E_F$  le niveau de Fermi.**

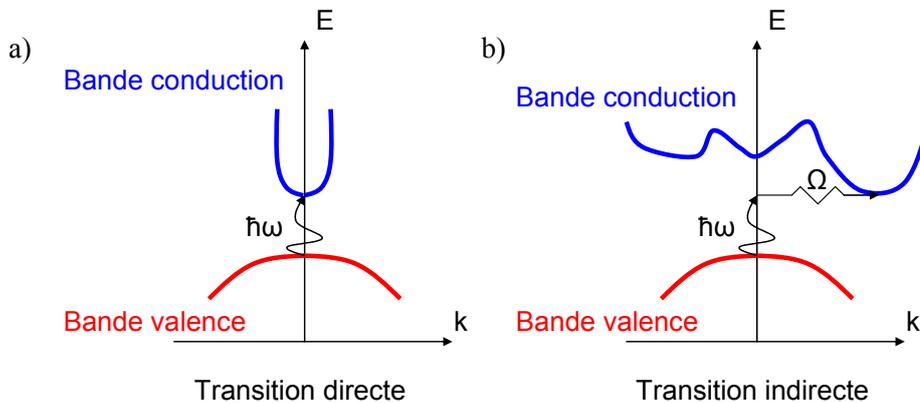
Le niveau de Fermi est défini comme le niveau d'énergie auquel la probabilité d'occupation est  $\frac{1}{2}$  à une température donnée. Son évolution est tracée sommairement en Figure 16b pour un semiconducteur intrinsèque (à noter qu'habituellement celle-ci est tracée avec  $F(E)$  en fonction de E, ici elle est tracée avec les axes inversés pour améliorer la lisibilité avec les autres figures).



**Figure 16 : Représentation schématique d'un semiconducteur intrinsèque (a) schéma de bande à la température du zéro absolu, (b) statistique de Fermi Dirac permettant de connaître l'occupation des bandes, (c) Densité de porteurs à température ambiante, il existe autant de trous que d'électrons, (d) Schéma de bande à température différente du zéro absolu**

Il existe un second procédé permettant la création de paires électrons/trous au sein du semiconducteur. Ce phénomène est l'absorption optique. L'absorption des photons incidents est

possible lors de la mise sous éclairage d'un matériau semiconducteur pour une énergie incidente supérieure au gap du matériau. Ce phénomène est indépendant de l'ionisation thermique mais la structure de bandes conditionnera l'intensité de cette absorption. Cette dernière sera intense pour les processus directs ( $\Delta\vec{k} = \vec{0}$ ) ou beaucoup plus faible et dépendante de la température pour les processus indirects ( $\Delta\vec{k} \neq \vec{0}$ ) assistés par les phonons du réseau (Figure 17b).



**Figure 17 : (a) processus direct sans changement de vecteur d'onde, (b) processus indirect, avec intervention d'un photon et un phonon**

Dans le Tableau 1 les exemples de deux matériaux semiconducteurs seront évoqués : le silicium et le germanium. Le germanium est un semiconducteur à transition directe avec un gap de 0.75 eV et le silicium est un semiconducteur à transition indirecte avec un gap indirect de l'ordre de 1.1 eV.

### *b) Le dopage des semiconducteurs*

Les semiconducteurs possèdent, pour la plupart, peu de porteurs de charge libres, cependant il est possible de grandement augmenter la quantité de porteurs par un procédé simple, le dopage. Ce procédé peut être naturel (non stœchiométrie / présence d'impureté dans les composés) ou volontaire (ajout d'impuretés par voie physicochimique).

On considère comme dopage l'addition d'un élément dans la structure qui ajoute des niveaux d'énergie, ainsi que les déficiences stœchiométriques d'un élément qui induisent des lacunes électroniques. L'ajout de niveaux d'énergie effectués par dopage se fait généralement dans la zone où il n'en existait pas : la bande interdite entre la bande de conduction et la bande de valence. Dans la suite de ce chapitre, le silicium sera pris en exemple car c'est un semiconducteur que l'on peut doper de type n ou p. Ce qui est écrit ici pour un semiconducteur simple peut être aisément extrapolé aux solides de composition plus complexes.

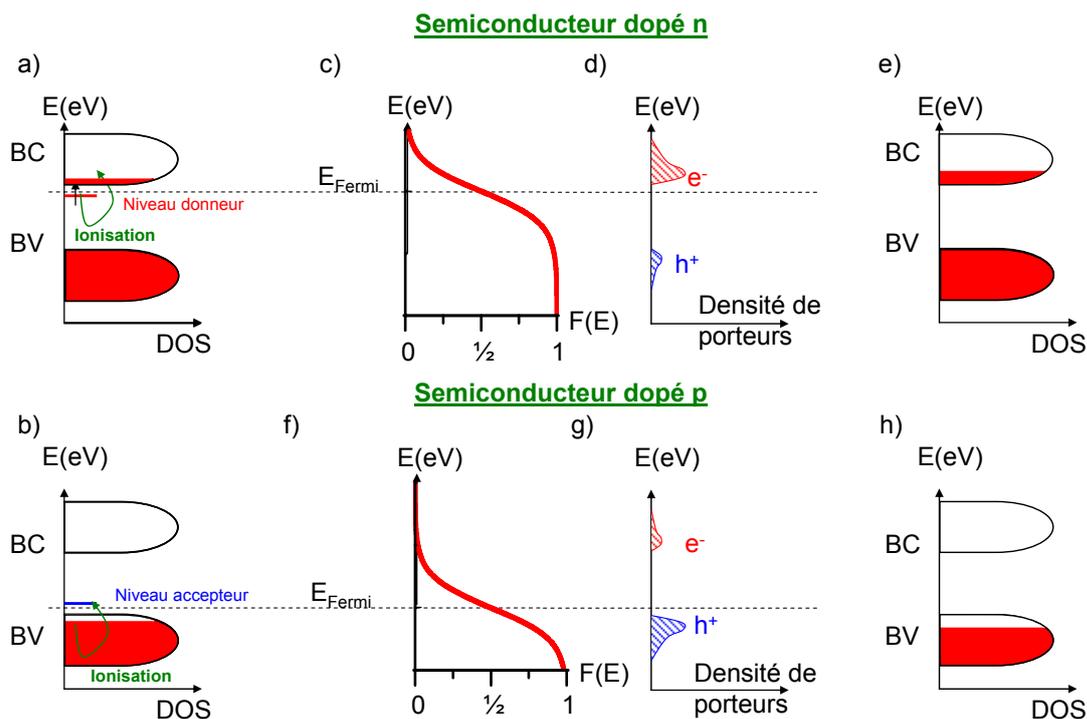
Si on remplace un atome de silicium par un élément possédant un électron supplémentaire dans ses couches électroniques tel que l'arsenic, un électron de valence sera en excès dans la structure électronique. Le niveau d'énergie de cet électron sera situé en dessous de la bande de conduction. Le

niveau de Fermi du semiconducteur dopé n est donc déplacé entre ce niveau donneur et la bande de conduction. A la température de zéro Kelvin, cet électron est faiblement lié à l'atome pentavalent ajouté, il peut être excité par un faible apport d'énergie et passer dans la bande de conduction où il se retrouve "quasi-libre". L'électron devient mobile et peut conduire le courant. Ce phénomène est une ionisation thermique d'un niveau donneur d'électron. (Figure 18a).

A l'inverse, si on remplace un atome de silicium par un atome possédant un électron de moins dans ses couches électroniques tel que le bore qui est trivalent, un niveau d'énergie accepteur d'électron sera créé au dessus de la bande de valence. Le niveau de Fermi du semiconducteur de type p est déplacé au dessus de la bande de valence. Un électron de la bande de valence est promu dans ce niveau d'énergie accepteur qui est alors ionisé. Le trou créé dans la bande de valence devient mobile (Figure 18b).

A température ambiante, chaque niveau donneur ou accepteur sera ionisé dans le cristal. En conséquence, le niveau de Fermi se déplace alors soit vers la bande de conduction pour l'ajout de niveaux donneurs, soit vers la bande de valence pour l'ajout de niveaux accepteurs. La statistique de Fermi Dirac peut être utilisée pour décrire le semiconducteur de type n et de type p (Figure 18 c et d). Plus il y aura de niveaux donneurs/accepteurs dans le cristal, et plus le niveau de Fermi se rapprochera de la bande de conduction/valence respectivement.

La densité de porteurs sera différente en fonction du dopage pour les semiconducteurs extrinsèques par rapport au semiconducteur intrinsèque. Pour un semiconducteur de type n c'est la densité d'électrons dans la bande de conduction qui augmente, pour un semiconducteur de type p, la densité de trous dans la bande de valence sera augmentée. Dans le cas du semiconducteur de type n, les porteurs de charge majoritaires sont les électrons. Dans un semiconducteur de type p, ce sont les trous qui sont les porteurs de charges majoritaires.



**Figure 18 : Semiconducteurs dopé n ou p : (a,b) Représentation schématique des niveaux de bandes d'un semiconducteur, (c,f) Statistique de Fermi Dirac après ionisation des niveaux d'impureté, (d,g) Représentation schématique de la densité de porteurs de charge d'un semiconducteur dopé n ou p, (e,h) Représentation schématique de la densité d'états d'un semiconducteur dégénéré**

Lorsqu'une grande quantité de niveaux donneurs/accepteurs est ajoutée dans un semiconducteur intrinsèque et que le nombre de donneurs/accepteurs devient égal ou supérieur au nombre de porteurs intrinsèques, alors le semiconducteur est dit dégénéré et le niveau de Fermi rentre dans la bande de conduction/valence (type n/p respectivement) (Figure 18e et Figure 18h).

Le cas considéré ici correspond au dopage qui crée des niveaux de pièges peu profonds, (cas présenté en Figure 18) et qui contribuent à l'augmentation des porteurs de charges par ionisation thermique. Mais dans certains cas, le dopage conduit à des niveaux de pièges profonds, (cas non présenté), ils ne participent pas aux dopages mais agissent comme des centres de recombinaison de charge.

### 3. Association conductivité électrique et transparence ?

Les différents types de matériaux qui ont été décrits précédemment peuvent être comparés concernant leur conductivité électrique et leur transparence afin de mettre en exergue la difficulté d'obtenir une bonne conductivité et la transparence dans le visible pour un même composé.

Type de matériau	Matériau	Gap (eV)	Densité porteurs (cm <sup>-3</sup> )	Transparence (visible)	Conductivité à 300K
Conducteur	Nickel	//	≈10 <sup>22</sup>	0%	1,4.10 <sup>7</sup> S.m <sup>-1</sup>
Conducteur	Cuivre	//		0%	0.6.10 <sup>7</sup> S.m <sup>-1</sup>
Conducteur	Platine	//		0%	9,4.10 <sup>6</sup> S.m <sup>-1</sup>
Semi conducteur	Si	1.1	1.5 10 <sup>10</sup>	0%	10 <sup>-3</sup> S.m <sup>-1</sup>
Semi conducteur	Ge	0.75	2,4 10 <sup>13</sup>	0%	1 S.m <sup>-1</sup>
Isolant	verre (SnO <sub>2</sub> )	4		100%	10 <sup>-17</sup> S.m <sup>-1</sup>

**Tableau 1 : Conductivité de différents matériaux en fonction de leur type**

Un fort contraste existe entre les conducteurs qui reflètent la lumière après des phénomènes d'absorption intense et les isolants qui n'absorbent pas dans le visible conduisant à des matériaux transparents ou blancs selon leur mise en forme et leur environnement.

Les semiconducteurs sont à mi-chemin entre ces deux comportements optiques et électriques. Ils possèdent une faible conduction électrique, ainsi qu'une transparence qui est variable en fonction de leur gap. L'association d'une conductivité importante et d'une transparence est donc *a priori* improbable. Ces deux propriétés existent dans des composés distincts. Pourtant, une certaine catégorie de semiconducteurs, les oxydes transparents conducteurs, présentent l'incroyable particularité d'être transparent dans le domaine du visible (gap supérieur à 3.1eV) et grâce au fort dopage possible des matériaux, ces oxydes peuvent être obtenus sous formes dégénérées, et avoir une conduction d'un « mauvais métal ». La concentration en porteurs de charge est au maximum de l'ordre de 10<sup>20</sup> par cm<sup>3</sup>, ce qui limite considérablement la réflexion dans le visible [1].

## **B. Etat de l'art des oxydes (semi)-conducteurs transparents de type p**

Après avoir effectué des rappels mettant en avant la grande rareté de matériaux transparents dans le visible et néanmoins possédant une conduction électrique intéressante, le cas des oxydes transparents conducteurs va maintenant être abordé plus précisément.

Les matériaux définis comme des oxydes transparents conducteurs (acronyme TCO pour Transparent Conducting Oxides) développent une combinaison étonnante de deux propriétés peu observée usuellement. Ils sont transparents dans la région du visible grâce à leurs gaps énergétiques supérieurs à 3 eV et leurs conductivités se rapprochent fortement de celle du métal quand ils sont dopés.

Le premier rapport d'un matériau conducteur transparent a été publié en 1907 [3] par Badeker. Il a rapporté qu'un film de cadmium que l'on oxydait devenait transparent tout en gardant une forte

conductivité « quasi métallique ». Les expériences sur ces matériaux ont permis de rapides développements des TCO, les recherches étant orientées vers les matériaux les plus attractifs commercialement. Depuis 1960, plusieurs matériaux TCO de type n ont été répertoriés tels que  $\text{SnO}_2:\text{F}/\text{In}$ ,  $\text{InO}_2:\text{F}$ ,  $\text{ZnO}:\text{Al}$ ,  $\text{GdInO}_x$ . Actuellement, le TCO le plus utilisé est  $\text{InO}_2:\text{Sn}$  [4] plus connu sous la référence ITO (Indium Tin Oxide). Ce matériau a une densité de porteurs de charges (électrons) de  $5 \cdot 10^{20} \text{cm}^{-3}$  avec une mobilité de  $15 \text{cm}^2 \text{V}^{-1}$  et une conductivité de l'ordre de  $10^4 \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ . Sa transparence est de l'ordre de 85% entre 400 et 1100 nm sous forme de couche mince. Des travaux exploratoires sont menés afin de découvrir d'autres matériaux qui soient de meilleurs conducteurs et/ou plus transmittant dans le visible. Des structures binaires, ternaires et quaternaires ont été obtenues [4-11]. Les applications de ces matériaux sont nombreuses, on note majoritairement les contacts électriques transparents (pour les écrans plats par exemple), mais aussi les cellules solaires, les fenêtres fonctionnelles, les diodes électroluminescentes, les applications électrochromiques, ... [10, 12, 13]

Les matériaux cités précédemment sont tous de type n. Les matériaux transparents conducteurs de type p sont eux relativement rares. La première publication rapportant une conductivité de type p concernait l'oxyde de nickel [14]. Mais c'est la découverte d'une conductivité de type p par Kawazoe et al. en 1997 dans des couches minces de  $\text{CuAlO}_2$  qui a considérablement augmenté l'intérêt pour ces matériaux. En effet la transparence de ce composé bâti sur une structure de type delafossite  $\text{A}^+\text{B}^{3+}\text{O}_2$  se rapprochait de celle des TCO de type n [15]. La recherche sur les oxydes transparents conducteurs de type p est donc grandissante depuis une dizaine d'années afin de fabriquer notamment une électronique transparente basée sur la réalisation d'homo- ou d'hétéro-jonction p-n. Le principal objectif relatif aux composés de type p concerne l'amélioration de leur conductivité par des dopages. En effet la conductivité des matériaux de type p est de trois ordres de grandeurs plus faible que celle des types n [10, 15, 16]. La raison est entre autre la difficulté de stabiliser un trou au sommet d'une bande anionique. Dans les chalcogénures, il est fréquent de voir les trous se condenser pour former des paires  $(\text{S}-\text{S})^{2-}$ ,  $(\text{Se}-\text{Se})^{2-}$  ou  $(\text{Te}-\text{Te})^{2-}$  ce qui conduit à leur annihilation. Dans les oxydes, l'élimination des porteurs de charge positifs dans l'état fondamental se fait généralement par la création d'une non-stœchiométrie. Néanmoins, l'utilisation de métaux (Cu par exemple) capables d'avoir des liaisons covalentes avec l'oxygène peut conduire à une hybridation entre les orbitales métalliques et celles de l'oxygène suffisamment forte pour stabiliser des porteurs de charge positive : le trou oscille alors entre l'anion et le cation et n'est pas stabilisé sur l'un ou l'autre des deux ions. Il gagne ainsi en stabilité thermodynamique.

Outre les delafossites, d'autres matériaux ont été obtenus en utilisant ce principe de configuration électronique afin d'adapter la composition du matériau pour obtenir une stabilisation de trous mobiles en haut de leur bande de valence. Ces matériaux sont par exemple des oxydes binaires, tel que l'oxyde de nickel, ou l'oxyde de cuivre (qui présente néanmoins un gap trop faible pour être transparent sur tout le domaine du visible) et dans une moindre mesure l'oxyde de zinc selon son

dopage. De plus, des oxydes mixtes tels que  $\text{SrCu}_2\text{O}_2$  ou  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Ag}_2\text{O}$ , des oxydes spinelles tels que  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  et des oxychalcogénures  $(\text{LnO})^+(\text{MQ})^-$  [avec  $\text{Ln}=\text{La, Pr, Nd, Sm, Gd, Y, \dots}$  ;  $\text{M}=\text{Cu, Ag}$  ;  $\text{Q}=\text{S, Se}$ ] peuvent être considérés comme matériaux transparents conducteurs de type p.

Une partie de ces matériaux seront décrits ci-dessous et leurs propriétés seront comparées à celles de ITO (concernant NiO) puis NiO (concernant les autres matériaux semiconducteurs de type p) (seront comparées les propriétés observées sur couches minces). Dans cette étude, il ne sera malheureusement pas possible de comparer les positionnements de bande de valence des différents composés, ceux-ci n'étant pas au centre des études actuelles et n'étant donc pas rapportés dans les publications. Commençons par les oxydes binaires, et notamment NiO.

## 1. Les oxydes binaires

### a) NiO : la référence pour les cellules solaires à colorant

Le premier oxyde binaire qui fut le premier à être rapporté de type p dans la littérature est l'oxyde de nickel [14]. NiO adopte une structure de type NaCl (groupe d'espace  $Fm\bar{3}m$ ) (Figure 19). Le nickel occupe un octaèdre d'oxygène, tout comme les atomes d'oxygènes dans des octaèdres de nickel [17]. Ce matériau est déficient en nickel ou surstœchiométrique en oxygène ce qui provoque la conductivité de type p [18]. Ceci peut s'expliquer par les deux équations suivantes :



Celles-ci allant de paire avec la stabilisation d'une valence mixte  $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ .

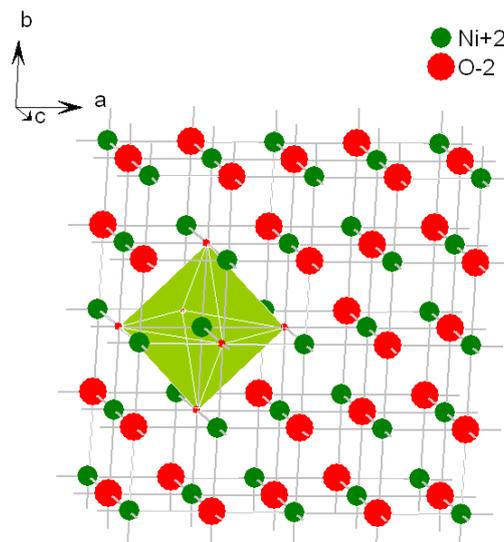


Figure 19 : Structure cristalline de NiO

L'oxyde de nickel est un matériau qui peut être obtenu par diverses voies de synthèses. De multiples travaux ont été rapportés sur son obtention sous une forme pulvérulente par des voies céramiques ou par chimie douce (exemple [19-21]) ou en couche mince (exemple [22, 23]).

Sa transparence est moyenne dans le visible (40%) pour un gap direct de l'ordre de 3.6 eV [24]. Cette valeur de transparence est mauvaise comparativement à l'ITO (voir encadré) et trouve en partie son origine dans des transitions

<i>Complément : Comparaison NiO vs ITO</i>	
<i>Conductivité (S.cm<sup>-1</sup>) :</i>	<i>10<sup>-4</sup>-10<sup>-3</sup> / 10<sup>4</sup></i>
<i>Nombre de porteurs (cm<sup>-3</sup>) :</i>	<i>10<sup>17</sup> / 5x10<sup>20</sup></i>
<i>Mobilité des porteurs (cm<sup>2</sup>/Vs) :</i>	<i>0.52 / 15</i>
<i>Transparence (% Visible) :</i>	<i>40 / 85</i>

d-d qui induisent une coloration verte du matériau sous forme pulvérulente. Sa conductivité est estimée à 10<sup>-4</sup>-10<sup>-3</sup> S.cm<sup>-1</sup> [24] à 300 K ce qui est sept à huit ordres de grandeur inférieur à l'ITO. Sa densité de porteur dopé est annoncée à 10<sup>17</sup> cm<sup>-3</sup> [14]. Cette valeur est légèrement inférieure à la quantité de porteurs maximale trouvée pour les types n. La mobilité des porteurs a été mesurée lors d'un dépôt par sputtering à 0.52 cm<sup>2</sup>/Vs [25], cette mobilité est trente fois plus faible que celle observée pour un dépôt d'ITO. Parmi les divers travaux d'optimisation des propriétés de l'oxyde de nickel par dopage, le dopage par du lithium a été envisagé par spray pyrolyse [26]. Le dopage a alors permis l'augmentation de la transparence dans le visible (de 40 à 80%), mais a légèrement diminué la conductivité du matériau (par une diminution de la concentration en Ni<sup>3+</sup>).

Du fait de sa mauvaise transparence dans le visible, ce matériau n'a jamais été envisagé pour des applications en électronique « invisible ». Il n'est donc pas utilisé en tant que fenêtre transparente. Par contre, NiO a été surtout envisagé pour des applications en électrochromisme [27-30]. Dans le domaine des cellules solaires à colorant de type p, c'est le seul matériau utilisé malgré le fait que ses caractéristiques optiques et électriques soient très éloignées des caractéristiques des semiconducteurs « TCO » de type n. Son utilisation dans les cellules solaires à colorant est due à la possibilité de l'obtenir facilement sous forme de poudre nanostructurée, ainsi que sous forme de film mésoporeux. L'obtention de telles formes d'oxyde de nickel sera rediscutée dans le chapitre 3. Ce matériau va maintenant être comparé aux autres TCOp qui ont été présentés précédemment afin de déceler les meilleurs candidats à une utilisation en substitution de l'oxyde de nickel en DSSCp.

### *b) ZnO de type p : le matériau controversé*

L'oxyde de zinc qui sera discuté dans cette partie est très recherché. En effet ce matériau, s'il est obtenu de type p (ce qui est difficile), peut considérablement changer le monde de l'industrie optoélectronique. A ce titre, un oxyde de zinc de type p est métaphoriquement considéré comme le Graal du chimiste.

L'oxyde de zinc au cœur de la controverse cristallise avec une structure dite wurtzite (groupe d'espace P63mc) où anions et cations sont en environnement tétraédrique [31] (Figure 20). Le caractère semiconducteur de ce composé a été découvert en 1950 par Wagner [32]. Naturellement,

ZnO est un semiconducteur de type n eu égard à l'existence de défauts intrinsèques (zinc en position interstitielle, lacune d'oxygène, substitution d'anions  $O^{2-}$  par des groupements hydroxydes  $OH^-$ ).

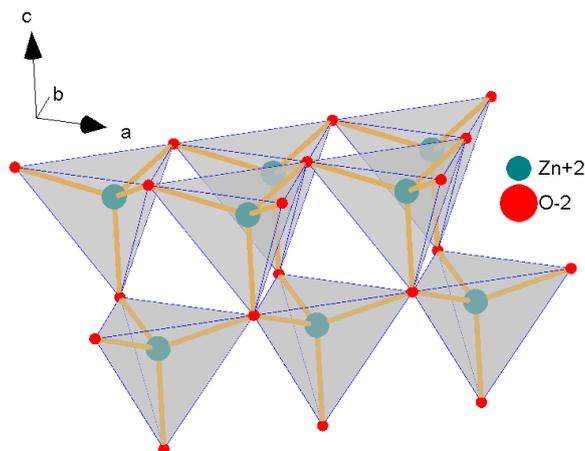


Figure 20 : Structure wurtzite d'un oxyde de zinc

Il existe énormément de voies de synthèse de l'oxyde de zinc. Sans être exhaustif, quelques méthodes chimiques simples ont été développées telles que des méthodes hydrothermales [33, 34], le transport en phase gazeuse [35-37] ou l'utilisation de bains fondus [38]. Chacune de ces méthodes permettent l'obtention de nanoparticules. *A priori*, il ne paraît donc pas difficile d'obtenir un ZnO nanostructuré. Parallèlement, de multiples méthodes physiques de synthèses existent, telles que le magnétron sputtering sous radiofréquence [39-42], l'épitaxie moléculaire [43-46], la déposition par laser pulsé [47-49], le dépôt chimique par phase vapeur [50, 51]... Ce ne sont que quelques exemples, l'oxyde de zinc étant un des matériaux les plus étudiés actuellement au monde. En 2009, plus de 10000 publications lui étaient consacrées.

Parmi les différentes propriétés de l'oxyde de zinc, les propriétés de luminescence de ce matériau telle que l'émission spontanée intense à température ambiante associée à une désexcitation excitonique sont actuellement peu exploitées. Pourtant, l'utilisation de l'oxyde de zinc en remplacement du nitrure de gallium permettrait d'envisager la production de composants électroniques inorganiques plus « propres » et *a priori* moins coûteux. Pour cela il faudrait qu'à ZnO de type n on puisse juxtaposer ZnO de type p de façon à pouvoir fabriquer des jonctions p-n transparentes. La recherche sur ce sujet est donc intense en ce moment.

Dans la littérature, plusieurs dopages ont été décrits afin de rendre l'oxyde de zinc conducteur de type p. Divers atomes dopants sont utilisés, tel que le lithium [52, 53], le sodium [54] ou le potassium [55] ( $Zn^{2+} \rightarrow M^+ + 1h^+$ )... D'autres dopants sont possibles. Parmi eux, l'azote est l'atome dopant qui suscite le plus de débat au sein de la communauté scientifique (réaction :  $O^{2-} \rightarrow N^3- + 1h^+$ ). Le caractère stable d'un ZnO:N ainsi que la conduction de type p procurée par le dopage à l'azote sont encore source de controverse dans la communauté. Plusieurs études relatives à la substitution de l'oxygène par de l'azote ne mettent pas en évidence une longue stabilité des matériaux dopés [56-61]. La démonstration de la stabilisation d'un caractère de type p des porteurs est cependant reportée par

certain auteurs mais les résultats ne semblent pas reproductibles (exemples : [62-64]). La stabilité du caractère de type p pour les matériaux connus s'élève, au plus, à quelques semaines. Outre ces controverses expérimentales, la possibilité de rendre de type p l'oxyde de zinc est remise en question par les théoriciens eux-mêmes. Ainsi, dans plusieurs publications [65, 66], l'ajout de niveau accepteur par l'azote menant à un type p est un phénomène considéré comme impossible.

Afin de comparer ZnO:N de type p avec l'oxyde de nickel et malgré cette controverse, les données optiques et électriques ont été tirées des publications. Le gap optique de ZnO:N est de 3.35 [67]. Les caractéristiques des films ZnO:N de type p obtenus sont les suivantes

*Complément : Comparaison ZnO:N vs. NiO*  
Conductivité ( $S.cm^{-1}$ ) :  $0.2 / 10^4$   
Porteurs ( $cm^{-3}$ ) :  $10^{19} / 10^{17}$   
Mobilité ( $cm^2/Vs$ ) :  $2.1 / 0.52$   
Transparence (%Visible) :  $80 / 40$   
Possibilité de nanostructuration

[68] : une résistivité de  $4.8 \Omega/cm$ , une densité de porteurs p de  $10^{19} cm^{-3}$  et un coefficient de mobilité de Hall de :  $2.1 cm^2/Vs$ . Malgré l'instabilité des ZnO:N obtenus, ce matériau semble donc très prometteur. La quantité de porteurs est comparable à celle de NiO, mais la conductivité serait supérieure de quatre ordres de grandeur pour une mobilité des charges quatre fois plus importante. De plus la transparence obtenue est satisfaisante avec 80% dans le visible.

L'ensemble de ces données sont séduisantes, mais revêtent un réel intérêt uniquement si ce composé est obtenu de façon pérenne. Une étude prospective au sujet de l'obtention d'un ZnO de type p stable sera présentée en chapitre 5.

## 2. Les oxydes mixtes

Les oxydes mixtes sont des matériaux qui proviennent de la combinaison de deux oxydes binaires. Ainsi ils sont dénommés oxydes mixtes. Cette combinaison leur permet d'accéder à des propriétés de conductivité intéressantes. Le cas de deux matériaux sera développé ici,  $SrCu_2O_2$  et  $NiCo_2O_4$ . Les matériaux de structure delafossite sont également des oxydes mixtes mais eu égard à l'importance qu'ils revêtent actuellement, un paragraphe spécifique leur sera consacré.

### a) $SrCu_2O_2$

Ce matériau cristallise dans une maille tétragonale (groupe d'espace  $I4L/amd$ ) [69]. Une représentation de sa structure met en lumière l'existence de chaînes infinies  $1/\infty [CuO]$  avec du cuivre coordonné à deux oxygènes. Des cations  $Sr^{2+}$  en environnement octaédrique assurent la compensation des charges (Figure 21). La semiconduction de type p est induite par une surstœchiométrie en oxygène, qui provient de lacunes de cuivre et de la présence d'atomes d'oxygène en sites interstitiels.

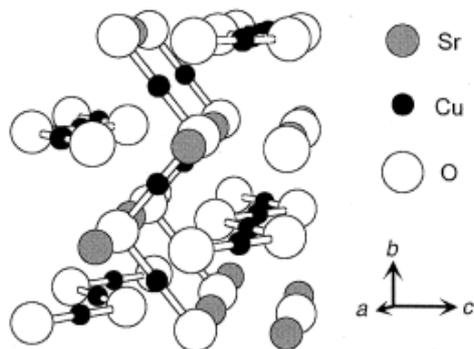


Figure 21 : Structure cristalline du  $\text{SrCu}_2\text{O}_2$ , selon [10]

Ce matériau peut être préparé par synthèse solide à haute température [70]. Des films minces ont été obtenus par voie sol-gel [71], cependant la synthèse de ce composé est surtout effectuée par des méthodes physiques [72, 73]... Il n'existe pas, à ce jour, de synthèse de  $\text{SrCu}_2\text{O}_2$  sous forme de poudre nanoparticulaire. De plus, aucune donnée n'est disponible dans la littérature concernant des voies de chimie douce pour préparer ce matériau.

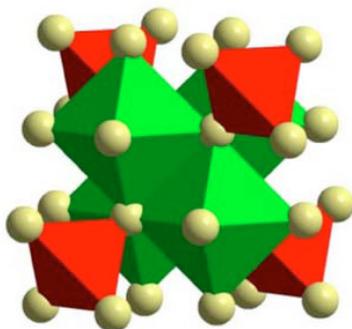
Le gap de ce matériau a été expérimentalement trouvé à 3,3 eV [70]. La transparence dans le domaine du visible est de l'ordre de 70%. La conductivité d'un film de matériau pur est de l'ordre de  $5,3 \cdot 10^{-2}$  S/cm. Les autres données concernant ce matériau sont une densité de trou de  $6,1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  et une mobilité de Hall de  $0,46 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  [10]. Si ce film est dopé avec du potassium à 3% par exemple [71, 74], sa conductivité est améliorée et proche de  $10^{-1}$  S/cm.

*Complément : Comparaison  $\text{SrCu}_2\text{O}_2$  vs.  $\text{NiO}$*   
*Conductivité ( $\text{S.cm}^{-1}$ ) :*  $10^{-2} / 10^{-4}$   
*Porteurs ( $\text{cm}^{-3}$ ) :*  $6,1 \cdot 10^{17} / 10^{17}$   
*Mobilité ( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ ) :*  $0,46 / 0,52$   
*Transparence (%Visible) :*  $70 / 40$   
*Pas de nanostructuration existante*

L'analyse de ces propriétés électrique et optique place ce matériau comme un concurrent possible de l'oxyde de nickel par sa conductivité et sa transparence. Néanmoins, la quantité de porteurs est faible et la mobilité très proche de celle de NiO. L'utilisation de  $\text{SrCu}_2\text{O}_2$  en remplacement de NiO apporterait donc une amélioration des propriétés électriques du semiconducteur (sans prendre en compte le positionnement de la bande de valence de ce composé qui peut permettre un gain au niveau du photopotential si celle-ci est plus basse en énergie par rapport à NiO) mais est néanmoins très difficile à obtenir par voie chimique.

#### b) $\text{NiCo}_2\text{O}_4$

La formulation générale de ce genre de matériau de structure spinelle est  $\text{AB}_2\text{O}_4$ . Ils cristallisent selon une structure cubique de groupe d'espace  $Fd3mZ$ . Dans celle-ci, le nickel est dans un site tétraédrique et le cobalt dans un site octaédrique (Figure 22).



**Figure 22 : Structure cristalline de type spinelle ( $AB_2O_4$ ) avec rouge : Site A, vert : site B et beige : oxygène [75].**

Ce composé peut être obtenu sous forme de dépôt par spin coating à partir d'une solution contenant les nitrates de chacun des précurseurs, ainsi que de la glycine, pour donner une viscosité à la pâte [76]. Cette méthode permet d'adapter la concentration en nickel et en cobalt. Cet oxyde mixte a aussi été obtenu par RF sputtering [77], électrodéposition [78],... A ce jour  $NiCo_2O_4$  n'a pas été obtenu sous forme de nanoparticules.

Ce matériau possède une transition indirecte pour un gap de 2eV ainsi qu'une transition directe pour un gap de 3.5eV [79]. Les films obtenus possèdent une transparence de 40% dans le visible et leur conductivité de type p a été prouvée. De plus, la substitution du cobalt par le nickel ( $Ni^{2+}/Ni^{3+}$ ) sur un site octaédrique augmente la densité de trous de la même façon que pour l'oxyde de nickel [76]. La plus haute conductivité ainsi obtenue est de l'ordre de  $1 \text{ S.cm}^{-1}$  [80]. Malheureusement, peu de données sur les propriétés électriques de ces films existent. Les données obtenues montrent que ce matériau n'est pas forcément adapté au remplacement de l'oxyde de nickel malgré une bonne conductivité. Il n'est que peu transparent dans le visible et son utilisation ne serait pas intéressante au sein d'une cellule solaire à colorant. D'après les références [76, 77, 80] ces films possèdent une meilleure transparence dans le domaine infrarouge par rapport au champ visible (60% vs. 40% respectivement), leurs applications sont donc principalement l'infrarouge.

<i>Complément : Comparaison <math>NiCo_2O_4</math>:vs. <math>NiO</math></i>	
<i>Conductivité (<math>S.cm^{-1}</math>) :</i>	<i>1 / <math>10^4</math></i>
<i>Porteurs (<math>cm^{-3}</math>) :</i>	<i>xxx / <math>10^{17}</math></i>
<i>Mobilité (<math>cm^2/Vs</math>):</i>	<i>xxx / 0.52</i>
<i>Transparence (%Visible) :</i>	<i>40 / 40</i>
<i>Pas de nanostructuration existante</i>	

### 3. Les matériaux de type delafossite

Les composés d'oxydes transparents conducteurs de type p ont grandement gagné en popularité depuis la découverte par Kawazoe et al. de la conductivité de type p de couches minces de  $CuAlO_2$  [15]. Depuis, plusieurs matériaux de composition  $ABO_2$  (A = Cu, Ag, Pt, Pd, ... et B = Al, Fe, Ga, In, Y, La, Co, Cr ...), présentant la structure générale des delafossites ont été obtenus [10, 81-100] avec des propriétés optiques et électriques intéressantes.

a) Structure

Les composés de structure delafossite de formulation générale  $A^+B^{3+}O_2$  peuvent présenter deux types structuraux [15], l'un rhomboédrique et l'autre hexagonal. Les structures de ces matériaux sont présentées en Figure 23 (pour le composé  $CuGaO_2$ ).

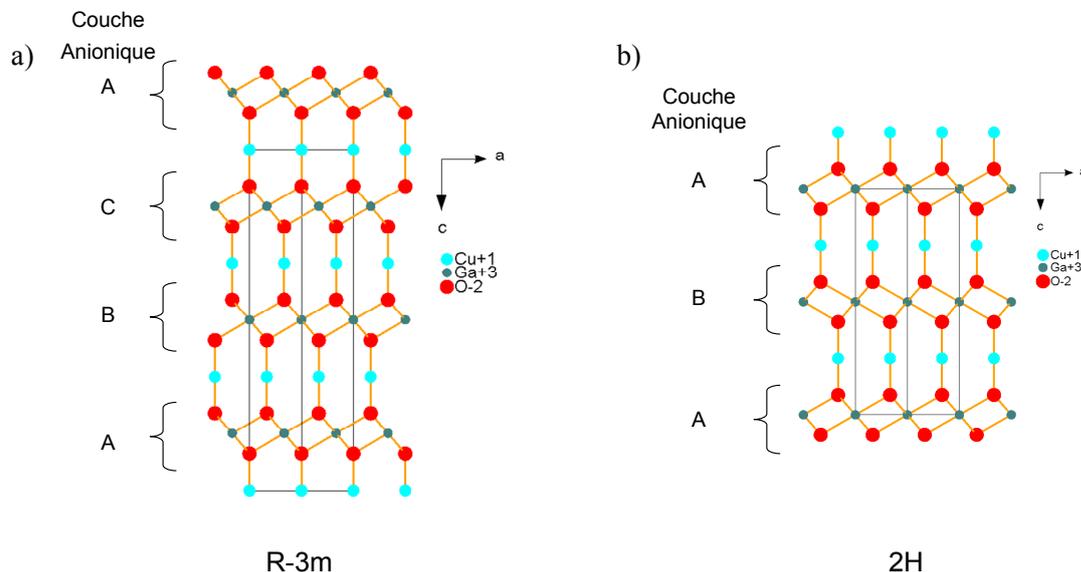


Figure 23 : Représentation des polytypes (a) Rhomboédrique, (b) Hexagonal de  $CuGaO_2$

Ces deux structures sont très similaires. Elles sont construites sur une succession de plans  $-[O-Cu-O-Ga]-$  où le cuivre monovalent est en environnement linéaire et le gallium trivalent en environnement octaédrique. Pour la structure rhomboédrique (Figure 23a) notée 3R (groupe d'espace  $R-3m$ ) les couches anioniques sont empilées selon l'arrangement A/B/C/A/B/C. Pour la structure hexagonale (Figure 23b) notée 2H (groupe d'espace  $P6_3/mmc$ ) les couches anioniques sont empilées selon un arrangement A/B/A/B.

b) Conductivité de type p ?

Concernant leur conductivité de type p, une forte stabilité des trous est observée eu égard à une forte hybridation entre l'orbitale 3d du cuivre et l'orbitale 2p de l'oxygène. Ceci provoque une délocalisation du trou et lui fait gagner en stabilité thermodynamique. Deux autres mécanismes expliquent la conductivité de type p. D'une part, des lacunes de cuivre se forment dans le matériau. Ainsi une non-stœchiométrie en cuivre induit la présence de trous dans le matériau tel que :  $Cu^I \rightarrow \square + h^+$ . Ce mécanisme induit la présence partielle dans le matériau de cuivre à l'état d'oxydation II. D'autre part, l'oxygène peut être présent dans la structure dans des sites interstitiels entre les octaèdres de gallium et les feuillettes de cuivre. Ceci induit une conductivité de type p [101] :  $\square \rightarrow O^{2-} + 2h^+$ . Par ailleurs, il a été proposé l'existence d'un défaut de l'atome B sur le site de l'atome A qui induit la présence de deux oxygènes interstitiels afin d'expliquer le caractère p des delafossites. La stabilité de ces défauts est liée à la méthode de synthèse.

Il est important de noter, à ce stade, que si les matériaux delafossite présentent généralement une conductivité de type p, ces composés peuvent être également de type n. En effet,  $\text{CuInO}_2$  [92, 93] est de type p quand il est dopé au calcium et n quand il est dopé à l'étain tandis que  $\text{AgInO}_2$  [86] est naturellement de type n.

*c) Exemple de synthèse et propriétés électrique et optique observées*

Cette partie sera abordée en dissociant le travail effectué en couches minces et le travail de synthèse chimique.

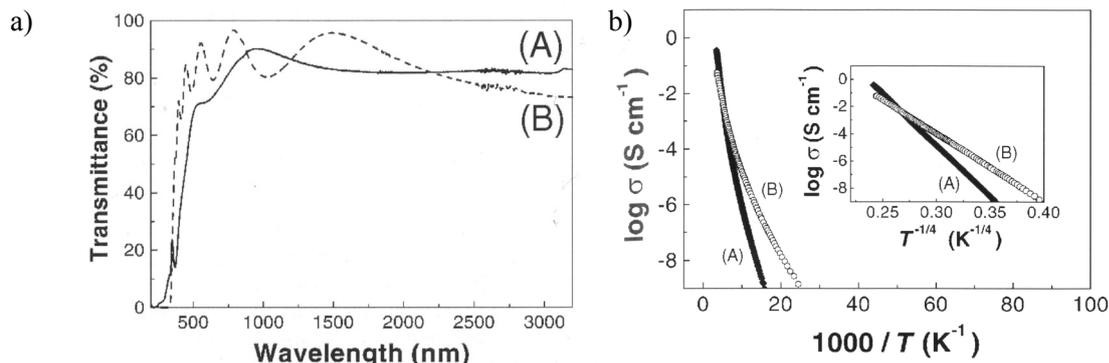
Concernant l'obtention de films de delafossite, le premier film rapporté a été  $\text{CuAlO}_2$  [15]. Les propriétés obtenues étaient intéressantes, à savoir une mobilité de  $10,4 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ , une conductivité de  $9.10^{-1} \text{ S.cm}^{-1}$ , une densité de porteurs de  $1,3.10^{17} \text{ cm}^{-3}$  et un gap de 3.5 eV. Ce composé a été obtenu par Hosono et al. par dépôt par laser pulsé (PLD) [15, 102], il a aussi été obtenu par « dc sputtering » [103, 104] et dépôt chimique par phase vapeur [105].

*Complément : Comparaison  $\text{CuAlO}_2$  vs.  $\text{NiO}$*   
*Conductivité ( $\text{S.cm}^{-1}$ ) :*  $10^{-1}-10^{-2} / 10^{-4}$   
*Porteurs ( $\text{cm}^{-3}$ ) :*  $1.3*10^{17} / 10^{17}$   
*Mobilité ( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ ) :*  $10 / 0.5$   
*Transparence (%Visible) :*  $80 / 40$   
*Pas de nanostructuration existante*

Le composé  $\text{CuGaO}_2$  a été obtenu par croissance epitaxiale sur un substrat d'alumine [106]. Il développe une conductivité de  $6,3.10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ , une mobilité de  $0.23 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ , et une densité de trous de  $1,7.10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Son gap est de l'ordre de 3.6 eV. Il a aussi été obtenu par dépôt par laser pulsé [107].

*Complément : Comparaison  $\text{CuGaO}_2$  vs.  $\text{NiO}$*   
*Conductivité ( $\text{S.cm}^{-1}$ ) :*  $10^{-2} / 10^{-4}$   
*Porteurs ( $\text{cm}^{-3}$ ) :*  $1.7*10^{18} / 10^{17}$   
*Mobilité ( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ ) :*  $0.2 / 0.52$   
*Transparence (%Visible) :*  $80 / 40$   
*Pas de nanostructuration existante*

La transparence de ces deux composés est supérieure à 80% d'après la Figure 24a [10]. On remarque sur la Figure 24b [10] que le comportement électrique de ces deux composés est analogue. La conductivité est légèrement meilleure pour les composés à l'aluminium comparé à ceux au gallium.



**Figure 24 : (a) Transmission optique de couches minces de (A) CuAlO<sub>2</sub> et (B) CuGaO<sub>2</sub>. (b) Conductivité électrique en fonction de la température pour CuAlO<sub>2</sub> (A) et CuGaO<sub>2</sub> (B) en couche minces selon [10]**

Différentes synthèses de delafossites par voies « chimiques » sont connues. On peut citer la voie solide [81, 90, 108], voie solide assistée par micro-ondes [109], l'échange ionique [110, 111], la voie sol-gel [112], la mécano-synthèse [113] et la voie hydrothermale [82, 87, 114]. La voie la plus étudiée dans la littérature concernant les delafossites est la réaction hydro/solvo-thermale. Lors de ces réactions, la pression, la température, le pH et le temps de réaction sont des paramètres importants à contrôler. Plusieurs publications traitent de cette technique et en exposent les différents paramètres clefs [82, 87, 114]. Ces synthèses sont effectuées en milieu basique. A ce titre, il est important de connaître les domaines de stabilités des espèces oxydes et hydroxydes utilisées. Par ailleurs, dans l'eau, le cuivre au degré d'oxydation (+I) est peu stable. Il se dismute en cuivre (+II) et cuivre métallique au dessous de 300°C. De plus, ces réactions utilisent un « agent de cristallisation » qui permet de dissoudre les espèces précurseur en formant des complexes en solution. Ici on utilise des bases comme NaOH et KOH. L'utilisation d'agent de cristallisation acide est rédhibitoire à la formation de delafossite. L'augmentation du taux de ces composés basiques dans la réaction permet de gagner en rendement par une augmentation de la solubilité des métaux de transitions. Lors de la synthèse des delafossites par méthode hydrothermale, il est à noter que les produits obtenus à ce jour sont des poudres dont les particules sont de tailles micrométriques. De plus, quelques impuretés apparaissent après synthèse, mais peuvent être dissoutes par des traitements acides.

Les composés à base d'argent ne sont pas autant étudiés que les composés à base de cuivre. Le premier composé delafossite à base d'argent de type p a été rapporté par Tate & al. [89]. Ce composé était AgCoO<sub>2</sub>. Il possède un gap de l'ordre de 4.15 eV et une transparence de 50% dans le visible. Plusieurs autres composés delafossites à base d'argent ont été préparés par voie solide à haute température sous forme de pastille : AgCrO<sub>2</sub>, AgGaO<sub>2</sub> etc...[84]. Les composés à l'argent ne seront pas étudiés durant cette thèse.

*d) Intérêt des delafossites ?*

D'après les différentes données obtenues sur les delafossites, ces matériaux paraissent être de sérieux candidats au remplacement de l'oxyde de nickel dans les cellules solaires à colorant. Leur conductivité est deux ordres de grandeur supérieure à NiO. La quantité de porteurs est plus faible, mais la conductivité et la mobilité sont intéressantes. De plus, la transparence de ces matériaux est à 80% dans le visible. Par ailleurs, la grande connaissance de la préparation des delafossites par réaction hydrothermale est un atout évident vis-à-vis de l'obtention de nanoparticules des matériaux visés. Ces matériaux représentent donc une famille dont la nanostructuration nous est apparue très importante à étudier.

4. Les matériaux de type LaCuOCh

Ces matériaux représentent une grande part des recherches actuelles sur les TCO. Leur structure de groupe d'espace  $P4/nmm$  est bâtie sur l'alternance de deux feuilletts distincts. Une représentation de cette structure est donnée en Figure 25. Les ions lanthane sont coordonnés par les ions oxygènes et les ions cuivre sont coordonnés par les ions "Ch" qui sont ici du soufre, du sélénium ou du tellure. Cette structure est donc composée de deux blocs principaux, un bloc  $[\text{La}_2\text{O}_2]^{2+}$  qui est considéré comme donneur et un second bloc  $[\text{Cu}_2\text{Ch}_2]^{2-}$  considéré comme accepteur qui s'empilent selon l'axe c. La présence de ce second feuillet qui peut être lacunaire en cuivre donne une conductivité de type p au matériau. Cette conductivité de type p a été démontrée expérimentalement [115, 116].

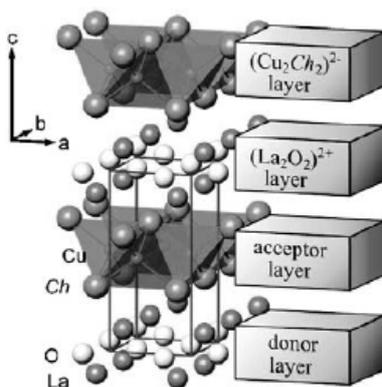


Figure 25 : Structure d'un composé LaOCuCh [117] d'après [118]

Ce composé peut être préparé sous forme de couches minces par des procédés physiques. Il a aussi été préparé par des voies de réaction solide à haute température [119, 120]. Il n'a pas encore été synthétisé sous forme de nanoparticules par des voies de chimie douce.

Le gap de LaOCuS a une valeur de 3.1 eV pour des films minces. Ces couches présentent une transparence de 60% pour un rayonnement visible. Une large mobilité de porteurs est observée ( $8,0 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ), ainsi qu'un fort taux de porteurs, ce qui fait de ce matériau un des TCO de type p les plus

conducteurs [121, 122]. Cette forte conductivité peut être contrôlée par l'ajout de cations lors de dopages, par exemple, le dopage par du magnésium sur le site du lanthane [123]. Ce matériau a été le premier semiconducteur de type p à être obtenu dégénéré. Sa conductivité a été portée à  $140 \text{ S.cm}^{-1}$  avec un taux de porteurs de  $2,2 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  et une mobilité maintenue haute à  $4,0 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ . Le cas d'un dopage avec du strontium sur un site du lanthane [124], a également été étudié (Figure 26).

*Complément : Comparaison LaOCuS vs. NiO*

Conductivité ( $\text{S.cm}^{-1}$ ) :  $10^1$  (\*:140) /  $10^4$

Porteurs ( $\text{cm}^{-3}$ ) : \* :  $2,2 \cdot 10^{20}$  /  $10^{17}$

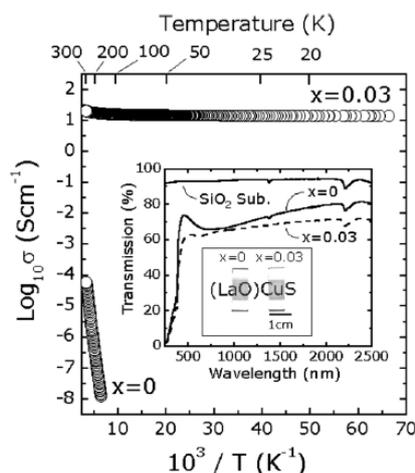
Mobilité ( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ ) : \* : 4 / 0.52

Transparence (%Visible) :  $60 / 40$

Pas de nanostructuration existante

\* : dopé

La substitution de La par du Sr à hauteur de 3% a permis d'obtenir une conductivité du film à 300K à  $20 \text{ S.cm}^{-1}$ , ce qui représente une augmentation de l'ordre de six ordres de grandeur par rapport au film obtenu sans dopage. La transparence du matériau reste importante (60%).



**Figure 26 : Conduction électrique d'un film de  $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{O})\text{CuS}$  en fonction de la température.**  
**Encadré : Transmittance des films en fonction du taux de dopage et photographie des films [124].**

LaOCuS est *a priori* l'oxyde transparent conducteur le plus conducteur obtenu jusqu'alors. D'après les propriétés observées lors des études présentées dans cet état de l'art, chacune des propriétés de NiO serait améliorée par un remplacement de NiO par LaOCuS. L'inconvénient de ce produit est la méconnaissance de sa réactivité pour des voies de synthèses à basse température.

### C. Quels matériaux pour remplacer NiO en cellule à colorant ?

Dans le but de valider les choix qui ont été établis concernant les matériaux de substitution de NiO, le tableau suivant répertorie les différentes caractéristiques électriques et optiques des différents composés étudiés. Son utilisation permettra de confirmer le choix des matériaux dont la nanostructuration sera étudiée pour une utilisation ultérieure en cellule solaire à colorant.

La référence de cette comparaison est l'oxyde de nickel, qui est le matériau utilisé couramment au cœur des cellules solaires à colorant de type p. Ce matériau a des propriétés électriques et optiques moyennes qui limitent le courant généré par une cellule l'utilisant comme semiconducteur. Un comparatif des propriétés électriques et optiques de ces matériaux vis-à-vis de NiO a permis de mettre en relief la possibilité d'améliorer les performances d'une cellule par l'utilisation d'autres semiconducteurs. Dans ce cadre, les principales propriétés visées seront la conductivité des matériaux, ainsi qu'une transparence dans le visible supérieure à celle de NiO. Afin de ne pas être bloqué par l'obtention de nanoparticules des semiconducteurs choisis, une bonne connaissance de la réactivité des produits est souhaitée.

Matériau	Conductivité à 300K (S.cm <sup>-1</sup> )	Nombre de porteurs (cm <sup>-3</sup> )	Mobilité (cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	Transparence (visible)	Synthèses ?
NiO	10 <sup>-4</sup> – 10 <sup>-3</sup>	10 <sup>17</sup>	0.52	40%	- Obtenu en film mésoporeux pour DSSC
ZnO :N	2*10 <sup>-1</sup>	10 <sup>19</sup>	2.1	80%	-Obtenu en couches minces - Grande controverse sur son existence stable
SrCu <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	10 <sup>-2</sup>	6.1*10 <sup>17</sup>	0.46	70%	- Obtenu en couches minces - Obtenu en synthèse solide
NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1	X	X	40%	- Obtenu en spin coating - Obtenu en couches minces
CuAlO <sub>2</sub>	10 <sup>-1</sup> -10 <sup>-2</sup>	1.3*10 <sup>17</sup>	10	80%	- Obtenu en couches minces - Obtenu par voie solide
CuGaO <sub>2</sub>	10 <sup>-2</sup>	1.7*10 <sup>18</sup>	0.2	80%	- Obtenu par voie hydrothermale, beaucoup de données disponibles.
LaOCuS	10 <sup>-1</sup> (=>140)	2.2*10 <sup>20</sup>	4	60%	- Obtenu en couches minces - Obtenu en synthèse solide

**Tableau 2: Récapitulatif des différents oxydes transparents conducteurs disponibles.**

Ces conditions requises permettent d'effectuer un premier tri dans les matériaux qui paraissent disponibles. NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> possède en effet une mauvaise absorbance. Ce matériau, malgré une bonne conductivité n'est donc pas idéal pour une substitution de NiO. La conductivité de SrCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est de deux ordres de grandeur supérieure par rapport à celle de NiO. Cependant, la synthèse de ce matériau

est méconnue dans la littérature.  $\text{SrCu}_2\text{O}_2$  est donc un matériau de deuxième choix pour cette étude, la nanostructuration sous forme de poudre pouvant être un travail difficile (des pré-tests ont été effectués durant la thèse montrant la difficulté d'obtention de ce composé. Ils ne seront pas discutés dans le manuscrit).

La famille de matériau la plus intéressante à étudier est celle des delafossites. Ces matériaux présentent énormément d'avantages par rapport à NiO. De plus, les données de la littérature permettent de connaître la réactivité des précurseurs afin de synthétiser ces matériaux. Des méthodes hydrothermales existent et sont optimisables afin d'obtenir des composés nanostructurés. La synthèse de ces matériaux sera évoquée lors du chapitre 4 de ce manuscrit.

Concernant  $\text{LaOCuS}$ , s'il est dopé, c'est un matériau dégénéré qui possède une conductivité très importante. Son taux de porteurs est aussi très important avec une mobilité intéressante. Il représente donc un choix incontournable dans l'étude sur la substitution de NiO. L'inconvénient de ce matériau est la faible quantité de données de synthèses disponible dans la bibliographie. Aucune synthèse en voie de chimie douce n'existe actuellement. La synthèse de ce matériau sous forme nanostructurée constitue donc un enjeu important de cette thèse. Le travail de synthèse qui a été effectué durant la thèse sur ces matériaux sera abordé dans le chapitre 4 de ce manuscrit.

L'oxyde de zinc dopé à l'azote, certes instable, présente des propriétés électriques et optiques intéressantes. Son utilisation dépasse largement le cadre des cellules solaires à colorant,  $\text{ZnO}:\text{N}$  de type p étant requis pour fabriquer de l'électronique transparente en remplacement de GaN. L'obtention d'un oxyde de zinc de type p dopé à l'azote et stable est en conséquence un défi scientifique qui est apparu intéressant à relever dans le cadre de cette thèse. Cette étude sera détaillée dans le chapitre 5.

Le travail de nanostructuration de ces composés est une partie importante de l'étude de la synthèse des TCO de type p. Cependant, à ce travail de synthèse de composés nanostructurés, il est primordial d'y associer un travail de caractérisation des porteurs majoritaires dans les composés obtenus. En effet, valider la conductivité de type p dans les composés nanostructurés obtenus est une étape obligatoire avant de tenter d'obtenir une cellule à colorant utilisant ces nouveaux semiconducteurs. Différentes méthodes de caractérisations des porteurs de charges majoritaires vont être présentées afin de choisir la méthode la plus adaptée aux produits qui seront obtenus.

### **III. Caractérisation expérimentale des porteurs majoritaires des semiconducteurs**

#### **A. Par effet Hall**

On utilise une plaque de semiconducteur uniformément dopée. Celle-ci est traversée par un courant électrique "I" et est soumise à un champ magnétique perpendiculaire au courant : "B". Dans le

système cartésien, on définit I selon l'axe  $\vec{x}$  et B selon l'axe  $\vec{z}$ . Un schéma du montage est présenté en Figure 27.

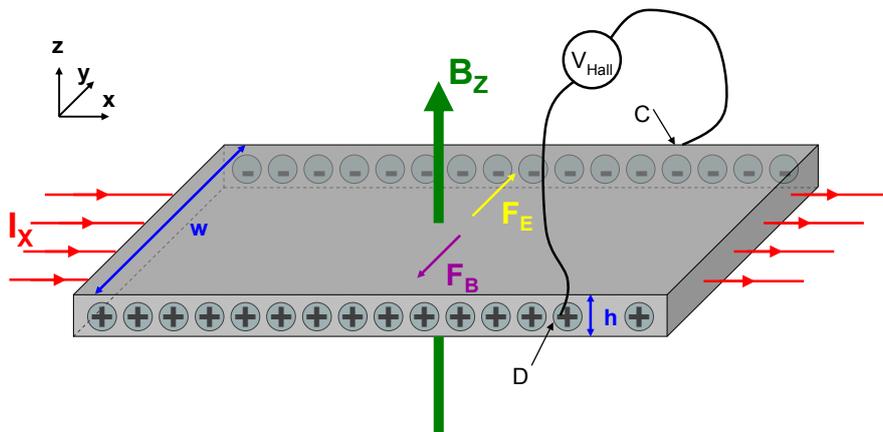


Figure 27 : Représentation schématique d'un test de conduction par "Effet Hall"

Lorsque ce système est en fonctionnement, une force de Lorentz apparaît et engendre un déplacement des charges électriques de chaque côté du barreau. Les charges positives et négatives sont alors séparées. Cette force tend à dévier les porteurs qui s'accumulent sur les faces latérales de la plaque: il se crée donc rapidement un champ électrique qui équilibre et neutralise cette déviation. Lorsqu'un équilibre est atteint, le déplacement de charge s'arrête et la somme de la force de Lorentz et du champ électrique est nulle.

Une différence de potentiel entre les deux bords apparaît, on la nomme tension de Hall. Elle est mesurable par la prise du potentiel en deux points de chaque côté du barreau (voir voltmètre Figure

27) ainsi  $V_{HALL} = V_D - V_C$ . Cette tension s'exprime par la relation  $V_{Hall} = \frac{I_x B_z}{qNh}$  ( $I_x$  courant électrique

selon x,  $B_z$  champ magnétique selon z, q : charge électrique, N concentration en porteurs de charges, h : hauteur de la plaque) qui permet d'obtenir le coefficient de Hall ( $C_{Hall}$ ), lié au semiconducteur :

$$C_{Hall} = \frac{1}{qN}$$

Ce coefficient est capital pour la caractérisation du semiconducteur car il traduit le type de porteurs majoritaires dans le semiconducteur par la valeur de q. Ce coefficient sera négatif pour des porteurs majoritaires de type électrons, et positif pour des porteurs majoritaires de type trous.

Nous avons tenté d'utiliser cette méthode de caractérisation durant ma thèse avec des équipements disponibles à l'Institut des Matériaux Jean Rouxel, cependant, nos matériaux étant trop résistifs sous forme de pastilles frittées (présence de joint de grains), le courant  $I_x$  était trop faible pour pouvoir obtenir une tension de Hall mesurable.

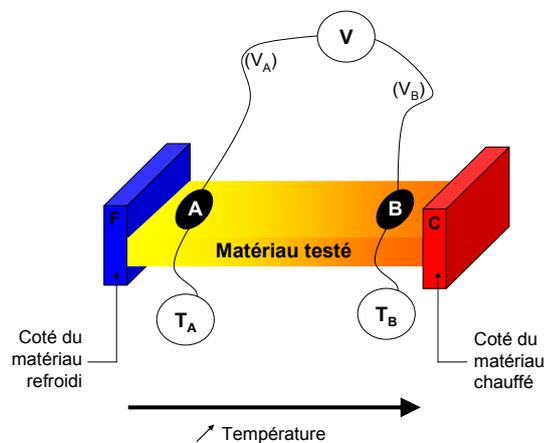
## B. Par effet Seebeck

L'effet Seebeck est lié par sa nature à l'effet Peltier. Ces deux effets sont des effets thermoélectriques relatant le même phénomène. L'effet Peltier consiste, lors de la jonction de deux matériaux conducteurs de natures différentes, à entraîner une différence de chaleur entre ces jonctions si l'on impose un courant. Cette différence de chaleur est liée au transport d'entropie par les porteurs de charge (électrons ou trous) au sein du matériau. Une différence de température apparaît donc entre ces deux points si un courant y est imposé.

L'effet Seebeck utilise cette propriété de façon inversée, il consiste en la création d'une différence de potentiel entre deux matériaux en jonction lorsqu'une différence de température est appliquée entre ces deux matériaux.

Le coefficient de Seebeck d'un couple de matériau (matériau a et matériau b) est défini comme étant  $S_{ab}$  avec  $S_{ab} = \frac{dV}{dT}$ . Le coefficient de chacun des matériaux est défini par  $S_a$  et  $S_b$  pour a et b respectivement. La relation  $S_{ab} = S_a - S_b$  est établie. Un coefficient Seebeck s'exprime en  $V.K^{-1}$ .

Le montage utilisé pour mesurer ce coefficient sur un matériau inconnu est représenté en Figure 28.



**Figure 28 : Dispositif de mesure du coefficient de Seebeck. Un matériau est chauffé en C et refroidi en F. En A et B deux fils de coefficient Seebeck connu ont été soudés. En ces points, on mesure la température et la différence de potentiel pour obtenir le coefficient Seebeck du matériau testé.**

Le matériau testé a un coefficient Seebeck  $S_{test}$ . Il est placé sous une différence de température  $\Delta T$  par deux contacts thermiques en C et F. Deux thermocouples sont utilisés et soudés sur le matériau testé en A et B. Ces thermocouples sont de même nature, généralement des supraconducteurs dont on connaît le coefficient Seebeck car il est nul. Sur ces thermocouples, la température est mesurée, ainsi que la différence de potentiel entre A et B (Figure 28). Le coefficient que l'on mesure est alors défini

$$\text{par la relation suivante : } S_{test} = S_{ref} + \frac{V_A - V_B}{T_A - T_B}$$

Le signe du coefficient de Seebeck d'un semiconducteur est lié aux porteurs majoritaires. Un signe positif correspond à une conduction de type p. Un signe négatif correspond à une conduction de type n. Cette méthode n'étant pas disponible à l'IMN, une autre méthode a été développée pour tester les matériaux.

## C. Par spectro-photo-electro-chimie

Cette méthode a été initiée à l'Institut des Matériaux durant la thèse de Marc Souilah (2006-2009). Elle a été développée durant ma thèse afin de la rendre utilisable avec des semiconducteurs transparents. Dans cette partie, de brefs rappels sur l'électrochimie et la jonction semiconducteur/électrolyte seront faits. Pour plus de détails sur cette manipulation le lecteur peut consulter l'annexe 3. Pour des détails sur la théorie, le lecteur peut consulter l'annexe 4.

### 1. Rappels théoriques

#### a) Comportement d'un semiconducteur sous éclairement

L'absorption d'un photon d'une énergie supérieure à  $E_g$  engendre la création d'une paire électron/trou. Cette paire, lorsqu'elle est séparée, va augmenter la quantité de porteurs de charges libre dans la bande de conduction ainsi que dans la bande de valence. Lors de la séparation de la paire électron/trou, une augmentation des densités de charge de chacun des types de porteurs est observée. La densité des porteurs de charge majoritaires va être légèrement augmentée du fait qu'elle est déjà forte. La densité de porteurs de charge minoritaire sera augmentée fortement par rapport à sa valeur initiale avant illumination. Cette évolution est représentée schématiquement sur la Figure 29.

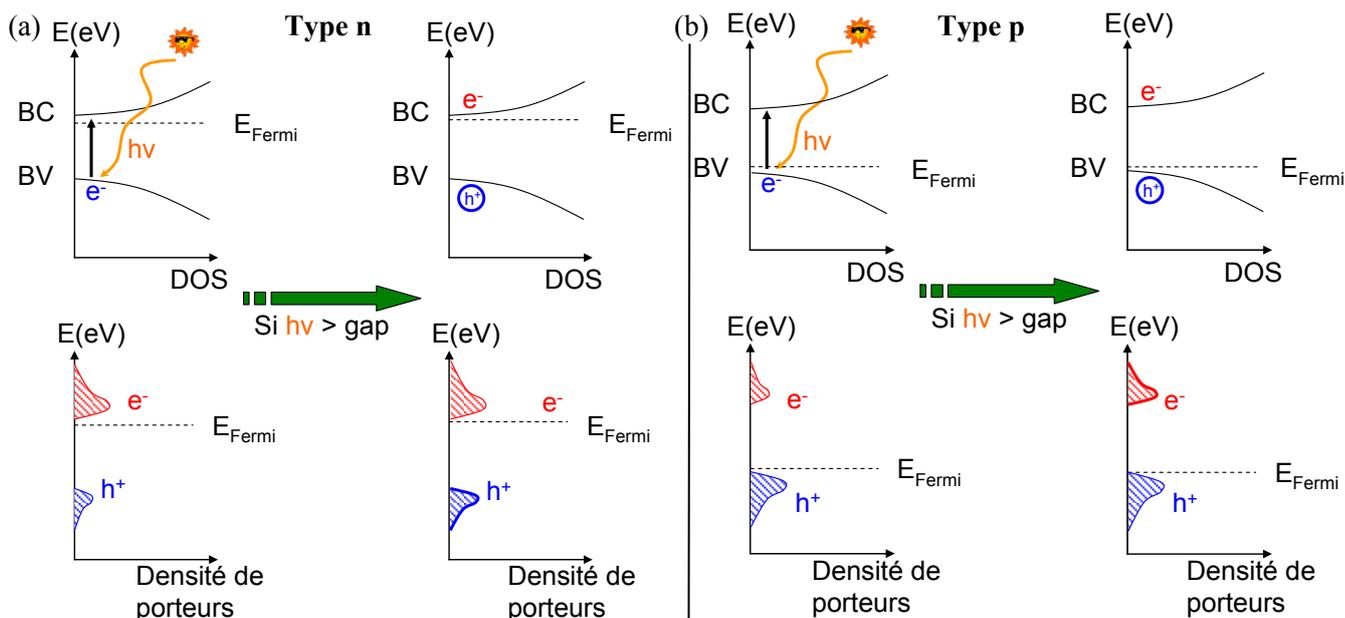
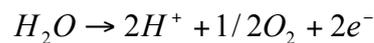


Figure 29 : Création d'une paire électron/trou dans un semiconducteur de type n/p (a/b) et effet sur les pseudos niveaux d'énergies des porteurs et sur la densité des porteurs

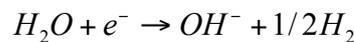
*b) Electrolyse de l'eau*

L'eau est le solvant le plus utilisé de la chimie. Outre ses propriétés acido-basiques, nucléophile et bien sur de solvant, l'eau est une espèce oxydoréductrice. Dans la molécule d'eau, on retrouve l'oxygène au degré d'oxydation (-II) et l'hydrogène au degré d'oxydation (+I). Ainsi, l'eau peut se comporter comme oxydant ou comme réducteur.

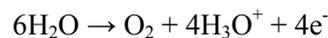
Les réactions d'oxydation et de réduction de l'eau peuvent s'écrire selon deux formes, tout d'abord en prenant en compte la molécule d'eau (Équation 2 et Équation 3), puis en prenant en compte la composition de la solution avec les ions hydroxydes et hydroniums (Équation 4 et Équation 5).



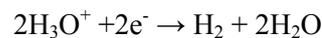
**Équation 2 : Réaction d'oxydation de l'eau**



**Équation 3 : Réaction de réduction de l'eau**



**Équation 4 : Oxydation de l'eau en utilisant l'ion hydronium**



**Équation 5 : Réduction de l'eau en utilisant l'ion hydronium**

En utilisant l'équation de Nernst, il est possible de déterminer le potentiel des réactions d'oxydation et de réduction de l'eau en fonction du pH :

$$E_{H_3O^+/H_2} = -0.06 * pH \quad // \quad E_{O_2/H_2O} = 1.23 - 0.06 * pH .$$

Lors de l'électrolyse de l'eau, deux électrodes métalliques sont plongées dans une solution d'eau et une différence de potentiel est appliquée entre ces électrodes. La Figure 30 montre que le courant obtenu varie fortement lors de la réduction de l'eau pour un potentiel ~0V puis lors de l'oxydation de l'eau pour un potentiel ~1.23V à un pH de l'ordre de 0. La différence de réaction cinétique entre le solvant et le métal pour l'oxydation et la réduction de l'eau provoque des décalages de potentiels réactionnels. Les domaines définis autour du potentiel d'oxydation ou de réduction sont nommés « domaine de surtension » et sont caractérisés par une augmentation de type exponentielle du courant pour l'oxydation et une diminution du même type pour la réduction.

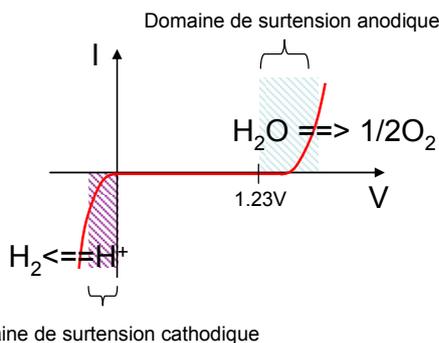


Figure 30 : Courbe  $i(V)$  observée lors de l'électrolyse de l'eau à  $\text{pH} = 0$

c) *Electrode semiconductrice plongée dans un électrolyte*

Le cas d'une électrode semiconductrice remplaçant une des électrodes métalliques du cas précédent est discuté ici. Lors de la mise en contact du semiconducteur avec l'électrolyte, une égalisation du niveau de Fermi se produit à l'interface entre les deux. La quantité d'espèce oxydée ou réduite présente en solution suit une loi de probabilité autour du potentiel de réaction que l'on peut comparer à la loi de Fermi Dirac et qui est présentée sur la Figure 31a. Selon le potentiel imposé à la solution, la majorité des espèces présentes seront soit oxydées soit réduites. Elles peuvent participer à une réaction électrochimique si des charges sont transmises via l'interface électrode/solvant. Le niveau de Fermi du semiconducteur s'ajuste au niveau de Fermi de la solution, donc au potentiel fixé par l'appareillage. L'interface entre le semiconducteur et l'électrolyte est défini schématiquement comme présenté en Figure 31a. Sur ce schéma, un semiconducteur de type p en désertion est présenté, c'est le régime de fonctionnement commun d'une électrode semiconductrice dans un montage d'électrochimie. Ainsi, les bandes sont courbées de telle façon que les porteurs de charge majoritaires sont entraînés vers le cœur du matériau, et les porteurs minoritaires ont tendance à rester en surface.

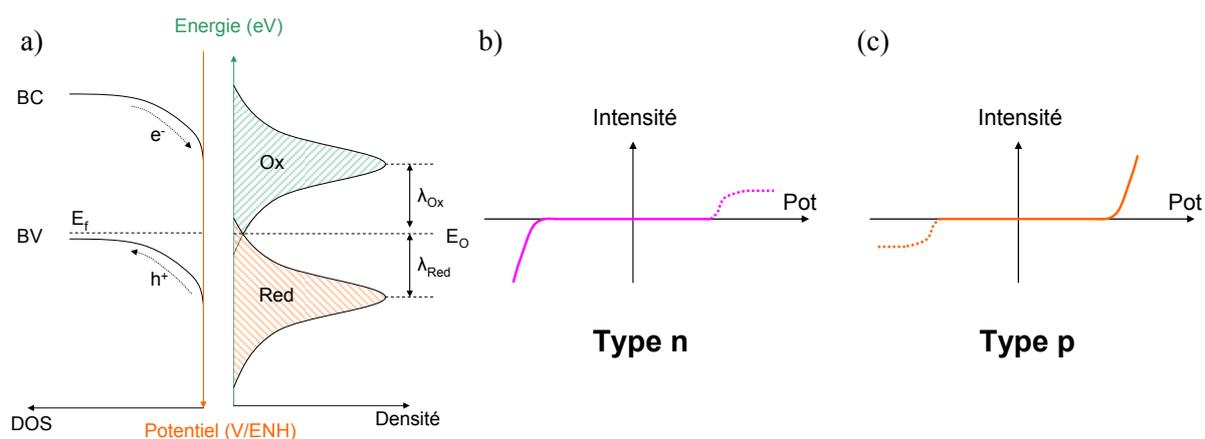


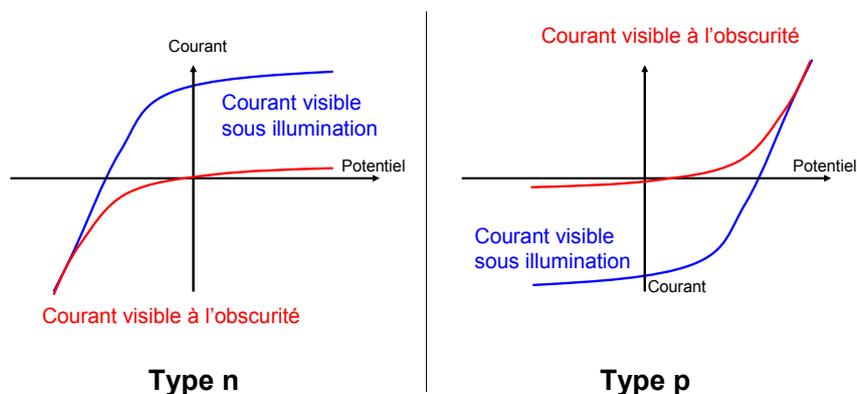
Figure 31 : (a) Distribution des états énergétiques d'un couple oxydoréducteur en solution et représentation du diagramme énergétique d'un semiconducteur de type p en désertion (accumulation de porteurs minoritaires en surface). Courbes  $i(V)$  obtenues par une jonction électrolyte/semiconducteur sous obscurité en fonction du type de semiconducteur : n (b) et p (c).

L'utilisation d'une électrode semiconductrice permet d'effectuer l'électrolyse de l'eau sous potentiel grâce aux porteurs libres du semiconducteur. Une limitation du courant existe cependant pour les courants générés par les porteurs minoritaires du semiconducteur. La faible présence de ces porteurs ne permettra pas d'obtenir une augmentation exponentielle du courant d'oxydation pour un type n et de réduction pour un type p. un palier de courant sera atteint pour de forts potentiels. Les courants obtenus sont représentés sur la Figure 31b et c. On observe ici les courants d'oxydations et de réduction de l'eau.

*d) Comportement d'une électrode semiconductrice dans un électrolyte sous illumination*

Sous illumination, le semiconducteur utilisé comme électrode subit des variations de densité de porteurs de charges majoritaires et minoritaires. Dans une situation de désertion au cœur du semiconducteur, induisant une gamme de potentiel avec très peu de courant généré sous obscurité, les porteurs minoritaires générés par l'illumination au sein du matériau vont migrer vers la surface, et les porteurs majoritaires générés vont migrer vers le cœur du matériau (voir Annexe 4 sur les détails théorique de la photoélectrochimie). Les mouvements de porteurs au sein du matériau vont créer une différence de potentiel en surface qui sera notée photopotential.

Ce photopotential s'accompagne d'un photocourant généré par la paire électron trou une fois séparée. Le semiconducteur étant dans une situation de désertion, lors de l'illumination de celui-ci, et donc de l'augmentation de la quantité de porteurs de charges minoritaires, il y a possibilité de réaction d'oxydoréduction entre ces porteurs minoritaires et l'électrolyte. Au courant visible lors du test sous obscurité (courbes rouges sur la Figure 32) va s'ajouter une contribution positive (semiconducteur de type n) ou négative (semiconducteur de type p). Le photocourant généré est dépendant de la cinétique de transfert de porteurs minoritaires du semiconducteur vers la solution d'électrolyte. Ainsi, lors d'une manipulation avec un potentiostat telle que décrite auparavant, les courants visibles selon qu'on se place dans l'obscurité ou sous illumination sont représentés sur la Figure 32.



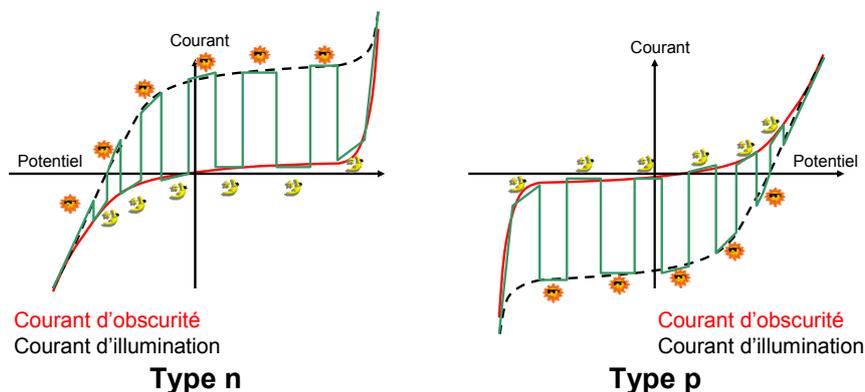
**Figure 32 : Caractéristiques courant/tension d'une jonction entre un semiconducteur et un électrolyte sous illumination. En rouge : le courant issu des porteurs majoritaires (sous obscurité et sous illumination), en bleu : le courant sous illumination issu des porteurs minoritaires.**

Ces différences de signaux sous éclairement et à l'obscurité seront utilisées afin de caractériser la nature des semiconducteurs obtenus. Une méthode de caractérisation destinée à caractériser des semiconducteurs non déposés en couche minces sera développée (voir annexe 3 pour la pratique). La différence de courant dans la zone de désertion du semiconducteur sera utilisée pour déterminer si le courant photogénéré est anodique ou cathodique.

## 2. Résultats en fonction des types de semiconducteurs

Selon la nature des semiconducteurs, deux types de comportement peuvent être observés sous potentiel dans un électrolyte (ici l'eau).

Dans la méthode présentée ici, des variations de courant induites par l'augmentation des porteurs minoritaires de chacun des semiconducteurs peuvent être observées. Pour cela une variation de l'éclairage dans la zone de désertion des semiconducteurs est établie, soit entre les potentiels d'oxydation et de réduction de l'eau. Dans ce cas, sera observée une oscillation des courants vers des courants positifs pour un semiconducteur de type n et négatifs pour les semiconducteurs de type p. Les résultats théoriques de cette analyse en fonction de chaque type de semiconducteur sont indiqués sur la Figure 33. (Précisions sur le montage en annexe 3)



**Figure 33 : Résultats de la manipulation courant/tension selon le type de semiconducteur sous éclairage alternatif**

Les deux types de résultats attendus permettront de conclure clairement sur le type n ou p des semiconducteurs testés.

Cette méthode s'applique sur tout type d'échantillons, même très résistifs. Il suffit d'utiliser un potentiostat ayant une précision de l'ordre du nano ampère. Cette méthode de spectro-photo-électrochimie est très simple à utiliser, le montage est facile à effectuer. Cette technique est peu employée actuellement pour caractériser les semiconducteurs car les groupes de recherches obtiennent surtout des couches minces. Néanmoins, pour caractériser des poudres de semiconducteurs cette technique se révèle être la plus pratique expérimentalement, et la seule utilisable dans notre cas précis.

## IV. Conclusion

Les oxydes semiconducteurs de type p sont rares. La présentation des différents oxydes transparents conducteur de type p effectuée dans ce chapitre a permis de mettre en relief les différences de propriétés électriques entre eux. Trois matériaux ont été choisis en vue du travail de leur synthèse pour obtenir de nanoparticules. Ces matériaux sont des delafossites, un oxysulfure et l'oxyde de zinc dopé à l'azote. Au cours de ce travail, une importance sera donnée à l'obtention de nanoparticules sous forme de poudre de couleur claire. Le travail de nanostructuration n'étant à ce jour pas vu dans la littérature, des méthodes de caractérisation ont été passées en revue afin de choisir une méthode de spectro-photo-électro-chimie pour caractériser les porteurs majoritaires dans les produits obtenus. Cette méthode permettra d'attester de l'obtention d'un caractère semiconducteur de type p pour chacun des composés synthétisés.

Les données de la littérature sur l'oxyde de nickel ont permis de confirmer que NiO est loin d'avoir les meilleures propriétés électriques parmi les oxydes transparents conducteurs. Ce semiconducteur était le plus adapté à l'origine de la technologie des cellules solaires à colorant du fait de la possibilité de l'obtenir sous forme de films mésoporeux. Cependant il paraît maintenant dépassé par d'autres semiconducteurs ayant de meilleures propriétés optiques et électriques. Les films de NiO sont-ils substituables ou possèdent ils des propriétés peu étudiées qui les rendent plus attractifs que d'autres matériaux ? Cette question sera au centre du prochain chapitre de la thèse au cours duquel une analyse physico-chimique de ce matériau lors de son utilisation en tant qu'électrode de cellules solaires à colorant sera effectuée afin de cibler les raisons physiques de son fonctionnement unique au sein d'une cellule solaire à colorant.

## V. Bibliographie

- [1]C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics. Vol. 1. 6th Ed*, **1988**.
- [2]L. F. Mattheiss, *Physical Review* **1969**, *181*, 987.
- [3]K. Badeker, *Ann. Phys.* **1907**, *22*, 749.
- [4]B. G. Lewis, D. C. Paine, *MRS Bulletin* **2000**, *25*, 22.
- [5]A. N. Banerjee, K. K. Chattopadhyay, *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* **2006**, *50*, 52.
- [6]T. J. Coutts, D. L. Young, X. Li, *MRS Bulletin* **2000**, *25*, 58.
- [7]A. J. Freeman, K. R. Poeppelmeier, T. O. Mason, R. P. H. Chang, T. J. Marks, *MRS Bulletin* **2000**, *25*, 45.
- [8]D. S. Ginley, C. Bright, *MRS Bulletin* **2000**, *25*, 15.
- [9]R. G. Gordon, *MRS Bulletin* **2000**, *25*, 52.
- [10]H. Kawazoe, H. Yanagi, K. Ueda, H. Hosono, *MRS Bulletin* **2000**, *25*, 28.
- [11]T. Minami, *MRS Bulletin* **2000**, *25*, 38.

- [12]B. J. Ingram, G. B. Gonzalez, D. R. Kammler, M. I. Bertoni, T. O. Mason, *Journal of Electroceramics* **2004**, *13*, 167.
- [13]H. Hosono, *International Journal of Applied Ceramic Technology* **2004**, *1*, 106.
- [14]H. Sato, T. Minami, S. Takata, T. Yamada, *Thin Solid Films* **1993**, *236*, 27.
- [15]H. Kawazoe, M. Yasukawa, H. Kyodo, M. Kurita, H. Yanagi, H. Hosono, *Nature (London)* **1997**, *389*, 939.
- [16]K. Hayashi, S. Matsuishi, T. Kamiya, M. Hirano, H. Hosono, *Nature (London, United Kingdom)* **2002**, *419*, 462.
- [17]D. Adler, J. Feinleib, *Physical Review B: Solid State* **1970**, [3]2, 3112.
- [18]E. Antolini, *Journal of Materials Science* **1992**, *27*, 3335.
- [19]E. Beach, S. Brown, K. Shqau, M. Mottern, Z. Warchol, P. Morris, *Materials Letters* **2008**, *62*, 1957.
- [20]C. T. Meneses, W. H. Flores, F. Garcia, J. M. Sasaki, *Journal of Nanoparticle Research* **2007**, *9*, 501.
- [21]P. Palanisamy, *Materials Letters* **2008**, *62*, 743.
- [22]B. Sasi, K. G. Gopchandran, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2007**, *91*, 1505.
- [23]B. Subramanian, M. Mohamed Ibrahim, V. Senthilkumar, K. R. Murali, V. S. Vidhya, C. Sanjeeviraja, M. Jayachandran, *Phys. B (Amsterdam, Neth.)* **2008**, *403*, 4104.
- [24]P. S. Patil, L. D. Kadam, *Applied Surface Science* **2002**, *199*, 211.
- [25]H.-L. Chen, Y.-M. Lu, W.-S. Hwang, *Surface and Coatings Technology* **2005**, *198*, 138.
- [26]P. Puspharajah, S. Radhakrishna, A. K. Arof, *Journal of Materials Science* **1997**, *32*, 3001.
- [27]M. Chigane, M. Ishikawa, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **1992**, *88*, 2203.
- [28]M. Chigane, M. Ishikawa, *Electrochimica Acta* **1997**, *42*, 1515.
- [29]T. Miki, K. Yoshimura, Y. Tai, M. Tazawa, P. Jin, S. Tanemura, *Transactions of the Materials Research Society of Japan* **1994**, *18A*, 635.
- [30]T. Miki, K. Yoshimura, Y. Tai, M. Tazawa, P. Jin, S. Tanemura, *Proceedings of SPIE-The International Society for Optical Engineering* **1995**, *2531*, 135.
- [31]J. Serrano, A. H. Romero, F. J. Manjon, R. Lauck, M. Cardona, A. Rubio, *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics* **2004**, *69*, 094306/1.
- [32]C. Wagner, *Journal of Chemical Physics* **1950**, *18*, 69.
- [33]T. Sekiguchi, S. Miyashita, K. Obara, T. Shishido, N. Sakagami, *Journal of Crystal Growth* **2000**, *214/215*, 72.
- [34]N. Sakagami, M. Yamashita, T. Sekiguchi, S. Miyashita, K. Obara, T. Shishido, *Journal of Crystal Growth* **2001**, *229*, 98.
- [35]D. C. Look, D. C. Reynolds, J. R. Sizelove, R. L. Jones, C. W. Litton, G. Cantwell, W. C. Harsch, *Solid State Communications* **1998**, *105*, 399.
- [36]J. D. Albrecht, P. P. Ruden, S. Limpijumnong, W. R. L. Lambrecht, K. F. Brennan, *Journal of Applied Physics* **1999**, *86*, 6864.
- [37]M. Shiloh, J. Gutman, *Journal of Crystal Growth* **1971**, *11*, 105.
- [38]J. Nause, *III-Vs Review* **1999**, *12*, 28.
- [39]T. Minami, H. Sato, K. Ohashi, T. Tomofuji, S. Takata, *Journal of Crystal Growth* **1992**, *117*, 370.

- [40]S. Ma, G. Fang, C. Li, S. Sheng, L. Fang, Q. Fu, X.-Z. Zhao, *Journal of nanoscience and nanotechnology* **2006**, 6, 2062.
- [41]T. Minami, H. Sato, T. Sonoda, H. Nanto, S. Takata, *Thin Solid Films* **1989**, 171, 307.
- [42]G. Mayer, M. Fonin, U. Rudiger, R. Schneider, D. Gerthsen, N. Janssen, R. Bratschitsch, *Nanotechnology* **2009**, 20, 075601.
- [43]C. Wang, Z. Chen, H. Hu, D. Zhang, *Physica B: Condensed Matter (Amsterdam, Netherlands)* **2009**, 404, 4075.
- [44]X. H. Wei, Y. R. Li, W. J. Jie, J. L. Tang, H. Z. Zeng, W. Huang, Y. Zhang, J. Zhu, *Journal of Physics D: Applied Physics* **2007**, 40, 7502.
- [45]C. Shan, H. Zhu, B. Li, J. Zhang, D. Shen, X. Fan, *Application: CN*  
*CN Patent 2009-10205930*  
*101710600*.
- [46]X.-d. Yang, J.-w. Zhang, Z. Bi, Y.-n. He, X. Hou, *Guangzi Xuebao* **2008**, 37, 485.
- [47]X. Q. Wei, Z. Zhang, Y. X. Yu, B. Y. Man, *Optics & Laser Technology* **2009**, 41, 530.
- [48]D. Q. Yu, L. Z. Hu, J. Li, H. Hu, H. Q. Zhang, J. M. Bian, J. X. Zhu, S. S. Qiao, X. Chen, B. Wang, *Applied Surface Science* **2009**, 255, 4430.
- [49]S. Christoulakis, M. Suche, M. Katharakis, N. Katsarakis, E. Koudoumas, G. Kiriakidis, *Reviews on Advanced Materials Science* **2005**, 10, 331.
- [50]X. Sun, H. Zhang, J. Xu, Q. Zhao, R. Wang, D. Yu, *Solid State Communications* **2004**, 129, 803.
- [51]A. N. Red'kin, Z. I. Makovei, A. N. Gruzintsev, S. V. Dubonos, E. E. Yakimov, *Inorganic Materials* **2007**, 43, 253.
- [52]B. Xiao, Z. Ye, Y. Zhang, Y. Zeng, L. Zhu, B. Zhao, *Applied Surface Science* **2006**, 253, 895.
- [53]Y. J. Zeng, Z. Z. Ye, J. G. Lu, W. Z. Xu, L. P. Zhu, B. H. Zhao, S. Limpijumnong, *Applied Physics Letters* **2006**, 89, 042106/1.
- [54]W. Liu, F. Xiu, K. Sun, Y.-H. Xie, K. L. Wang, Y. Wang, J. Zou, Z. Yang, J. Liu, *Journal of the American Chemical Society*, 132, 2498.
- [55]C. B. Tay, S. J. Chua, K. P. Loh, *Journal of Physical Chemistry C*, 114, 9981.
- [56]A. Tsukazaki, H. Saito, K. Tamura, M. Ohtani, H. Koinuma, M. Sumiya, S. Fuke, T. Fukumura, M. Kawasaki, *Applied Physics Letters* **2002**, 81, 235.
- [57]K. Nakahara, H. Takasu, P. Fons, A. Yamada, K. Iwata, K. Matsubara, R. Hunger, S. Niki, *Applied Physics Letters* **2001**, 79, 4139.
- [58]T. Ohshima, T. Ikegami, K. Ebihara, J. Asmussen, R. Thareja, *Thin Solid Films* **2003**, 435, 49.
- [59]M. Sumiya, A. Tsukazaki, S. Fuke, A. Ohtomo, H. Koinuma, M. Kawasaki, *Applied Surface Science* **2004**, 223, 206.
- [60]C. W. Zou, R. Q. Chen, W. Gao, *Solid State Communications* **2009**, 149, 2085.
- [61]J. Li, R. Kykyneshi, J. Tate, A. W. Sleight, *Solid State Sciences* **2007**, 9, 613.
- [62]J. Ahn, M. A. Mastro, J. Hite, C. R. Eddy, Jr., J. Kim, *Applied Physics Letters*, 97, 082111/1.
- [63]M. Lorenz, B. Cao, G. Zimmermann, G. Biehne, C. Czekalla, H. Frenzel, M. Brandt, H. von Wenckstern, M. Grundmann, *Journal of Vacuum Science & Technology, B: Microelectronics and Nanometer Structures--Processing, Measurement, and Phenomena* **2009**, 27, 1693.
- [64]J. C. Sun, H. W. Liang, J. Z. Zhao, J. M. Bian, Q. J. Feng, L. Z. Hu, H. Q. Zhang, X. P. Liang, Y. M. Luo, G. T. Du, *Chemical Physics Letters* **2008**, 460, 548.
- [65]J. L. Lyons, A. Janotti, C. G. Van de Walle, *Applied Physics Letters* **2009**, 95, 252105/1.

- [66]S. B. Zhang, S.-H. Wei, A. Zunger, *Journal of Applied Physics* **1998**, 83, 3192.
- [67]S. J. Pearton, C. R. Abernathy, M. E. Overberg, G. T. Thaler, D. P. Norton, N. Theodoropoulou, A. F. Hebard, Y. D. Park, F. Ren, J. Kim, L. A. Boatner, *Journal of Applied Physics* **2003**, 93, 1.
- [68]J. Zhang, L.-X. Shao, *Optoelectronics and Advanced Materials, Rapid Communications* **2009**, 3, 676.
- [69]C. L. Teske, H. Mueller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1970**, 379, 113.
- [70]A. Kudo, H. Yanagi, H. Hosono, H. Kawazoe, *Applied Physics Letters* **1998**, 73, 220.
- [71]B. Roy, J. D. Perkins, T. Kaydanova, D. L. Young, M. Taylor, A. Miedaner, C. Curtis, H. J. Kleebe, D. W. Readey, D. S. Ginley, *Thin Solid Films* **2008**, 516, 4093.
- [72]A. Kudo, H. Yanagi, H. Hosono, H. Kawazoe, *Materials Research Society Symposium Proceedings* **1998**, 526, 299.
- [73]W. Zhuang, Y. Ono, W. Gao, *Integrated Ferroelectrics* **2006**, 80, 39.
- [74]K. G. Godinho, G. W. Watson, A. Walsh, A. J. H. Green, D. J. Payne, J. Harmer, R. G. Egdell, *Journal of Materials Chemistry* **2008**, 18, 2798.
- [75]N. Tristan, J. Hemberger, A. Krimmel, H. A. Krug von Nidda, V. Tsurkan, A. Loidl, *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics* **2005**, 72, 174404/1.
- [76]C. F. Windisch, Jr., K. F. Ferris, G. J. Exarhos, *Journal of Vacuum Science & Technology, A: Vacuum, Surfaces, and Films* **2001**, 19, 1647.
- [77]C. F. Windisch, G. J. Exarhos, K. F. Ferris, M. H. Engelhard, D. C. Stewart, *Thin Solid Films* **2001**, 398-399, 45.
- [78]J. Yang, J. Li, H. Lin, X. Yang, X. Tong, G. Guo, *Journal of Applied Electrochemistry* **2006**, 36, 945.
- [79]B. Cui, H. Lin, Y.-z. Liu, J.-b. Li, P. Sun, X.-c. Zhao, C.-j. Liu, *Journal of Physical Chemistry C* **2009**, 113, 14083.
- [80]J. A. K. Tareen, A. Malecki, J. P. Doumerc, J. C. Launay, P. Dordor, M. Pouchard, P. Hagenmuller, *Materials Research Bulletin* **1984**, 19, 989.
- [81]R. B. Gall, N. Ashmore, M. A. Marquardt, X. Tan, D. P. Cann, *Journal of Alloys and Compounds* **2005**, 391, 262.
- [82]B. J. Ingram, G. B. Gonzalez, T. O. Mason, D. Y. Shahriari, A. Barnabe, D. Ko, K. R. Poeppelmeier, *Chemistry of Materials* **2004**, 16, 5616.
- [83]V. Jayalakshmi, R. Murugan, B. Palanivel, *Journal of Alloys and Compounds* **2005**, 388, 19.
- [84]R. Nagarajan, N. Duan, M. K. Jayaraj, J. Li, K. A. Vanaja, A. Yokochi, A. Draeseke, J. Tate, A. W. Sleight, *International Journal of Inorganic Materials* **2001**, 3, 265.
- [85]K. P. Ong, K. Bai, P. Blaha, P. Wu, *Chemistry of Materials* **2007**, 19, 634.
- [86]T. Otabe, K. Ueda, A. Kudoh, H. Hosono, H. Kawazoe, *Applied Physics Letters* **1998**, 72, 1036.
- [87]W. C. Sheets, E. Mugnier, A. Barnabe, T. J. Marks, K. R. Poeppelmeier, *Chemistry of Materials* **2006**, 18, 7.
- [88]S. Sugihara, S. Naitoh, T. Kurotori, H. Maiwa, *Transactions of the Materials Research Society of Japan* **2006**, 31, 383.
- [89]J. Tate, M. K. Jayaraj, A. D. Draeseke, T. Ulbrich, A. W. Sleight, K. A. Vanaja, R. Nagarajan, J. F. Wager, R. L. Hoffman, *Thin Solid Films* **2002**, 411, 119.
- [90]J. Toepfer, M. Trari, J.-P. Doumerc, *Solid State Sciences* **2007**, 9, 236.
- [91]J. Vidal, F. Trani, F. Bruneval, M. A. L. Marques, S. Botti, *arXiv.org, e-Print Archive, Condensed Matter* **2009**, 1.

- [92]H. Yanagi, T. Hase, S. Ibuki, K. Ueda, H. Hosono, *Applied Physics Letters* **2001**, 78, 1583.
- [93]H. Yanagi, K. Ueda, H. Ohta, M. Orita, M. Hirano, H. Hosono, *Solid State Communications* **2001**, 121, 15.
- [94]M. A. Marquardt, N. A. Ashmore, D. P. Cann, *Thin Solid Films* **2005**, 496, 146.
- [95]R. Nagarajan, A. D. Draeseke, A. W. Sleight, J. Tate, *Journal of Applied Physics* **2001**, 89, 8022.
- [96]S. Park, D. A. Keszler, *Journal of Solid State Chemistry* **2003**, 173, 355.
- [97]D. Y. Shahriari, A. Barnabe, T. O. Mason, K. R. Poeppelmeier, *Inorganic chemistry* **2001**, 40, 5734.
- [98]D. Y. Shahriari, N. Erdman, U. T. M. Haug, M. C. Zarzyczny, L. D. Marks, K. R. Poeppelmeier, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2003**, 64, 1437.
- [99]R. D. Shannon, D. B. Rogers, C. T. Prewitt, *Inorg. Chem.* **1971**, 10, 713. / F. A. Benko & al., *Physics State Solids A* **1986**, 94, 231.
- [100]M. Shimode, M. Sasaki, K. Mukaida, *Journal of Solid State Chemistry* **2000**, 151, 16.
- [101]A. N. Banerjee, C. K. Ghosh, K. K. Chattopadhyay, *Solar Energy Materials & Solar Cells* **2005**, 89, 75.
- [102]H. Yanagi, S.-i. Inoue, K. Ueda, H. Kawazoe, H. Hosono, N. Hamada, *Journal of Applied Physics* **2000**, 88, 4159.
- [103]A. N. Banerjee, K. K. Chattopadhyay, *Journal of Applied Physics* **2005**, 97, 084308/1.
- [104]A. N. Banerjee, C. K. Ghosh, S. Das, K. K. Chattopadhyay, *Physica B: Condensed Matter (Amsterdam, Netherlands)* **2005**, 370, 264.
- [105]Y. Wang, H. Gong, *Chemical Vapor Deposition* **2000**, 6, 285.
- [106]H. Yanagi, K. Ueda, S. Ibuki, T. Hase, H. Hosono, H. Kawazoe, *Materials Research Society Symposium Proceedings* **2000**, 623, 235.
- [107]V. Varadarajan, D. P. Norton, *Applied Physics A: Materials Science & Processing* **2006**, 85, 117.
- [108]S. P. Pavunny, A. Kumar, R. Thomas, N. M. Murari, R. S. Katiyar, *Materials Research Society Symposium Proceedings* **2009**, 1183, No pp given.
- [109]L. Torkian, M. M. Amini, *Materials Letters* **2009**, 63, 587.
- [110]L. Dloczik, Y. Tomm, R. Konenkamp, M. C. Lux-Steiner, T. Dittrich, *Thin Solid Films* **2004**, 451-452, 116.
- [111]H. Muguerra, C. Colin, M. Anne, M.-H. Julien, P. Strobel, *Journal of Solid State Chemistry* **2008**, 181, 2883.
- [112]J. Shu, X. Zhu, T. Yi, *Electrochimica Acta* **2009**, 54, 2795.
- [113]T. Prakash, K. P. Prasad, S. Ramasamy, B. S. Murty, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **2008**, 8, 4273.
- [114]D. Y. Shahriari, A. Barnabe, T. O. Mason, K. R. Poeppelmeier, *Inorganic Chemistry* **2001**, 40, 5734.
- [115]K. Ueda, K. Takafuji, H. Hiramatsu, H. Ohta, T. Kamiya, M. Hirano, H. Hosono, *Chemistry of Materials* **2003**, 15, 3692.
- [116]T. Kamiya, H. Hosono, *Semiconductor Science and Technology* **2005**, 20, S92.
- [117]S. Sheng, G. Fang, C. Li, S. Xu, X. Zhao, *Physica Status Solidi A: Applications and Materials Science* **2006**, 203, 1891.
- [118]M. Palazzi, *Comptes Rendus des Seances de l'Academie des Sciences, Serie 2: Mecanique-Physique, Chimie, Sciences de l'Univers, Sciences de la Terre* **1981**, 292, 789.

- [119]K. Ueda, S. Inoue, H. Hosono, N. Sarukura, M. Hirano, *Applied Physics Letters* **2001**, 78, 2333.
- [120]K. Ueda, S. Inoue, S. Hirose, H. Kawazoe, H. Hosono, *Applied Physics Letters* **2000**, 77, 2701.
- [121]H. Kamioka, H. Hiramatsu, H. Ohta, M. Hirano, K. Ueda, T. Kamiya, H. Hosono, *Applied Physics Letters* **2004**, 84, 879.
- [122]H. Kamioka, H. Hiramatsu, M. Hirano, K. Ueda, T. Kamiya, H. Hosono, *Optics Letters* **2004**, 29, 1659.
- [123]H. Hiramatsu, K. Ueda, H. Ohta, M. Hirano, T. Kamiya, H. Hosono, *Applied Physics Letters* **2003**, 82, 1048.
- [124]H. Hiramatsu, K. Ueda, H. Ohta, M. Orita, M. Hirano, H. Hosono, *Thin Solid Films* **2002**, 411, 125.

# Chapitre 3 :

## Etude de cellules solaires à colorant utilisant l'oxyde de nickel comme semiconducteur de type p.

*Le but de ce chapitre est l'étude de cellules solaires à colorant à base d'oxyde de nickel. Plus spécifiquement, nous nous intéresserons à la nanostructuration du NiO déposé sur du verre conducteur (FTO).*

*Dans ce cadre, nous proposerons une méthode de dépôt in situ de l'oxyde de nickel en bombe sous pression autogène. Les couches nanostructurées et microporeuses obtenues seront caractérisées par DRX, XPS, profilométrie,... puis leurs performances photovoltaïques seront analysées et comparées à celles des cellules préparées avec l'oxyde de nickel déposé par la méthode "doctor blade".*

*Les analyses physicochimiques permettront d'affiner la composition réelle des couches d'oxyde de nickel, et de soumettre une hypothèse sur les raisons de leurs bons fonctionnements.*

## I. Introduction

Les études concernant les cellules à colorant avec la sensibilisation d'un semi-conducteur de type p ont été menées pour la première fois par Lindquist et al. [1] voilà plus de 10 ans. Le semiconducteur utilisé était l'oxyde de nickel NiO de structure type NaCl. Ces travaux, très novateurs, ont incités plusieurs groupes à investir ce domaine de recherche, toujours avec la sensibilisation d'une électrode de NiO. Citons pour exemple les travaux du consortium F. Odobel, A. Hagfeldt et L. Hammarström [2-8], ceux de U. Bach et P. Bauerle [9, 10] et ceux des équipes japonaises de E. Suzuki [11] ou K. Fujihara [12]. Rapidement, NiO est devenu le semiconducteur de référence pour ce type de cellules à colorant. Pourtant, à bien des égards, le choix de NiO est surprenant. En effet, ce matériau possède un potentiel de bande plate de 0,54 V par rapport à l'électrode normale à hydrogène (à pH=7 et 20°C), à savoir un potentiel très proche de celui du médiateur redox ( $I_3^-/I^-$ ) (0,4 V/ENH) classiquement utilisé dans ces cellules [13]. Par conséquent, le choix de NiO limite considérablement la tension de court circuit délivrée par la cellule ( $V_{oc}$ ) et par la même, son rendement. De plus, la faible conductivité électronique de NiO estimée à  $10^{-4} - 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ , amoindrira considérablement le courant débité par la cellule ( $J_{sc}$ ) et donc, là encore, son rendement. Pour information, cette conductivité est très inférieure à celles d'autres semiconducteurs de type p comme  $\text{CuGaO}_2$  ( $\rho=10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$  [14]) ou  $\text{LaOCuS}$  ( $\rho=10^{-1} \text{ S.cm}^{-1}$  [14]). Dans ces conditions il devient naturel de s'interroger sur la pertinence du choix de NiO comme semi-conducteur de type p dans les cellules solaires à colorant. Peut-on le remplacer par un semiconducteur de type p plus performant pour aboutir à des cellules avec de meilleurs rendements ? Existe-t-il des raisons particulières expliquant le bon fonctionnement des cellules à base de NiO et l'absence de développement de cellules avec un autre semiconducteur de type p ?

Durant cette thèse nous nous sommes intéressés à ces deux volets du problème des cellules à colorant. Avant d'envisager le remplacement de NiO (voir chapitre 4 et 5), nous avons pour objectif d'améliorer les caractéristiques des cellules photovoltaïques à base de NiO et de mieux comprendre leur fonctionnement. Dans un premier temps, est décrite la synthèse de films de NiO pour les cellules solaires en s'inspirant de la méthode de Xi et al. [15]. Face au problème récurrent de reproductibilité lié à la technique de dépôt décrite dans la littérature (doctor blading), une nouvelle méthode fiable et reproductible a été mise en place pour préparer des films nanostructurés de NiO utilisables en cellules photovoltaïques. Dans un deuxième temps les films de NiO obtenus ont été caractérisés afin de mieux comprendre l'influence de la morphologie et de la composition chimique de ces films sur le fonctionnement des cellules.

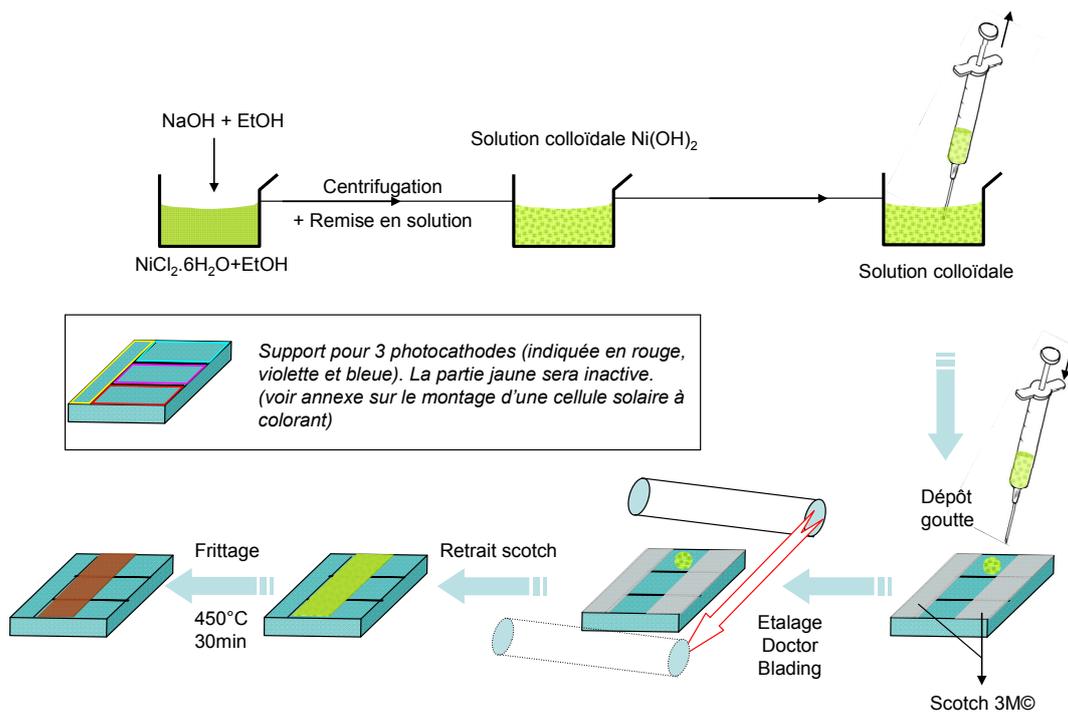
## II. Préparation de couches d'oxyde de nickel pour cellules à colorant

### A. Préparation des couches par la méthode « doctor blading »

Pour préparer les électrodes de NiO, dans un premier temps, la méthode décrite en 2001 par Boschloo et Hagfeldt [4] a été reprise en collaboration avec Loïc Le Pleux et Yann Pellegrin de l'équipe de F. Odobel au CEISAM. Celle-ci donnait les meilleurs rendements repertoriés dans la littérature lors de mon arrivée en thèse. Cette méthode est schématisée Figure 34. Elle se décompose succinctement en trois étapes : la préparation d'hydroxyde de nickel, le dépôt de cet hydroxyde par la méthode du doctor blading sur la plaque de verre recouverte de SnO<sub>2</sub>:F et le «frittage» réactif de l'ensemble sous air [9, 16-18] entraînant la décomposition *in situ* de l'hydroxyde de nickel en NiO.

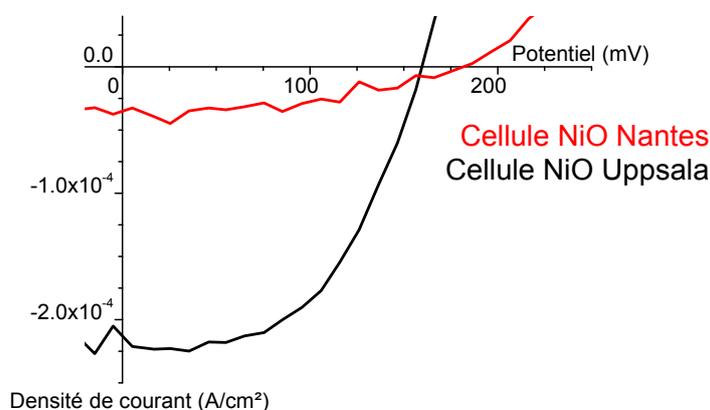
Typiquement, le mode opératoire peut se résumer comme suit, 4.75g de NiCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O (AlfaAesar 99%) sont dissous dans 100ml d'éthanol. On ajoute alors, sous agitation par un barreau aimanté, une solution 1M de NaOH (Merck, 97%) dans l'éthanol (45mL). L'hydroxyde de nickel se forme instantanément. Par centrifugation, l'hydroxyde de nickel formé est isolé et remis en solution dans 70mL d'éthanol. On peut ainsi obtenir une solution colloïdale après passage aux ultrasons de l'hydroxyde préparé dans 70mL d'éthanol, solution que l'on peut alors déposer par prélèvement à la pipette sur un verre conducteur. Après dépôt, le «frittage» est effectué durant 30 minutes à 450°C dans un four à moufle sous air (ici le terme «frittage» n'est pas employé dans son acception première. Il s'agit en fait de favoriser l'adhésion du semiconducteur sur la photocathode en décomposant la matière organique utilisée pour la pâte).

Plus spécifiquement, l'étape clé de l'élaboration de couches de NiO concerne le dépôt de la pâte d'hydroxyde de nickel sur le substrat de verre conducteur FTO par la technique du « doctor blading » qui requiert un savoir faire difficilement transférable d'un utilisateur à un autre. Typiquement, afin d'obtenir un dépôt d'une épaisseur minimale de NiO, on utilise un substrat transparent et conducteur sur lequel sont collées deux bandes de scotch 3M© perpendiculairement aux électrodes. On dépose alors une à deux gouttes de la solution colloïdale en bord de la plaque de verre conducteur, puis on étale cette goutte à l'aide d'une lame de rasoir (ou de verre) ou d'un cylindre de très petit diamètre (5 mm). Après séchage et une fois les bandes de scotchs enlevées, la couche est alors prête à subir l'étape de «frittage».



**Figure 34 : Représentation schématique du mode opératoire visant à l'obtention des couches de NiO par « doctor blading » à partir d'une solution colloïdale d'hydroxyde de nickel. Encart : Description des zones utilisées sur le substrat (Voir annexe 1 pour plus de détails).**

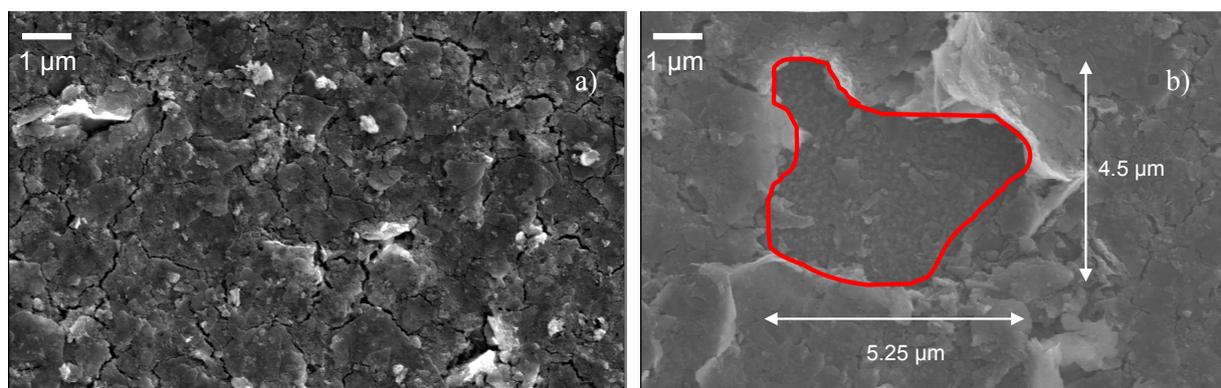
La Figure 35, montre les résultats de tests photovoltaïques (réalisés selon le protocole décrit dans l'annexe 1 sur le montage et la caractérisation des cellules solaires à colorant) pour une cellule élaborée à Nantes selon la méthode doctor blading, et une cellule de référence préparée par l'équipe du Pr. Hagfeldt à Uppsala [4, 7], laboratoire passé maître dans la réalisation de photocathode. Cette figure met en exergue le fait que la nature des matériaux seuls (semiconducteurs, colorant, espèce redox) ne contrôle pas seule les performances d'une cellule, et que le montage de la cellule avec un bon contrôle de toutes les interfaces est un exercice difficile auquel Loïc Le Pleux et moi-même avons été confrontés tout au long de la thèse.



**Figure 35 : Tests photovoltaïques courant/tension de cellules préparées par la technique du doctor blading à partir d'hydroxyde de nickel. (Rouge : préparées à Nantes/Noire : préparées à Uppsala) (colorant : coumarin C343, médiateur redox :  $\Gamma/\text{I}_3^-$ , solvant de l'électrolyte : carbonate de propylène).**

Ainsi, bien que les deux électrodes aient été préparées selon des méthodes identiques, nous pouvons observer une grande différence entre les caractéristiques des cellules photovoltaïques réalisées. Celles-ci présentent toutes deux quasiment le même potentiel  $V_{OC}$  mais l'intensité des courants débités varie considérablement d'une cellule à l'autre (variation d'un facteur 4 par exemple pour les deux cellules de la Figure 35). C'est là un problème qu'il nous a fallu résoudre et qui s'est avéré très consommateur en temps. Cette étape de reproductibilité résolue, il a été possible de se consacrer aux matériaux qui composent les électrodes.

La Figure 36 montre des photos réalisées au microscope électronique à balayage de différentes couches de NiO préparées à Nantes par la technique doctor blading décrites ci-dessus.



**Figure 36 : Observation au Microscope Electronique à Balayage de deux films de NiO obtenus par la méthode doctor blading à Nantes.**

Sur la Figure 36a, un dépôt qui paraît assez dense, mais craquelé, est montré. Sur la Figure 36b, on observe la présence d'un trou d'une superficie d'environ  $20 \mu\text{m}^2$  (entouré d'un trait rouge) au sein de la couche déposée. Cette morphologie des couches, avec craquelures et/ou trous, est représentative des cellules qui ont été obtenues et observées par cette méthode (~20 cellules). Cette morphologie est évidemment propice à la formation de courts circuits (colorant/FTO, Médiateur redox/FTO par exemple) lors du test des cellules, ce qui peut sans doute expliquer l'abaissement du courant débité par la cellule. Par ailleurs, des études de profilométrie ont été effectuées sur plusieurs couches préparées dans les mêmes conditions. Les épaisseurs mesurées sont aléatoires et comprises entre 600 nanomètres et 1 micromètre ce qui montre que cette technique apparaît *a priori* comme peu reproductible. Cette disparité s'explique probablement par la difficulté de reproduire la même pression sur la couche lors de l'étalement de la pâte en doctor blading. Notons néanmoins que Loïc Le Pleux a su acquérir au cours de sa thèse effectuée au CEISAM, un réel savoir faire dans la réalisation de couches de NiO par doctor blading, ce qui lui a valu de gagner progressivement en reproductibilité.

En raison des problèmes susmentionnés liés à la mise en pratique de la technique du doctor blading, une nouvelle technique reproductible de dépôt de NiO a été mise au point, celle-ci menant à des couches homogènes et d'épaisseur contrôlable, qui cette fois-ci se sont révélées reproductibles.

## B. Préparation de dépôts de NiO homogènes par une voie hydrothermale originale

### 1. Dépôt chimique par voie liquide : la méthode de Xi et al. (2008)

Cette partie est dédiée à la recherche d'une nouvelle technique de dépôt permettant d'obtenir plusieurs couches identiques. Ce travail a été effectué en se basant sur les travaux de Xi et al. [15] qui ont déposé par voie liquide des couches de NiO nanostructurées en vue d'une application dans des supercondensateurs. Cette méthode emploie, comme précurseurs, du nitrate de nickel en milieu hexaméthylène tétramine. Le mode opératoire peut se résumer comme suit : un substrat [plaque de verre avec une couche d'ITO est déposé au fond d'une ampoule. Cette ampoule est remplie d'une solution contenant 25mM de nitrate de nickel et d'hexaméthylène tétramine. L'ampoule est ensuite placée dans une étuve, et chauffée durant trois heures à 90°C. Le substrat est ensuite recuit pour former une couche de NiO.

Les couches types obtenues selon la méthode de Xi et al. sont représentées en Figure 37a et b. Elles s'avèrent malheureusement peu homogènes (Figure 37a) et de faible épaisseur (Figure 37b). Cependant, la nanostructuration des films de NiO obtenus a paru très intéressante et *a priori* propice au greffage de colorants, eu égard à sa morphologie en plaquettes orientées perpendiculairement au substrat (aspect de roses des sables). L'objectif avoué étant alors d'adapter cette méthode à la problématique de thèse avec pour objectif de rendre la couche moins fautée et plus épaisse.

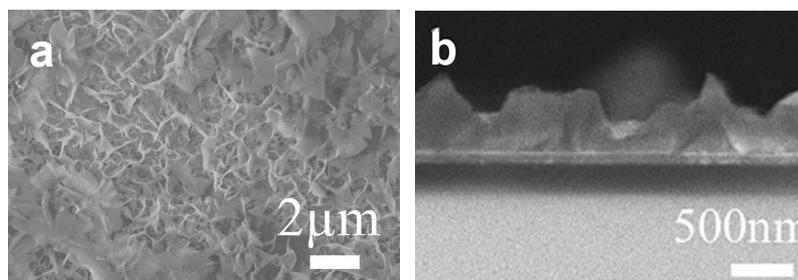


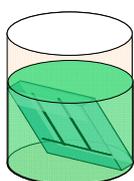
Figure 37 : Observation au Microscopie électronique à balayage des couches d'oxyde de nickel obtenues par Xi et al. par voie liquide. (a) vue de dessus, (b) vue de profil. (d'après ref [15])

### 2. Adaptation de la méthode de Xi et al.: la synthèse par voie hydrothermale

Contrairement au protocole utilisé par Xi et al. dont le dépôt du précurseur est réalisé dans une ampoule sous pression atmosphérique, les conditions de travail choisies sont des conditions hydrothermales. Dans la suite du document, par souci de simplification, l'oxyde de nickel issu du mode de synthèse décrit ci-dessous sera nommé NiOhydro.

Le protocole expérimental utilisé est le suivant : Une solution à 0,25M/L d'acétate de nickel (Organics, 99%) et 0.25M/L d'hexaméthylène tétramine (Prolabo, pur) est introduite dans un container en téflon de volume 30mL ( $\varnothing=3.2\text{cm}$  ;  $h=4.7\text{cm}$ ) contenant une plaque d'oxyde d'étain dopé fluor (FTO) de dimension  $2,5*2,5*0,5\text{cm}^3$  tel que représenté sur la Figure 38. Cette plaque a été, au préalable, nettoyée à l'éthanol puis à l'acétone par sonification.

Le container, rempli à 70% de son volume total ( $\text{pH}=7,5$ ), est alors inséré dans une bombe en acier inoxydable scellée que l'on chauffe en étuve à  $100^\circ\text{C}$  durant cinq heures. Par cette voie de synthèse, la couche obtenue en fin de réaction est une couche de précurseur de NiO qui sera nommée par la suite NiX. Ce précurseur est soit accroché solidement au substrat de verre, soit déposé sous forme de poudre au fond du container en téflon.

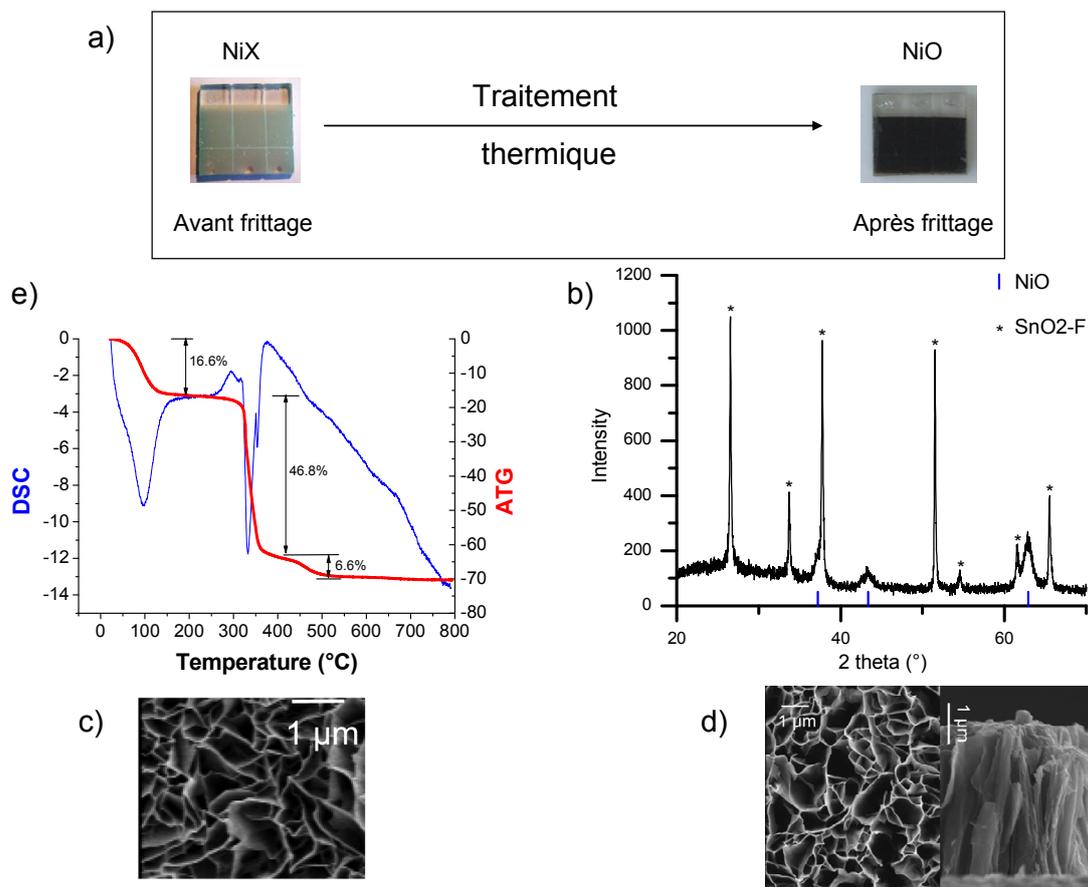


*Complément : Les zones sur lesquelles il ne faut pas déposer de NiO sont recouvertes de scotch résistant à des températures inférieures à  $150^\circ\text{C}$ .*

**Figure 38 : Représentation schématique de la solution et du substrat introduits dans le container en téflon.**

Cette couche possède une couleur verte (voir Figure 39a) et, a une excellente adhérence au substrat (typiquement, elle ne se décolle pas sous pression d'un jet d'eau à la pissette de laboratoire).

Cette couche est ensuite frittée selon les mêmes conditions que la couche de NiO préparée par « doctor blading », soit trente minutes sous air à  $450^\circ\text{C}$ . La couche obtenue est noire (voir Figure 39a). Cette couche, sur son support FTO a été analysée en DRX (Figure 39b). On y observe, comme attendu, les pics de diffraction du substrat ( $\text{SnO}_2:\text{F}$ ) mais également ceux de la phase NiO [19]. Par ailleurs, les pics de diffraction s'avèrent larges, ce qui suggère la formation de NiO nanostructuré.



**Figure 39 : (a) Photographie de la cellule avant «frittage» (NiX) et après «frittage» (NiO), (b) analyse de diffraction des rayons X de la cellule de NiOhydro obtenue après «frittage», (c) Observation MEB vue de dessus de NiX (d) Observation MEB vue de dessus et de profil de NiO, (e) Analyse thermogravimétrique de la poudre du précurseur NiX sous air.**

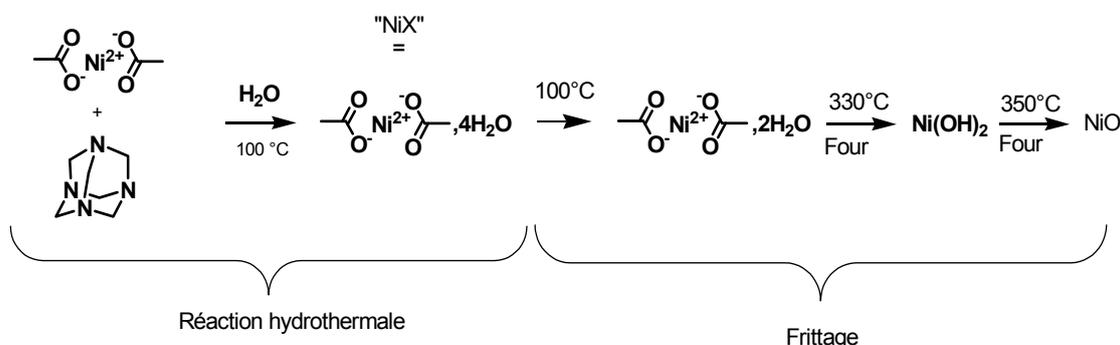
Ceci est confirmé par l'observation des clichés MEB de NiX et NiO des Figure 39c et d respectivement qui montrent pour les deux échantillons une morphologie en feuillets orientés perpendiculairement au substrat. Tous ces feuillets présentent une épaisseur ~10nm, avant comme après «frittage». Le cliché de la Figure 39d met en évidence que l'épaisseur de la couche de NiO réalisée à Nantes est homogène et dense.

Revenons au précurseur NiX. Une analyse thermogravimétrique couplée à une analyse de calorimétrie différentielle à balayage (ATG/DSC) a d'abord été entreprise pour déterminer sa composition. Cette analyse, donnée Figure 39e, a été effectuée sous air avec une rampe de montée en température de 10°C/minute. Le composé subit plusieurs pertes de masse lors du traitement thermique sous air. La première, chiffrée à 16,6% de sa masse totale, a lieu à une température de 100°C. Elle correspond *a priori* à la perte en eau associée à la déshydratation du précurseur. La seconde perte de masse a lieu à 330°C. Elle est de 46,8%. Enfin, une dernière réaction accompagnée d'une perte de masse cinétiquement lente a lieu à 350°C. Elle correspond à une perte de masse de 6,6%. La composition au delà de 500°C ne varie plus jusqu'à 800°C.

L'analyse par DSC confirme les deux premières pertes de masse avec deux pics endothermiques à 100 et 330°C. La troisième perte de masse ne s'accompagnant pas d'un réel pic.

Ces données permettent d'établir le schéma réactionnel lors du «frittage» et ainsi de remonter à la formulation du précurseur NiX. En effet, il est considéré que le produit final est NiO comme attesté par l'analyse DRX (Figure 39b). Connaissant la nature des précurseurs, il est possible, alors, de proposer que la réaction à 100°C soit associée à une perte de masse correspondante au départ de deux molécules H<sub>2</sub>O de NiX, la réaction à 330°C au départ de deux ions acétate avec formation de Ni(OH)<sub>2</sub>. La perte en masse observée à 350°C correspondrait à la transformation de Ni(OH)<sub>2</sub> en NiO avec départ d'une molécule d'eau.

L'identification de la composition générale du précurseur NiX est possible. Celle-ci est Ni(OCOCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O. Le schéma réactionnel complet, du traitement hydrothermal au «frittage» des cellules est indiqué en Figure 40.



**Figure 40 : Schéma réactionnel de l'obtention de couches de NiO sur substrat.**

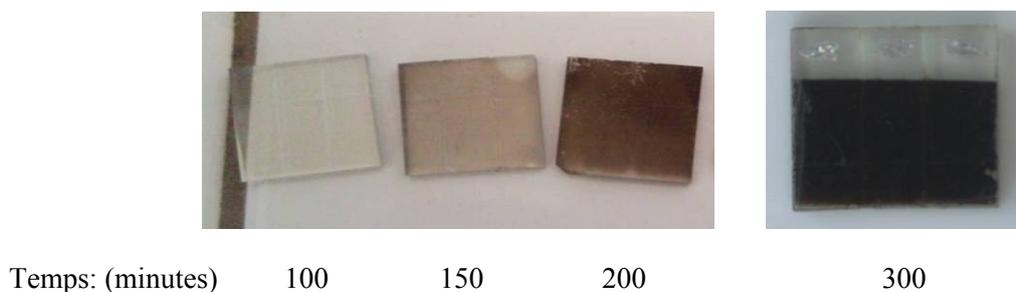
Plusieurs électrodes de NiO ont été grattées afin de mesurer la surface spécifique du composé déposé. Cette mesure a été effectuée selon la méthode de Barrett-Joiner-Halenda (BJH). La surface spécifique obtenue est mesurée à 61 m<sup>2</sup>/g, avec des pores de diamètre moyen de 8 nanomètres (distribution gaussienne avec une largeur à mi hauteur de 6nm). Cette valeur de surface spécifique est comparable à celle mesurée pour des cellules de type n utilisant du TiO<sub>2</sub> [20].

### 3. Contrôle de la microstructure et de l'épaisseur des films de NiOhydro

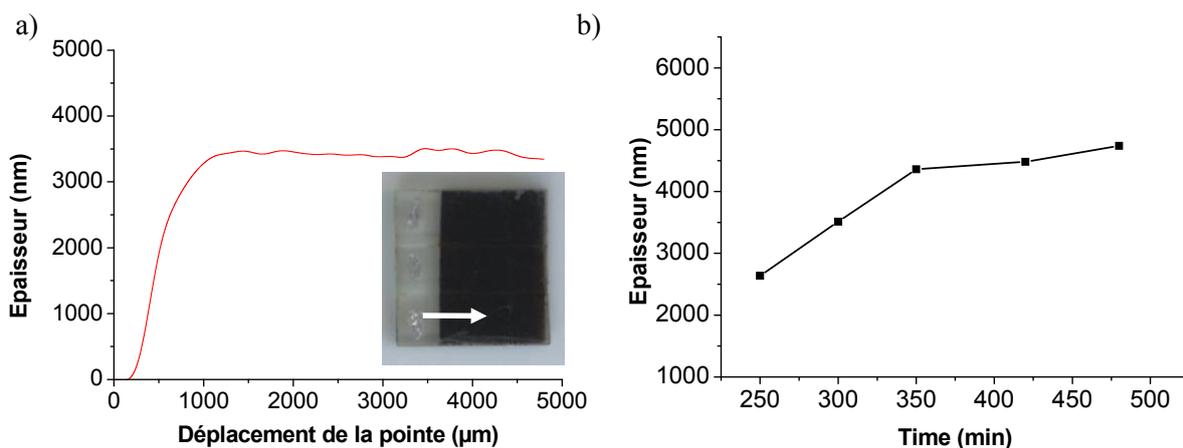
Pour valider la reproductibilité de cette méthode de dépôt des films de NiO, les essais suivants portent sur le contrôle des paramètres clés (épaisseur, morphologie, ...) du film. Pour cela une étude paramétrique a été réalisée en faisant varier les conditions expérimentales (temps de réaction hydrothermale, pH de la solution, temps et température de «frittage»)

*a) Influence de la durée de traitement hydrothermal*

Durant cette manipulation, plusieurs variables ont été définies dont le temps de réaction hydrothermale qui a varié entre 0 et 450 minutes. Nous obtenons des photocathodes de différentes teintes en fonction de l'épaisseur de NiO déposée, elle-même proportionnelle à la durée de traitement hydrothermal (Figure 41). Des analyses de profilométrie ont été effectuées sur chacun des films réalisés (Figure 42).



**Figure 41 : Photographie des plaques de verre obtenues après «frittage» à 450°C durant 30 minutes en fonction du temps de réaction hydrothermale (de 100 à 300 minutes).**



**Figure 42 : (a) Profilométrie de la cellule frittée à 450°C durant 30 minutes après 300 minutes de traitement hydrothermal (b) Epaisseur mesurée pour différents temps de traitement hydrothermal**

Pour un traitement hydrothermal inférieur à 100 minutes, les cellules obtenues sont transparentes. Il s'avère, dans ces conditions, qu'aucune couche de NiX n'est déposée sur le support en verre. Les films obtenus après 150, 200 et 300 minutes de réaction hydrothermale présentent, eux, une coloration brune qui est de plus en plus accentuée lorsque le temps de réaction augmente, pour aboutir au final à une coloration noire au delà de 300 minutes en bombe hydrothermale.

La Figure 42a présente une courbe de profilométrie pour la cellule qui a séjourné 300 minutes dans la bombe hydrothermale. La mesure montre une épaisseur ~ 3.5 micromètres, épaisseur constante sur toute la surface sondée. Une analyse de dix cellules différentes mettra en évidence la bonne reproductibilité de préparation des couches de NiO avec des épaisseurs qui ne varient quasiment pas

pour des conditions expérimentales identiques (soit un écart maximal de 100 nm à une épaisseur moyenne de 3,5 micromètres).

L'évolution des épaisseurs des couches préparées en fonction du temps de réaction hydrothermale est présentée en Figure 42b. Il apparaît à son observation que l'augmentation de l'épaisseur est linéaire entre 100 et 350 minutes, puis elle devient plus faible.

La méthode qui est présentée permet donc d'obtenir une couche de NiO d'épaisseur homogène et contrôlable. La couleur finale de la couche est dépendante de l'épaisseur. Nous pouvons donc contrôler la transparence du film en ajustant la durée du traitement hydrothermal.

#### *b) Influence du pH de la solution utilisée*

Lors de la synthèse, le pH est légèrement basique (~8). Le pH de la solution a été augmenté graduellement lors du traitement hydrothermal afin d'observer les conséquences sur la formation du film. Pour cela, une base a été ajoutée (de l'ammoniaque) dans la solution avant la réaction et la valeur a été ajustée à 9, 11 et 12. Les analyses des films montrent que lorsque l'on augmente le pH, le film est progressivement déstructuré. En effet, les films obtenus ne présentent plus de feuillets orientés perpendiculairement au substrat, mais sont constitués d'agglomérats de feuillets qui ne sont plus connectés entre eux. Dans ces conditions, l'épaisseur des films n'est donc plus homogène.

Une diminution du pH avec acidification de la solution via ajout de HCl ne permet pas d'obtenir une couche de NiX sur le substrat lors de la réaction hydrothermale.

#### *c) Influence de la température de «frittage»*

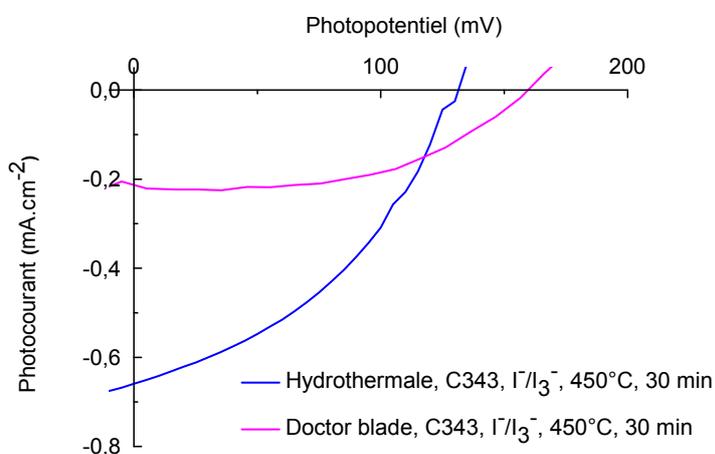
Pour examiner l'effet des conditions de «frittage», la température du recuit a été fixée à des températures entre 350 à 550°C. Selon ces températures, aucun changement n'a été décelé sur la couleur des films. Cependant, lors de l'analyse par profilométrie, une diminution de l'épaisseur du film de l'ordre de 0.5 micromètre est notée entre 350°C et 550°C.

Ces manipulations concernant cette technique de synthèse permettent de conclure quant à la reproductibilité ainsi qu'au facile contrôle de la synthèse. En effet, il est possible de faire croître un film d'une épaisseur précise en faisant varier simplement les conditions de synthèse, à savoir principalement le temps réactionnel. Ceci permet de contrôler la couleur du film. De plus les feuillets laissent des pores accessibles pour le colorant (et l'électrolyte). Cette couche semble donc être adéquate pour une utilisation en cellule solaire sensibilisée par un colorant. Nous allons maintenant la caractériser par des tests photovoltaïques.

## C. Caractéristiques photovoltaïques des cellules à colorant utilisant des films de NiO préparés par voie hydrothermale.

### 1. Test préliminaire

Tout d'abord, une cellule préparée par réaction hydrothermale (300 minutes à 100°C) et « frittée » ensuite à 450°C durant 30 minutes sous air a été testée. Ses performances ont été comparées à celle d'une cellule préparée par doctor blading et frittée dans les mêmes conditions. Le colorant déposé sur l'oxyde de nickel est la Coumarine (C343) et l'électrolyte contient le médiateur redox  $I^-/I_3^-$  dans du carbonate de propylène utilisé comme solvant. Les résultats photovoltaïques de ces deux cellules sont présentés en Figure 43 (Voir annexe pour le montage d'une cellule).

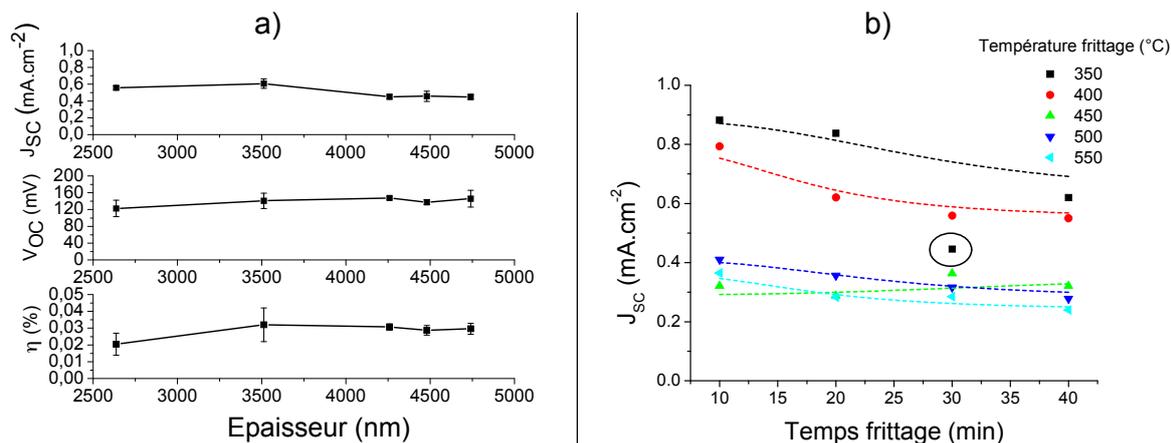


**Figure 43 : Tests photovoltaïques courant/tension d'une cellule "doctor blade" préparée à Uppsala (violet) et d'une cellule hydrothermale préparée à Nantes (bleu), «frittage» : 30 minutes, 450°C.**

Les résultats de ce test sont clairs. La cellule préparée par méthode hydrothermale obtient un courant trois fois plus fort que la cellule préparée par méthode doctor blading (0,66 vs. 0.21 $\text{mA}/\text{cm}^2$ ). Le potentiel de circuit ouvert est ici dans le même ordre de grandeur (140 et 166mV pour les méthodes hydrothermale et doctor blading respectivement). Le facteur de forme est amélioré par la technique hydrothermale, étant de 31% pour la technique du doctor blading et de 38% pour la technique hydrothermale. Cependant, c'est une valeur faible par rapport aux résultats obtenus par  $\text{TiO}_2$  (~75%)[20]. Au final, le rendement total de la cellule développée avec la méthode hydrothermale de 0.032% est trois fois plus important que celui de la cellule doctor blading préparée par l'équipe du Pr. Hagfeldt à Uppsala en 2001 et utilisée jusqu'en 2008 [4, 7] dont les résultats ont été présentés précédemment (II.A).

## 2. Optimisation des paramètres expérimentaux

A ce stade de l'étude photovoltaïque, l'objectif est d'optimiser les performances de la cellule de NiO. A cette fin, plusieurs tests photovoltaïques ont été effectués pour différentes épaisseurs et différentes conditions de «frittage» (variation du temps, de l'atmosphère et de la température) des couches d'oxyde de nickel.



**Figure 44 : Tests photovoltaïques de cellules utilisant NiO préparé par voie hydrothermale. (a) résultats en fonction de l'épaisseur des films après «frittage» sous air 450°C durant 30 minutes, (b) Courant de court circuit (points) et courbe de tendance (pointillés) pour des cellules de 3.5 micromètres d'épaisseur en fonction du temps et de la température de «frittage». (Le point entouré est aberrant)**

La Figure 44a montre que pour un «frittage» de 30 minutes à 450°C, le potentiel de circuit ouvert ( $V_{OC}$ ) ne varie quasiment pas en fonction de l'épaisseur qui dépend uniquement de la durée de traitement hydrothermal. Cependant, le courant de court circuit ( $J_{SC}$ ) varie avec un maxima pour une épaisseur de 3.5 micromètres. Ainsi, le meilleur rendement, qui est de l'ordre de 0.03%, est obtenu pour une épaisseur de couche de 3.5 micromètres qui correspond à une réaction hydrothermale de 5 heures à 100°C.

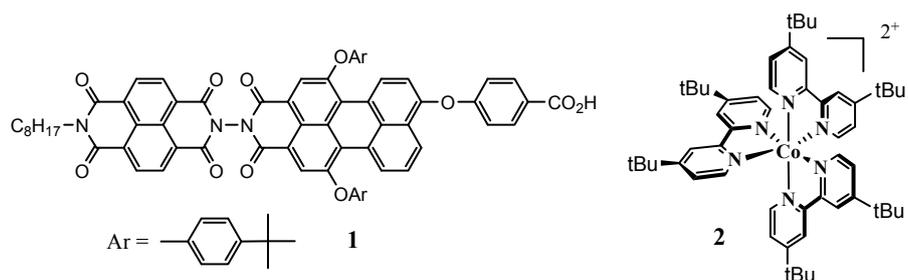
Des essais menés en frittant la couche de NiO sous air ou sous azote ont montré que l'atmosphère de «frittage» n'avait pas d'influence notable sur le rendement final des cellules.

Le temps et la température de «frittage» représentent les derniers paramètres à étudier. L'effet de ces paramètres sur le courant de court circuit est étudié. En effet, la faible variation des potentiels de circuits ouverts ainsi que du facteur de forme des cellules préparées rendent cette valeur prépondérante vis-à-vis du comportement des cellules. D'après la Figure 44b, les cellules frittées durant un temps court et à une basse température présentent des courants de court circuits plus forts que les cellules frittées durant un temps long et à plus haute température. Ceci est en accord avec une augmentation de la taille des grains lors du «frittage», induisant une diminution de la surface spécifique du NiO et par conséquent une densité de colorant plus faible.

D'après les données obtenues lors de l'analyse ATG de la couche de NiX, la formation de l'oxyde de nickel se fait à 330°C. Les meilleures performances sont obtenues à une température de «frittage» de 350°C à savoir une température proche de la température minimale nécessaire à la formation de l'oxyde de nickel : le «frittage» de la cellule doit se faire à des températures faibles, afin de ne pas altérer la porosité des films.

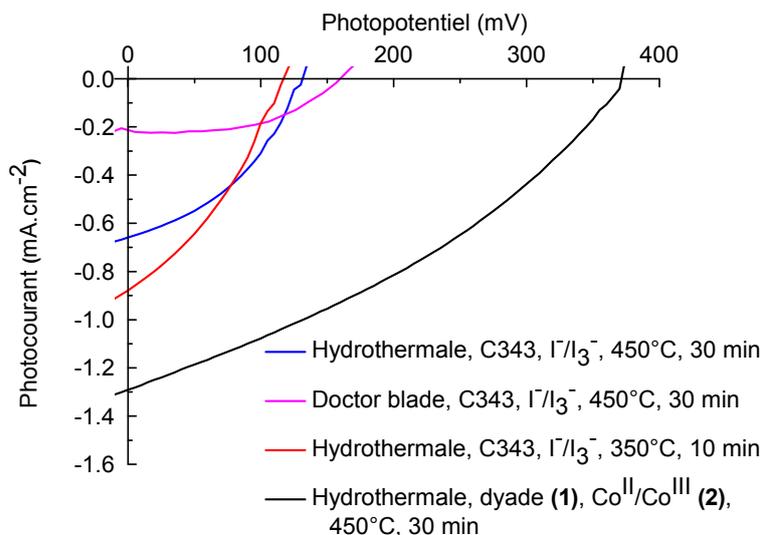
### 3. Vers une cellule plus performante utilisant une électrode de NiO

La cellule de NiO préparée par doctor blading va être comparée ici à des cellules optimisées préparées par voie hydrothermale. Pour cela, la comparaison se fera tout d'abord à «frittage» équivalent, puis l'effet du «frittage» rapide à basse température sur les électrodes préparées par voie hydrothermale sera observé. Par ailleurs, les résultats de l'électrode préparée par voie hydrothermale frittée à 450°C durant 30 minutes sous air utilisée avec un colorant et un médiateur d'oxydoréduction différent de ceux employés usuellement seront présentés. Outre l'utilisation de la coumarin C343, Jérôme Fortage puis Loïc Le Pleux (lors de leurs thèses au CEISAM dirigée par F. Odobel) ont en effet synthétisé un nouveau colorant, la dyade [6, 7] (composé de pérylène mono-imide et de naphthalène bis-imide ainsi que de fonctions d'ancrage de type acide carboxylique) représentée en Figure 45 ainsi qu'un nouveau complexe de cobalt utilisée comme médiateur redox [6]. L'intérêt de la dyade réside dans sa capacité à provoquer une amélioration de la durée de vie de l'état de charge séparée. Le nouveau médiateur redox permettent d'augmenter le potentiel de la cellule car le courant au noir est plus faible qu'avec le couple iodure/triiodure. (Voir thèse de Jérôme Fortage soutenue à l'Université de Nantes en 2006 et de Loïc Le Pleux soutenue à l'Université de Nantes en 2010 pour de plus amples détails).



**Figure 45 : Représentation de la dyade (1) et de l'électrolyte au cobalt (2)**

Les courbes caractéristiques courant/tension issues des tests photovoltaïques de ces différentes cellules sont représentées en Figure 46. De plus, les valeurs expérimentales que l'on tire de ces analyses sont regroupées dans le Tableau 3.



**Figure 46 : Courbes caractéristiques courant/tension de différentes préparations d'oxydes de nickel teintés. (Légende : Méthode de préparation, colorant, médiateur redox, température de «frittage», temps de «frittage»)**

Préparation NiO	«frittage»	Colorant	Electrolyte	$V_{OC}$ (mV)	$J_{SC}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	FF (%)	$\eta$ (%)
DB2007(Uppsala)	450°C 30m	C343	I <sup>-</sup> /I <sub>3</sub> <sup>-</sup>	166	0.21	31	0.011
NiOhydro	450°C 30m	C343	I <sup>-</sup> /I <sub>3</sub> <sup>-</sup>	140	0.66	38	0.032
NiOhydro	350°C 10m	C343	I <sup>-</sup> /I <sub>3</sub> <sup>-</sup>	117	0.88	35	0.036
NiOhydro	450°C 30m	Dyade 1	Co(II)/Co(III)	370	1.3	34	0.16

**Tableau 3 : Résumé des caractéristiques des cellules de NiO testées.**

Pour rappel, sont présentés ici les résultats du test préliminaire qui confirment l'apport de la voie hydrothermale pour un «frittage» équivalent de l'électrode. De plus, les performances de l'électrode préparée par voie hydrothermale sont améliorées par la diminution du temps et de la température de «frittage». En effet, malgré une diminution faible du potentiel de circuit ouvert (140 => 117mV) et du facteur de forme (38 => 35%), une forte augmentation du courant de court circuit est notée (0.66 => 0.88 mA/cm<sup>2</sup>). Ainsi, le rendement est amélioré de 0.032% à 0.036%.

L'utilisation du nouveau colorant et médiateur redox permet de multiplier par quinze le rendement de la cellule pour un «frittage» équivalent de l'électrode. Le rendement total de la cellule de 0.032% avec la coumarin et l'iodure/triiodure augmente à une valeur de 0.16% avec les nouveaux matériaux. Ce résultat est fondamental. L'électrode de NiOhydro obtient de bonnes performances photovoltaïques avec la particularité d'être issue d'une méthode très reproductible, ce qui n'était pas le cas des cellules obtenues par doctor blading.

### III. Caractérisation physico chimique des films de NiO

#### A. Une coloration bien étrange

Une observation simple de nos électrodes d'oxyde de nickel (Figure 41/Figure 47b) met en évidence une couleur brune pour un film peu épais, et noire pour un film de 2 micromètres. Cette coloration très foncée est particulièrement étonnante. En effet, NiO est répertorié comme un semi conducteur possédant un gap de 3.6 eV [21], et devrait par conséquent être blanc sous forme pulvérulente et transparent sous forme de film mince. En réalité comme le montre la photographie de la Figure 47a, une poudre de NiO commerciale présente une coloration verte associée au degré d'oxydation (+2) du nickel en environnement octaédrique induisant la possibilité de transition d-d. De prime abord, on s'attend donc à ce que les films minces de NiO soient transparents ou légèrement colorés en vert, mais en aucun cas en noir. La forte opacité des films préparés durant cette étude a attiré notre attention. Nous avons donc décidé de caractériser plus en avant nos films en faisant appel à des techniques telles que la spectroscopie XPS et la diffraction des rayons X.

Deux hypothèses ont été envisagées pour expliquer la coloration marron/noire des dépôts : (1) la présence d'une impureté, ou (2) la stabilisation d'un oxyde de nickel fortement non stœchiométrique avec existence d'une valence mixte  $Ni^{2+}/Ni^{3+}$  comme proposé par Boschloo et Hagfeldt, Korosec et Bukovec [4, 22].

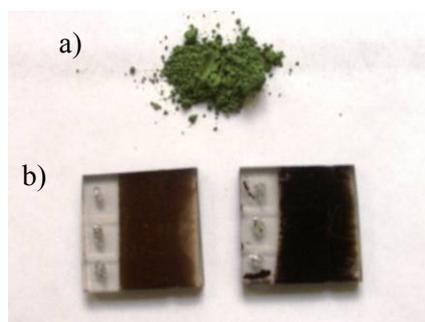


Figure 47 : Comparaison entre la couleur de la poudre de NiO commercial (a) et de la couleur de deux cellules préparées par la voie hydrothermale (b)

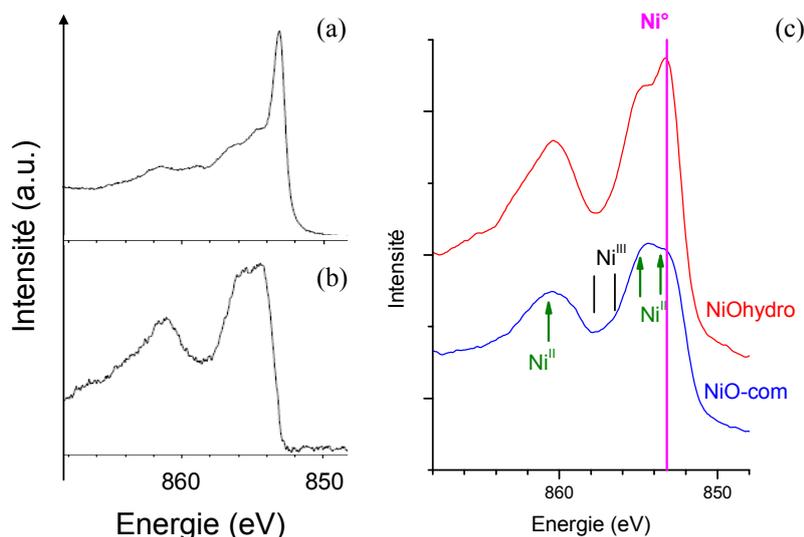
#### B. Degré d'oxydation du Nickel dans NiOhydro : étude XPS

La Figure 48 présente deux spectres de référence pour un mélange  $Ni^0+Ni(II)$ [23]. La Figure 48a présente les contributions totales de chacune des espèces, et la Figure 48b présente la contribution unique du nickel(II). La Figure 48c présente une comparaison des spectres XPS centrés sur les zones  $2p_{3/2}$  du nickel mesurés sur le NiO obtenu par voie hydrothermale et sur de la poudre de NiO

commercial (Aldrich Chemical Company, 99,99%) qui nous servira de référence. Pour établir une base de comparaison, des données ont été recueillies du « Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy » publié par Physical electronics Inc. Dans cet ouvrage, les pics 2p<sub>3/2</sub> du nickel dans différents composés sont annoncés à : 852.7(0.3) eV dans Ni<sup>0</sup>, 853.3(0.3) eV dans NiO (Ni<sup>2+</sup>) et 856.6(0.5) dans Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Ni<sup>3+</sup>).

En fonction de ces données et selon la littérature [23], les pics à 853.6, 855.0, 860.7 eV sont caractéristiques du Nickel(II) et sont observés pour les échantillons NiO commercial et NiOhydro. Cependant, pour ce dernier, un pic supplémentaire à 853eV peut être constaté. Ce pic a été décrit comme correspondant à la transition 2p<sub>3/2</sub> du nickel métallique (Ni<sup>0</sup>). Ce pic est présent pour la couche de NiOhydro mais absent pour le matériau commercial.

Notons que nous ne trouvons aucune trace significative de pics caractéristiques 2p<sub>3/2</sub> du nickel(III) attendus classiquement à des énergies de 856.5 et 857.8eV [23].



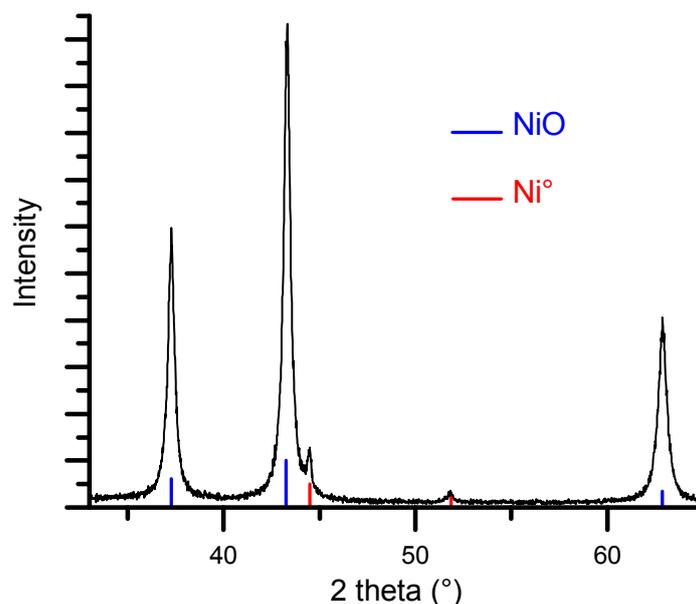
**Figure 48 : (a) Spectre XPS du Ni 2p<sub>3/2</sub> pour un film de Ni<sup>0</sup> recouvert de NiO/23/ (b) Spectre XPS du Ni 2p<sub>3/2</sub> du film de Ni<sup>0</sup> recouvert de NiO après soustraction de la contribution du nickel métallique/23/,(c) Spectres XPS des oxydes de nickel commercial (bleu) et préparé par voie solvothermale avec «frittage» à 450°C durant 30 minutes (rouge).**

En conclusion, la coloration marron/noire des couches de NiO préparées par voie hydrothermale ne trouverait pas son origine dans l'existence d'une valence mixte Ni<sup>2+</sup>/Ni<sup>3+</sup> au sein du matériau, mais plutôt dans la coexistence d'oxyde de nickel avec du nickel élémentaire. La présence du Ni<sup>3+</sup> n'étant pas visible par l'étude XPS, la valence mixte au sein de l'oxyde de nickel ne doit pas être aussi importante que la quantité de nickel métallique dans les couches. Des études DRX ont été menées pour tester cette éventualité.

## C. Analyse par DRX de la poudre de NiO hydro

Le diagramme de diffraction RX présenté sur la Figure 39b a été obtenu sur un film de NiO déposé sur un substrat FTO durant la réaction hydrothermale. Bien que cette analyse permette de conclure sur la présence majoritaire de NiO, elle n'est pas suffisante pour détecter une éventuelle phase parasite en raison de la faible épaisseur de la couche ( $< 3 \mu\text{m}$ ) et de la présence du substrat qui diffracte intensément.

Ne pouvant plus se limiter au dépôt de poudre sur la cellule, la grande quantité de poudre qui se condensait à côté du substrat, lors de la synthèse dans les bombes hydrothermales a été examinée. Une analyse DRX de la poudre et du dépôt sur le substrat montre qu'ils possèdent des diagrammes similaires. Ainsi, cette poudre a été recuite en utilisant le même traitement thermique que celui utilisé pour les électrodes de NiX (*i.e.* trente minutes à  $450^\circ\text{C}$  sous air). Une fois la poudre recuite, une simple observation visuelle montre qu'elle est noire, tout comme la couche de NiO sur le substrat. Un diagramme DRX de la poudre noire a été enregistré afin de réaliser une analyse plus fine de ce produit. La Figure 49 présente le diagramme DRX de la poudre obtenue. Il montre les pics de diffraction caractéristiques de NiO répertoriés dans la base de données JCPDF.



**Figure 49 : Analyse DRX d'une poudre de NiX frittée durant 30 minutes à  $450^\circ\text{C}$  et pics de référence du NiO et du Ni°.**

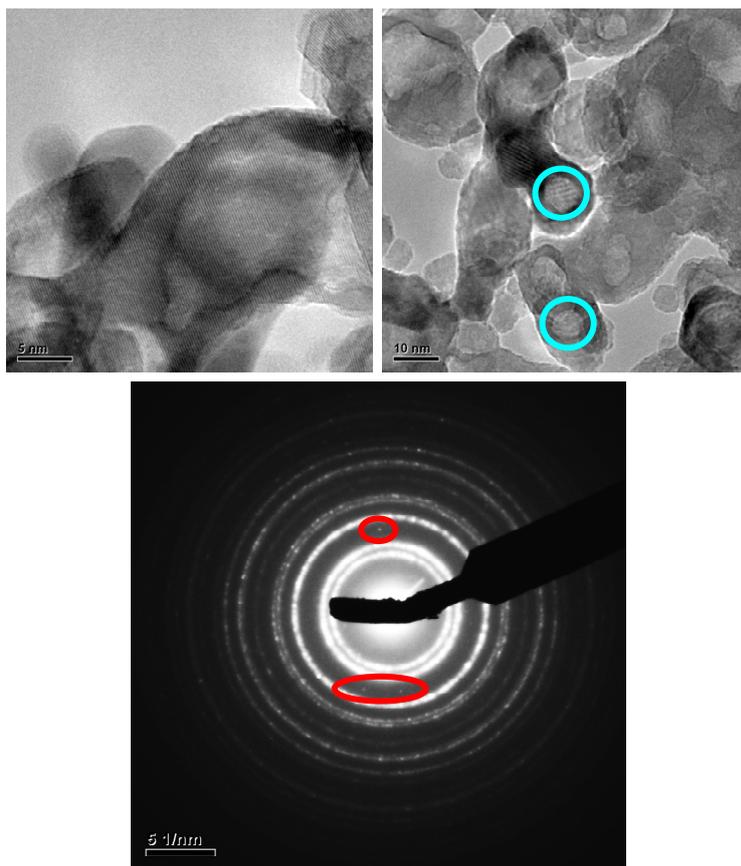
Les pics de diffraction sont larges à mi hauteur. La phase observée en grande majorité est l'oxyde de nickel (pics à  $37,2^\circ$ ,  $43,3^\circ$  et  $62,9^\circ$ ) mais nous notons aussi la présence de pics de diffraction de faible intensité à  $44,4^\circ$  et à  $51,8^\circ$  appartenant à une phase différente de l'oxyde de nickel. Ces pics peuvent être attribués de façon certaine à la présence en faible quantité de Ni métallique.

Cette analyse confirme la présence de nickel métallique dans les couches de NiO nanostructurées. La fraction de métal par rapport à l'oxyde de nickel majoritaire doit être faible (<10%, i.e. bien inférieure au seuil de percolation électrique, ce qui donnerait un court circuit). Cependant, elle permet d'expliquer la couleur des films, le nickel métal absorbant la lumière visible et conférant la couleur noire observée aux couches.

## D. Etude MET de la poudre de NiOhydro

Dès la mise en évidence du nickel métallique en impureté dans les couches d'oxyde de nickel réalisée, plusieurs hypothèses peuvent être émises concernant sa localisation. Ces impuretés de nickel métallique pourraient recouvrir les feuillets nanostructurés de NiO, ou se condenser sous forme de clusters au cœur des feuillets, ou être présente sous forme de particules dissociées des feuillets.

Des analyses par microscopie électronique à transmission ont donc été effectuées sur de la poudre de NiO frittée à 450°C durant 30 minutes. Les observations effectuées sont représentées sur la Figure 50.



**Figure 50 : Cliché MET et cliché de diffraction obtenu sur une poudre de NiO préparée par voie hydrothermale après «frittage» à 450°C durant 30 minutes.**

Lors de l'observation au microscope, il n'a pas été possible de localiser de particules de morphologie autre que celle des feuillets. De plus, la périphérie de ceux-ci ne semble pas être enrobée

d'une autre espèce. Les feuillets observés sont très fins (<10nm) et d'une largeur variable. Ils contiennent des zones qui paraissent transparentes (entourées en bleu). Après analyse détaillée des plans interatomiques, ces zones sont sans conteste de l'oxyde de nickel.

Plusieurs analyses de diffraction sur des zones contenant plusieurs particules ont été effectuées. Un cliché est représenté dans la Figure 50. Il contient les halos de diffraction de l'oxyde de nickel, ainsi que trois taches d'un halo de diffraction du nickel métallique qui sont entourées en rouge (Figure 50). Le fait que l'on ne puisse pas observer un halo complet de diffraction du nickel métallique montre la faible proportion de nickel métallique par rapport à l'oxyde de nickel, et l'absence d'une totale orientation statistique de ces particules élémentaires.

Deux de nos trois hypothèses sont écartées, cependant il n'a pas été possible d'observer de clusters de nickel métallique en attestant leur composition par diffraction. Les particules de nickel métallique qui sont dans les couches sont probablement présentes sous forme de nanoparticules (<10nm), ce qui les rend difficile à observer. Par ailleurs, elles sont, selon toute évidence, présentes en très faible quantité, mais elles suffisent pour significativement impacter sur la couleur finale du matériau.

## **IV. Vers une compréhension du fonctionnement de NiO dans les cellules à colorant**

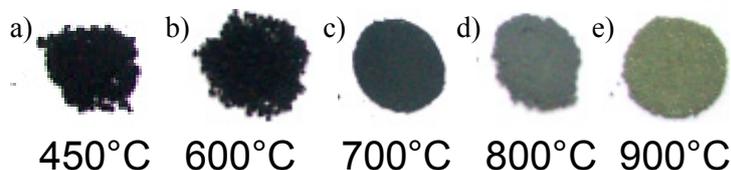
### **A. Rôle du nickel métal**

Après avoir mis en évidence la présence de nickel élémentaire dans nos couches, il nous est apparu intéressant de comprendre son rôle sur les performances photovoltaïques des cellules. Dans ce but nous avons cherché à éliminer le nickel métal des films en les oxydant. La poudre de référence est préparée à partir d'une poudre de NiX chauffée sous air à 450°C durant une heure. Cette méthode de synthèse donne lieu à une poudre noire (Figure 51a). Celle-ci sera utilisée afin de faire des essais de réoxydation.

Dans un premier temps, des recuits de la poudre ont été effectués durant 24h à 500°C sous flux d'oxygène. Ceux-ci n'ont pas modifié les caractéristiques de la poudre de NiO qui reste noire. En conséquence, des recuits à des températures plus élevées ont été menés. Ces recuits se font sous air pendant une heure (des tests préliminaires sous oxygène n'ont pas permis de mettre en exergue un quelconque avantage de l'utilisation d'un flux d'oxygène par rapport à un recuit sous air).

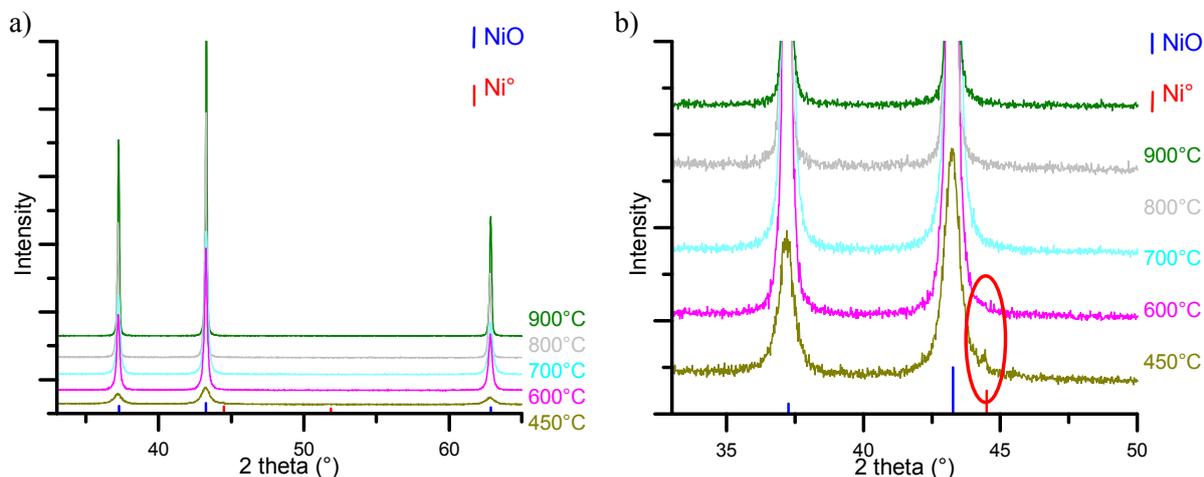
Comme le montre la Figure 51(b-c-d-e), les poudres s'éclaircissent progressivement lorsque la température de recuit augmente entre 600°C et 900°C. La poudre recuite sous air à 800°C devient

brune, et la poudre recuite à 900°C est verte, ce qui est attendu pour du NiO proche de la stœchiométrie 1 :1 (voir Figure 47a).



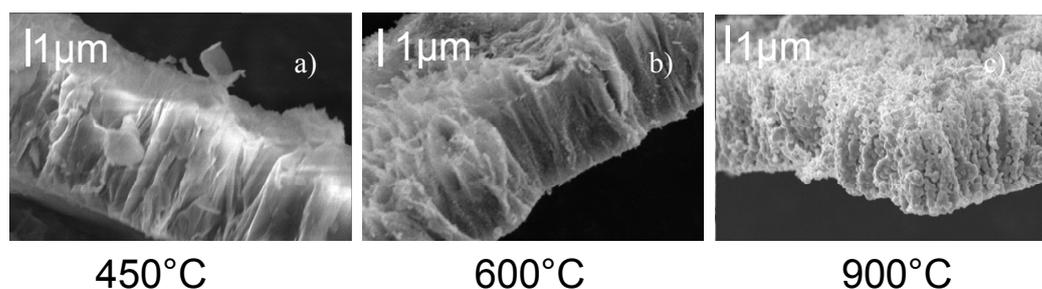
**Figure 51 : (a) Photographie d'une poudre de NiO préparée par traitement thermique de NiX à 450°C sous air durant une heure, (b-c-d-e) Photographie de cette poudre après recuits sous air durant une heure à 600-700-800-900°C.**

La Figure 52 permet de comparer les diffractogrammes RX des produits présentés ci-dessus.



**Figure 52 : Diagramme de diffraction des rayons X de deux recuits de NiOhydro à 450°C et 900°C durant une heure (a) diagramme général, (b) diagramme centré sur le pic à 43° de NiO**

Une observation de ces diagrammes montre que les produits recuits à des températures supérieures à 600°C ne comportent que les pics de diffraction de l'oxyde de nickel contrairement au produit recuit à 450°C qui montre aussi les pics du nickel métal (son pic le plus intense est entouré en rouge). Par contre les pics de diffraction des produits recuits à haute température sont de plus en plus intenses et étroits, ce qui suggère que les tailles de cristallites sont de plus en plus grandes pour ces poudres.

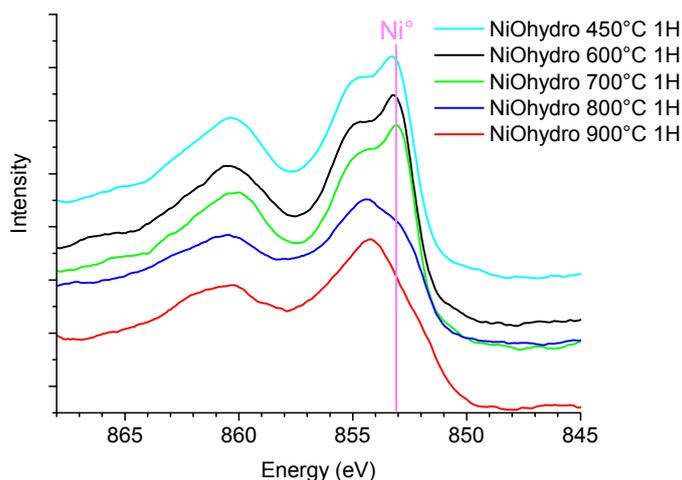


**Figure 53 : (a) Cliché MEB d'une poudre de NiO issue d'un traitement thermique de NiX à 450°C durant une heure sous air, (b-c) Cliché MEB de cette poudre après recuit à 600 et 900°C sous air durant une heure.**

La Figure 53 montre des clichés de microscopie électronique à balayage des films recuits à des températures comprises entre 450° et 900°C. Pour un traitement thermique de 450°C, le film présente une structuration en feuillet orientés. L'augmentation de la température de recuit semble entraîner une rupture dans la cohésion des feuillets. A 900°C, la morphologie en feuillet laisse totalement place à une microstructure granulaire avec des agglomérats de particules très bien cristallisés de diamètre inférieur à 100 nanomètres.

Les microstructures observées pour les poudres recuites à ces différentes températures sont en adéquation avec l'abaissement de surfaces spécifiques que l'on observe en analyse BET. Alors que le NiX (poudre) recuit à 450°C possède une surface spécifique (BET) mesurée de 150 m<sup>2</sup>/g, l'oxydation de cette poudre à 900°C induit une chute de cette surface spécifique à 20m<sup>2</sup>/g. Ces différences s'expliquent par une cristallisation plus forte des particules et une microstructure moins poreuse après un recuit à haute température.

La Figure 54 montre les spectres XPS de la transition 2p<sub>3/2</sub> du nickel pour les poudres recuites pendant 1 heure entre 600°C et 900°C, ainsi que pour la référence à 450°C. Lorsque la température augmente, le pic à 853 eV disparaît progressivement, celui-ci étant caractéristique du nickel métal. La poudre recuite à 900°C présente un spectre XPS des orbitales 2p<sub>3/2</sub> du nickel typique de composés ne contenant que du Ni(II) [23].

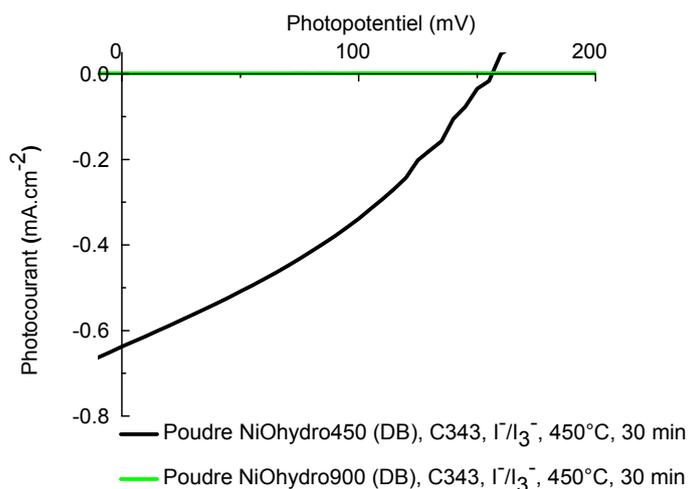


**Figure 54 : Spectre XPS de la zone du nickel de différents recuits de NiX à 450-600-700-800-900 °C durant une heure sous air.**

L'information importante obtenue ici est donc la suppression possible du nickel métallique de nos films par oxydation à haute température (800-900°C). Il devient alors possible de comparer les caractéristiques photovoltaïques de cellules possédant des films de NiO/Ni et de NiO quasi-stœchiométrique.

La Figure 55 présente les tests photovoltaïques réalisés pour des poudres de NiO recuites à 450°C et 900°C, puis déposées par doctor blading. Ces tests sont reproductibles sur plusieurs cellules. Les deux films testés ont été préparés en utilisant des conditions identiques, c'est à dire à partir des poudres de NiO recuites qui ont été étalées sur le substrat de FTO par la méthode du Doctor Blading. Les films ont des épaisseurs comparables comprises entre 1 et 2 micromètres.

Les dépôts ont été effectués par doctor blading car il n'est pas possible de placer une électrode à 900°C pour la réoxyder, ceci ferait fondre le substrat.



**Figure 55 : Caractérisation i(V) de cellules photovoltaïques issues de NiOhydro non recuit et recuit à 900°C, les cellules ont été frittées à 450°C durant 30 minutes, colorées avec de la coumarin et le médiateur redox est l'iodure/triiodure**

Dans des conditions de tests standards (utilisation de la coumarin et de l'iodure/triiodure dans du carbonate de propylène), le photocourant (0.6 mA/cm<sup>2</sup>) obtenu pour une cellule utilisant un film préparé par doctor blading à partir de la poudre de NiOhydro est comparable au courant mesuré pour des cellules utilisant des films préparés par dépôt *in situ* et recuit à 450°C (voir Figure 46). Par contre, les cellules utilisant des films préparés par doctor blading à partir de la poudre de NiOhydro recuite à 900°C montrent un photocourant quasi-nul. Même si la surface spécifique est diminuée par un facteur 7 entre le NiO recuit à 450°C et celui recuit à 900°C, il ne semble pas que cette différence puisse expliquer, à elle seule, l'abaissement drastique de la valeur du photocourant (d'un facteur 500). Ce résultat suggère donc que les films de NiO stœchiométrique ne donnent pas lieu à l'existence d'un photocourant et que la présence de nickel métal dans les films améliore grandement le photocourant débité par les cellules. La présence de nickel métal pourrait ainsi expliquer le bon fonctionnement des films de « NiO » dans les cellules à colorant.

Ce résultat explique les données observées sur la variation du courant selon la température et le temps de «frittage» en Figure 44. La différence de courant visible entre les courbes à 350 et 450°C est expliquée par une probable différence du taux de nickel métal dans les couches de NiOhydro. Plus la couche de NiX est chauffée, plus le nickel métal sera réoxydé, et moins le courant généré par la cellule sera important.

## B. Généralisation du rôle du nickel

Afin de valider cette hypothèse quant au rôle bénéfique de la présence de nickel élémentaire pour les performances photovoltaïques d'une cellule à colorant à base de NiO, il est capital de généraliser cette constatation à toutes les couches d'oxyde de nickel préparées selon différentes méthodes dans divers laboratoires. Différentes synthèses de NiO ont été entreprises selon les méthodes

répertoriées dans la littérature par les personnes qui s'intéressent aux cellules à colorant. Ces poudres ont été analysées par XPS. Les matériaux ont été préparés en faible quantité afin de pouvoir procéder à une analyse XPS. Les méthodes utilisées sont les suivantes :

-Méthode de Suzuki et al. [24] :

Ici, un recuit d'un mélange de NiCl<sub>2</sub> avec trois polymères est effectué. Ces polymères sont utilisés pour donner de la porosité à la couche de NiO.

-Méthode de Bach et al. [10] :

Cette méthode utilise du NiO qui est commercialisé par Inframat©. Notons que la poudre commercialisée est noire. Le matériau est utilisé avec un mélange de solvant et d'additifs pour obtenir une couche étalée par sérigraphie. A noter que cette méthode a été publiée après la publication de nos résultats sur NiOHydro et que la différence principale réside dans l'utilisation d'un meilleur colorant.

-Méthode de Hagfeldt et al. [4] :

Cette méthode a été décrite précédemment (II.A).

- Méthode hydrothermale [8] :

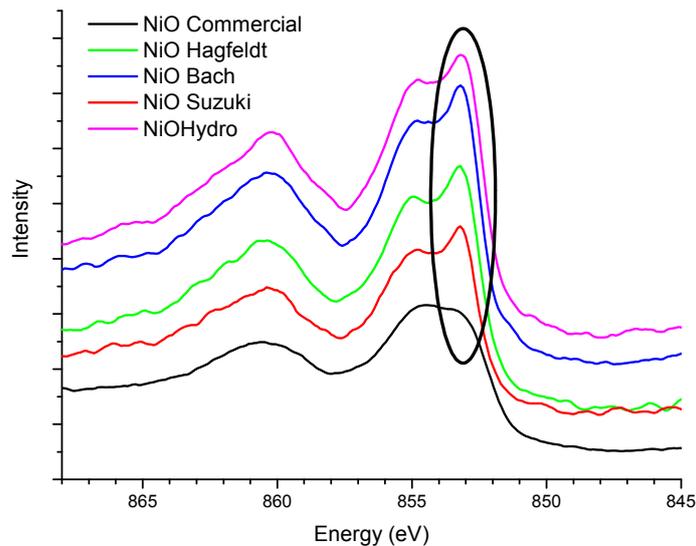
Cette méthode a été décrite précédemment (II.B.2).

Selon les auteurs, les matériaux ont conduits respectivement aux performances photovoltaïques reportées dans le Tableau 4.

Méthode reportée	Colorant	Médiateur	J <sub>SC</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	V <sub>OC</sub> (mV)	FF (%)	Rendement (%)
Par Hagfeldt [4]	C343	Γ/I <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.21	166	31	0.011
Par Bach [10]	Voir publication	Γ/I <sub>3</sub> <sup>-</sup>	5.35	218	35	0.41
Par Suzuki [24]	NK-2684 (dérivé de la coumarine)	Γ/I <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1.7	70	29	0.032
NiOhydro [8]	C343	Γ/I <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.66	140	38	0.032

**Tableau 4 : Résumé des caractéristiques photovoltaïques des différentes couches de NiO analysées en XPS**

Après obtention de chacun des produits, une simple observation visuelle montre que toutes les méthodes conduisent à une poudre de couleur noire. Après cette remarque, les résultats d'analyses XPS de chacun de ces produits vont être examinés afin de déterminer s'il est possible de généraliser la présence du nickel élémentaire à toutes les couches de NiO publiées dans la littérature.

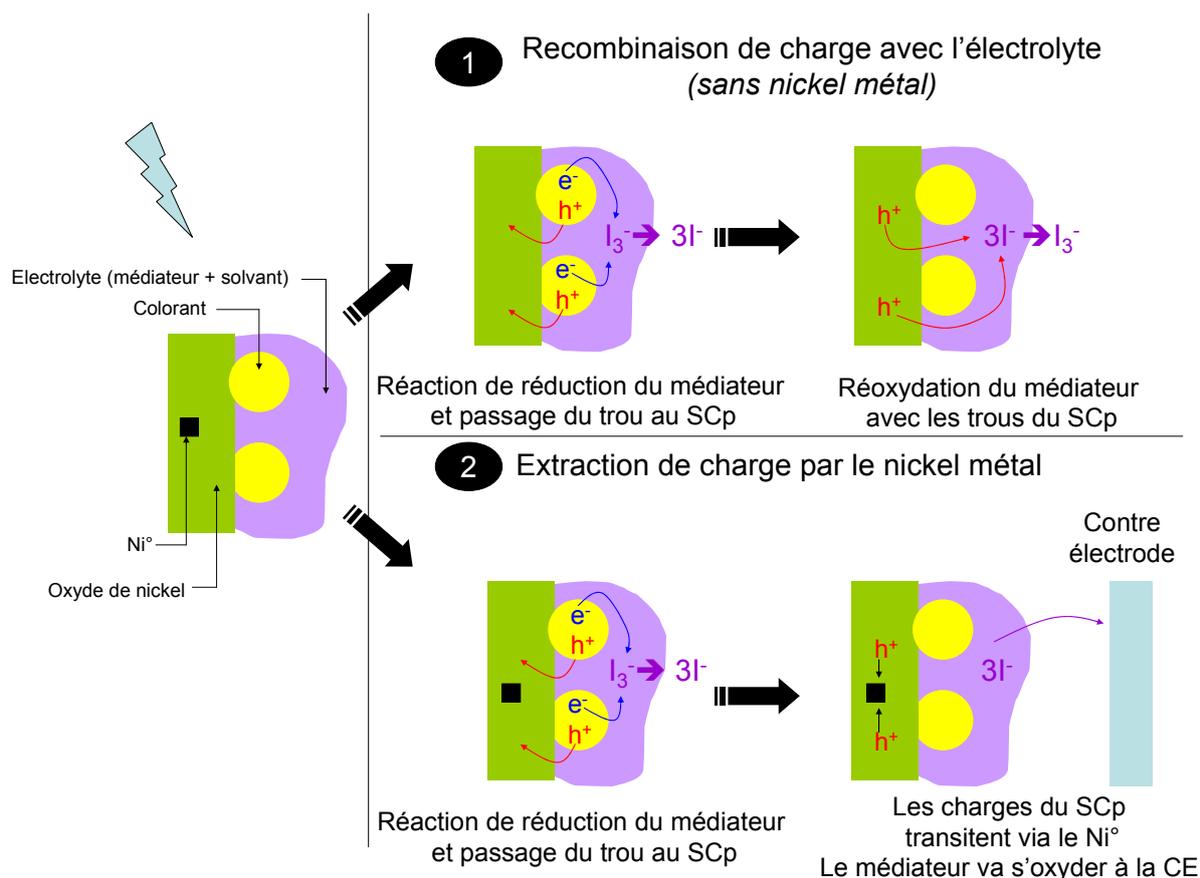


**Figure 56 : XPS de la zone du nickel 2p<sub>3/2</sub> de différentes couches de NiO préparés selon les méthodes parues dans la littérature [4, 10, 24]**

La Figure 56 présente les spectres XPS du Ni – 2p<sub>3/2</sub> pour chacune des couches de NiO utilisées dans la littérature. Chacun de ces spectres présente des pics aux énergies suivantes : 853,6eV, 855,0eV et 860,7eV. Cela indique que chacun de ces échantillons est composé de nickel (II) et est donc majoritairement du NiO, comme indiqué dans les publications auxquelles nous nous sommes référés. Cependant, la présence du pic à 853eV pour tous les échantillons préparés indique la présence substantielle du nickel métallique dans chacun des matériaux. Cette hypothèse est donc confirmée, le nickel élémentaire est présent pour chacun des travaux effectués en cellule solaire à colorant utilisant l'oxyde de nickel comme semiconducteur de type p.

### C. Hypothèse relative au comportement du nickel métal

Si toutes les couches de NiO permettent le fonctionnement des cellules à colorant, c'est probablement grâce à la présence de ce nickel métallique qui va assurer une conduction suffisante pour évacuer les charges. Comme cela a été évoqué auparavant, le problème principal de ce genre de cellule est la durée de vie de l'état de charge séparé. Un travail est fait pour augmenter la durée de cet état sur le colorant, mais nous pouvons envisager qu'il faille une extraction rapide des charges par le semiconducteur pour éviter la recombinaison de l'électron et du trou par une réaction d'oxydation du médiateur (Figure 57-cas1). Cette réaction de recombinaison n'est pas totale, cependant elle altère le courant généré par la cellule. Or, l'hypothèse émise est celle d'une présence, dans les couches de NiO, de nickel métallique. Comme présenté sur la Figure 57-cas2, après avoir transféré les trous au semiconducteur et réduit le médiateur redox, une extraction des trous par le métal permet d'éviter le mécanisme de recombinaison par réoxydation du médiateur. Cela induit la possibilité au médiateur de s'oxyder à la contre électrode, selon le cycle de fonctionnement de la cellule. Ce mécanisme permettra d'éviter la diminution du courant généré. Toutefois, en présence d'une trop grande quantité de nickel métallique, des courts circuits dus à une trop forte conduction du film devraient être observés.



**Figure 57: Représentation schématique de l'effet du nickel métallique dans les films de NiO. (cas1) le film ne contient pas de nickel métallique, l'extraction du trou est plus difficile et cela induit des phénomènes de recombinaisons, (cas2) le film contient du nickel métallique qui permet l'extraction des trous générés par le colorant**

D'un point de vue expérimental selon l'intensité des pics observés, le NiO de Bach & al. est celui qui contiendrait le plus de nickel métallique. D'après le Tableau 4, c'est l'électrode qui fournit le meilleur rendement de conversion dans la littérature. Ce rendement de conversion est étroitement lié au courant généré par la cellule, car les autres données ( $V_{OC}$ , FF) sont comparables pour chacun des films. Cela va dans le sens de l'hypothèse exprimée ici, outre le changement de colorant qui permet de générer plus de courant, la présence importante de nickel métallique rend cette électrode moins dépendante aux phénomènes de recombinaisons. Ce qui fait de ce film, le plus performant à l'heure actuelle pour une cellule solaire à colorant de type p.

## V. Conclusion et perspectives

Dans ce chapitre, il a été possible de remplacer efficacement la méthode peu reproductible de doctor blading utilisée pour produire des électrodes de NiO. Ainsi, une nouvelle méthode a été développée par voie hydrothermale qui permet d'obtenir des films d'épaisseur homogène et contrôlée. Ces films ont été caractérisés par des tests photovoltaïques qui ont démontré un triplement du

rendement des cellules. L'utilisation de nouveaux colorants et médiateurs d'oxydoréduction a permis de placer les performances de la cellule au meilleur niveau mondial au moment de leur publication.

Ensuite, la couche de NiO a été caractérisée par des analyses physicochimiques. Celles-ci ont permis de démontrer la présence de nickel métallique dans l'oxyde de nickel. Nous avons pu réoxyder nos couches de NiO et les redéposer sur des cellules. Les couches de NiO stœchiométriques ne développant quasiment aucun courant, nous avons conclu à l'impossibilité de faire fonctionner une cellule avec NiO sans nickel métallique qui améliore la conduction de l'électrode.

Toutes les méthodes employées dans la littérature conduisent à des couches de NiO+Ni<sup>0</sup>. Ces résultats montrent que le fonctionnement et l'utilisation de NiO n'est pas fortuite. En effet, la mauvaise conductivité de NiO observée dans le chapitre 2 est contrebalancée par la présence du nickel métallique. La transparence du matériau n'est pas une prérogative importante pour le fonctionnement des films, car si la quantité de nickel métallique est nulle ou très faible, les photocathodes seront transparentes, mais les cellules ne débiteront pas de courant. Dans le cas d'une présence faible mais adéquat de nickel métallique, les cellules ne sont plus transparentes mais débitent un courant. Plus la couche est composée de nickel métallique (dans une quantité ne permettant pas une percolation et donc un court circuit), et meilleures seront ses performances photovoltaïques (sans prendre en compte l'influence des colorants et médiateurs d'oxydoréduction).

Le changement de semiconducteur peut donc intervenir dans les cellules solaires à colorant utilisant un semiconducteur de type p. En effet, des semiconducteurs tels que CuGaO<sub>2</sub> et LaOCuS présentent des conductivités d'un à deux ordres de grandeurs supérieurs à NiO. Si ces composés sont employés dans des photocathodes, l'obtention de meilleures performances photovoltaïques est envisageable.

## VI. Bibliographie du chapitre

- [1]J. He, H. Lindstroem, A. Hagfeldt, S.-E. Lindquist, *Journal of Physical Chemistry B* **1999**, *103*, 8940.
- [2]F. Odobel, L. Le Pleux, Y. Pellegrin, E. Blart, *Accounts of Chemical Research*, *43*, 1063.
- [3]M. Borgstroem, E. Blart, G. Boschloo, E. Mukhtar, A. Hagfeldt, L. Hammarstroem, F. Odobel, *Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109*, 22928.
- [4]G. Boschloo, A. Hagfeldt, *Journal of Physical Chemistry B* **2001**, *105*, 3039.
- [5]L. Li, A. Gibson Elizabeth, P. Qin, G. Boschloo, M. Gorlov, A. Hagfeldt, L. Sun, *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)*, *22*, 1759.
- [6]E. A. Gibson, A. L. Smeigh, L. Le Pleux, J. Fortage, G. Boschloo, E. Blart, Y. Pellegrin, F. Odobel, A. Hagfeldt, L. Hammarstrom, *Angewandte Chemie, International Edition* **2009**, *48*, 4402.
- [7]A. Morandeira, J. Fortage, T. Edvinsson, L. Le Pleux, E. Blart, G. Boschloo, A. Hagfeldt, L. Hammarstroem, F. Odobel, *Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112*, 1721.
- [8]L. Lepleux, B. Chavillon, Y. Pellegrin, E. Blart, L. Cario, S. Jobic, F. Odobel, *Inorganic Chemistry (Washington, DC, United States)* **2009**, *48*, 8245.

- [9]A. Nattestad, M. Ferguson, R. Kerr, Y.-B. Cheng, U. Bach, *Nanotechnology* **2008**, *19*, 295304/1.
- [10]A. Nattestad, A. J. Mozer, M. K. R. Fischer, Y. B. Cheng, A. Mishra, P. Baeuerle, U. Bach, *Nature Materials*, *9*, 31.
- [11]S. Mori, S. Fukuda, S. Sumikura, Y. Takeda, Y. Tamaki, E. Suzuki, T. Abe, *Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112*, 16134.
- [12]R. Jose, A. Kumar, V. Thavasi, K. Fujihara, S. Uchida, S. Ramakrishna, *Applied Physics Letters* **2008**, *93*, 023125/1.
- [13]J. He, H. Lindstrom, A. Hagfeldt, S. E. Lindquist, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2000**, *62*, 265.
- [14]H. Kawazoe, H. Yanagi, K. Ueda, H. Hosono, *MRS Bulletin* **2000**, *25*, 28.
- [15]Y. Y. Xi, D. Li, A. B. Djuricic, M. H. Xie, K. Y. K. Man, W. K. Chan, *Electrochemical and Solid-State Letters* **2008**, *11*, D56.
- [16]Y. Mizoguchi, S. Fujihara, *Electrochemical and Solid-State Letters* **2008**, *11*, K78.
- [17]A. Morandeira, G. Boschloo, A. Hagfeldt, L. Hammarstrom, *Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112*, 9530.
- [18]A. Nakasa, H. Usami, S. Sumikura, S. Hasegawa, T. Koyama, E. Suzuki, *Chemistry Letters* **2005**, *34*, 500.
- [19]D. Rodic, V. Spasojevic, V. Kusigerski, R. Tellgren, H. Rundlof, *Physica Status Solidi B: Basic Research* **2000**, *218*, 527.
- [20]H. Kusama, M. Kurashige, K. Sayama, M. Yanagida, H. Sugihara, *Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry* **2007**, *189*, 100.
- [21]D. Adler, J. Feinleib, *Physical Review B: Solid State* **1970**, *[3]2*, 3112.
- [22]R. C. Korosec, P. Bukovec, *Acta Chimica Slovenica* **2006**, *53*, 136.
- [23]M. C. Biesinger, B. P. Payne, L. W. M. Lau, A. Gerson, R. S. C. Smart, *Surface and Interface Analysis* **2009**, *41*, 324.
- [24]S. Sumikura, S. Mori, S. Shimizu, H. Usami, E. Suzuki, *Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry* **2008**, *199*, 1.

# Chapitre 4 :

Synthèse de nouveaux semiconducteurs de type p sous forme nanométrique.

Vers le remplacement de NiO au cœur d'une cellule solaire à colorant « de type p ».

*Ce chapitre a trait à la synthèse et la caractérisation de nanoparticules de  $\text{CuGaO}_2$  et de  $\text{LaOCuS}$ . Ces matériaux sont des oxydes transparents conducteurs étudiés à ce jour préférentiellement en couches minces.*

*Nous présenterons deux synthèses originales permettant d'obtenir ces matériaux purs. Nous insisterons dans ce chapitre, entre autre, sur la forte corrélation qui existe entre la couleur du matériau final et sa nanostructuration, cette dernière dépendant fortement des conditions expérimentales de synthèse.*

*Un contrôle de la nature des porteurs de charges majoritaires dans ces matériaux sera effectué au moyen d'un test de spectro-photo-electro-chimie.*

*Enfin, nous utiliserons les matériaux synthétisés dans une cellule solaire à colorant afin d'obtenir une preuve de concept sur la possibilité d'employer un semiconducteur de type p autre que NiO comme photocathode dans une cellule à colorant.*

## I. Introduction

Les travaux sur l'oxyde de nickel présentés dans le chapitre 3 ont montré qu'une bonne conductivité (peut être due à la présence de nickel métallique dans le cas de NiO) était nécessaire pour obtenir des résultats intéressants en cellule solaire à colorant. Cette caractéristique se comprend aisément afin de limiter les recombinaisons de charge.

L'enjeu de ce chapitre est donc simple. Obtenir des semiconducteurs possédant des propriétés adaptés à leur utilisation en photocathode à colorant.

Ainsi, notre objectif consiste en la recherche de nouveaux semiconducteurs de type p pour cellule photovoltaïque à colorant. A cette fin, il est primordial d'obtenir des semiconducteurs de couleur claire sous forme de nanoparticules, l'absorption de la lumière incidente devant être assurée par le colorant.

Dans ce chapitre, les recherches menées durant ma thèse sur la synthèse de deux composés distincts, LaOCuS et CuGaO<sub>2</sub>, seront décrites. La synthèse de ces composés sous la forme de nanoparticules n'avait jamais été répertoriée avant ces travaux. Dans ce travail, les caractéristiques des poudres obtenues par les nouvelles voies de synthèse développées seront comparées à celles des poudres obtenues par voie céramique.

## II. Vers la nanostructuration de CuGaO<sub>2</sub> par voie hydrothermale

Les composés d'oxydes transparents conducteurs de type p ont grandement gagné en popularité depuis la découverte par Kawazoe et al. de la conductivité de type p de couches minces de CuAlO<sub>2</sub> [1] (chapitre 2).

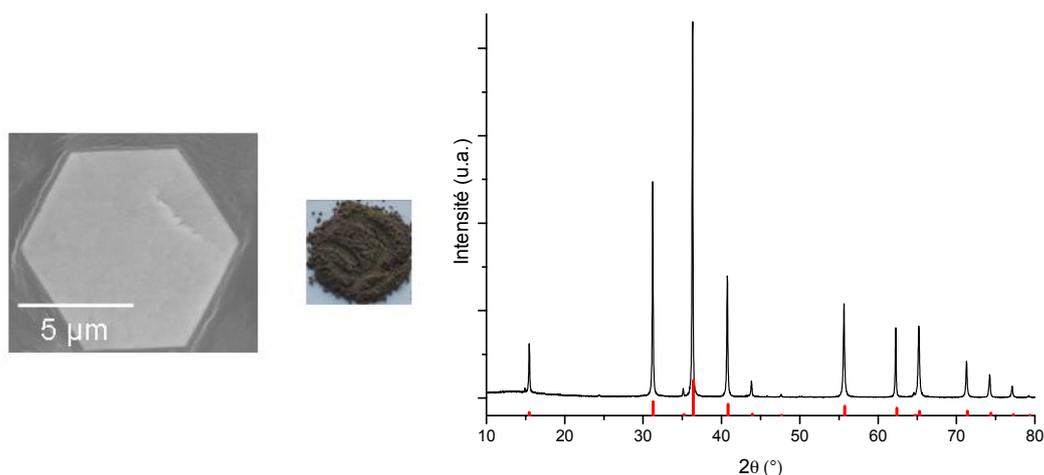
Même sous forme de couches minces, il est grandement conseillé d'utiliser des cations sans électron non apparié (typiquement cations avec une configuration électronique d<sup>10</sup>) afin de privilégier la transparence du matériau final. Après quelques tentatives infructueuses de préparation de CuAlO<sub>2</sub> nanométrique, le choix de s'orienter uniquement sur la synthèse du matériau CuGaO<sub>2</sub> a été fait, ce composé présentant en couche mince une conductivité de l'ordre de 10<sup>-2</sup> S.cm<sup>-1</sup> [2] particulièrement attrayante pour remplacer l'oxyde de nickel.

### A. Travaux de synthèses antérieurs aux nôtres

Avant les travaux de thèse présentés, la synthèse de CuGaO<sub>2</sub> était déjà rapportée par voie céramique [3, 4]. Un mélange stœchiométrique de Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et de Cu<sub>2</sub>O était alors couramment utilisé.

Les poudres sont broyées afin de les homogénéiser puis introduites dans un tube en silice scellé sous vide, puis traitées thermiquement 16 heures à 1000°C.

Cette voie de synthèse a été reproduite pour obtenir un composé de référence. Ce matériau est pur et cristallise dans le groupe d'espace  $R-3m$  comme en atteste le diagramme de diffraction enregistré aux rayons X (Figure 58). Une poudre de couleur marron présentant des particules de taille supérieure au micromètre et d'épaisseur de l'ordre de 100 nm est obtenue et représenté en Figure 58. Cette voie de synthèse n'est donc pas appropriée pour atteindre les objectifs fixés.



**Figure 58 : Couleur, photographie MEB et diagramme RX du composé obtenu par voie céramique**

D'autres voies de synthèses sont rapportées dans la littérature pour obtenir divers composés de structure delafossite. Citons pour exemple la synthèse de  $\text{CuAlO}_2$  par métathèse à l'état solide entre  $\text{LiAlO}_2$  et  $\text{CuCl}$  à 450°C durant 40 heures [5]. Cependant cette voie permet d'atteindre des tailles de particules supérieures au micromètre.

Il est donc tout naturel de s'orienter vers des voies de synthèse relevant de la chimie douce telles que les réactions hydrothermales pour l'obtention d'échantillons pulvérulents de particules submicroniques. D'ailleurs, dans ce contexte, le groupe du Pr. K. Poeppelmeier a publié récemment [6, 7] la synthèse hydrothermale de plusieurs matériaux de type delafossite et notamment celle de  $\text{CuGaO}_2$ . Celle-ci se fait en milieu aqueux, et utilise un mélange de différentes poudres; de  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{Ga}$  et  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  avec  $\text{NaOH}$  comme agent de cristallisation.

Cette synthèse après un traitement hydrothermal de 48 heures à 210 degrés permet d'obtenir  $\text{CuGaO}_2$ . Cependant la taille moyenne des particules obtenues est supérieure au micromètre. Cet élément est rédhibitoire pour une utilisation en cellule solaire à colorant. De plus, une difficulté apparaît lors de ce travail concernant l'utilisation du cuivre (I) à basse température. Dans l'eau et à une température inférieure à 300°C, le cuivre au degré d'oxydation (I) n'est pas stable et se dismute en cuivre métallique et en cuivre au degré (II) :  $\text{Cu(I)} \rightarrow \text{Cu}^0 + \text{Cu(II)}$

Ce phénomène de dismutation va à l'encontre de l'utilisation de la réaction hydrothermale à basse température pour produire  $\text{CuGaO}_2$ . Afin de s'affranchir de ce problème, l'utilisation d'une réaction hydrothermale assistée par une espèce devant stabiliser le cuivre à basse température a été choisie.

## B. Synthèse originale de $\text{CuGaO}_2$ par voie hydrothermale assistée

### 1. Protocole de synthèse : stabilisation du Cu(I) par l'éthylène glycol

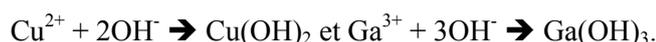
Dans la voie de synthèse développée durant ma thèse, la stabilisation du cuivre au degré d'oxydation (I) se fait par l'utilisation d'un réducteur à basse température dans la bombe. L'éthylène glycol (EG) a été choisi car c'est un composé réducteur à basse température pouvant agir comme template dans une réaction. L'EG joue donc un double rôle dans la synthèse, il stabilise le cuivre au degré (I) et favorise la nanostructuration des particules.

Les précurseurs utilisés pour cette réaction sont du nitrate de cuivre [ $(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2, 3\text{H}_2\text{O})$ -Alfa Aesar 98%] et du nitrate de gallium [ $(\text{Ga}(\text{NO}_3)_3, x \text{H}_2\text{O})$  – Alfa Aesar 99.9%]. Les autres espèces utilisées sont de l'éthylène glycol ( $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$  – Alfa Aesar 99%+) et enfin de la potasse (KOH – Alfa Aesar 85% minimum).

Avant la synthèse, le nitrate de cuivre est mis en solution dans l'eau pour atteindre une concentration d'une mole par litre. Une deuxième solution est préparée avec le nitrate de gallium à la même concentration dans le même solvant. Enfin, une troisième solution contenant 5M/l de KOH est préparée dans l'eau.

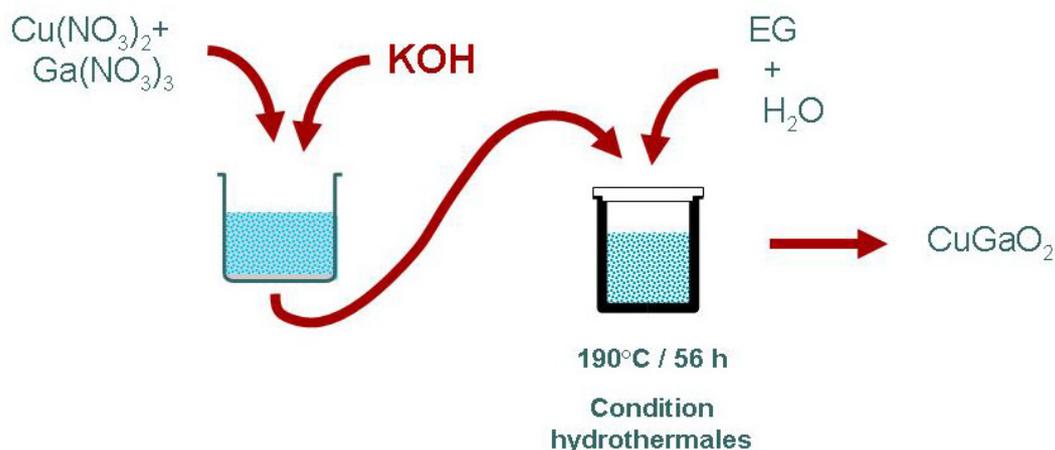
*Complément : L'utilisation de KOH ou de NaOH (changement de contre-ion) n'altère pas les résultats de synthèse.*

La première étape représentée sur la Figure 59 concerne la préparation de la solution « précurseurs ». Dans un bécher, un millilitre de la solution de nitrate de cuivre est mélangé avec un millilitre de la solution de nitrate de gallium. Puis 5 millilitres de la solution de potasse sont ajoutés dans le bécher. Cet ajout permet la précipitation des hydroxydes de cuivre et de gallium selon les réactions suivantes :



Par cette étape, il est possible, selon le taux de potasse que l'on ajoute à la solution, de faire varier le pH et le taux des hydroxydes de gallium et de cuivre précipités sachant que l'hydroxyde de gallium précipite en premier, suivi de l'hydroxyde de cuivre (cela sera démontré en partie C). Dans une seconde étape, cette solution est complétée par 5 millilitres d'EG puis 9 millilitres d'eau déminéralisée ce qui conduit à 21mL de solution « précurseurs » (Figure 59). Cette solution est versée dans une chemise téflon d'un volume total de 30 mL. Cette bombe est donc remplie à 70% de son

volume total. La bombe est ensuite insérée dans une chemise en acier puis l'ensemble est mis dans une étuve. Le temps de réaction est de 56 heures à 190°C. Des hydroxydes de gallium et de cuivre peuvent être directement introduits dans un mélange de 16mL d'eau déminéralisée et 5mL d'EG pour effectuer la réaction hydrothermale. Cependant l'utilisation d'une quantité stœchiométrique de ces hydroxydes ne permet pas l'obtention de particules de  $\text{CuGaO}_2$  nanostructurées.



**Figure 59 : Représentation schématique du protocole de réaction conduisant à des nanoparticules de  $\text{CuGaO}_2$  avec (1) Etape 1, (2) Etape 2.**

Après réaction, le contenu de la bombe est filtré sous vide primaire sur une membrane en nitrate de cellulose puis séché sous hotte. Les échantillons obtenus sont analysés par diffraction des rayons X (présentés dans la partie suivante). Pour chacune des synthèses présentées dans cette partie, on obtient en grande majorité du  $\text{CuGaO}_2$ , et en minorité des phases d'oxydes de cuivre (I et II), ainsi que du cuivre métallique.

*Complément : D'ordre général,  $\text{CuO}$  et  $\text{Cu}_2\text{O}$  ainsi que le  $\text{Cu}^0$  se dissolvent très bien dans l'ammoniaque (quelques minutes).*

Ces impuretés sont observées à des taux qui diffèrent selon les synthèses effectuées.

Afin de dissoudre ces impuretés, un traitement qui consiste à plonger quelques minutes les échantillons dans une solution d'ammoniaque à 28% est effectué. Suite à ce traitement, la poudre est filtrée sur une membrane en nitrate de cellulose sous vide primaire puis rincée avec 10 ml d'acide nitrique à 1M et avec 50mL d'eau distillée. Après séchage sous hotte, les produits sont récupérés et les phases observées sont pures.

Ce mode opératoire est original, car la stabilisation de cuivre au degré (I) se fait *via* l'utilisation d'éthylène glycol lors de la synthèse hydrothermale. L'ajout du réducteur en solution permet d'effectuer cette synthèse à basse température et d'obtenir un rendement de l'ordre de 90%.

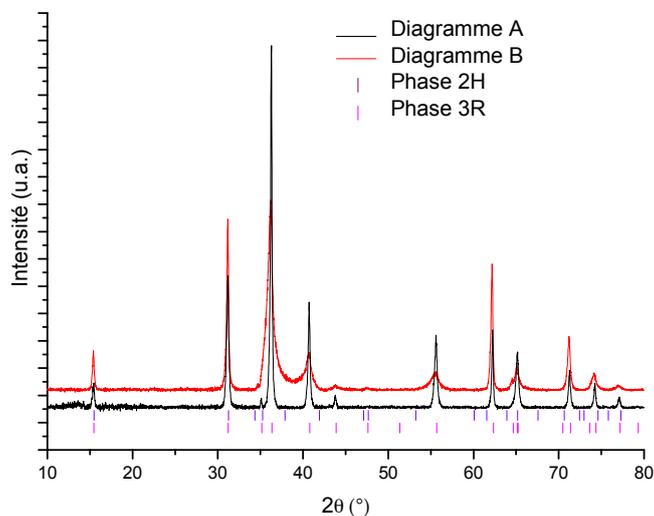
## 2. Variation des paramètres de synthèse

Différentes variations des paramètres de synthèse ont été testées afin de connaître les limites de cette synthèse. Chacun des paramètres qui sera discuté ici a été testé indépendamment, toutes les autres variables étant gardées constantes à la valeur énoncée en première partie lors du test.

L'EG qui est ajouté lors de la réaction est primordial. En effet pour des volumes entre 0 et 1 mL, la phase  $\text{CuGaO}_2$  recherchée est obtenue mais en quantité minoritaire. Des pics non indexés subsistent lors d'une analyse par diffraction des rayons X, ces pics restent à ce jour non identifiés. Pour un volume entre 2 et 6 mL,  $\text{CuGaO}_2$  est obtenu en phase majoritaire. Pour des volumes plus importants, on n'obtient plus  $\text{CuGaO}_2$  mais du cuivre réduit sous sa forme métallique.

Concernant la température et la durée de la réaction, la phase  $\text{CuGaO}_2$  est obtenue en phase majoritaire pour des temps compris entre 42 et 65 heures et des températures entre 170 et 200 degrés Celsius (avec utilisation de 5mL d'EG).

Le dernier point qui a été testé est la quantité de KOH introduite dans la solution « précurseurs ». Selon les quantités de KOH ajoutées, il y aura précipitation à différents taux des hydroxydes de métaux de transitions. En fonction des conditions de synthèses, deux types de matériaux obtenus sont dissociés car ils diffractent différemment aux rayons X. Les diagrammes résultants des analyses de diffraction des rayons X sont présentés en Figure 60.



**Figure 60 : Allure des deux diagrammes de diffraction des rayons X observés après synthèses.**

Le diagramme A (en noir) est celui observé pour des synthèses effectuées à un pH supérieur à cinq (ajout de plus de 5 mL de la solution de KOH soit un excès de KOH par rapport à la quantité requise pour la précipitation de l'ensemble des ions  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Ga}^{3+}$  en hydroxydes). Le diagramme B en rouge pour des synthèses effectuées à un pH inférieur à 5 (ajout de moins de cinq mL de KOH, soit une insuffisance d'ions  $\text{OH}^-$  en solution pour précipiter l'intégralité des hydroxydes de cuivre et de gallium). Ces deux matériaux présentent des pics de diffractions correspondant à la phase 3R du

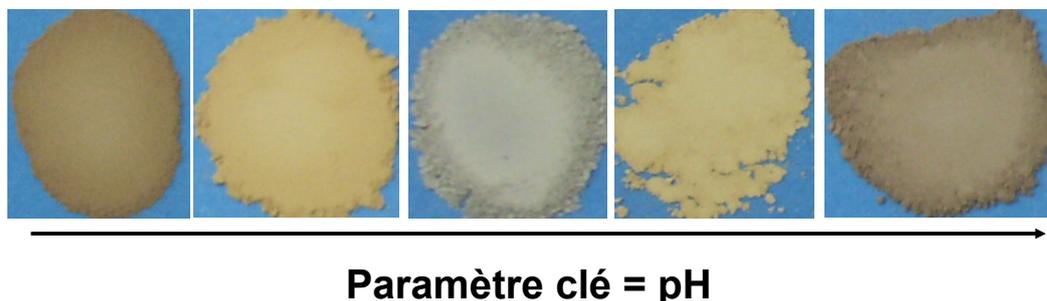
CuGaO<sub>2</sub>. Cela confirme l'obtention du matériau visé. Le diagramme B présente la caractéristique d'avoir des raies élargies entre 30 et 40°. Pour ces deux diffractogrammes, des affinements ont été effectués.

Seuls les matériaux obtenus à des pH au dessus de 5 (diagramme A) ont pu être affinés. Les paramètres d'affinement obtenus sont satisfaisants. On obtient une structure 3R rhomboédrique avec des paramètres de cellule ( $a = b = 2.9775(2) \text{ \AA}$  ;  $c = 17.1555(2) \text{ \AA}$ ) comparables aux valeurs de la littérature (chapitre 2). De plus, les paramètres d'affinement sont de  $R_p/R_w : 6.02/8.07$  et  $R_{\text{bragg}} : 2.32$ . Ainsi il y a une cohérence avec la structure 3R. Concernant les produits de synthèse avec le pH de la solution précurseur inférieurs à 5, aucun affinement n'a été effectué avec des paramètres d'affinement corrects et ce quel que soit la structure utilisée, 3R ou 2H. Pour les produits des synthèses présentant un diagramme de diffraction des rayons X avec des asymétries de pics (diagramme B), il faut envisager l'existence de défauts dans la structure tels que des substitutions atomiques et/ou l'existence de fautes d'empilements. Les défauts d'empilements envisagés peuvent être par exemple une structure générale de type 3R avec des défauts assimilés à des feuillets de type 2H dans l'empilement structural.

### 3. Différence de couleurs en fonction des synthèses ?

Le taux de KOH joue donc un rôle important dans la synthèse, les produits obtenus présentant des diffractogrammes différents selon le pH de la solution « précurseur ».

Lorsque les différentes synthèses ont été effectuées, des différences de couleur ont été également observées pour les composés synthétisés à différents pH. La Figure 61 présente les photographies des différents composés obtenus. Malgré la pureté de ces composés observée en DRX (leur pureté est relative car les phases amorphes ne sont pas observées), des variations drastiques de couleurs sont notées selon la valeur du pH de la solution « précurseur ».



**Figure 61 : Couleurs des composés obtenus selon les synthèses avec variation d'un paramètre clé, le pH**

La couleur des composés obtenus est plus claire que celle observée pour le composé référence issu d'une synthèse céramique (Figure 58). La différence de couleur observée entre la pratique (couleur du marron au gris clair) et la théorie (matériau à gap supérieur à 3eV qui devrait être blanc

sous forme de poudre) indique qu'il est difficile de stabiliser un matériau transparent en poudre et que des processus d'adsorption indirects doivent être activés dès lors que l'on obtient un matériau pulvérulent.

Le paramètre clé à contrôler pour cette synthèse est donc le pH de la solution « précurseur ». Les différences de couleurs des matériaux purs obtenus ainsi que les deux signaux différents en diffraction des rayons X nous ont orientés vers un approfondissement de l'étude de l'effet du pH sur le matériau obtenu. Les composés obtenus vont donc être caractérisés en fonction de ce facteur.

## **C. Vers la découverte du rôle du pH de la solution précurseur**

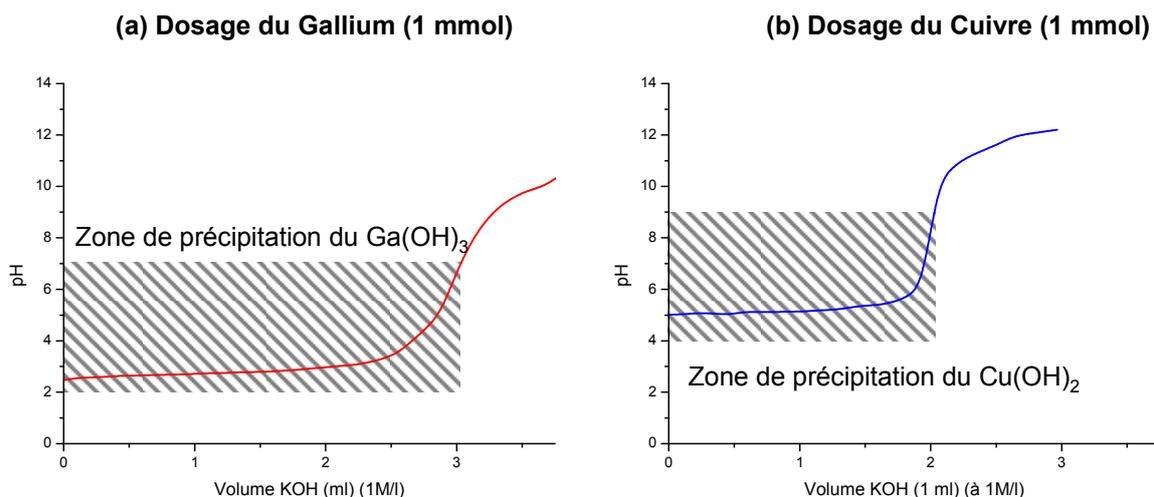
### **1. Essais préliminaires de dosages par KOH des nitrates de métaux de transitions**

Dans cette partie, l'objectif est la synthèse du  $\text{CuGaO}_2$  à différents pH de solution « précurseur », qui représenteront différents taux de précipitation d'hydroxydes de métaux de transitions possibles. Pour cela, il faut une connaissance plus précise des processus de formation des hydroxydes de cuivre et de gallium. Ces phénomènes ont donc été étudiés séparément en effectuant le dosage d'une solution de nitrate de cuivre, et d'une solution de nitrate de gallium.

Deux solutions distinctes sont donc préparées contenant chacune une millimole du cation désiré (cuivre ou gallium). Elles seront titrées par une solution à 1M/L de KOH. Les résultats des titrations sont présentés en Figure 62.

Concernant le gallium, la réaction :  $\text{Ga}^{3+} + 3\text{OH}^- \rightarrow \text{Ga}(\text{OH})_3$  se produit à un pH de précipitation compris entre 2.2 (pH de la solution de nitrate de gallium dissous) et 6.1 (pH de la solution de  $\text{Ga}(\text{OH})_3$  totalement précipité) (Figure 62a). Lors de la précipitation de l'hydroxyde de gallium, la solution devient visqueuse.

Concernant le cuivre, la réaction  $\text{Cu}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2$  prend part à un pH de précipitation compris entre 5 (pH de la solution de nitrate de cuivre dissous) et 9 (pH de la solution d'hydroxyde de cuivre) (Figure 62b). Lors de la précipitation de l'hydroxyde de cuivre, l'obtention d'un précipité bleu est observée.



**Figure 62 : (a) Dosage d'une solution de nitrate de gallium (1mmol) et (b) Dosage d'une solution de nitrate de cuivre (1mmol) par une solution de KOH à 1M/l.**

Les hydroxydes de cuivre et de gallium précipitent à des pH différents. Cela signifie que lors de l'ajout du KOH dans la solution « précurseur » l'hydroxyde de gallium précipitera en premier, suivi de la précipitation de l'hydroxyde de cuivre. Selon la quantité de KOH introduite dans la solution, il y aura différentes possibilités de constitution de cette solution : entre 0 et 3 mmol de KOH, la solution contiendra de l'hydroxyde de gallium, des ions gallium et cuivre, entre 3 et 5 mmol de KOH, la solution contiendra de l'hydroxyde de gallium et de l'hydroxyde de cuivre ainsi que des ions cuivre, pour une valeur de KOH supérieure à 5 mmol, la solution ne contiendra que des hydroxydes de cuivre et de gallium.

## 2. Modification de la couleur de la poudre de CuGaO<sub>2</sub> selon le pH ?

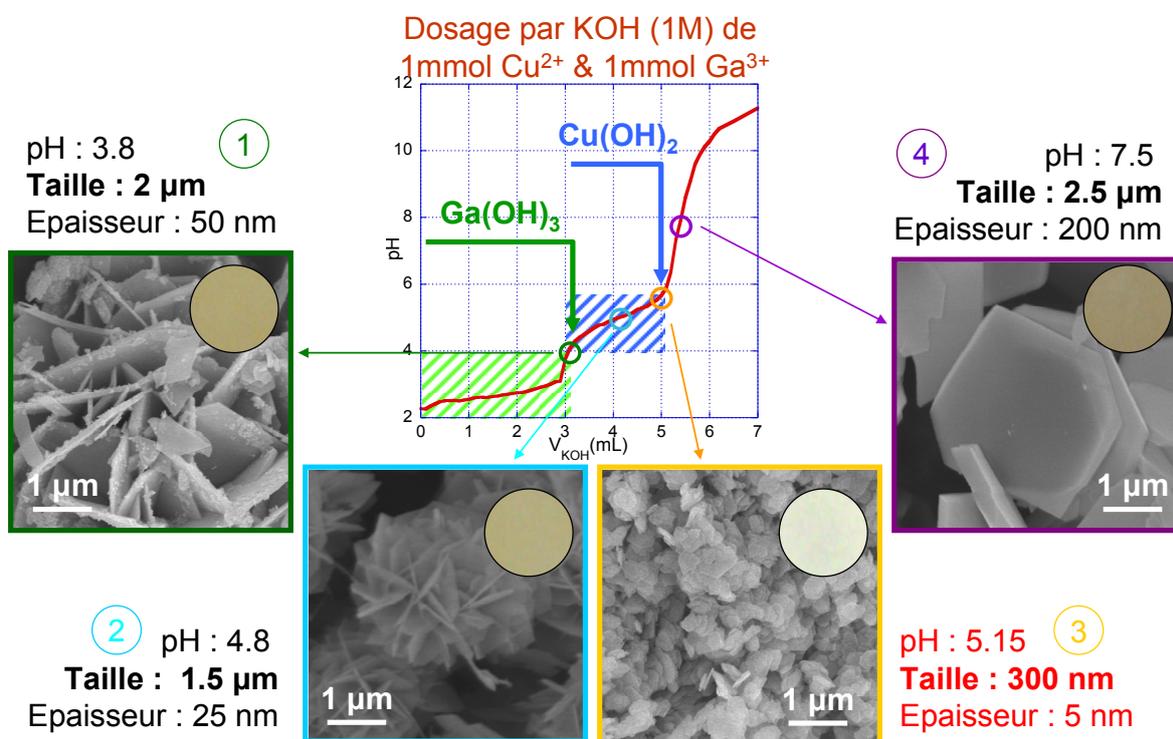
Lors de l'ajout au goutte-à-goutte d'une solution de KOH à la solution « précurseur » contenant du nitrate de gallium et du nitrate de cuivre en quantité stœchiométrique, trois étapes se succéderont. Tout d'abord, le gallium précipitera sous forme d'hydroxyde de gallium, puis l'hydroxyde de cuivre précipitera. La dernière étape est l'ajout de KOH qui augmente le pH de la solution.

Quatre réactions « tests » vont être effectuées afin de suivre les diverses étapes de précipitation des hydroxydes de cuivre et de gallium. Nous décidons de faire une première réaction lorsque l'intégralité de l'hydroxyde de gallium sera précipitée. Une seconde réaction lors de la précipitation des hydroxydes de cuivre, après avoir précipité la moitié des hydroxydes de cuivre. La troisième réaction sera effectuée lorsque les hydroxydes de cuivre et de gallium seront quasiment intégralement précipités (juste avant l'ajout d'une goutte de KOH menant à la forte augmentation du pH suite à ces précipitations). La quatrième sera effectuée en faible excès de KOH, après l'augmentation du pH.

Afin d’attester des différentes étapes de précipitations d’hydroxydes, un dosage de la solution « précurseur » va être discuté. Ce dosage permet de déterminer la quantité de KOH qui doit être ajoutée afin d’effectuer les réactions « tests ». Ainsi, une solution d’une millimole de nitrate de cuivre et d’une millimole de nitrate de gallium est dosée avec une solution de KOH à 1M/l. Le résultat du dosage est présenté en Figure 63.

Deux zones distinctes de précipitation sont observées sur cette figure. La première pour un volume entre 0 et 3 mL de KOH à 1M concerne la précipitation de l’hydroxyde de gallium, qui précipite pour un pH entre 2 et 4, comme attendu. A la fin de cette zone de précipitation, une quantité de 3 mmol de KOH a été versée, ce qui correspond à la quantité pour former  $\text{Ga}(\text{OH})_3$ . Ensuite, une deuxième zone de précipitation apparaît, elle est située dans une zone de pH de 4 à 6, elle correspond à l’ajout de 2 mmol de KOH pour précipiter le  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ . Après ce second palier, l’ajout d’une goutte de KOH fait croître le pH rapidement pour atteindre celui d’une solution basique saturée.

Les quatre synthèses ont été menées telles que décrites précédemment. Chacun des produits obtenus a été lavé dans une solution d’ammoniaque afin d’éliminer toutes traces d’oxyde de cuivre ou de cuivre métallique. Les résultats sont présentés sur la Figure 63. La couleur des poudres obtenues ainsi qu’un cliché MEB des particules sont présentés pour chaque cas. De plus des données relatives à ces particules sont fournies.



**Figure 63 : Dosage d'une solution précurseur de  $\text{CuGaO}_2$  et observation des résultats de synthèse selon le taux d'hydroxydes précipités**

Deux morphologies sont clairement identifiables : les synthèses 1 et 2 présentées Figure 63 conduisent à des particules sous forme de « roses des sables » alors que les synthèses 3 et 4

aboutissent à des particules sous forme de plaquettes hexagonales. A noter que ces deux morphologies se distinguent par le fait que l'on obtient les « roses des sables » avant la précipitation totale des hydroxydes, et que l'on obtient les plaquettes après cette précipitation.

La taille des particules varie grandement en fonction des synthèses. En effet, on remarque sur la Figure 63 que pendant que l'on augmente le taux d'hydroxyde dans la solution de précurseurs, on diminue progressivement la taille de particules jusqu'à 300 nm, puis elle ré-augmente fortement pour atteindre 2.5  $\mu\text{m}$  après la précipitation des hydroxydes. La couleur des poudres semble varier d'une façon similaire, s'éclaircissant durant la précipitation des hydroxydes puis fonçant lorsque l'on ajoute du KOH en excès.

Concernant les particules les plus fines observées, leur surface spécifique a été mesurée et est de 29.54 (4)  $\text{m}^2/\text{g}$ . Cette valeur est intéressante car elle n'est pas trop éloignée des valeurs observées sur NiO dans certains cas dans la littérature (dans le chapitre 3, il était indiqué qu'une valeur de 60  $\text{m}^2/\text{g}$  était correcte).

Le pH de la solution « précurseur » joue un rôle capital dans cette synthèse. Il permet d'avoir un contrôle de la taille et de la couleur des produits obtenus. La synthèse n°3 permet d'obtenir des particules d'une taille de 300 nanomètres sur 5 nanomètres d'épaisseurs, cela démontre la possibilité de nanostructurer  $\text{CuGaO}_2$  au travers d'une synthèse hydrothermale assistée par l'éthylène glycol. Cette étude va maintenant être complétée en s'attachant à comprendre d'où vient la différence de morphologie et de couleur des composés.

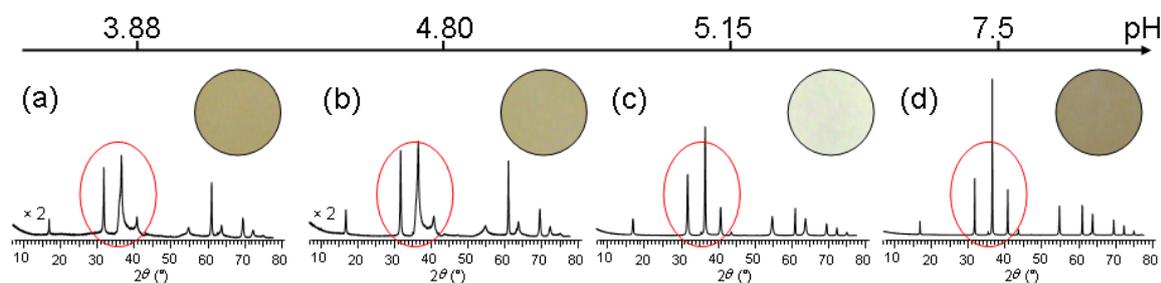
### 3. Liens entre la structure des composés et leurs morphologies ?

L'obtention des différentes morphologies de  $\text{CuGaO}_2$  suscite des interrogations sur la structure cristalline de ces matériaux. Dans cette partie, l'objectif est de confirmer le type structural de nos composés.

Les premières observations sur les synthèses démontrèrent l'obtention de deux signatures DRX différentes pour les synthèses de  $\text{CuGaO}_2$ . Ainsi, les diagrammes de diffraction des quatre échantillons obtenus ont été étudiés afin de mettre en relation la signature DRX avec la morphologie des particules.

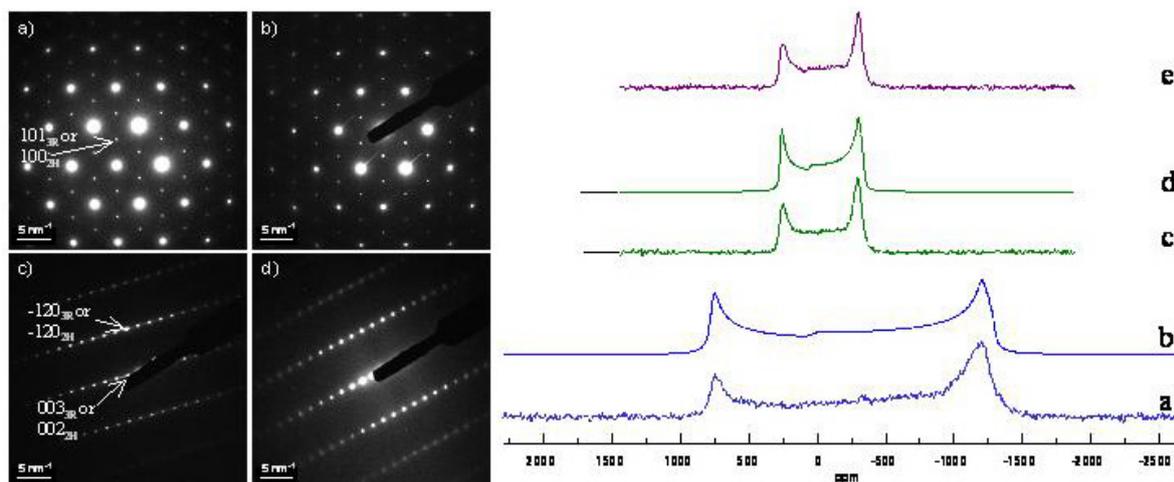
Les diagrammes sont présentés sur la Figure 64, les deux types de diagrammes observés précédemment sont retrouvés. Les échantillons 1 et 2 présentent des pics de diffraction dont la position de diffraction est en accord avec une phase 3R. Cependant, les pics sont élargis entre 30 et 45°. Les échantillons 3 et 4 présentent un diagramme totalement en accord avec une phase 3R- $\text{CuGaO}_2$ . L'intensité des pics est significativement croissante si l'on prend comme référence les deux premiers échantillons, par rapport à l'échantillon préparé à pH=5.15 et celui préparé à pH=7.5. Cette différence d'intensité entre les différents produits est induite par une différence de cristallinité. Pour une synthèse

effectuée avec du KOH en excès, plus le pH de la solution précurseur est augmenté et plus la cristallinité des particules de  $\text{CuGaO}_2$  est grande.



**Figure 64 : Diffractogramme des rayons X pour les produits synthétisés à différents pH.**

Des asymétries telles que celles observées sur les diagrammes DRX à bas pH (pH = 3.88, 4.80) peuvent être généralement attribuables à des défauts d'empilements dans la structure du composé étudié ou à la présence de défaut de structure (tels que la présence de gallium sur le site du cuivre). Afin de conclure sur la présence de l'un ou l'autre de ces défauts, des analyses vont être effectuées sur deux échantillons « référence » de chacun des cas obtenus : le cas où le produit présente un diffractogramme de rayons X asymétrique avec morphologie de type « rose des sables », donc une solution « précurseur » à pH = 4.80 et le cas où le produit présente un diffractogramme attribuable à une structure 3R et avec des particules de type plaquettes isolées, donc une solution « précurseur » à pH = 5.15. L'analyse de leur microstructure sera effectuée en Résonance Magnétique Nucléaire et en Microscopie Electronique à Transmission (Figure 65).



**Figure 65 : Clichés de diffractions au MET selon les axes [001] et [210] pour les « roses des sables » (a et c à gauche) et pour les plaquettes (b et d à gauche), et RMN du gallium de la transition centrale sous des conditions statiques, (a)  $^{69}\text{Ga}$  des « roses des sables », (b) simulation du spectre avec les paramètres suivants :  $\delta_{\text{iso}} = 44$  ppm,  $C_Q = 14.9$  MHz and  $\eta_Q = 0$ . c)  $^{71}\text{Ga}$  des « roses des sables ». d) Simulation du spectre d avec les paramètres suivants  $\delta_{\text{iso}} = 44$  ppm,  $C_Q = 9.1$  MHz and  $\eta_Q = 0$ . e)  $^{71}\text{Ga}$  des particules sous formes de plaquettes isolées.**

Concernant le MET, les deux types de particules ont été examinés afin d'en observer la microstructure. Pour les deux types de matériaux, les clichés pris selon les axes de zone [001] et [210] sont très similaires. Chacune des taches de diffraction observée sur les clichés MET de la Figure 65 peut être attribuée à une raie de diffraction de la phase 3R, ou 2H. Par exemple, selon l'axe de zone [001] le spot de diffraction identifié par une flèche peut être attribué à la structure 3R (101) ou 2H (100) selon la zone de Laue au premier ordre. Le second cliché ne permet pas de tirer plus de conclusions sur la structure 3R ou 2H, on ne peut l'utiliser pour différencier les deux types de produits obtenus. La seule différence visible entre les deux produits examinés au niveau des clichés de diffraction est la présence de lignes diffuses entre les spots pour le composé préparé à bas pH sur la Figure 65c. De telles lignes de diffusions caractérisent des défauts d'empilement dans la structure.

Concernant la RMN, et pour visualiser la possible substitution du cuivre par le gallium dans la structure, les spectres du gallium (69 et 71) ont été acquis sur chacun des matériaux et simulés pour une structure 3R. Sur ces spectres, on ne distingue aucune différence entre les composés « roses des sable » et « plaquettes isolés » avec la simulation. Si des défauts structuraux étaient présents dans le matériau, tel que la substitution d'un cuivre par un gallium, ces défauts auraient dû être détecté par les analyses RMN. Il est donc possible d'exclure la substitution d'un cuivre par un gallium des causes possible du changement de morphologie qui a été constaté sur les particules obtenues. Par ailleurs, une analyse de constitution par ICPMS a permis de déterminer que le  $\text{CuGaO}_2$  produit, et ce quelque soit le pH de la solution précurseur, était stœchiométrique en cuivre/gallium (à la marge d'erreur d'analyse près : 3%).

Les structures 2H et 3R se différencient par deux types d'empilements distincts (aA/bB/aA et aA/bB/cC/aA respectivement). Les matériaux étudiés semblent, d'après nos analyses DRX, MET et RMN, de phase 3R pure pour les échantillons préparés à pH supérieur à 5 sous forme de plaquettes isolées et de phase 3R avec des défauts d'empilements pour les échantillons préparés à pH inférieur à 5 sous forme de roses des sables. Ces défauts d'empilements s'observent quand les réactifs n'ont pas été totalement précipités sous forme d'hydroxydes, cela menant à des inclusions de plaquettes de structure 3R les unes dans les autres avec une structuration de type 2H à l'interface entre les plaquettes.

Néanmoins, chaque matériau obtenu est du  $\text{CuGaO}_2$  pur et obtenu de manière reproductible. De plus, l'un de ces échantillons est nanostructuré. Un bilan des résultats de synthèses va être effectué dans la partie suivante.

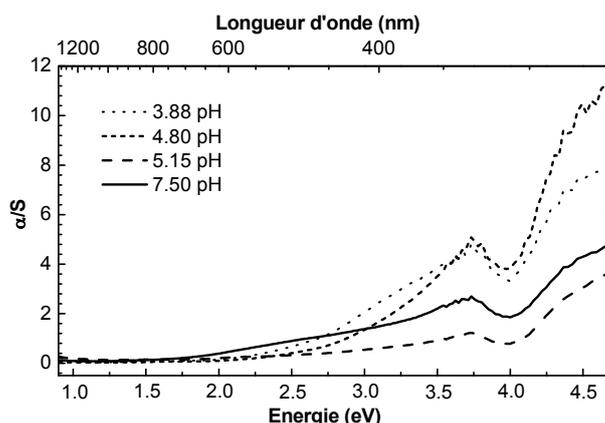
#### 4. Influence du pH sur les propriétés d'absorption optiques du matériau

Lors de la synthèse du  $\text{CuGaO}_2$  par la méthode hydrothermale assistée par l'éthylène glycol, deux morphologies de particules ont été obtenues selon le pH de la solution. Les particules ayant des tailles et des épaisseurs différentes selon le pH de la solution « précurseur ». Les propriétés

d'absorption optique de chacun de ces composés ont été analysées par de la spectroscopie d'absorption optique par réflectance diffuse dans le but de retrouver le gap en énergie de 3.6 eV annoncé sur des échantillons en couches minces [8, 9].

D'après des calculs de structure de bandes et d'absorption optique [8], ce matériau présente un gap direct calculé à 0.95eV et un gap indirect calculé à 1.63eV. Cependant, les calculs ont montrés que les plus faibles énergies de transition sont interdites par symétrie. Ainsi, sur les spectres d'absorption calculés, une trainée d'absorption est observée juste avant une forte augmentation due à un gap direct à 2.7 eV. Cette valeur est sous estimée d'à peu près 0.8 eV à cause de l'approximation de la densité locale utilisée si l'on se réfère aux valeurs expérimentales citées précédemment. La transparence des films minces malgré la présence du processus de transition indirecte est expliquée par le fait que la faible épaisseur des films (300 nm) induit l'inactivité du processus indirect.

Les transformées de Kubelka Munk des quatre échantillons préparés à différents pH sont représentées sur la Figure 66.

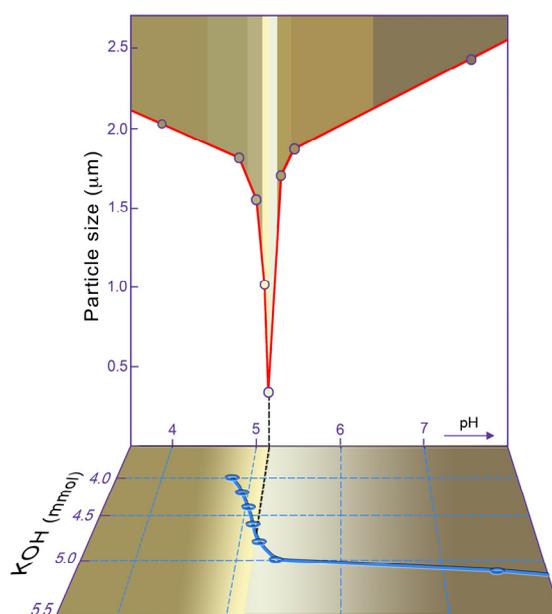


**Figure 66 : Transformée de Kubelka Munk pour l'absorption diffuse des échantillons de  $\text{CuGaO}_2$  préparés à des pH de la solution « précurseur » de 3.88, 4.80, 5.15 et 7.5.**

Tous les composés présentent un seuil d'absorption à 3.8-3.9 eV. Cela est légèrement supérieur, mais se rapproche du gap observé dans la littérature sur les couches minces. Ce seuil correspond au gap direct calculé. Pour chacun des échantillons, une trainée d'absorption est observée pour des énergies inférieures à ce seuil. Plus les particules sont grandes et plus cette trainée d'absorption est intense. Pour l'échantillon nanoparticulaire (300nm), cette trainée d'adsorption est quasi inexistante, expliquant la couleur claire obtenue. Pour les particules de tailles supérieures, leur taille doit expliquer la possibilité d'activation des transitions indirectes qui provoquent une absorption dans le visible.

La différence de couleurs observée pour ces échantillons (Figure 63) s'explique par cette trainée d'absorption dans le visible. Par ailleurs, le gap du  $\text{CuGaO}_2$  obtenu après sa nanostructuration par une synthèse par voie hydrothermale assistée est en accord avec les données de la littérature.

Afin d'effectuer un bilan des propriétés de nos matériaux selon le pH de la solution « précurseur », une représentation sur trois axes des différents résultats obtenus est présentée dans la figure suivante. Ainsi, la Figure 67 représente, en fonction du pH, la taille des particules ainsi que le taux de KOH (1M/l) introduit dans une solution de précurseur composée d'une millimole de nitrate de gallium et d'une millimole de nitrate de cuivre. De plus, la couleur des poudres obtenues est indiquée en insertion au dessus des courbes.



**Figure 67 : Taille de particules en fonction du pH et du taux de KOH avec couleurs de particules associées pour les synthèses de  $\text{CuGaO}_2$**

La taille des particules obtenues présente un pic pour un pH de l'ordre de 5.1. Ce pic est très resserré et sa largeur à mi-hauteur est de l'ordre de 0.2 unité pH. Pour les autres valeurs du pH testées, la taille des particules est comprise entre 1 et 3 micromètres. Les poudres sont marrons foncées pour des pH bas, puis s'éclaircissent jusqu'au faibles tailles de particules. Après ce pic, un obscurcissement des particules est noté. L'éclaircissement est donc conjoint à la diminution de la taille des particules alors que l'obscurcissement est conjoint à l'augmentation de la taille des particules. La valeur du pH, et donc le taux de KOH introduit dans la solution précurseur est directement relié à ces deux données. D'après la figure, les particules les plus fines sont obtenues pour une quantité de KOH quasi-stœchiométrique qui correspond à la précipitation de l'ensemble des hydroxydes de cuivre et de gallium dans la chemise téflon. Avant ce point, les hydroxydes de cuivre ne sont pas totalement précipités, cela mène à une morphologie « roses des sables » due à des défauts d'empilements. Après ce point, la morphologie est de type « plaquettes isolées ».

Le point important de cette synthèse est la précision des conditions initiales à utiliser pour obtenir les plus petites particules. La précision nécessaire pour obtenir les particules grises est de l'ordre du dixième de pH.

La nanostructuration du composé  $\text{CuGaO}_2$  a été réalisée durant cette étude. Ce travail original permet l'obtention de particules d'une taille de l'ordre de 300 nanomètres et de 5 nanomètres d'épaisseur. La poudre est de couleur claire. Le dernier travail à effectuer avant de pouvoir étudier la substitution de NiO dans une photocathode à colorant est la démonstration du caractère p de cette poudre semiconductrice. Pour cela nous avons utilisé la méthode de spectro-photo-électro-chimie décrite dans le chapitre deux, qui permet sans ambiguïté de contrôler les porteurs de charge minoritaires dans le composé, permettant de conclure sur la nature de ce semiconducteur.

## D. Nature des porteurs majoritaires dans $\text{CuGaO}_2$ nanostructuré

Nous avons effectué une nanostructuration d'un composé qui, à ce jour n'était obtenu que par voie céramique ou en dépôt sur couche mince. Aucune donnée ne sont disponibles sur le type de porteurs majoritaires dans du  $\text{CuGaO}_2$  sous forme de nanoparticules. Nous devons vérifier que ce composé présente une conduction de type p, et pour cela, la méthode de spectro-photo-électro-chimie décrite dans le chapitre 2 est utilisée. Concernant la préparation des échantillons, elle est décrite dans l'annexe 3.

La manipulation a été réalisée sur différents produits, nanométriques ou micrométriques. Ici, une seule courbe de résultats par classe est présentée car ceux-ci ont été reproductible quelque soit la poudre. La poudre choisie pour cette analyse est la poudre issue de la synthèse à  $\text{pH}=5.15$  qui présente des particules de tailles nanométriques. Elle sera comparée à la poudre issue de la synthèse par voie céramique.

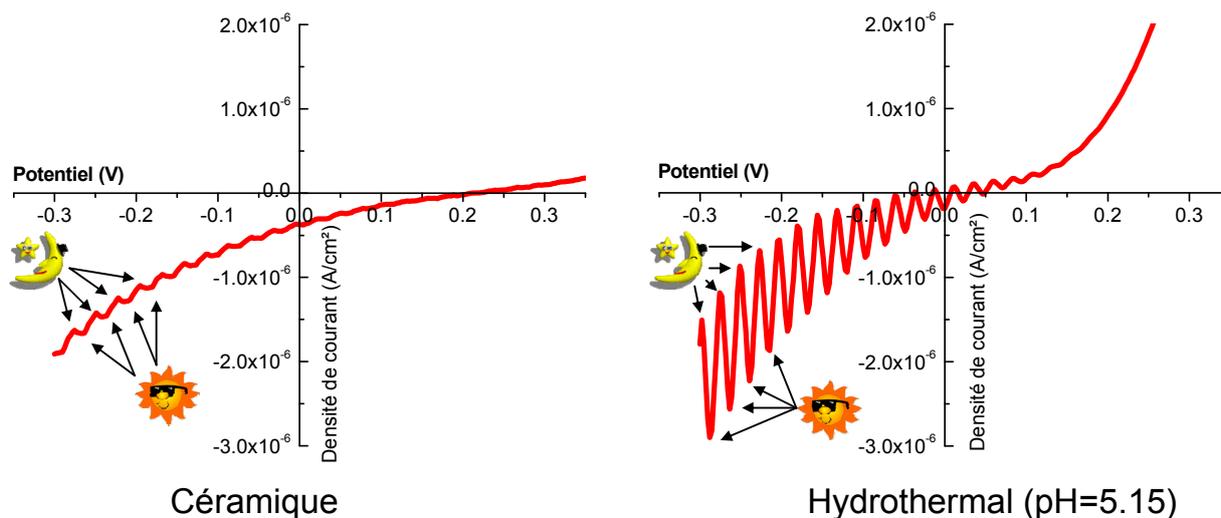


Figure 68 : Courbe  $i(V)$  mesurée sous illumination alternative pour  $\text{CuGaO}_2$

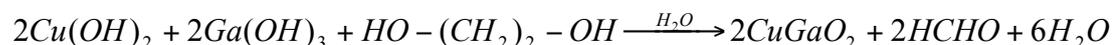
Sur les courbes de la Figure 68, de faibles oscillations sont observées pour les potentiels de réduction pour la voie céramique, et de fortes oscillations pour la voie hydrothermale. Lorsque les

composés sont soumis à une illumination, le courant augmente en valeur absolue, et lors de la phase dans l'obscurité, le courant diminue. Lors du passage à des potentiels d'oxydation, les oscillations s'estompent et nous ne notons plus de variations de courant dues à l'illumination.

Cela signifie que le courant de réduction (dû aux électrons) est fortement augmenté lorsque l'on illumine la pastille de  $\text{CuGaO}_2$ . L'apport de paires électrons/trous par l'illumination permet d'augmenter significativement la quantité d'électrons dans le composé, qui sont associés au courant de réduction, et n'influe pas sur la quantité de trous, qui sont associés au courant d'oxydation. Les porteurs majoritaires dans notre composé sont donc les trous. Ce qui atteste que le  $\text{CuGaO}_2$  nanostructuré est de type p. Pour l'application en cellule solaire à colorant, et d'après nos observations sur NiO, ce résultat est très encourageant. La substitution de NiO est possible avec ce composé.

## E. Bilan

Une nouvelle approche pour la synthèse de  $\text{CuGaO}_2$  a été développée ici dans le but de remplacer l'oxyde de nickel dans une cellule solaire à colorant de type p. L'objectif principal de cette synthèse était de nanostructurer le matériau en utilisant une réaction hydrothermale à basse température. L'éthylène glycol est utilisé comme réducteur à basse température afin de stabiliser le cuivre (I), tout en jouant le rôle de template dans la réaction. L'équation totale de cette réaction est donc :



Sous des conditions de pH très précises, cette réaction mène à des nanoparticules de 300 nanomètres de large et très peu épaisses (5nm) qui sont caractérisées comme des semiconducteurs de type p. Les pré-requis pour une utilisation de ce semiconducteur ont été obtenus dans une photocathode à colorant. La conduction de celui-ci doit être meilleure que celle de NiO, permettant d'obtenir de meilleurs photocourants et le placement de sa bande de valence plus bas en énergie doit permettre d'accéder à de meilleurs potentiels. L'insertion de ce matériau dans une photocathode à colorant sera présentée en fin de chapitre. Dans la suite de ce chapitre, la synthèse d'un autre composé intéressant : LaOCuS va être évoquée.

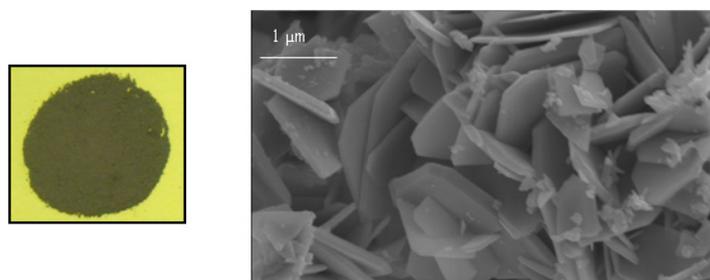
## III. Vers la nanostructuration de LaOCuS par voie solvothermale

Comme expliqué dans le chapitre 2, le second matériau que nous allons étudier est LaOCuS. Ce matériau n'était préparé que sous une forme cristalline à haute température par voie céramique, ou sous forme de couches minces. Comme pour  $\text{CuGaO}_2$ , aucune synthèse de nanoparticule n'était répertoriée. La très bonne conductivité de ce matériau ainsi que la possibilité de le doper pour

augmenter cette conductivité en font un des meilleurs candidats à la substitution de NiO en photocathode. Son placement de bande de valence n'est pas connu avec certitude à l'heure actuelle, cependant celui-ci est probablement supérieur à celui du  $\text{CuGaO}_2$  en raison de la présence du soufre dans  $\text{LaOCuS}$ . L'utilisation des colorants et médiateurs redox habituels (coumarin et iodure/triodure) pourrait être difficile. Malgré ce point négatif, ce matériau est très intéressant, pour diverses applications dont nos cellules à colorant, il est donc primordial de l'obtenir sous forme de nanoparticules.

## A. Travaux de synthèses préliminaires

Aucun travail n'a été rapporté sur la synthèse d'oxysulfure de lanthane dans la littérature par voie chimie douce. La seule voie (en excluant l'obtention de couches minces) possible est la voie céramique. Afin de comparer le travail effectué dans ma thèse avec des données sur  $\text{LaOCuS}$ , un composé pulvérulent de référence est obtenu par voie céramique selon le protocole suivant : les précurseurs  $\text{La}_2\text{O}_3$  (Alfa Aesar 99.99%),  $\text{La}_2\text{S}_3$  (Cerac 99%), Cu (Alfa Aesar 99.99%) et S (Sigma Aldrich 99.99+%) sont mélangés intimement par broyage manuel dans un mortier selon les proportions 2/1/6/3. Ces matériaux sont insérés dans un tube en silice scellé sous vide primaire. Un traitement thermique à  $700^\circ\text{C}$  durant 120 heures permet d'obtenir du  $\text{LaOCuS}$  pur. Une photographie de la poudre obtenue ainsi qu'un cliché MEB des particules sont présentés en Figure 69.



**Figure 69 : Photographie de la poudre et cliché MEB de  $\text{LaOCuS}$  produit par une voie céramique.**

Le matériau obtenu est de couleur marron foncé. Les particules sont d'une taille très supérieure au micromètre. Ce résultat confirme l'impossibilité d'obtenir des nanoparticules de  $\text{LaOCuS}$  par voie céramique. Pour l'utilisation de  $\text{LaOCuS}$  en photocathode à colorant, il est important de travailler sur la nanostructuration de ce composé par d'autres voies, utilisant des températures plus faibles, ce qui doit permettre d'obtenir des particules plus fines.

Par référence aux travaux de Sheets et al. [10] sur la synthèse de  $\text{BiOCuS}$ , un composé de même structure que  $\text{LaOCuS}$ , nous avons envisagé l'obtention de  $\text{LaOCuS}$  à partir de CuO (Alfa Aesar 99%),  $\text{La}_2\text{O}_3$  (Alfa Aesar 99.99%) et  $\text{Na}_2\text{S}$  (Aldrich Chem pur) par voie hydrothermale. Les précurseurs sont utilisés en quantité stœchiométrique afin de former  $\text{LaOCuS}$ . Le mélange est effectué

dans une chemise téflon, qui est insérée dans une bombe en acier et laissé à l'étuve durant deux jours à 250°C.

Malheureusement, cette voie de synthèse ne conduit pas au résultat escompté compte tenu de la propension de l'hydroxyde de lanthane à se former lors de la manipulation. Ce dernier est en effet très stable dans l'eau après sa formation. Il n'est donc pas possible d'envisager l'obtention du LaOCuS par une voie hydrothermale (du moins avec les précurseurs employés ici). Pour l'obtenir, il faut utiliser un mode de synthèse différent. Pour cela, une synthèse par voie solvothermale a été développée et va être décrite dans la suite du chapitre.

## **B. Synthèse originale de LaOCuS par voie solvothermale**

### **1. Protocole de synthèse**

La réussite de cette synthèse est dépendante de la nature du solvant utilisé. L'eau stabilise un hydroxyde de lanthane qui bloque la réaction. La réaction solvothermale doit donc se faire en limitant l'apport d'eau au système réactionnel. En conséquence, des précurseurs anhydres ou peu hydratés (commerciallement ou à l'étuve) seront utilisés.

Les précurseurs choisis pour cette synthèse sont : CuO (Alfa Aesar 99.99%),  $\text{LaCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (Sigma Aldrich 99.9%) et du soufre élémentaire (S, Sigma Aldrich 99.99%) dans des proportions stœchiométriques. Le chlorure de lanthane étant hydraté, il sera laissé quelques heures dans une étuve à 100°C afin d'en éliminer le maximum de molécules d'eau.

Le choix du solvant est dicté par deux propriétés distinctes. Ce solvant doit être réducteur, afin de stabiliser le cuivre au degré d'oxydation (I) lors de la réaction à basse température. De plus, ce solvant doit être capable de dissoudre le soufre élémentaire. L'éthylène glycol, bien qu'utilisé dans la réaction pour synthétiser  $\text{CuGaO}_2$ , ne peut être choisi car il ne permet pas la dissolution du soufre. Le choix de solvant s'est donc arrêté sur l'éthylène diamine, ce solvant remplissant les deux conditions fixées.

L'ensemble de la préparation de la bombe solvothermale se fait en boîte à gants sous argon. Les poudres sont pesées et mélangés intimement par broyage mécanique dans un mortier en agathe. Le mélange est inséré dans la chemise en téflon, remplie à 70% de son volume total par de l'éthylène diamine (Figure 70).

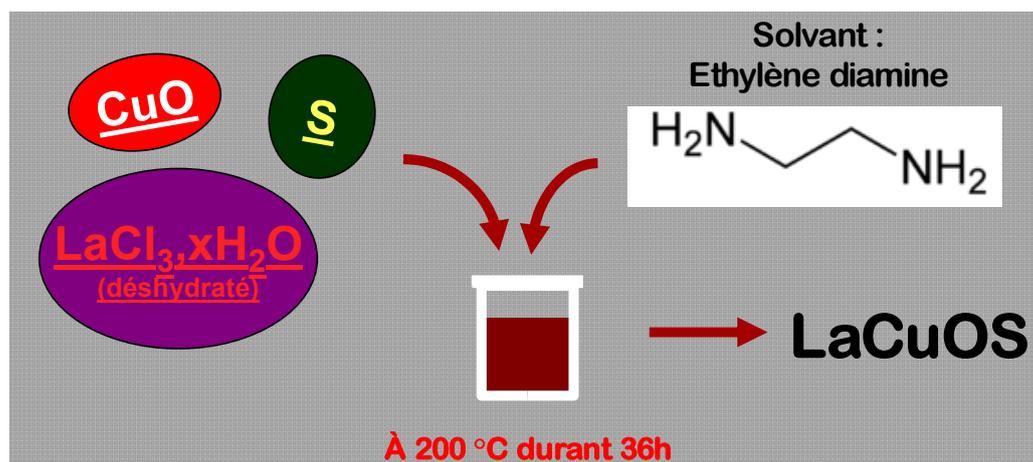


Figure 70 : Représentation schématique de la réaction solvothermale de synthèse de LaOCuS.

Une fois la chemise téflon fermée et insérée dans la bombe en acier, la bombe préparée est sortie de la boîte à gants, et le traitement thermique se fait dans une étuve (**Attention, l'éthylène diamine est toxique et se décompose en plusieurs sous produits dangereux à température modérée. Il faut toujours veiller à faire la synthèse dans une salle ventilée et sous hotte**).

La réaction solvothermale se fait durant 36 heures à 200°C dans l'étuve. Ensuite, le contenu de la chemise téflon est récupéré et filtré sous hotte (attention aux vapeurs d'éthylène diamine). Le composé obtenu après réaction est majoritairement LaOCuS. La pureté du produit obtenu est dépendante des conditions expérimentales. Selon le taux d'eau présent dans la réaction, des phases d'impuretés sont observées en sortie de synthèse. L'eau introduite dans le milieu réactionnel provient du chlorure de lanthane. Ainsi, l'influence du taux d'hydratation du chlorure de lanthane sur la pureté du produit obtenu va être étudiée.

## 2. Pureté du produit obtenu en fonction de l'hydratation du chlorure de lanthane

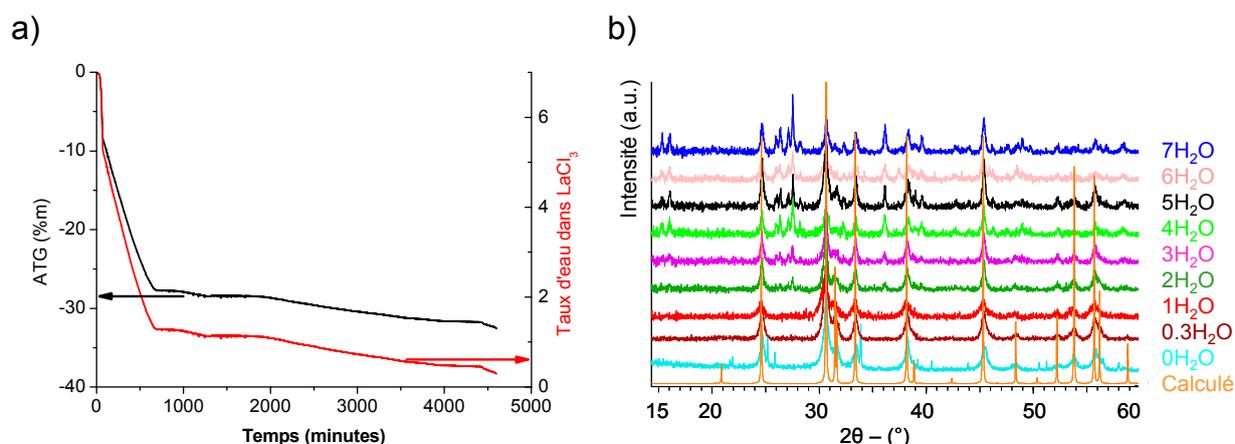
Le mode opératoire décrit ci-dessus a été optimisé au niveau du temps de réaction solvothermale ainsi que de la température. Si chacun de ces paramètres est fixé, un dernier paramètre important est à contrôler : le taux de déshydratation réel des précurseurs. En effet, l'eau provoque la stabilisation de l'hydroxyde de lanthane lorsqu'elle est utilisée en tant que solvant. Son introduction au sein de milieu réactionnel via l'utilisation de LaCl<sub>3</sub>.xH<sub>2</sub>O ne semble pas altérer la synthèse du LaOCuS, du moins pour un taux x faible. Ce taux d'hydratation va être varié dans la synthèse afin de connaître le taux limite d'hydratation du chlorure de lanthane qui permet l'obtention du LaOCuS.

Pour connaître la cinétique de déshydratation du chlorure de lanthane heptahydrate, une analyse ATG (à température constante 100°C) du chlorure de lanthane hydraté a été effectuée et est présentée en Figure 71a. D'après cette analyse, lorsque le chlorure de lanthane est placé à 100°C dans une étuve sous air, six molécules d'eau sont rapidement perdues (~600 minutes). La perte de la

dernière molécule d'eau se fait selon une cinétique beaucoup plus lente (après 4500 minutes il reste 0.2 molécules d'eau). D'après ces résultats, le temps de déshydratation nécessaire à l'obtention de taux d'hydratation  $x$  précis dans  $\text{LaCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  peut être connu.

Afin de connaître l'impact de l'eau dans la synthèse solvothermale présentée ici, différentes synthèses solvothermale ont été menées en utilisant du chlorure de lanthane à des taux d'hydratation connus. Pour juger de la pureté des produits obtenus, des analyses DRX ont été effectuées.

Les différentes synthèses ont été menées avec une valeur de  $x$  dans  $\text{LaCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  de : 7, 6, 5, 4, 3, 2, 1, 0.3, 0 (composé acheté anhydre et ouvert en boîte à gants). Les diagrammes de diffraction des rayons X de chaque composé obtenu après synthèse sont présentés en Figure 71b.



**Figure 71 : (a) ATG du chlorure de lanthane heptahydrate en fonction du temps à une température de 100°C, la perte de masse totale est tracée en noir et le taux d'hydratation correspondant est tracé en rouge, (b) DRX des produits de synthèses solvothermale obtenus en fonction du taux d'hydratation du chlorure de lanthane utilisé en précurseur.**

Lors des synthèses de  $\text{LaOCuS}$  avec différents chlorures de lanthane dont le taux d'hydratation  $x$  est fixé, la valeur de  $x$  a été testée pour chacun des précurseurs par analyse ATG sous argon après déshydratation. Cela confirme l'utilisation de taux  $x$  de 7, 6, 5, 4, 3, 2, 1, 0.3 et 0 (anhydre).

Les résultats de synthèses peuvent être répartis en trois groupes.

- Pour un taux d'hydratation  $x$  égal à zéro, impliquant l'utilisation de chlorure de lanthane anhydre (Chlorure de Lanthane (III) – Sigma Aldrich – 99.9%) qui a été ouvert uniquement dans la boîte à gants, le diagramme de diffraction des rayons X montre l'existence de  $\text{LaOCuS}$  et de  $\text{LaOCl}$  très bien cristallisé.

- Pour un taux d'hydratation  $0 < x \leq 1$ , le diagramme DRX montre une seule phase obtenue qui est  $\text{LaOCuS}$ . Les pics de diffraction sont larges.

- Pour un taux d'hydratation  $1 < x \leq 7$ , le diagramme DRX montre l'existence de plusieurs phases, LaOCuS est obtenu en phase majoritaire avec existence de phase d'impureté qui sont  $\text{La}(\text{OH})_2\text{Cl}$  et/ou  $\text{CuCl}_2$ .

LaOCuS est donc produit pur pour des taux d'hydratation compris entre 0 et 1. Les pics de diffraction de chacun des produits obtenus sont larges, suggérant la synthèse de nanoparticules. A ce stade de l'étude, le taux d'hydratation limite inférieur pour obtenir LaOCuS est inconnu. Afin de procéder à une synthèse en utilisant un chlorure de lanthane très peu hydraté, une partie du chlorure de lanthane anhydre a été laissé dix minutes sous air afin de le réhydrater très légèrement. Après une analyse ATG de ce produit, le taux d'hydratation a été calculé comme étant  $x = 0.04$ . Une synthèse a été menée avec ce chlorure de lanthane ( $\text{LaCl}_3 \cdot 0,04\text{H}_2\text{O}$ ) et l'analyse DRX montre que la phase obtenue est du LaOCuS pur. LaOCuS est obtenu pur par une réaction solvothermale dans l'éthylène diamine en utilisant du chlorure de lanthane hydraté (avec  $0 < x \leq 1$ ) de l'oxyde de cuivre et du soufre élémentaire à  $200^\circ\text{C}$  durant 36 heures.

Afin d'attester de l'obtention d'un seul degré d'oxydation pour le cuivre (I) et le lanthane (III) des produits obtenus par la synthèse solvothermale, une analyse XPS comparative entre le produit obtenu par voie solvothermale avec un taux d'hydratation de  $\text{LaCl}_3$  de  $x = 0.3$  et le produit issu de la synthèse céramique va être menée. Cette analyse est présentée en Figure 72.

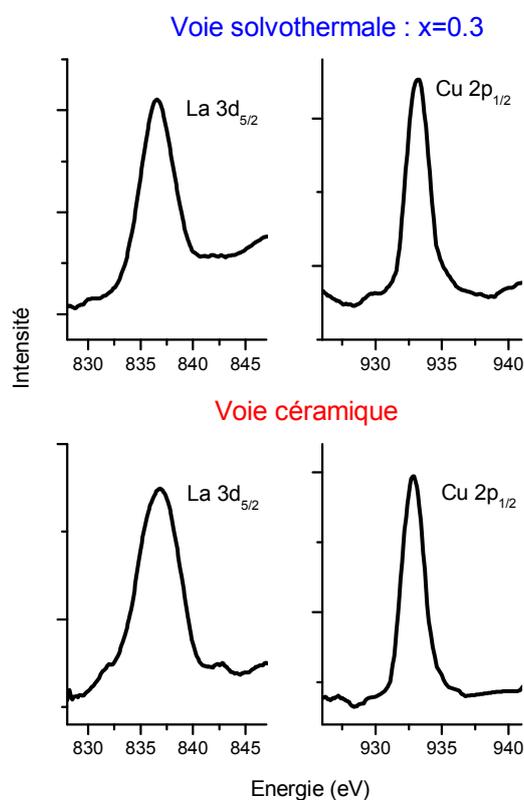


Figure 72 : Spectre XPS du La 3d<sub>5/2</sub> et du Cu 2p<sub>1/2</sub> pour les produits LaOCuS préparés par voie solvothermale (avec  $x = 0.3$ ) et par voie céramique.

Sur ces mesures, une bonne homogénéité des pics est observée pour la méthode solvothermale et céramique. C'est une confirmation de l'obtention d'un matériau pur avec du lanthane et du cuivre aux degrés d'oxydation attendus.

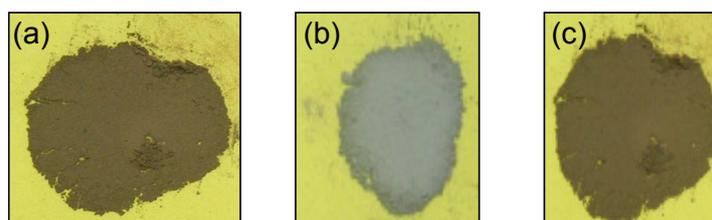
L'obtention d'un composé LaOCuS pur est donc possible par une voie solvothermale à basse température. L'éthylène diamine est un solvant qui permet la réaction entre nos précurseurs, dissolvant le soufre et stabilisant le cuivre au degré (I) à basse température. Une légère présence d'eau est requise pour obtenir le produit recherché, le chlorure de lanthane est utilisé pour contrôler cet apport d'eau. Le taux d'hydratation du précurseur permettant d'obtenir la phase pure doit être compris entre 0.04 et 1.

Les pics de diffractions des rayons X des produits purs sont larges, ce qui suggère l'obtention de nanoparticules. Afin de caractériser les différences entre le produit issu de la synthèse solvothermale (avec  $x = 0.3$ ) et un produit issu de la synthèse céramique, différentes analyses comparatives entre les produits vont être menées.

## C. Comparaison entre le produit céramique et solvothermal

### 1. Modification de la couleur des produits obtenus en fonction du taux d'hydratation $x$ du précurseur $\text{LaCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

La couleur des produits purs obtenus dans la partie précédente est surprenante. Selon le taux d'hydratation du chlorure de lanthane utilisé dans la synthèse, une différence drastique de couleur de poudre est observée (Figure 73).

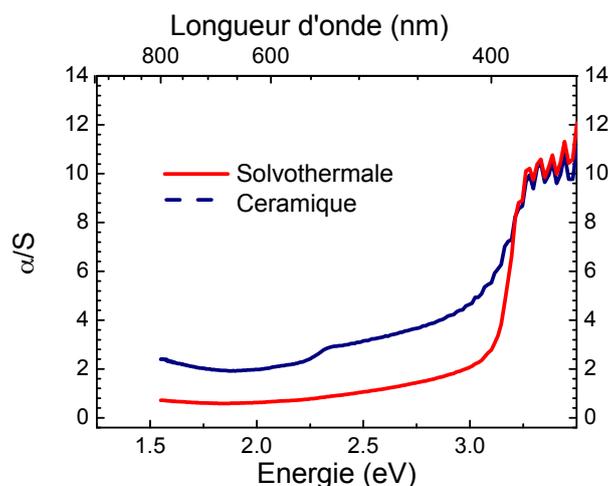


**Figure 73 : Poudre de LaOCuS en fonction du taux d'hydratation du chlorure de lanthane avec (a)  $\text{LaCl}_3 \cdot 0,04\text{H}_2\text{O}$  - (b)  $\text{LaCl}_3 \cdot 0,3\text{H}_2\text{O}$  - (c)  $\text{LaCl}_3 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$**

Les poudres obtenues après utilisation d'un chlorure de lanthane hydraté avec 0.04 et 1 molécule d'eau présentent une coloration marron, très similaire à celle observée pour l'échantillon obtenu par la voie céramique (Figure 69). Le produit synthétisé avec un taux d'hydratation du chlorure de lanthane de l'ordre de 0.3 molécule d'eau est de couleur grise claire.

Afin de comprendre la cause de cette différence de coloration, qu'elle soit due à une différence d'absorption dans le visible, ou une différence vis-à-vis du gap du matériau, une analyse comparative entre la poudre grise et la poudre issue de la synthèse céramique qui présente la même couleur que les synthèses à  $x=0.04$  et  $x=1$  est menée en absorption optique. La courbe de transformée de Kubelka

Munk des spectres acquis en absorption optique en réflectance diffuse des composés est présentée en Figure 74.



**Figure 74 : Courbe d'absorption optique selon la transformée de Kubelka Munk du LaOCuS produit par voie solvothermale (avec  $\text{LaCl}_3 \cdot 0,3\text{H}_2\text{O}$ ) et par voie céramique.**

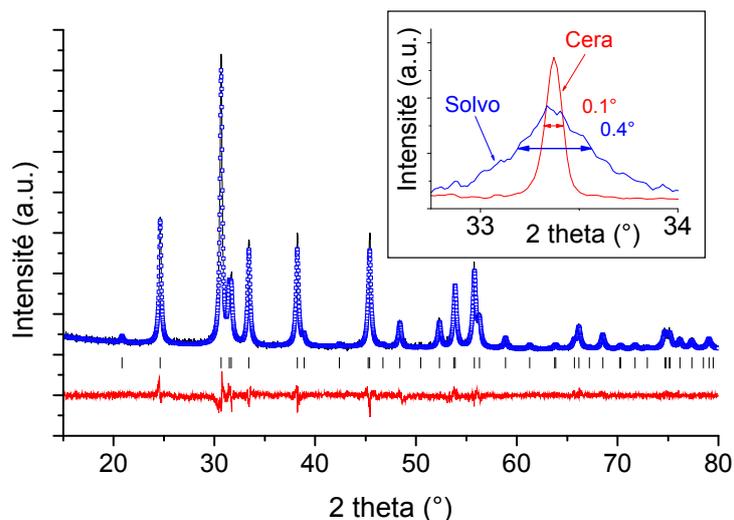
Les deux composés analysés présentent un gap équivalent à celui rapporté dans la littérature de l'ordre de 3.1eV [11]. Ce gap est cohérent avec une transition du haut de la bande de valence (bâtie sur les orbitales 3d du cuivre et 3p du soufre) vers le bas de la bande de conduction (bâtie sur les orbitales 4s du cuivre). Une trainée d'absorption dans le visible est observée pour ces deux composés. Elle est très légère pour le composé issu de la synthèse solvothermale et plus marquée pour le composé obtenu par la voie céramique. Un pic d'absorption est observé pour le composé céramique à 2.25eV. L'origine de ce pic est inexplicée. Une hypothèse probable serait la présence d'une non-stœchiométrie dans le composé, vitale pour obtenir une conductivité de type p (lacunes de cuivre). La nature des défauts dans le composé ainsi que leur concentration varie entre l'échantillon solvothermal et l'échantillon céramique, ce qui peut expliquer cette différence de coloration.

Après cette analyse optique, des analyses vont être présentées afin d'obtenir la taille des particules et des cristallites de chacun de ces produits. Ces analyses permettront de conclure sur la réussite du projet de nanostructuration de LaOCuS

## 2. Comparaison de la taille des cristallites et des particules selon les synthèses

Dans cette partie, le produit marron issu de la synthèse par voie céramique est comparé avec le produit gris clair obtenu par la voie solvothermale en utilisant un chlorure de lanthane hydraté par 0.3 molécule d'eau. Afin de comparer la taille des cristallites de chacun de ces composés, des affinements ont été effectués par la méthode de Rietveld sur les diagrammes de diffraction des rayons X des poudres. Par souci de clarté, en Figure 75 seul l'affinement du matériau obtenu par voie solvothermale

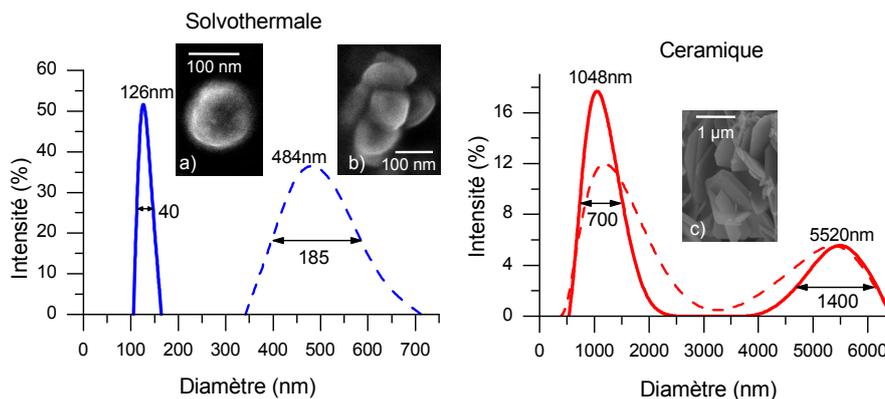
(avec  $x = 0.3$ ) est présenté. Il sera comparé ensuite par ses largeurs de pics à mi-hauteur au composé issu de la synthèse céramique.



**Figure 75 : Diagramme de diffraction des rayons X et affinement de Rietveld du LaOCuS obtenu par voie solvothermale avec  $x=0.3$ . Encart : Comparaison des largeurs de pics à mi-hauteur pour les produits solvothermale et céramique.**

Les largeurs à mi hauteurs des deux diagrammes sont très différentes. Pour exemple, le pic à  $33.4^\circ$  présente une largeur à mi hauteur de  $0.1^\circ$  pour le produit céramique et  $0.4^\circ$  pour le produit solvothermale. Cela démontre que la différence de taille de cristallite est importante entre ces deux matériaux. Les diagrammes affinés selon l'approche des paramètres fondamentaux permettent de déterminer précisément la taille des cristallites. Elle est de l'ordre de 50nm pour le produit solvothermale et de l'ordre de 500nm pour le produit issu de la synthèse par voie céramique.

Afin de relier la valeur de la taille des cristallites à la valeur de la taille des particules, des observations en MEB et des mesures granulométriques (Figure 76) ont été effectuées. Les particules se présentant sous forme d'agglomérats dans la poudre, leur comportement en granulométrie dans des solutions de concentration 1mg/ml ont été étudiés. Ces analyses seront effectuées avant et après une sonification de 15 minutes, pour conclure sur la taille moyenne des agglomérats et des particules isolées.



**Figure 76 : Mesures granulométriques et photos MEB pour la voie solvothermale (avec  $x=0.3$ ) et la voie céramique. Pointillés : Avant sonification, traits plein : Après sonification.**

Par diffractométrie laser, il s'avère que le produit issu de la réaction solvothermale présente des agglomérats de particules de 485 nm de diamètre. Le cliché MEB de particules agglomérées est en accord avec ces mesures. Les particules observées ont la forme de plaquettes mal définies. Elles sont ovoïdales. L'agglomérat présenté en cliché MEB est de taille équivalente à ceux observés par granulométrie. Une fois ces particules sonifiées, le signal obtenu en granulométrie atteste la présence de particules de taille homogènes de l'ordre de la centaine de nanomètres. Le cliché MEB confirme cette valeur, une particule de morphologie équivalente à celles observées en agglomérat est présentée, son diamètre est de l'ordre de la centaine de nanomètre.

Concernant la synthèse céramique, la distribution de tailles de particules avant sonification est bimodale. Des agglomérats de particules mesurant 5 microns sont observés, ainsi qu'une seconde classe de particules de l'ordre du micron. D'après la photographie MEB présentée, les particules sont en forme de plaquettes hexagonales bien définies. Leur taille moyenne est en accord avec celle obtenue par granulométrie qui est de l'ordre du micron. La sonification ne permet pas une désagglomération totale des particules, la statistique sur les agglomérats diminue faiblement et l'on observe une intensité plus forte pour les particules isolées.

La synthèse par voie solvothermale utilisant un chlorure de lanthane hydraté par 0.3 molécules d'eau permet l'obtention de particules nanométriques. Afin de compléter nos résultats, nous avons mesuré la surface spécifique selon la méthode BET de chacun de ces échantillons. La valeur obtenue pour le produit céramique est de  $6.60(1) \text{ m}^2/\text{g}$ . Cette valeur a été quadruplée par l'obtention des particules par la nanostructuration du  $\text{LaOCuS}$  par voie solvothermale :  $24.36(7) \text{ m}^2/\text{g}$ .

## **D. Nature des porteurs majoritaires dans $\text{LaOCuS}$ micro- et nano-structuré**

L'obtention du  $\text{LaOCuS}$  nanostructuré est très originale. Ce matériau a été rapporté en couche mince comme étant de type p. La démonstration de l'existence de porteurs de charges majoritaires de

type p dans notre produit sous forme de nanoparticules est à effectuer. Les deux produits qui ont été comparés durant la partie précédente (solvothermale avec  $x=0.3$  et céramique) ont été préparés selon la méthode décrite dans l'annexe 3, puis testé en spectro-photo-électrochimie (Figure 77).

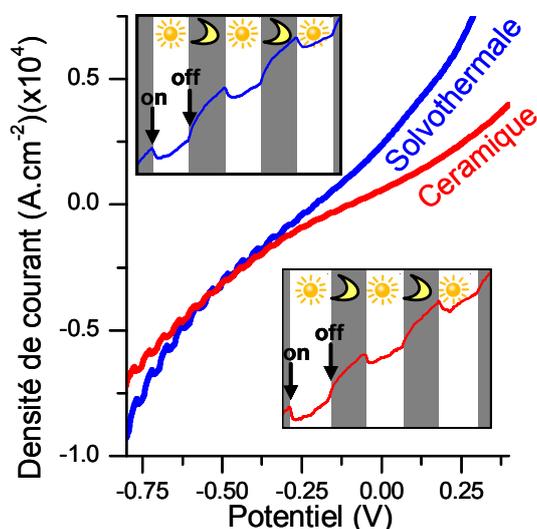


Figure 77 : Courbe courant/tension pour LaOCuS obtenu par voie solvothermale ( $x = 0.3$ ) et par voie céramique sous illumination alternative

Les deux produits présentent des oscillations en fonction de l'illumination à des potentiels de réduction. Les intensités des densités de courants sont similaires pour les deux composés. Cela signifie comme pour  $\text{CuGaO}_2$  qu'il y a une variation, sous illumination, plus forte de la quantité de porteurs de charges négatifs, qui sont minoritaires dans le composé. Cela atteste de la conductivité de type p pour LaOCuS préparé par voie céramique, et par voie solvothermale.

La mise en place d'une nouvelle voie de synthèse d'un oxysulfure de lanthane et de cuivre a été faite. Celle-ci permet d'obtenir un matériau nanostructuré qui est de type p.

## E. Bilan

L'utilisation d'une voie de synthèse originale a permis de synthétiser du LaOCuS de taille nanométrique et de couleur gris clair. Ces particules sont obtenues par une voie basse température en utilisant un solvant permettant de stabiliser le Cu (I) du LaOCuS. Le matériau LaOCuS nanométrique obtenu présente un gap optique de l'ordre de 3.1 eV.

Par ailleurs le mode de synthèse peut être étendu à la préparation de matériaux avec d'autres terre-rares, la concentration en porteurs de charge majoritaires pouvant a priori augmenter via la substitution d'un lanthanide par un alcalino-terreux. Par ailleurs, l'application de ce protocole pour effectuer une substitution partielle du soufre par le sélénium ou le tellure peut être tentée afin d'augmenter la conductivité du matériau obtenu.

La dernière partie de ce chapitre sera dédiée aux premiers essais d'obtention de photocathode à colorant utilisant  $\text{CuGaO}_2$  ou  $\text{LaOCuS}$  comme semiconducteur de type p.

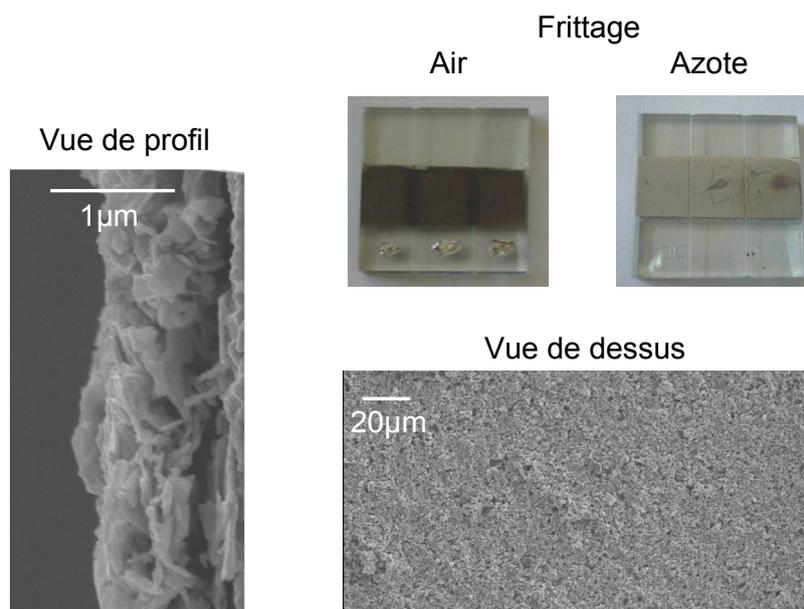
## **IV. Vers l'utilisation de photocathodes de $\text{CuGaO}_2/\text{LaOCuS}$ sensibilisées par un colorant dans une cellule solaire ?**

L'obtention d'une cellule solaire à colorant de type p utilisant un semiconducteur autre que  $\text{NiO}$  constituait l'objectif final de la thèse. Pour cela, des prototypes de photocathodes à colorant seront montés, leur préparation est décrite en annexe 1. Deux matériaux nanostructurés sont à notre disposition,  $\text{LaOCuS}$  et  $\text{CuGaO}_2$ .

Concernant  $\text{LaOCuS}$ , ce matériau n'a pas donné lieu à des résultats en cellules photovoltaïques à colorant. La raison suspectée pour cette absence de résultats est un placement de bande de valence trop haut en énergie pour pouvoir fonctionner avec les couples oxydoréducteurs utilisés dans les électrolytes employés actuellement. En effet, la présence du soufre, qui a des orbitales plus hautes en énergie, dans ce composé provoque la montée de la bande de valence par rapport aux autres matériaux obtenus. Il faut utiliser ce matériau avec de nouveaux électrolytes présentant un potentiel d'oxydoréduction adapté au placement de la bande de valence de  $\text{LaOCuS}$ . Ces médiateurs redox existent et peuvent être utilisés en électrolyte, cependant ils sont instables à l'air. La préparation de cellules utilisant ces électrolytes est donc différente, car l'ensemble du montage doit être effectué en boîte à gants. Les cellules obtenues devront être scellées avant de pouvoir être testée. Ces manipulations n'étant pas maîtrisées durant la thèse, aucune utilisation des particules de  $\text{LaOCuS}$  obtenues par voie solvothermale n'a été faite.

L'emploi du  $\text{CuGaO}_2$  a, quant à lui, été possible. Cependant, une fois la couche de  $\text{CuGaO}_2$  déposée sur le substrat, des problèmes de « frittage » de cette couche sont apparus. Après un « frittage » analogue à celui de  $\text{NiO}$  (30 minutes à  $450^\circ\text{C}$  sous air), la couche obtenue prenait une couleur rouge foncée. Cette couleur est présentée en Figure 78. Après analyse DRX sur cette couche, le composé majoritaire observé après « frittage » sous air est un oxyde de cuivre (I) :  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

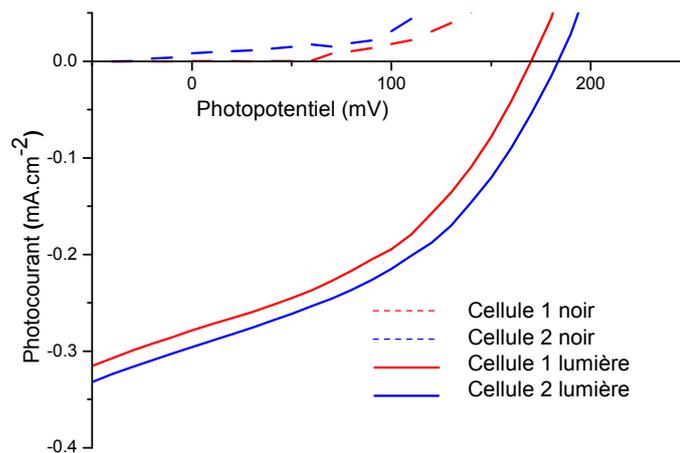
Ce problème a été résolu par un changement d'atmosphère de « frittage ». L'utilisation de l'azote comme atmosphère inerte a permis d'augmenter la durée du « frittage » à trois heures sans changement de phase à l'issue du « frittage ». Cela permet de gagner en homogénéité au niveau de la couche de semiconducteur obtenue. En Figure 78 sont présentés plusieurs clichés MEB d'une couche de  $\text{CuGaO}_2$  « frittée » trois heures à  $450^\circ\text{C}$  sous azote, ainsi que des photos de cellule selon le « frittage » sous air ou sous azote.



**Figure 78 : Photos de cellules après « frittage » sous air ou sous azote et cliché MEB pour une couche de  $\text{CuGaO}_2$**

Sur ces observations, on remarque que la couche après « frittage » sous azote n'a pas changé de couleur, un produit de couleur beige/gris clair était employé et a gardé sa coloration lors du « frittage ». De plus la couche obtenue ne présente pas de craquelures, et son épaisseur n'est pas totalement homogène, mais acceptable pour un prototype (son épaisseur varie entre 800nm et 1.5 microns). Des couches de  $\text{CuGaO}_2$  d'épaisseur de l'ordre du micromètre ont été obtenues sur un substrat FTO. Ces couches ont été colorées avec différents colorants, commerciaux ou synthétisés au CEISAM par Loïc Le Pleux, puis ont été testés selon le protocole décrit dans l'annexe 1. Plusieurs tests ont été effectués sur ces cellules. Néanmoins, ma thèse s'inscrivant dans l'étude de la nanostructuration des semiconducteurs, de leurs synthèses et de leurs caractérisations, il ne sera présenté ici que le meilleur résultat obtenu, afin de démontrer la faisabilité du projet de substitution de NiO dans une cellule à colorant.

Une cellule de  $\text{CuGaO}_2$ , colorée par le composé PMI-NBI et utilisant un médiateur redox iodure/triiodure dans du carbonate de propylène a été testée. La courbe obtenue lors de ce test est présentée en Figure 79.



**Figure 79 : Courbe i(V) de deux cellules de CuGaO<sub>2</sub> (Colorant : PMI-NBI, électrolyte : Iodure/triiodure dans du carbonate de propylène)**

Les courbes ne présentent aucun courant au noir. Lors de ce test, un courant est obtenu de façon certaine et reproductible lors de l'illumination de la cellule. Les caractéristiques courant/tension développées par ces cellules sont bonnes pour un essai préliminaire. Le photopotentiel obtenu est de 187 mV. Celui ci est supérieur à celui obtenu

*Complément : Les performances d'une telle cellule de CuGaO<sub>2</sub> sont supérieures à celles observées dans les premières études sur NiO, ce matériau a un avenir certain au cœur de cette application !*

par une cellule préparée dans les mêmes conditions et utilisant NiO comme semiconducteur de type p. De plus, un photocourant de 0.293mA.cm<sup>-2</sup> est obtenu, ce qui est une bonne densité de courant pour un essai préliminaire. Le rendement de cette cellule, prenant en compte le facteur de forme de 41.3% est de 0.02%. Les rendements obtenus sont bien évidemment faibles, mais ils sont équivalents à ceux observés sur NiO en début de thèse, et supérieurs aux premières études sur l'oxyde de nickel. Ainsi le fort potentiel des delafossites pour une utilisation en cellule solaire à colorant est confirmé. Ce résultat est une preuve de concept qui démontre que NiO peut être remplacé par un autre semiconducteur de type p.

## V. Conclusion et perspectives

Lors du travail décrit au cours de ce chapitre, nous avons réalisé la synthèse de nanoparticules de CuGaO<sub>2</sub> et de LaOCuS. Ces synthèses n'avaient, jusqu'alors, jamais été réalisées dans la littérature pour l'obtention de nanoparticules. Dans ce chapitre, il a été évoqué l'importance cruciale de choisir correctement les milieux réactionnels pour tendre vers l'obtention de nanoparticules dans une synthèse hydrothermale ou solvothermale.

De plus, il a été possible de jouer sur les conditions de synthèses pour obtenir des matériaux avec différentes tailles de particules, tout en démontrant que les différences de tailles de particules permettent d'obtenir des couleurs différentes.

Les particules ont été utilisées dans des cellules à colorant, ce qui constitue l'aboutissement du projet de départ de cette thèse. Ainsi, nous avons obtenu une preuve de concept concernant la possibilité d'utiliser un autre SCp que NiO dans une DSSCp. Dans ce cadre, les perspectives sont multiples. Tout d'abord, il faut améliorer les performances des cellules de CuGaO<sub>2</sub>, en utilisant d'autres méthodes de dépôts afin d'obtenir une couche plus adéquat à l'utilisation en cellules, et aussi en utilisant d'autres colorants, ou médiateur redox, comme ceux au cobalt développés par Loïc Le Pleux, qui présentent en premier essais des potentiels de travail de l'ordre de 400mV.

Concernant le LaOCuS, il faut effectuer un travail de validation de notre hypothèse expliquant le non fonctionnement des cellules. Pour cela, des mesures de potentiels de bandes plates semblent être primordiales. De plus, il faudra ensuite utiliser des électrolytes différents en cellule scellées, afin de s'adapter au mieux à la bande de valence basse de ce composé.

Enfin, les objectifs primaires ont été atteints. Il est maintenant possible d'ouvrir la thèse sur la prospection d'un matériau dont l'existence n'est pas totalement avérée, ainsi le dernier chapitre de cette thèse sera consacré aux oxydes de zinc et à son dopage par l'azote pour générer une semiconduction de type p.

## VI. Bibliographie

- [1]H. Kawazoe, M. Yasukawa, H. Kyodo, M. Kurita, H. Yanagi, H. Hosono, *Nature (London)* **1997**, 389, 939.
- [2]H. Kawazoe, H. Yanagi, K. Ueda, H. Hosono, *MRS Bulletin* **2000**, 25, 28.
- [3]R. B. Gall, N. Ashmore, M. A. Marquardt, X. Tan, D. P. Cann, *Journal of Alloys and Compounds* **2005**, 391, 262.
- [4]J. Toepfer, M. Trari, J.-P. Doumerc, *Solid State Sciences* **2007**, 9, 236.
- [5]L. Dloczik, Y. Tamm, R. Koenkamp, M. C. Lux-Steiner, T. Dittrich, *Thin Solid Films* **2004**, 451-452, 116.
- [6]W. C. Sheets, E. Mugnier, A. Barnabe, T. J. Marks, K. R. Poeppelmeier, *Chemistry of Materials* **2006**, 18, 7.
- [7]B. J. Ingram, G. B. Gonzalez, T. O. Mason, D. Y. Shahriari, A. Barnabe, D. Ko, K. R. Poeppelmeier, *Chemistry of Materials* **2004**, 16, 5616.
- [8]X. Nie, S.-H. Wei, S. B. Zhang, *Physical Review Letters* **2002**, 88, 066405/1.
- [9]K. Ueda, T. Hase, H. Yanagi, H. Kawazoe, H. Hosono, H. Ohta, M. Orita, M. Hirano, *Journal of Applied Physics* **2001**, 89, 1790.
- [10]W. C. Sheets, E. S. Stampler, H. Kabbour, M. I. Bertoni, L. Cario, T. O. Mason, T. J. Marks, K. R. Poeppelmeier, *Inorganic Chemistry (Washington, DC, United States)* **2007**, 46, 10741.
- [11]K. Ueda, S. Inoue, S. Hirose, H. Kawazoe, H. Hosono, *Applied Physics Letters* **2000**, 77, 2701.

# Chapitre 5 :

## L'obtention de ZnO dopé azote de type p par voie chimique.

*Ce chapitre concerne la synthèse et la caractérisation d'un composé particulièrement discuté dans la littérature : l'oxyde de zinc dopé à l'azote et sensé présenter une conductivité de type p.*

*Des manipulations effectuées par nitruration de peroxyde de zinc « ZnO<sub>2</sub> » ont permis d'obtenir un oxyde de zinc dopé azote de structure wurtzite sous la forme de nanoparticules. La poudre obtenue est rouge, et la présence d'azote inséré dans la structure est démontrée par des dosages chimiques et par spectroscopie vibrationnelle.*

*Ce matériau a été caractérisé par différentes techniques (XPS, DRX, MEB, Raman, Densité, absorption optique, mesure de surface spécifique) tandis que la nature des porteurs majoritaires « trous » a été identifiée par photoélectrochimie et mesures « pompe-sonde ». A la suite de ces caractérisations, une hypothèse de composition est formulée. Plusieurs perspectives concernant ce nouveau composé seront évoquées.*

## I. Introduction

L'oxyde de zinc, à l'état naturel ou non intentionnellement dopé, présente des propriétés physiques et chimiques remarquables. Ce composé est un semiconducteur à large gap (3.3eV). Il cristallise selon une structure wurtzite dans laquelle le zinc est en environnement tétraédrique, tout comme l'oxygène. Il trouve déjà de nombreuses applications dans l'industrie eu égard à ses propriétés pigmentaires, photo-catalytiques, piézoélectriques et de varistance. La présence de défauts intrinsèques dans ce matériau induit une conductivité de type n naturelle, ainsi que des propriétés de luminescences telles qu'une émission spontanée et stimulée intense à température ambiante associée à une désexcitation excitonique [1, 2]. Cette dernière propriété n'est, à ce jour, pas suffisamment exploitée à cause de l'absence de la stabilisation de ZnO de type p pour la réalisation d'homojonction p-n. Les différents défauts [3-5] qui vont induire dans ce composé l'existence de niveaux donneurs permettant d'obtenir une conductivité de type n naturelle peuvent être *a priori* les suivants :

- une sous stœchiométrie en oxygène :  $O^{2-} \rightarrow \square + 2 e^-$

- une surstœchiométrie en zinc (interstitiel en position octaédrique) :  $\square \rightarrow Zn_i^{2+} + 2 e^-$

En réalité, les lacunes d'oxygènes sont des défauts qui sont associés à des pièges profonds, ils ne sont donc pas responsables de la conductivité de type n [3-5]. De plus l'énergie de formation de défauts liés à la substitution d'oxygène par un zinc ou à une présence de zinc sur les sites interstitiels est importante. Ces défauts ne seront favorisés qu'en conditions riches en zinc et pauvres en oxygène, ils ne peuvent donc pas expliquer la conduction de type n de l'oxyde de zinc à température ambiante. Selon certains auteurs, l'hydrogène pourrait s'inclure dans la structure de ZnO en lieu et place de l'oxygène sous forme d'hydrure ( $O^{2-} \rightarrow H^- + 1e^-$ ) [3-5]. Cependant, chimiquement, la substitution de groupements ( $O^{2-}$ ) par des groupements ( $OH^-$ ) paraît plus stable et donc plus vraisemblable.

L'un des handicaps à une plus grande utilisation de ZnO dans l'industrie concerne, comme précisé, la difficulté de le rendre conducteur de type p. Si un tel challenge pouvait être relevé, l'oxyde de zinc pourrait à très court terme concurrencer le nitrure de gallium (de mise en forme très coûteuse) pour un grand nombre d'applications en optoélectronique, à savoir la réalisation de diodes électroluminescentes, de transistors, de vitrages intelligents, de générateurs d'électricité [6-8] ... Par ailleurs, l'oxyde de zinc présente les avantages d'être rapporté comme non toxique au contraire de GaN, et d'être constitué d'éléments chimiques abondants.

Pour l'ensemble des raisons susmentionnées, l'obtention d'oxyde de zinc de type p est primordiale. Cette conductivité peut être induite par trois défauts structuraux intrinsèques [3-5] :

- Une formation de lacune de zinc :  $Zn^{2+} \rightarrow \square + 2h^+$

- Une présence d'oxygène sur des sites interstitiels :  $\square \rightarrow O_i^{2-} + 2h^+$

- Une substitution de zinc par de l'oxygène :  $Zn^{2+} \rightarrow O^{2-} + 4h^+$

Seules les lacunes de zinc peuvent *a priori* se former dans une structure wurtzite et dans des conditions normales (atmosphère pauvre en zinc et oxygène) d'après les énergies de formation de ces défauts calculées. Les niveaux accepteurs créés sont alors associés à des pièges profonds et ne peuvent induire, par leur seule présence, une conductivité de type p à température ambiante. Il est à noter que des conditions riches en oxygène sont préférables pour la formation de ces défauts [9].

La formation d'oxyde de zinc de type p ne peut donc être effectuée qu'en utilisant des dopants extrinsèques. Plusieurs stratégies ont été employées dans ce but. Différentes impuretés telles que les alcalins (lithium [10, 11], sodium [12] et potassium [13]) peuvent être employées comme substituant du zinc ( $Zn^{2+} \rightarrow M^+ + 1h^+$ ). Cependant un comportement de type donneur sera obtenu s'ils sont insérés malencontreusement dans la structure en sites interstitiels. Le cuivre peut aussi être envisagé *a priori*, cependant, son insertion provoque la création de niveaux d'énergie accepteurs associés à des pièges profonds qui ne permettent pas la stabilisation d'un type p [14]. D'autres éléments ont été envisagés, comme le phosphore et l'antimoine qui sont utilisés comme pièges profonds dans ZnSe [15]. Ils peuvent, dans ZnO, substituer un zinc et former un complexe avec deux lacunes de zinc proches tel que :  $3Zn^{2+} \rightarrow As_{Zn}^{3+} + 2V_{Zn}^{2-} + h^+$  (la même réaction peut être envisagée avec l'antimoine) ( $V_x$  étant une lacune de l'élément X) [16], induisant des niveaux accepteurs de faible profondeur de piège, et donc un type p.

Tous les matériaux dopés obtenus dans ces études sont soumis à une grande controverse. De nombreuses questions concernent la stabilisation des porteurs de type p et soulignent que les caractérisations de la nature des porteurs de charge ne sont pas toujours satisfaisantes ou que la stabilisation des porteurs de type p est faible dans le temps. De plus, les synthèses de ces matériaux nécessitent pour la plupart l'emploi de méthodes de synthèse lourdes et coûteuses.

La solution la plus simple pour générer et stabiliser une conductivité de type p dans l'oxyde de zinc serait sans aucun doute le dopage par l'azote. En effet, l'azote et l'oxygène ont des rayons ioniques comparables ainsi qu'une électronégativité proche. La position de leurs orbitales 2p est comparable en énergie, permettant d'envisager avec optimisme le dopage. La substitution de l'oxygène par une quantité adéquate d'azote tel que  $O^{2-} \rightarrow N^{3-} + h^+$  permet en effet d'obtenir une conductivité de type p. Une précaution particulière est à prendre lors de ce dopage, pour un taux d'azote trop important une autocompensation de charge telle que  $3O^{2-} \rightarrow 2N^{3-} + V_O$  pourrait avoir lieu, diminuant le gap et n'induisant aucune conductivité de type p.

Expérimentalement, l'insertion d'azote dans l'oxyde de zinc a été réalisée par différents groupes, sous différentes conditions. Plusieurs auteurs rapportent la réalisation de couches minces par épitaxie par jet moléculaire comme méthode de synthèse [17, 18]. Par cette méthode, l'insertion d'azote se fait à des taux variables. La technique du magnétron sputtering a aussi été employée [19]. Ici, les sources d'azote utilisées pour le dopage peuvent être de l'ammoniac seul ou un mélange

d'oxygène et d'ammoniac. On obtient généralement par cette dernière méthode une faible mobilité des porteurs de charge. La technique du dépôt par laser pulsé [20] a été, elle aussi, utilisée. Les échantillons obtenus dans cette étude présentaient après synthèse une conductivité de type p mesurée par effet Hall, cette conductivité étant instable vis-à-vis de la température (conductivité de type p pour des échantillons testés à des températures inférieures à 80°C). Il serait possible de rapporter plusieurs autres exemples [21-26], cependant le but de ce paragraphe n'est pas de cataloguer toutes les méthodes repertoriées mais de mettre en exergue la difficulté d'obtenir un oxyde de zinc dopé azote de type p. En effet, chacune des méthodes présentées est effectuée au moyen de bâtis ultravide, avec des conditions très précises qui malheureusement ne semblent pas permettre d'obtenir une reproductibilité des résultats. Pour chacune de ces manipulations, le caractère p de l'oxyde de zinc obtenu se révèle instable (quelques semaines type p puis conversion vers un type n).

La controverse quant à la stabilisation de ZnO:N de type p est nourrie par des publications théoriques qui prédisent que des porteurs de type p ne peuvent pas être stabilisés dans l'oxyde de zinc par une simple substitution d'oxygène par l'azote. Ainsi, Lyons et al. [27] tendent à démontrer que l'azote n'agit pas lors d'une substitution de l'oxygène comme un dopant accepteur induisant des pièges de faible profondeur, mais comme un accepteur associé à des pièges de niveau profond, qui ne permet pas d'atteindre à lui seul un type p. Ces résultats sont appuyés par une autre étude qui démontre que le dopage par l'azote dans des conditions « riches en zinc » ne peut permettre l'obtention d'une conduction de type p [28].

Pourtant, quelques manipulations effectuées par des voies chimiques simples ont *a priori* permis d'accéder à la création temporaire d'états accepteurs dans l'oxyde de zinc par dopage à l'azote. Par exemple, c'est le cas de ZnO:N préparé par décomposition de peroxyde de zinc en présence de nitrate de zinc [26]. Cependant dès qu'un traitement thermique est effectué sur les poudres, les états accepteurs semblent disparaître et le matériau recouvre une conductivité de type n. Deux autres études sont parues durant le travail de thèse présenté ici. La première [29] utilise une méthode de combustion simple avec des carbonates de zinc et des sels ammoniums. L'insertion d'azote est prouvée par différentes méthodes dont l'EDX, la spectroscopie Raman et des analyses de composition en profondeur par analyse par émission ionique secondaire SIMS. La présence d'azote ne change pas la structure wurtzite de l'oxyde de zinc malgré la présomption d'une présence interstitielle de zinc et de lacunes d'oxygène. Cette étude visant des applications en photocatalyse, il n'y est pas fait état du caractère p ou n de ce semiconducteur. La seconde publication concerne [30] la combustion de peroxyde de zinc et de sels ammoniums. Après chauffage du mélange, la présence d'azote en site d'oxygène est démontrée par Raman. La formation de niveaux accepteurs et donc de porteurs de charge de type trous a été démontrée par titrage iodométrique selon la réaction  $I^- + 2h^+ \rightarrow I_3^-$ . L'espèce  $I_3^-$  créée étant ensuite dosée en retour par du thiosulfate de sodium.

Chacune de ces méthodes a permis de démontrer la possibilité d'insérer de l'azote sur les sites de l'oxygène dans la structure wurtzite. De prime abord, ces manipulations ont été effectuées dans des conditions différentes de celles prises en compte lors des calculs théoriques. Il semble que la piste à suivre soit celle de conditions riches en oxygène. Le caractère p des produits obtenus dans ces conditions y est parfois démontré, mais celui-ci est instable dans le temps. Les caractérisations des matériaux proposés ne sont pas toujours adaptées ou satisfaisantes, il existe cependant actuellement un consensus pour reconnaître la métastabilité des matériaux ZnO :N de type p décrits à ce jour.

L'objectif de notre étude est la stabilisation d'un oxyde de zinc dopé à l'azote. Ce dopage sera effectué à basse température par une technique de nitruration peu utilisée à ce jour pour ce composé.

## **II. Tentative de nitruration de l'oxyde de zinc ZnO :**

Nos études relatives à la préparation de ZnO:N se sont effectuées dans le cadre d'une collaboration avec F. Tessier et F. Chevire de l'équipe Verre et Céramique (groupe des Matériaux Nitrures) du laboratoire des Sciences Chimiques de Rennes, laboratoire qui a acquis depuis plusieurs décennies une forte compétence dans la nitruration d'oxydes de métaux de transitions et de Terres Rares.

### **1. Le protocole de nitruration**

Le four permettant de procéder à des nitrurations est présenté en Figure 80. Ce four est tubulaire, d'un diamètre de trois centimètres. Il est possible d'y placer une nacelle en alumine (de type « bateau » mesurant neuf centimètres de long sur 1.8 cm de large) contenant le matériau à nitrurer. Ce four est refroidi à ses extrémités par des circulations d'eau. En entrée de four, deux robinets de gaz avec un à arrivée d'azote et un à arrivée d'ammoniac sont disponibles. En sortie de four un débitmètre est installé permettant de régler le flux de gaz au sein du four. Les gaz sont ensuite récupérés et rejetés vers l'extérieur.

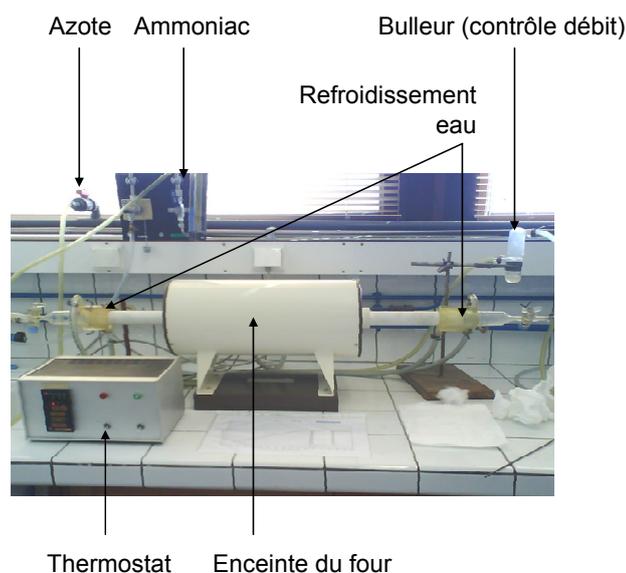


Figure 80 : Four de nitruration utilisé à Rennes

## 2. Essais préliminaires de nitruration

Afin de tester la réactivité de l'oxyde de zinc vis à vis l'ammoniac, R. Srinivasan, lors de son stage post doctoral (2006-2007) a tenté de nitrurer de l'oxyde de zinc de différentes morphologies.

L'oxyde de zinc a été synthétisé préalablement en utilisant différents précurseurs tels que du nitrate de zinc, du sulfate de zinc, de l'acétate de zinc ainsi qu'un précurseur répertorié dans la littérature [31] : le peroxyde de zinc. Ce dernier précurseur permet d'obtenir des grains de ZnO nanométriques après décomposition.

Après nitruration de ces poudres, et quel que soit la température et le flux d'ammoniac imposé, aucun changement n'a été observé, la couleur des poudres n'est pas affectée par le procédé de nitruration, le diagramme RX est analogue à celui observé avant nitruration, l'azote ne s'insère pas dans l'oxyde de zinc par cette méthode.

Pourtant, lors de la nitruration d'oxydes, comme  $TiO_2$ , on note habituellement après nitruration un léger changement de couleur [32] corrélé au taux d'azote inséré. Typiquement, plus l'azote est ajouté en grande quantité et plus le gap optique du composé diminue.

Une nouvelle approche de la réaction de nitruration de l'oxyde de zinc a donc été développée. Pour cela, nous utiliserons un des précurseurs précédemment évoqués : le peroxyde de zinc. Sa transformation en oxyde de zinc est très exothermique et permet d'obtenir des particules nanométriques (20-30 nanomètres de diamètre). Une forte réactivité de  $ZnO_2$  avec l'ammoniac est attendue lors d'une nitruration dynamique, avec la possible formation de  $ZnO:N$ .

### III.Synthèse et caractérisation du ZnO produit par recuit de ZnO<sub>2</sub>

L'originalité de ce travail sur l'oxyde de zinc est apportée par l'utilisation d'un précurseur peu étudié pour la synthèse de ce composé. La voie envisagée pour accéder à ZnO:N est une nitruration réactive de ZnO<sub>2</sub>, matériau métastable au chauffage.

Le peroxyde de zinc est un matériau dont les principales applications sont la catalyse d'oxydation. Il est aussi utilisé comme comburant de réaction explosive ou comme aseptisant [33, 34]. Ce matériau obtenu facilement par voie chimique est stable à température ambiante et sous air et ne requiert pas de précautions particulières dans les conditions ambiantes.

#### A. Rappel sur la structure et la synthèse du peroxyde de zinc

##### 1. Structure cristalline

La structure de ZnO<sub>2</sub> est représentée en Figure 81. Cette structure est de type Pyrite, à savoir de groupe d'espace  $Pa\bar{3}$ . La structure Pyrite dérive de la structure NaCl, les paires O-O et le Zn occupant respectivement les positions du Cl<sup>-</sup> et Na<sup>+</sup>. Le zinc étant au centre d'un octaèdre d'oxygène et la coordinance de l'anion étant tétraédrique.

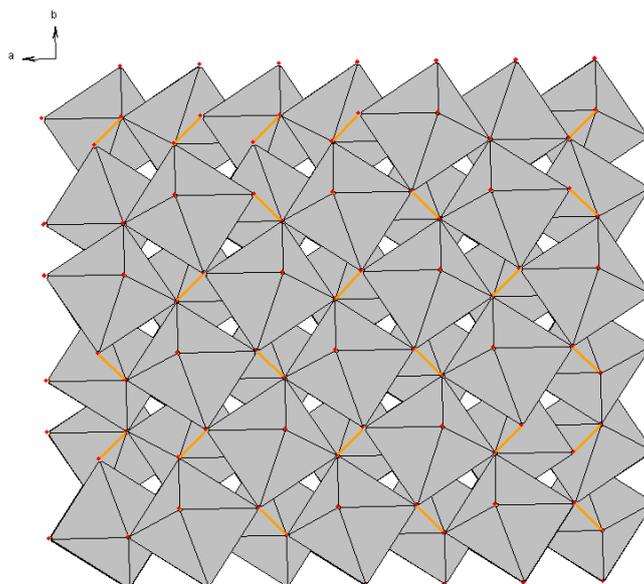


Figure 81 : Structure de ZnO<sub>2</sub> avec représentation des octaèdres de coordination du zinc et des paires oxygène-oxygène (orange)

Ainsi, dans cette structure les deux oxygènes d'une paire peroxyde assurent la connexion entre deux octaèdres. Les paires sont orientées selon les diagonales du cube.

L'originalité de ce précurseur réside dans l'existence des paires oxygène-oxygène très instables et très réactives par nature. Les deux oxygènes composant cette paire sont distants de seulement 1.46 Å, alors que les distances Zinc/Oxygène sont de 2.1 Å. La composition réelle de ce composé peut être discutée, la stabilité à température ambiante devant être due à la présence de groupements hydroxydes dans la structure tel que décrit par Sleight et al. [26]. Nous allons maintenant nous intéresser à sa synthèse.

## 2. Synthèse du peroxyde de zinc

Ce produit est synthétisé selon la méthode suivante, qui dérive de méthodes observées dans la littérature [26, 30, 31] :

Une première solution est préparée en dissolvant 22.536g de nitrate de zinc hydraté ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , Sigma Aldrich, 98%) dans 150 ml d'eau. Une seconde solution est préparée en dissolvant 3.09g de soude (NaOH, Alfa-Aesar, 98%) dans 150 ml d'eau. Ces solutions sont homogénéisées par agitation magnétique durant une heure.

Après homogénéisation, la solution de soude est introduite au goutte à goutte au moyen d'une burette dans la solution de nitrate de zinc. On observe instantanément la précipitation de l'oxyde de zinc dans le bécher. Le composé précipité est laissé en solution et sous agitation magnétique durant deux heures. Il subit alors une première centrifugation. La poudre obtenue est alors lavée à l'eau avant que l'ensemble ne soit une nouvelle fois centrifugé. Ce cycle de mise en solution suivie d'une centrifugation sera au total répété trois fois pour nettoyer les poudres obtenues de la présence de groupements nitrates en surface.

Le précipité d'oxyde de zinc est alors remis en solution dans un mélange de 95mL d'eau et 5mL d'eau oxygénée ( $\text{H}_2\text{O}_2$ , 30% purex pour analyse, SDS). La solution obtenue est chauffée durant deux heures à 75°C puis laissée sous agitation sans chauffage durant 12h.

Le précipité de  $\text{ZnO}_2$  obtenu est de couleur blanc crème. Il est récupéré et lavé par trois centrifugations successives dans l'eau comme précédemment puis un traitement identique dans l'éthanol est alors appliqué. Le précipité est ensuite laissé sous hotte pour séchage. La poudre obtenue est du  $\text{ZnO}_2$  pouvant être utilisée comme précurseur de ZnO:N.

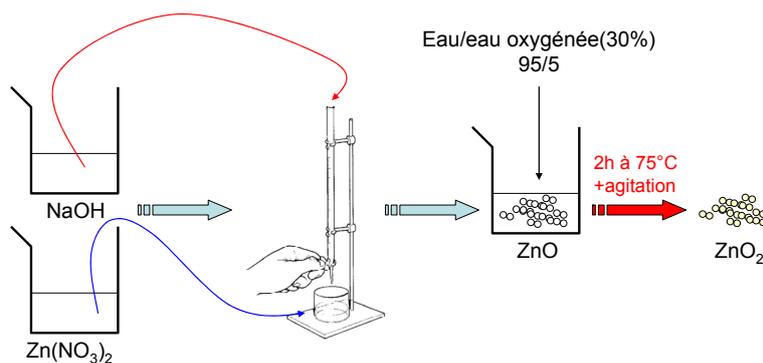


Figure 82 : Représentation schématique de la voie de synthèse utilisée pour obtenir ZnO<sub>2</sub>.

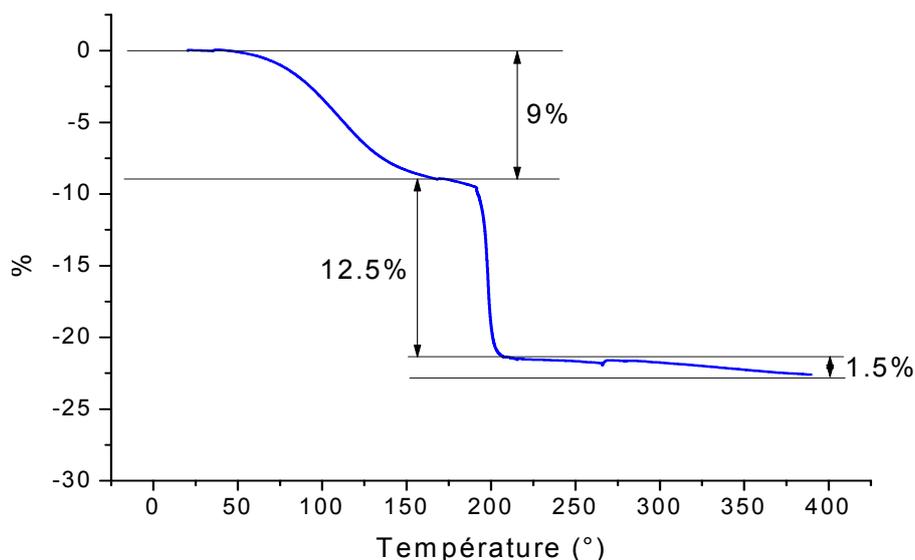
A noter la possibilité de préparer ZnO<sub>2</sub> en partant d'un chlorure de zinc en solution à la place du nitrate de zinc lors de la première étape réactionnelle.

## B. Obtention de ZnO par décomposition de ZnO<sub>2</sub>

### 1. Température de décomposition du ZnO<sub>2</sub> en ZnO

Lors de la manipulation de nitruration réactive, un traitement thermique sera effectué afin de faire réagir le peroxyde de zinc avec l'ammoniac. Pour effectuer cette décomposition, nous devons tout d'abord connaître la température de décomposition du peroxyde de zinc en oxyde de zinc afin de définir une rampe de traitement thermique de nos poudre de ZnO<sub>2</sub> pour obtenir ZnO. Pour cela, nous avons effectué une analyse thermogravimétrique du peroxyde de zinc sous air. Les premières analyses ATG effectuées ne permettaient pas d'obtenir un résultat fiable. Lors des analyses menées à 10°C/min sous air, la poudre explosait dans la nacelle et aucune perte de masse associée à la transformation de ZnO<sub>2</sub> en ZnO n'était mesurable.

Pour éviter cette explosion de la poudre, l'analyse ATG présentée sur la Figure 83 a été effectuée avec une rampe d'un degré Celsius par minute sous air. Cette faible rampe a permis de s'affranchir de l'explosion du composé et d'avoir un suivi réaliste de la transformation de ZnO<sub>2</sub> en ZnO.



**Figure 83 Analyse thermogravimétrique de ZnO<sub>2</sub> sous air.**

Trois zones de perte de masse différentes se distinguent sur la Figure 83. Une première perte de masse de 9% entre 0 et 150°C est observée. Selon toute vraisemblance, celle-ci est associée à une perte d'eau d'hydratation du composé. La seconde perte de masse se fait entre 150 et 200 °C. Elle est ponctuelle. Elle est estimée à 12.5% de la masse totale du composé. Lors d'une montée en température entre 200 et 400°C, une dernière perte de masse est observée, celle-ci est douce et de l'ordre de 1.5%.

Suite à la perte de masse observée après avoir franchi la température de 150°C, nous obtenons une perte de masse totale de 14% sur la gamme de température entre 150 et 400°C. Cette perte de masse est légèrement inférieure à celle qui devrait être observée lors du changement de phase du peroxyde vers l'oxyde de zinc (16%). Cette analyse permet de conclure quant à une réaction fortement exothermique de décomposition du ZnO<sub>2</sub> en ZnO qui a lieu à 200°C. Cette réaction exothermique n'est pas totale, la perte en masse progressive après la réaction à 200°C est caractéristique de la fin de la réaction de décomposition de groupements peroxydes pour tendre vers un ZnO quasi stœchiométrique. L'hypothèse émise est une réaction vive de décomposition de la majorité du peroxyde de zinc à 200°C sous forme d'une explosion lors de la formation de la structure wurtzite, puis de la décomposition progressive de groupements peroxydes résiduels dans la structure wurtzite qui forment des oxydes lors de la montée en température ( $\text{ZnO}_2 \rightarrow \text{Zn}(\text{O}_2)_x\text{O}_{1-2x} \rightarrow \text{ZnO}$ ).

## 2. Caractérisation de l'oxyde de zinc obtenu après décomposition du ZnO<sub>2</sub>

La température de réaction du peroxyde de zinc déterminée, un programme de traitement thermique de ZnO<sub>2</sub> a pu être établi pour synthétiser de l'oxyde de zinc :

Le programme établi est le suivant : une première rampe à 10°C / minute jusqu'à 190°C (i.e. en dessous de la température de décomposition) est effectuée et un palier de trente minutes est réalisé

à cette température. Ensuite, une seconde rampe de température à 5°C/minutes jusqu'à 220°C est programmée afin d'éviter une explosion trop violente de ZnO<sub>2</sub>. Enfin, une rampe à 10°C/ minutes est opérée jusqu' à une seconde température afin d'effectuer un second palier durant trente minutes. Le four est ensuite stoppé et se refroidit naturellement.

Concernant les manipulations effectuées ici, deux températures de palier 2 sont choisies : 250°C ou 500°C (les produits de synthèses seront nommés respectivement ZnO250 et ZnO500 par la suite). Les températures de palier à 250 et 500°C ont été choisies afin de déceler une différence au niveau de la teneur en groupement peroxyde, l'analyse ATG ayant démontré qu'une légère fraction de groupement peroxyde dans la structure wurtzite de ZnO est résiduelle et se décompose entre 200 et 500°C.

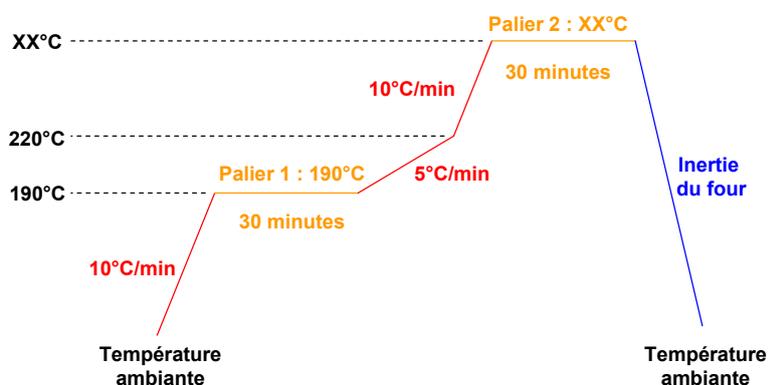
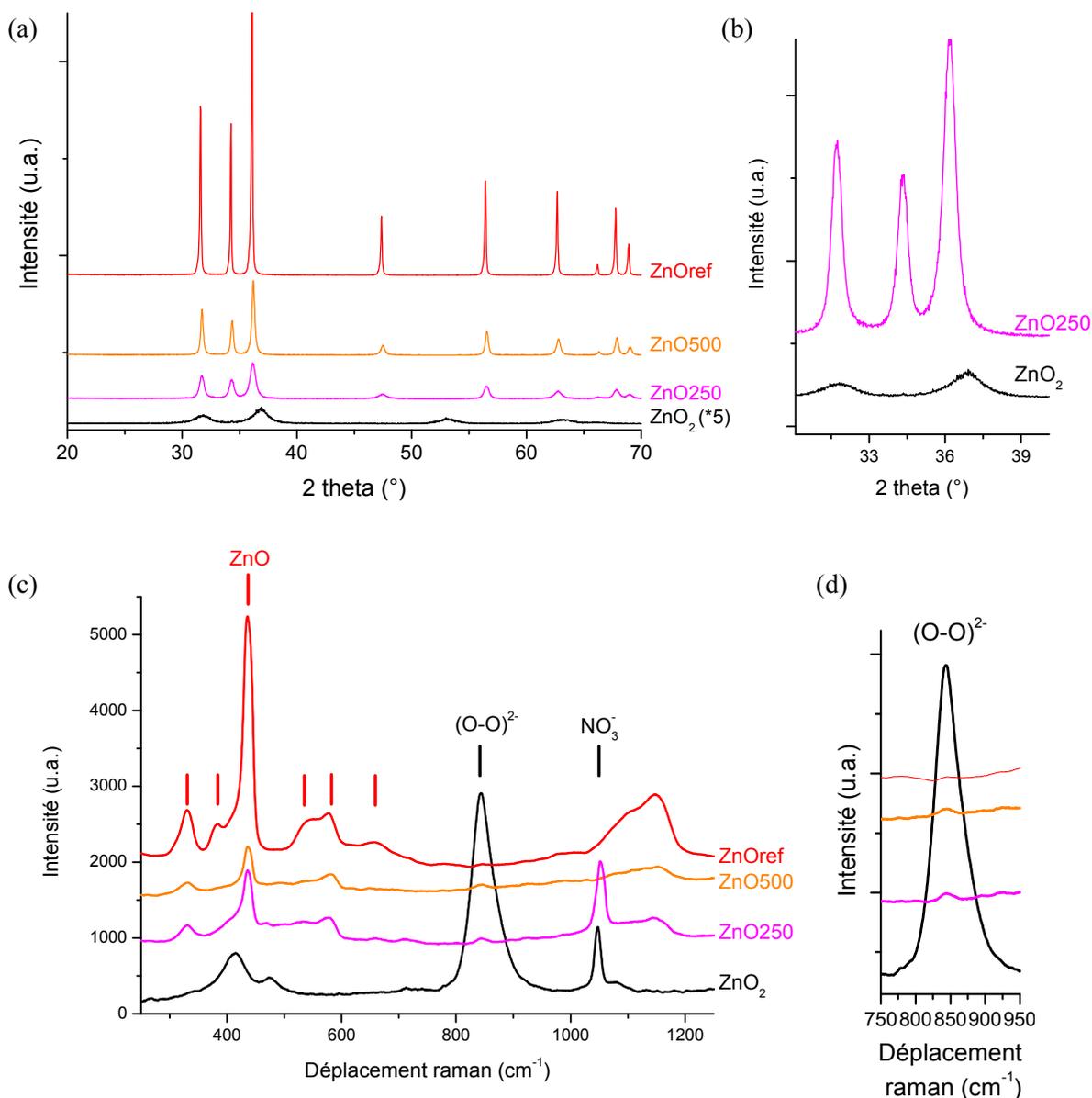


Figure 84 : Rampe de traitement thermique du ZnO<sub>2</sub>

Par ailleurs, un produit de référence a été synthétisé afin de le comparer aux résultats des manipulations à basses températures. La poudre de ZnO500 est utilisée et recuite durant quatre jours à 900°C afin d'obtenir un oxyde de zinc se rapprochant au maximum de la stœchiométrie 1:1. Ce produit sera considéré comme l'oxyde de zinc de référence (et nommé ZnOref).

Afin d'attester de l'obtention de l'oxyde de zinc par décomposition de ZnO<sub>2</sub> et de caractériser la teneur en groupements peroxydes des composés obtenus, nous allons effectuer des analyses DRX et Raman des quatre produits étudiés : ZnO<sub>2</sub>, ZnO250, ZnO500 et ZnOref. Ces analyses sont présentées en Figure 85.



**Figure 85 : (a) Analyse DRX de ZnO<sub>2</sub> et ZnO250, ZnO500, ZnOref, (b) Zoom sur la zone entre 30 et 40° pour ZnO250 et ZnO<sub>2</sub>, (c-d) Spectroscopie Raman sur ZnO<sub>2</sub>, ZnO250, ZnO500 et ZnOref avec (d) zoom sur la zone de déplacement Raman des peroxydes.**

D'après les Figure 85a et Figure 85b, la poudre de ZnO<sub>2</sub> présente des pics de diffraction à 31.9°, 37°, 41.5°, 45.6°, 53.2°, 63.3°, 66.6°, 69.5°. Ces pics correspondent parfaitement à la fiche PDF n°: 00-013-0311 pour du peroxyde de zinc. Concernant les trois autres produits, ils présentent des pics de diffraction à 31.7°, 34.4°, 36.2°, 47.5°, 56.6°, 62.8°, 66.3°, 67.9° et 69.1° en 2θ. Ces pics correspondent parfaitement aux pics de la fiche PDF n°:00-036-1451 pour de l'oxyde de zinc (ZnO).

D'après l'analyse effectuée en spectroscopie Raman (Figure 85c), le peroxyde de zinc possède deux pics à 414 et 476 cm<sup>-1</sup> qui sont caractéristiques des liaisons Zn – O. Une bande à 842 cm<sup>-1</sup> est observée qui est la signature de liaisons peroxydes (O-O)<sup>2-</sup>. La dernière bande observée à 1050 cm<sup>-1</sup> témoigne de la présence de groupements nitrates. Pour les trois spectres obtenus par l'analyse de

ZnO250, ZnO500 et ZnOref, des pics Raman apparaissent à 330, 383.7, 436.9, 534.8, 582.4 et 659 $\text{cm}^{-1}$ . Ces pics sont caractéristiques d'un oxyde de zinc [35]. Entre 1100 et 1200 $\text{cm}^{-1}$ , une large bande apparaît. Cette bande est caractéristique de la présence de composés carbonés adsorbés en surface tels que du  $\text{CO}_2$  [35]. De plus, un pic apparaît à un déplacement de 842  $\text{cm}^{-1}$  pour les deux échantillons obtenus après un traitement thermique de 250 et 500°C. Ce pic disparaît après un traitement thermique à 900°C durant quatre jours (Figure 85d). Ce pic atteste la présence de groupements peroxydes dans les composés d'oxyde de zinc.

D'après les analyses DRX, nous confirmons donc l'obtention d'un oxyde de zinc après traitement thermique à 250°C et 500°C du  $\text{ZnO}_2$ . Aucune autre phase cristallisée n'apparaît lors de l'analyse de diffraction des rayons X. La largeur à mi hauteur des pics comparée à celle des pics du composé référence montre que la taille des cristallites des produits obtenus à 250 et 500 °C est bien plus faible que celle du produit recuit à 900°C.

L'analyse Raman nous permet de conclure quant à la présence de nitrates adsorbés en surface des particules de peroxyde de zinc ainsi que des particules de ZnO250. Après un traitement thermique à 500°C, ces nitrates ne sont plus visibles, ils ont été désorbés par la température. Une analyse Raman effectuée sur un peroxyde de zinc traité dans un bain d'acide chlorhydrique dilué à 0.1M durant trente seconde puis lavé et filtré a montré la disparition totale du pic des nitrates par ce traitement acide. Les nitrates sont donc localisés en surface du matériau précurseur et sont éliminés après un traitement acide.

D'après ces deux analyses, les produits obtenus après traitement thermique du peroxyde de zinc sont de l'oxyde de zinc pur, pouvant présenter une faible quantité de nitrates adsorbés en surface. Cependant, ces oxydes de zinc présentent aussi la signature Raman de liaisons peroxyde dans la structure wurtzite. Ces liaisons peroxydes disparaissent après un traitement thermique à 900°C durant quatre jours. La présence des peroxydes dans une structure wurtzite doit influencer sur les caractéristiques du matériau. Si des liaisons oxygène/oxygène sont ajoutées dans la structure wurtzite alors cela doit influencer soit sur la position d'un zinc, soit sur la substitution d'un zinc. Afin de glaner quelques informations sur la composition chimique, des mesures de densités ont été effectuées sur les échantillons préparés à 250 et 500°C.

La présence de lacune de zinc dans le composé aura un rôle important sur la valeur de la densité du produit final. En effet, le zinc ayant une masse molaire quatre fois plus importante que l'oxygène, des lacunes de zinc diminueront drastiquement la densité. Les mesures de densité effectuées sont présentées dans le Tableau 5.

Produit	Densité
ZnO <sub>2</sub> théorique	5.59
ZnO <sub>2</sub>	5.62
ZnO250	4.88
ZnO500	5.65
ZnOref	5.70
ZnOthéorique	5.76

**Tableau 5: Mesure de densité des échantillons de ZnO<sub>2</sub>, ZnO250, ZnO500, ZnOref et valeurs théoriques de ZnO et ZnO<sub>2</sub>.**

Les densités des produits référence et traité à 500°C sont très proches de la valeur théorique pour un oxyde de zinc. Le produit recuit à 250°C présente, lui, une densité bien plus faible et bien inférieure à la densité théorique d'un peroxyde de zinc. Cette différence de densité entre les produits démontre *a priori* l'existence d'une non stœchiométrie en zinc pour les échantillons d'oxyde de zinc de structure wurtzite préparés à basse température. La composition chimique de l'échantillon ZnO250 calculée à partir de la densité et en supposant une non stœchiométrie en zinc est estimée à Zn<sub>0,8</sub>O, soit 20% de lacunes cationiques.

Deux conclusions peuvent être tirées de ces analyses. Il y a, *a priori*, une présence de lacunes de zinc dans le matériau traité à 250°C durant une demi-heure et celles-ci existent de façon concomitante à l'existence de liaisons peroxydes dans la structure wurtzite. De plus les lacunes ainsi que les liaisons peroxydes disparaissent quand une température de second palier de 500°C est utilisée. Les sites de zinc tendent alors vers une occupation de 100%, et ce d'autant plus que la température du palier2 est élevée.

Ce précurseur ZnO<sub>2</sub> est donc très intéressant puisqu'il permet la stabilisation d'un oxyde de zinc fortement déficitaire en zinc et avec une présence de groupements peroxyde. La question se pose maintenant concernant son comportement vis-à-vis d'une nitruration, et de l'effet de la présence des lacunes de zinc et des paires peroxydes sur le matériau lors d'un dopage avec de l'azote.

## **IV. La nitruration de ZnO<sub>2</sub> :**

### **A. Protocole expérimental**

Les manipulations ont été effectuées avec l'appareillage décrit précédemment selon un protocole expérimental identique à celui décrit précédemment. Tout d'abord, un flux d'azote est utilisé afin de chasser l'air dans le four. Ce balayage est utilisé entre la température ambiante et 100°C. A 100°C, un flux d'ammoniac est établi dans le four à la place du flux d'azote. Celui-ci est le flux réactif

utilisé. Il est contrôlé par un bulleur en sortie de four. Lors de la descente en température après la réaction, le flux d'azote est réintroduit en remplacement du flux d'ammoniac à 100°C afin de chasser l'ammoniac du four avant son ouverture. Un schéma représentant le profil thermique de nitruration est inséré en Figure 86. Différentes températures de palier 2 seront utilisées lors des manipulations afin d'observer l'effet de la température sur l'obtention d'oxyde de zinc dopé à l'azote.

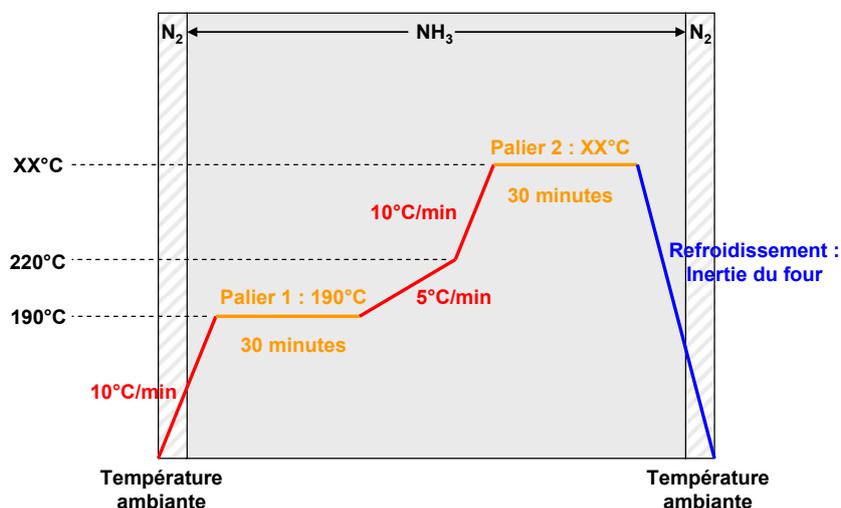


Figure 86 : Profil du traitement thermique de  $ZnO_2$  lors de la nitruration réactive pour obtenir  $ZnO:N$  sous ammoniac

Les températures de second palier choisies sont les suivantes : 220°C, 250°C, 300°C, 350°C, 400°C, 450°C, 500°C et 550°C. Les échantillons préparés dans ces conditions expérimentales seront nommés ZnON avec pour suffixe la température de palier 2. Un résumé des conditions expérimentales utilisées est donné dans le Tableau 6 ou figure également la couleur des produits obtenus. Pour rappel, le  $ZnO_2$  est blanc crème, et le ZnO, qu'il soit commercial, ou produit par la voie « référence » est blanc.

L'observation visuelle des produits obtenus après nitruration (Tableau 6) permet de constater une coloration rouge-saumonnée de chacun des échantillons. Cette couleur suggère un effet de la nitruration et confirme la réactivité du peroxyde de zinc vis-à-vis de notre méthode d'insertion d'azote. Les différents composés obtenus par nitruration ne présentent pas, visuellement, d'évolution logique de leurs colorations en fonction de la température. Cependant, l'observation à la lunette binoculaire des poudres permet de conclure quant à un dopage de chacun des grains visibles, aucun grain de poudre ne présentant de couleur blanche.

Nom produit	Palier2	Couleur du produit
ZnON220	220°C	
ZnON250	250°C	
ZnON300	300°C	
ZnON350	350°C	
ZnON400	400°C	
ZnON450	450°C	
ZnON500	500°C	
ZnON550	550°C	

**Tableau 6 : Conditions expérimentales de synthèse des produits nitrurés**

Nous allons maintenant aborder la caractérisation de ces produits selon différentes méthodes d'analyses afin de confirmer l'insertion d'azote dans le composé, et de juger de l'effet de cette insertion sur la conductivité de ce semiconducteur.

## B. Caractérisation des produits obtenus par nitruration

Les poudres obtenues par nitruration de ZnO<sub>2</sub> aux températures de 220°C, 250°C, 300°C, 350°C, 400°C, 450°C, 500°C, 550°C ont été caractérisées par des analyses de densité, de DRX, d'absorption optique, Raman et FTIR. Ces résultats seront comparés aux données obtenues pour les échantillons de ZnO<sub>2</sub> et ZnOref. Par ces différentes méthodes d'analyses, la constitution et la formulation exacte des composés obtenus sera recherchée.

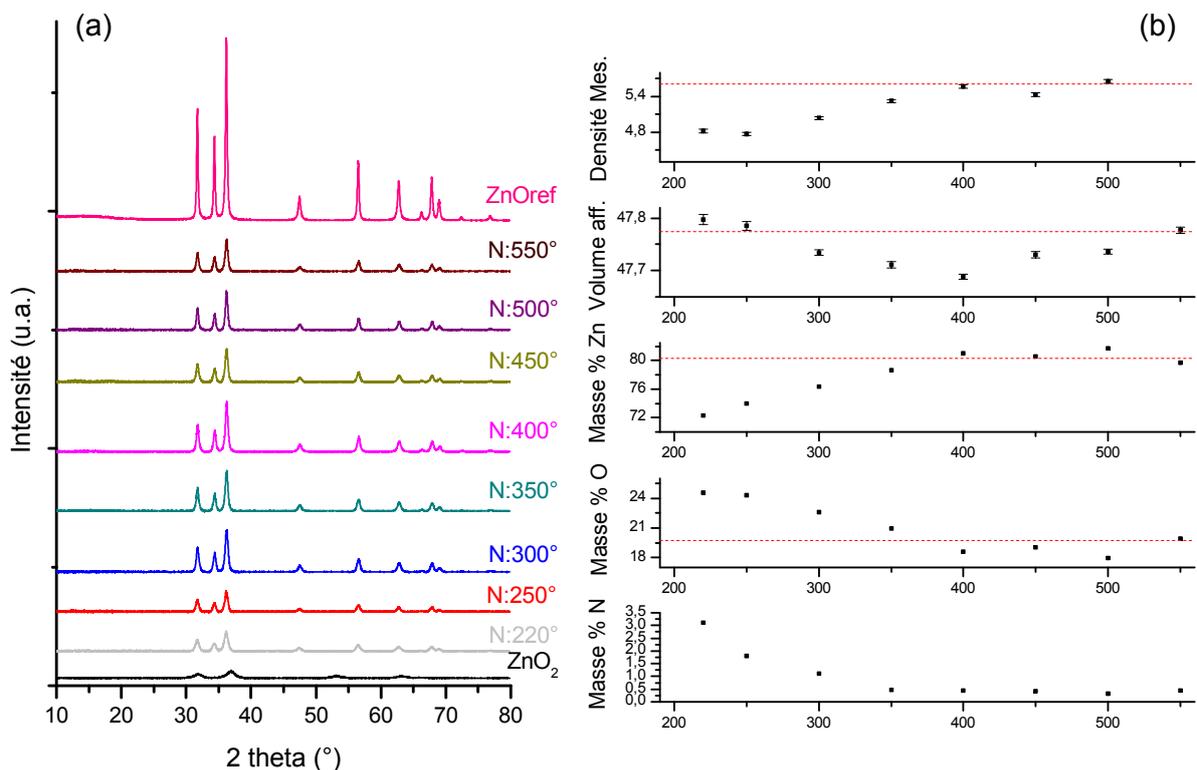
### 1. Composition chimique, pureté et granulométrie

L'obtention de produits de couleur rouge-saumonnée en sortie de nitruration est encourageante. Elle témoigne de l'insertion d'azote dans la matrice ZnO. Cette coloration a déjà été rapportée pour les produits dopés à l'azote et préparés par Li et al. [26]. Les premières informations importantes à connaître sur les produits obtenus sont : leur pureté, leur densité pour déterminer si la structure wurtzite est lacunaire en zinc (analogie avec les échantillons ZnO déficitaires en zinc préparés à partir de ZnO<sub>2</sub> sous air) et la granulométrie des particules (tailles et surfaces spécifiques). Seront aussi mesurés la teneur en oxygène et en azote des composés à l'aide d'un appareillage disponible à l'Institut de Sciences Chimiques de Rennes. Ces mesures se font au moyen d'un « Leco TC 600 ». Cet appareil fonctionne sur plusieurs principes afin de quantifier l'oxygène et l'azote. Pratiquement, le

produit à analyser est inséré dans un creuset cylindrique en aluminium qui est lui-même inséré dans un creuset cylindrique en graphite. Puis l'analyse se fait sous balayage d'hélium. Les creusets sont chauffés à 2000°C ce qui induit la vaporisation de l'oxygène et de l'azote contenu dans notre poudre. L'oxygène va réagir avec le carbone pour former du CO<sub>2</sub> et du CO, qui seront détectés par infrarouge afin de doser l'oxygène. La détection de l'azote se fera, elle, par catharométrie.

*Complément : La catharométrie est une technique de mesure de la variation de conductivité thermique du gaz autour du capteur. Celle-ci variera selon une échelle normée selon la concentration en azote, ce qui permet de remonter au taux*

Les résultats des différentes analyses susmentionnées sont rassemblés en Figure 87 et Figure 88. On y trouve l'analyse DRX de chacun des produits (Figure 87a), l'évolution du volume de maille obtenu par affinement Rietveld de la structure ZnO au moyen des paramètres fondamentaux et la densité mesurée et à la teneur en zinc, azote et oxygène (Figure 87b). La Figure 88 rassemble une image MEB de ZnON250 et l'évolution de la surface spécifique des échantillons ZnO:N préparés en fonction de la température de palier 2 lors de la synthèse.



**Figure 87 : (a) Diagramme DRX du ZnOref, du ZnO<sub>2</sub> et des produits nitrurés, (b) Densité mesurée sur les échantillons nitrurés, volume affiné issu des diagramme de rayons X et dosage chimique de la quantité d'azote et d'oxygène dans les composés, le pourcentage de Zn est déduit par différence grâce aux analyses de N et O. En rouge : ligne de composition/volume/densité théorique pour un ZnO stoichiométrique.**

Selon les analyses DRX, tous les diagrammes obtenus présentent les pics caractéristiques d'une structure ZnO de type wurtzite. Aucun pic parasite n'est visible laissant supposer que des

échantillons purs ont été obtenus (dans la limite de la détection de diffraction des rayons X). Les poudres de produits nitrurés présentent sur leurs diagrammes des largeurs de raies à mi hauteurs plus importantes que le produit ZnOref recuit à 900°C suggérant des tailles de cristallites plus faibles. Cette hypothèse est confirmée par les affinements effectués qui permettent de conclure sur des tailles de cristallites de l'ordre de 15 à 20 nm pour chacun des échantillons. Cette valeur est un ordre de grandeur plus faible que pour le produit de référence qui présente des cristallites de l'ordre de 400nm.

La densité mesurée présente une variation entre deux états. Pour les basses températures, c'est-à-dire des températures de palier 2 comprises entre 220°C et 250°C on observe une densité de l'ordre de 4.8. Pour les hautes températures, c'est-à-dire supérieures à 400°C, on obtient une densité quasi équivalente à celle de l'oxyde de zinc de référence, soit 5,7. Pour des températures intermédiaires comprises entre 300 et 350°C, on observe une évolution continue de la densité entre ces deux états. Concernant le volume de maille, celui-ci diminue entre 220 et 400°C qui est le minimum observé, puis augmente jusqu'à atteindre la valeur de référence de  $47.77 \text{ \AA}^3$  entre 400 et 550°C. D'après les valeurs de dosage et la densité, le composé obtenu est lacunaire en zinc pour des températures entre 220 et 350°C. Le pourcentage massique de zinc obtenu selon nos analyses varie de 72% à 80% entre ces températures de façon quasi linéaire, puis est stable autour de la valeur théorique pour des températures supérieures. Le pourcentage massique d'oxygène varie de façon inverse. Entre 220°C et 400°C il varie de façon quasi linéaire entre 24 et 19% (valeur théorique à 19.6%) puis se stabilise à environ 19% lorsque la température augmente au delà, laissant supposer une légère sous stœchiométrie en oxygène par rapport à la formulation théorique de ZnO. La valeur du taux d'azote dans le composé est très intéressante. En effet, pour des températures entre 220 et 350°C, un taux non négligeable d'azote est incorporé dans le matériau. Ce taux diminue à mesure que la température augmente. Le taux massique maximal introduit est de l'ordre de 3.1% pour une température de 220°C. Pour des températures entre 400 et 550°C, le taux devient stable et de l'ordre de 0.5%. Ces valeurs de pourcentage massique sont sans doute à prendre avec beaucoup de précaution. Si elles peuvent être entachées d'une certaine incertitude dans l'absolu, l'évolution relative laisse supposer que davantage d'azote est incorporé à basse température plutôt qu'à haute température et que la déficience en zinc et la surstœchiométrie en oxygène sont favorisées à basse température de second palier.

Pour les températures de second palier inférieures à 400°C, la présence d'oxygène en surstœchiométrie est associée à la présence de lacunes de zinc, voir d'azote en substitution, pour les températures inférieures à 350°C, ce qui permet de conclure sur une composition probablement équivalente à celle observée lors des essais sans nitruration. Lors de la réaction à basse température, des lacunes de zinc se forment de façon concomitante à la présence de paires peroxyde dans la structure wurtzite. Cela est confirmé par la variation de la densité, qui est faible (4,8) pour de basses températures et normale (5,6) lorsque les lacunes de zinc disparaissent. Chacune de ces données est cohérente et permet de penser que lors de l'explosion du  $\text{ZnO}_2$  se forme un oxyde de zinc de type wurtzite avec lacunes de zinc et la présence probable de liaison peroxyde et d'azote sur des sites

d'oxygènes. Plus la température du second palier est augmentée et plus la composition des produits tend à la normale, avec disparition de l'azote entre 220 et 350°C, disparition des paires peroxydes (en quantité non négligeable) entre 220 et 400°C et remplissage des lacunes de zinc entre 220 et 400°C.

Au travers de ces différents résultats, il est possible de calculer la formulation réelle  $Zn_aO_bN_c$  de nos composés. Par un calcul simple, la masse molaire du composé ( $M_{comp}$ ) peut être obtenue :

$$M_{comp} = (M_{zinc} * a) + (M_{oxygène} * b) + (M_{azote} * c)$$

**Équation 6: Formule utilisée pour retrouver la masse molaire du composé**

Par ailleurs, à l'aide de la densité mesurée et du volume de la maille obtenu lors des affinements, il est possible de calculer la masse molaire réelle du composé examiné. Les formules suivantes seront utilisées :

$$\rho_{exp} = \frac{m}{V} = \frac{Z_{theo} * M_{comp}}{N * V_{exp}} \qquad M_{comp} = \frac{N * V_{exp} * \rho_{exp}}{Z_{theo}}$$

**Équation 7 : Densité d'un solide**

**Équation 8 : Valeur de la masse molaire calculée**

L'utilisation de la masse molaire réelle du composé permet ensuite de trouver la composition exacte du composé en zinc, oxygène et azote par un simple calcul. Ces taux « expérimentaux » sont issus d'un calcul n'utilisant aucune hypothèse et se basant uniquement sur les valeurs obtenues par l'analyse.

$$a = \frac{M_{comp}}{M_{Zn}}$$

**Équation 9 : Calcul expérimental du taux d'un élément (par exemple le zinc)**

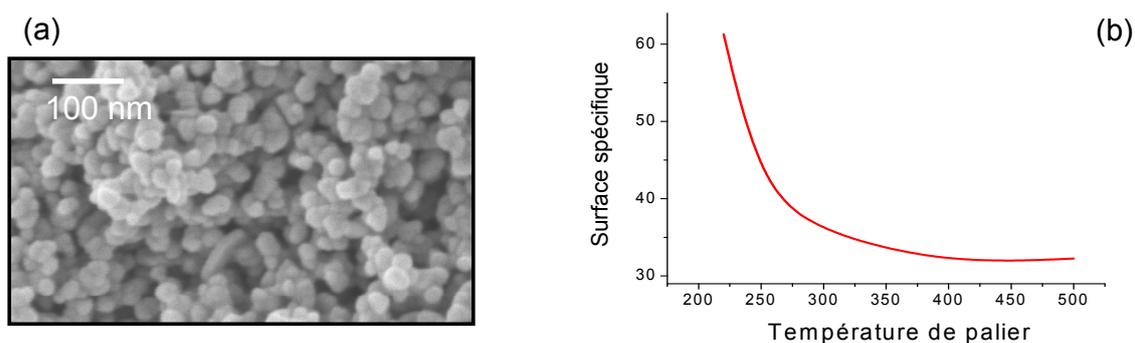
Les valeurs obtenues suite à ces différents calculs sont présentées dans le Tableau 7

N°	Rampe	Palier 1	Palier 2	Formule (réelle recalculée)
1	10°/m	190°C	220°C	$Zn_{0.80}O_{0.97}N_{0.07}$
2	10°/m	190°C	250°C	$Zn_{0.79}O_{0.98}N_{0.07}$
3	10°/m	190°C	300°C	$Zn_{0.78}O_{0.97}N_{0.05}$
4	10°/m	190°C	350°C	$Zn_{0.91}O_{1.00}N_{0.02}$
5	10°/m	190°C	400°C	$Zn_{0.99}O_{0.92}N_{0.02}$
6	10°/m	190°C	450°C	$Zn_{0.96}O_{0.93}N_{0.02}$
7	10°/m	190°C	500°C	$Zn_{1.01}O_{0.91}N_{0.02}$
8	10°/m	190°C	550°C	$Zn_{1.00}O_{1.02}N_{0.03}$

**Tableau 7 : Valeur expérimentale de la constitution de la maille pour chaque produit.**

Suite à ces calculs, les conclusions sur la composition des composés obtenus sont confirmées. Une surstœchiométrie en oxygène dans la maille wurtzite des oxydes de zinc nitrurés est observée pour les composés obtenus entre 220 et 350°C. Les lacunes de zinc sont quant à elles observées avec des taux de lacunes pouvant atteindre 20% atomiques pour des échantillons préparés à des températures inférieures à 350°C. L'insertion d'azote est intéressante pour les composés basse température avec une insertion de  $\approx 7\%$  atomique d'azote pour une température de 220°C. Lorsque la température est augmentée, le taux d'azote diminue pour rester stable à 2-3% atomique. La quantité d'oxygène est stable et de l'ordre de 1 jusqu'à 400°C, ou une chute de la valeur atomique est notée. Cette valeur a tendance à revenir à la normale. D'après les résultats précédents, on estime que cette chute est due à la perte des liaisons peroxydes résiduelles, la structure se relaxant une fois sa composition quasi stœchiométrique atteinte (soit après 400°C).

Le cliché MEB présenté en Figure 88a montre l'aspect des particules du produit de synthèse ZnON250. Ce produit sera le seul présenté, l'intégralité des poudres obtenues présentant le même aspect et des tailles de particules analogues.

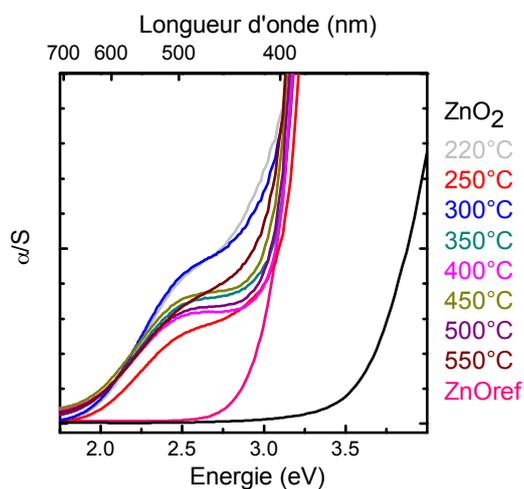


**Figure 88 : (a) Observation MEB de la poudre ZnON250, (b) surface spécifique (BET) des échantillons nitrurés en fonction de la température de palier 2.**

Les particules de chacun des échantillons sont sphériques et leurs diamètres sont de l'ordre de 10 à 30 nm d'après les observations MEB. Leur agglomération ne permet pas d'obtenir une mesure précise à la granulométrie laser, car malgré plusieurs traitements afin de mesurer des particules seules, il n'a pas été possible de désagglomérer notre produit. L'analyse de la surface spécifique selon la méthode BET (Figure 88b) présente un maxima à 60m²/g pour une température de 220°C. Cette valeur est intéressante pour l'utilisation en DSSCp car équivalente au TiO<sub>2</sub> utilisé de manière commerciale dans les cellules solaires à colorant de type n. Comme attendu, la surface spécifique diminue de moitié quand la température de second palier augmente, pour des températures entre 400 et 550°C, cette surface stagne à 30 m²/g. La taille des particules ne variant quasiment pas avec la température, la seule variation doit être la rugosité de surface, qui diminue lorsque la température de palier 2 est augmentée à cause d'une cristallisation des particules.

## 2. Couleurs des composés et absorption optique

Une analyse comparative de nos composés en absorption optique a été effectuée afin de caractériser la couleur obtenue. Les données sont acquises en réflectance diffuse. Nous avons effectué une transformée de Kubelka-Munk des spectres obtenus. Les spectres d'absorption sont présentés Figure 89.



**Figure 89 : Transformée de Kubelka Munk des courbes de réflexion diffuse acquises sur différents échantillons de ZnON, ZnOref et ZnO<sub>2</sub>**

D'après ces courbes, le peroxyde de zinc présente un gap de l'ordre de 3.6 eV. L'oxyde de zinc référence présente un gap de l'ordre de 3 eV, ce qui est cohérent avec les valeurs rapportées dans la littérature [6, 31, 35]. Pour les produits obtenus par nitruration, une bande d'absorption recouvre le domaine 2.2 et 3 eV (absorption du vert au violet). Ainsi, la couleur rouge-orangé des composés obtenus est expliquée par cette bande d'absorption.

## 3. Influence de l'insertion d'azote dans ZnO : XPS, Raman et Infrarouge

Afin de savoir si l'insertion d'azote dans ZnO:N se fait par substitution de l'oxygène et si l'insertion d'azote va de pair avec la stabilisation de groupements peroxydes et la présence d'une non stœchiométrie en zinc, diverses analyses de spectroscopie ont été effectuées. En Figure 90 sont présentées des analyses de spectroscopie XPS, infrarouge et raman.

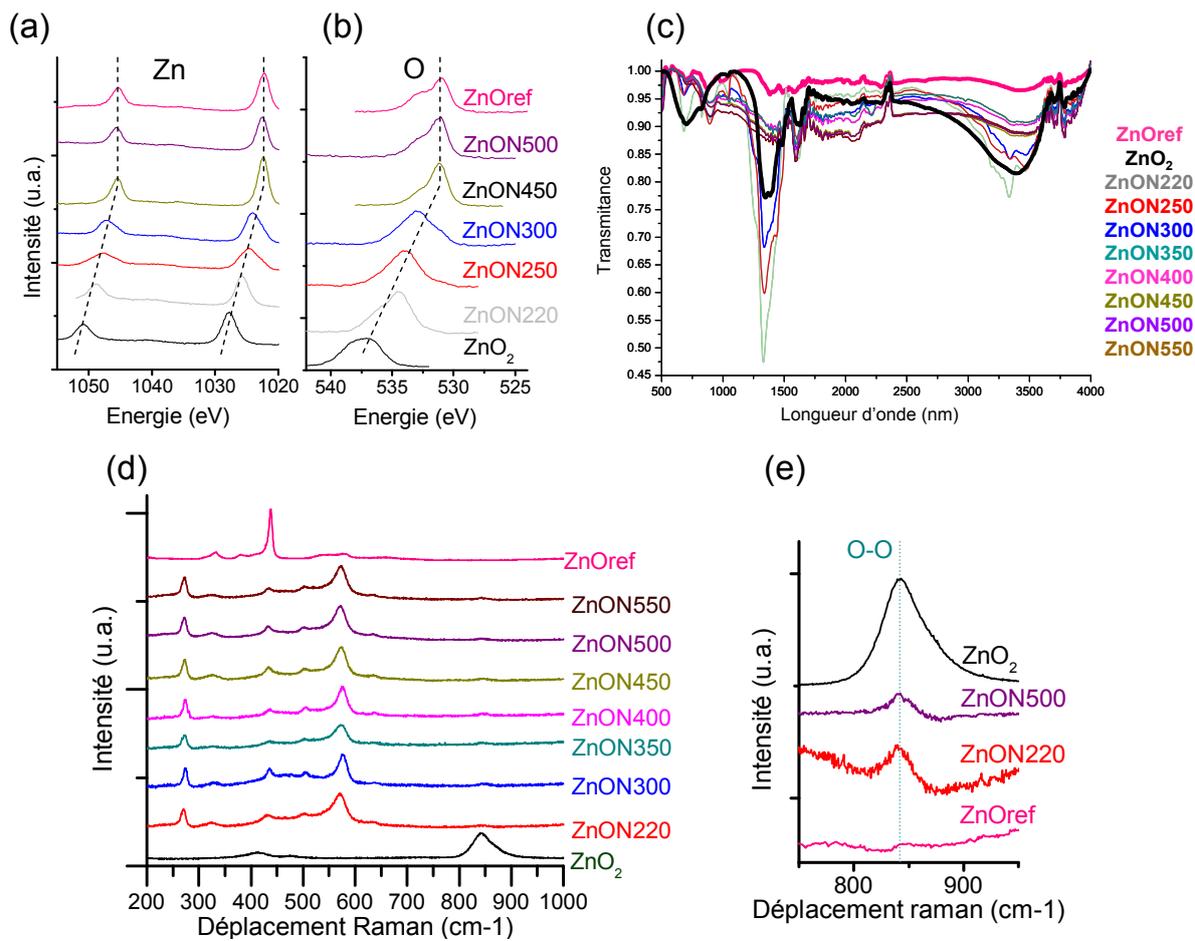
L'étude par XPS a été menée sur un appareil de Leybold-Heraeus à ultravide. Les spectres ont été recalibrés sur le pic du carbone 1s (284.7 eV). Sur cet appareillage de l'IMN, il n'existe pas de neutraliseur de charges. Durant cette étude, nous avons donc observé une charge des électrons sur les particules analysées. Les pics du carbone étaient décalés de quelques meV lors de chaque mesure, l'ensemble des pics obtenus ont du être recalibrés à 284.7 eV en fonction de ces informations (Figure 90a et b).

Lors des mesures sur la zone 1s de l'azote, il n'a pas été possible d'acquérir des pics bien définis pour les comparer à ceux observés dans la littérature. Les pics acquis sur la zone 1s de l'azote pour les composés ZnON sont très larges et peu représentatifs d'une réelle présence d'azote aux profondeurs sondées par l'XPS. La raison de cette différence est probablement liée à la différence d'échantillons sondés, ici les analyses sont menées sur des nanoparticules qui ont été en contact avec l'air tandis que la littérature rapporte le plus souvent des résultats obtenus sur des couches minces obtenues en bâtis ultravide.

Le composé de référence présente des pics du zinc 2p 3/2 et 1/2 à 1045.3 et 1022.2 eV respectivement. Le pic observé dans la zone de l'oxygène 1s présente deux contributions, une à 530.9 eV et une seconde d'intensité moindre à 532.8eV. La seconde contribution est probablement due à la présence de CO de pollution sur le scotch carbone sur lequel la poudre a été déposée pour l'analyse. Notre second composé de comparaison dans ce travail est le peroxyde de zinc qui présente un fort décalage de ses pics 2p3/2 et 2p1/2 du zinc à 1050.9eV et 1027.6eV (soit 5-6 eV de décalage probablement dû à une forte charge électronique) par rapport à l'oxyde de zinc de référence ainsi que de son pic 1s de l'oxygène qui présente deux contributions à 536.8eV et 538.4eV (soit un décalage de 5-6eV). Une grande différence existe donc au niveau du placement des pics 1s de l'oxygène et 2p du zinc entre ces deux composés. Cette différence s'explique probablement par la présence des groupements peroxydes qui induisent des phénomènes de charge qui sont observés par le déplacement des pics du zinc et de l'oxygène par rapport à la référence. Par ailleurs, les pics 2p du zinc peuvent être expliqués avec une seule contribution, permettant de conclure sur le degré d'oxydation bivalent du zinc ( $Zn^{2+}$ ).

Les acquisitions de spectres XPS de la zone 2p du zinc (Figure 90a) et 1s de l'oxygène (Figure 90b) des produits nitrurés à une température supérieure à 350°C présentent des pics similaires à ceux de la référence. Ce résultat est logique d'après les compositions obtenues dans la partie précédente. En effet, ces produits ne présentent plus de lacunes de zinc, ni de groupements peroxydes résiduels ou d'azote inséré.

Les produits nitrurés entre 220°C et 350°C présentent quant à eux des comportements originaux lors de l'analyse par spectroscopie XPS. Le produit obtenu à 220°C présente un décalage de ses pics 1s de l'oxygène et 2p du zinc par rapport au ZnOref de 3.5eV. Le produit obtenu à 250°C présente un décalage des mêmes pics de 2.2eV alors que le composé obtenu à 300°C présente un décalage de 1.5eV. Ainsi, ces trois composés présentent des décalages avec le composé de référence qui diminuent avec la température, ils sont intermédiaires entre le peroxyde de zinc qui présente des décalages vers les hautes énergies plus intenses et les composés obtenus à haute température, ZnOref inclus. La trace de groupement peroxyde dans ces composés nitrurés à basse température (220-300°C) est donc confirmée par les analyses de spectroscopie XPS.



**Figure 90 : (a) Spectre XPS du zinc 2p<sub>1/2</sub>-2p<sub>3/2</sub> pour les échantillons ZnOref, ZnON550, ZnON450, ZnON300, ZnON250, ZnON220 et ZnO<sub>2</sub>, (b) Spectre XPS de l'oxygène 1s pour les échantillons ZnOref, ZnON550, ZnON450, ZnON300, ZnON250, ZnON220 et ZnO<sub>2</sub>, (c) Spectroscopie infrarouge (d) spectroscopie Raman des échantillons ZnOref, ZnO<sub>2</sub> et de la série d'échantillons nitrurés, (e) spectroscopie raman : Zoom sur la zone des peroxydes pour ZnO<sub>2</sub>, ZnON500, ZnON220 et ZnOref.**

Des mesures de spectroscopie infrarouge en mode ATR (ATR : Réflexion Totale Atténuée) ont été effectuées. Les courbes obtenues après transformation de Fourier sont présentées ci-dessus (Figure 90c). Le peroxyde de zinc présente une bande qui semble caractéristique des groupements peroxydes à 1300cm<sup>-1</sup> (il n'est pas possible de confirmer cette attribution, aucune étude de spectroscopie infrarouge sur des peroxydes n'étant disponible dans la littérature). La zone autour de 3300 à 3600 cm<sup>-1</sup> est caractéristique des groupements hydroxydes. La présence d'une bande large et intense dans cette zone pour le peroxyde de zinc atteste de la présence de groupements hydroxydes dans la structure. Les analyses par spectroscopie infrarouge montrent deux signatures différentes pour les composés ZnON selon les conditions expérimentales utilisées. Les composés nitrurés jusqu'à 300°C présentent des bandes caractéristiques à 1330 cm<sup>-1</sup> et autour de la zone à 3300cm<sup>-1</sup> qui ne sont pas observées pour les composés nitrurés au-delà de 300°C, ceux-ci ayant exactement les mêmes bandes caractéristiques dans la zone entre 500 et 4000 cm<sup>-1</sup>. Les produits nitrurés entre 220 et 300°C présentant les mêmes bandes caractéristiques que le peroxyde de zinc, cette analyse permet, tout

comme l'analyse XPS, d'attester la présence de groupements peroxydes en quantité de plus en plus faible lorsque la température augmente dans les ZnON.

Afin de comparer les résultats des analyses Raman sur les composés ZnON, ZnO<sub>2</sub> et ZnOref, une publication de Kerr et al. [35] traitant d'analyses Raman de ZnO:N préparés par dépôt chimique en phase vapeur sera prise comme référence. Les manipulations Raman présentée en Figure 90d et Figure 90e ont été effectuées avec un laser Argon émettant à 513nm.

Ces analyses montrent que tous nos produits nitrurés présentent les pics assignés à ZnO (330, 383, 437, 535, 589, 669 et 995cm<sup>-1</sup>). De plus, la présence de pics assignés dans la littérature pour un oxyde de zinc dopé à l'azote est observée (bandes localisées à 275, 507, 583 et 635 cm<sup>-1</sup> qui sont attribuées à la vibration locale de l'azote en substitution de l'oxygène dans l'oxyde de zinc) pour chacun des composés nitrurés et ce quelle que soit la température de palier<sup>2</sup>. Ces signaux Raman confirment que l'azote inséré dans l'oxyde de zinc de structure wurtzite, est inséré en substitution d'atomes d'oxygène. De plus, une bande de vibration supplémentaire est observée à 843 cm<sup>-1</sup>, elle est assimilée à la liaison peroxyde dans les matériaux, en effet, on la retrouve sur notre référence du précurseur ZnO<sub>2</sub>. La faible intensité de ce pic pour chacun des composés doit être due à l'impossibilité pour la liaison O-O de vibrer dans la structure wurtzite, ce qui "parasite" le signal et corrompt l'intensité de celui-ci. Il n'est donc pas possible de doser, grâce à l'intensité de ce pic, la teneur réelle en peroxyde dans les composés.

L'intégralité de ces résultats d'analyses permet de confirmer les hypothèses de constitution des échantillons nitrurés. Chacun des composés présentant une grande quantité de lacunes de zinc (≈20%) ont été obtenus par nitruration à une température de second palier inférieure ou égale à 300°C, ces composés comportent des groupements peroxydes dans la structure wurtzite ainsi que de l'azote inséré en substitution de l'oxygène. Pour chacun des produits obtenus à des températures supérieures ou égales à 350°C lors de la nitruration, il n'y a plus de lacunes de zinc dans le composé, les groupements peroxydes se sont décomposés majoritairement en oxydes et sont seulement résiduels s'ils n'ont pas tous été décomposés, enfin l'azote est présent en quantité minimale dans ces composés.

#### 4. Hypothèse sur la formulation des composés obtenus

D'après l'ensemble des études de caractérisations présentées ici, les composés obtenus par nitruration à basse température du peroxyde de zinc contiennent des lacunes de zinc, des liaisons oxydes et peroxydes, ainsi que de l'azote. Il paraît très intéressant, dans ce cas, d'accéder à la formulation réelle de ces composés en partant de l'hypothèse de l'existence des paires peroxydes dans le matériau. Connaissant la présence des liaisons peroxydes dans le matériau, et étant remonté à la formulation par élément dans une maille (voir Tableau 7), il est possible d'utiliser l'équilibre des charges dans le composé afin de parvenir à la formulation particulière des composés prenant en compte les peroxydes. La formulation générale des composés obtenus par nitruration est :

$Zn_a(O_2)_y O_z N^3-$ . L'équilibre des charges induit une équation générale pour a, y, z, et c. De plus, y+z est équivalent à la quantité totale d'oxygène dans la maille (nommée b précédemment). Le système d'équations à résoudre est donc :

$$\begin{cases} b = 2y + z \\ 2a = 3c + 2y + 2z \end{cases}$$

**Équation 10 : Système d'équation pour trouver la quantité de peroxyde et d'oxyde dans nos matériaux**

$$\begin{cases} z = 2a - 3c - b \\ y = \frac{(b - z)}{2} \end{cases}$$

**Équation 11 : Valeur de y et z dans notre formulation**

Ces équations permettent d'obtenir la quantité de peroxyde et d'oxyde dans les matériaux. Les formulations obtenues sont présentées dans le Tableau 8.

Température palier 2	Formulation expérimentale	Taux de peroxyde calculé	Taux d'oxyde calculé	Formulation calculée
220°C	$Zn_{0.80}O_{0.97}N_{0.07}$	0.275	0.42	$(Zn^{2+})_{0.80} (O_2^{2-})_{0.275} (O^{2-})_{0.42} (N^{3-})_{0.07}$
250°C	$Zn_{0.79}O_{0.98}N_{0.07}$	0.295	0.39	$(Zn^{2+})_{0.79} (O_2^{2-})_{0.295} (O^{2-})_{0.39} (N^{3-})_{0.07}$
300°C	$Zn_{0.78}O_{0.97}N_{0.05}$	0.265	0.44	$(Zn^{2+})_{0.78} (O_2^{2-})_{0.265} (O^{2-})_{0.44} (N^{3-})_{0.05}$
350°C	$Zn_{0.91}O_{1.00}N_{0.02}$	0.12	0.76	$(Zn^{2+})_{0.91} (O_2^{2-})_{0.12} (O^{2-})_{0.76} (N^{3-})_{0.02}$
400°C	$Zn_{0.99}O_{0.92}N_{0.02}$	<b>-0.04</b>	<b>1</b>	$(Zn^{2+})_{0.99} (O_2^{2-})_{0.0} (O^{2-})_{0.92} (N^{3-})_{0.02}$
450°C	$Zn_{0.96}O_{0.93}N_{0.02}$	<b>0.00</b>	<b>0.93</b>	$(Zn^{2+})_{0.96} (O_2^{2-})_{0.0} (O^{2-})_{0.93} (N^{3-})_{0.02}$
500°C	$Zn_{1.01}O_{0.91}N_{0.02}$	<b>-0.07</b>	<b>1.05</b>	$(Zn^{2+})_{1.01} (O_2^{2-})_{0.0} (O^{2-})_{0.91} (N^{3-})_{0.02}$
550°C	$ZnO_{1.02}N_{0.03}$	<b>0.045</b>	<b>0.93</b>	$(Zn^{2+})_{1.00} (O_2^{2-})_{0.0} (O^{2-})_{1.02} (N^{3-})_{0.03}$

**Tableau 8 : Formulation expérimentale de nos composés et formulation calculée en fonction de l'équilibre des charges pour déterminer la quantité d'oxyde et de peroxyde**

Ces compositions calculées dépendent de plusieurs paramètres expérimentaux ainsi que d'une hypothèse, ainsi une certaine incertitude pèse sur les valeurs qui sont données dans le tableau 4, néanmoins, les tendances exprimées sont comparables et sont cohérentes avec l'ensemble de l'étude présentée dans ce chapitre. Les quatre dernières valeurs de ce tableau sont indiquées en rouge, en effet, la quantité de peroxyde trouvée ne paraît pas valide dès que le zinc n'est plus lacunaire dans le

composé. L'hypothèse envisagée est la disparition des peroxydes de la structure à ces températures (i.e. >350°C).

Le taux de groupements peroxydes trouvé d'après ces calculs est important. Au maximum 30% de groupements peroxydes composent le matériau ZnON250, soit quasiment autant que le taux d'oxydes (40%). Les résultats de cette étude montrent la stabilité d'une telle structure wurtzite, cependant, des calculs théoriques devront valider ces observations.

## 5. Caractérisation de la nature semiconductrice des échantillons de ZnO et ZnO :N

Après avoir caractérisé les différents échantillons obtenus, deux compositions se distinguent en présence d'azote : avec lacunes de zinc et liaisons peroxyde ou sans. Il convient de tester les différentes compositions obtenues en tests de conductivité afin de déterminer la nature des porteurs majoritaires dans chacun de ces composés. Afin de comparer ces résultats, nous testerons aussi les deux compositions observées sans ajout d'azote dans la structure.

### *a) Effet Hall pour mesure physique du caractère p*

Afin d'obtenir une caractérisation physique des porteurs majoritaires de type trous dans le composé ZnON250, des mesures d'effet Hall ont été effectuées à l'IMN.

Afin d'effectuer ces tests, des pastilles de matériaux ont été préparées. Ces pastilles ont été préparées de la même façon que celles utilisées lors du test de conductivité par la méthode de spectro-photo-électro-chimie. Ces pastilles ont été utilisées dans un montage existant à l'IMN pour effectuer les mesures, cependant, toutes les pastilles se sont révélées trop résistives pour donner lieu à une mesure d'effet Hall. ( $10^7 - 10^8 \Omega$ ).

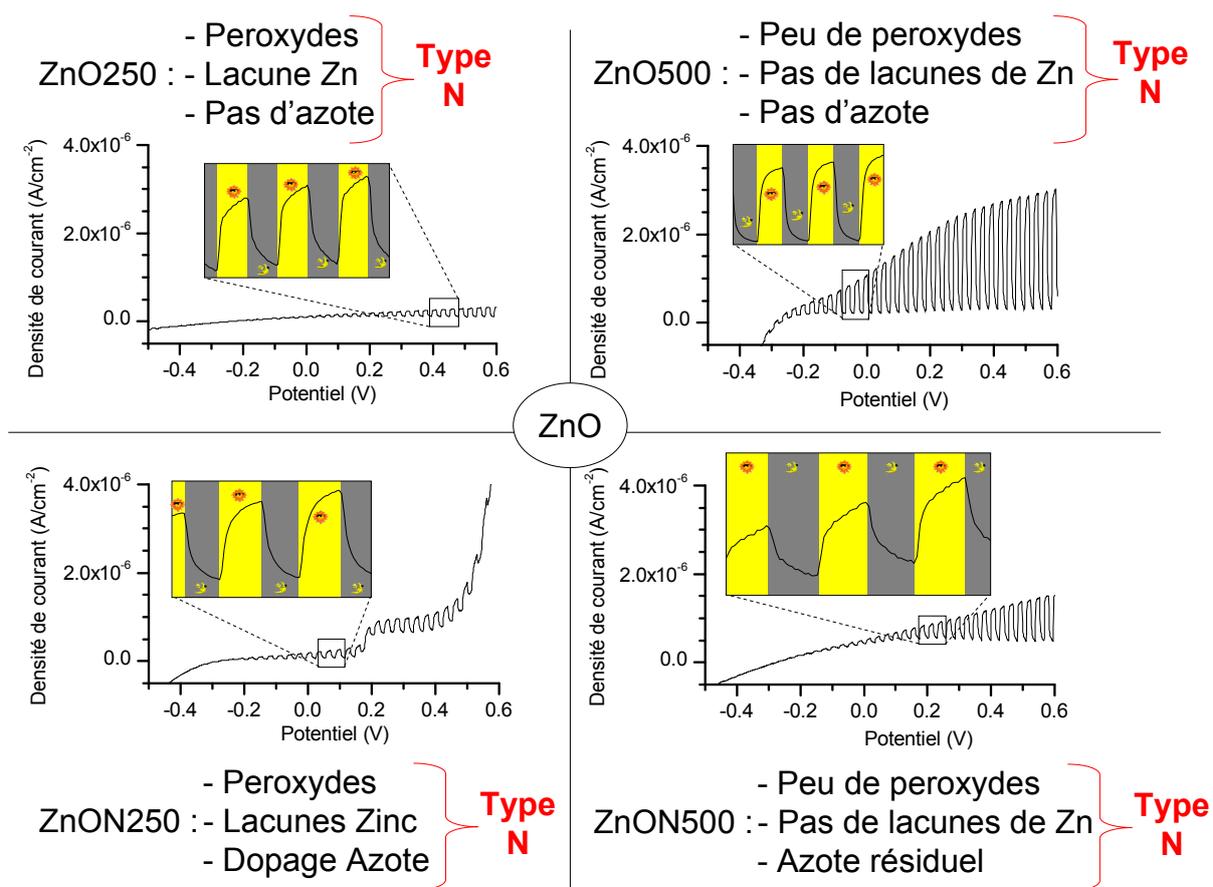
### *b) Manipulation de spectro-photo-électro-chimie*

Afin de réaliser des tests par cette technique, quatre produits tests sont définis pour représenter chacune des différentes compositions d'échantillons que nous avons obtenus. Ces composés sont :

- Un oxyde de zinc avec liaisons peroxydes et lacunes de zinc obtenu sans nitruration à 250°C (ZnO250).
- Un oxyde de zinc avec une quantité infime de liaisons peroxyde (résidus) sans lacunes de zinc obtenu sans nitruration à 500°C (ZnO500).
- Un oxyde de zinc avec liaisons peroxyde, lacunes de zinc et dopage azote obtenu par nitruration à 250°C (ZnON250)
- Un oxyde de zinc avec une quantité infime de liaisons peroxyde (résidus) sans lacunes et zinc et avec dopage azote résiduel obtenu par nitruration à 500°C (ZnON500).

Afin de réaliser les tests de conductivité, des pastilles ont été préparées à partir de ces matériaux. Elles ont été « frittées » en premier lieu à 450°C durant trente minutes sous azote, le « frittage » a pour objectif de donner une cohésion à la poudre afin d'améliorer la conduction de la pastille, ce qui permet d'avoir des courants mesurables avec un rapport signal sur bruit adéquat. Les résultats de conductivité sont présentés en Figure 91. D'après ces courbes, chacun des composés présente des oscillations en oxydation, de plus, lors de l'illumination, les photocourants observés sont anodiques, ce qui signifie que les échantillons sont de type n.

**Frittage des pastilles : 450°C durant 30 minutes sous azote**



**Figure 91 : Spectro-photo-électro-chimie sur des composés d'oxyde de zinc dopés ou non à l'azote issus de ZnO<sub>2</sub> avec frittage des pastilles à 450°C durant 30 minutes sous azote**

Les différents composés élaborés et « frittés » durant 30 minutes à 450°C ne présentent pas de conductivités de type p. Ceci peut être expliqué, comme déjà mentionné dans la littérature [26, 29, 30] par le rôle délétère de la température de frittage qui favorise la désinsertion rapide de l'azote de la structure wurtzite, mais également, dans notre cas, la disparition progressive des groupements peroxydes. La température de frittage a donc été diminuée, quitte à augmenter la résistance du dispositif lors de l'analyse. Les manipulations ont été reprises avec une température de frittage de 300°C durant 30 minutes. Les résultats des manipulations sont présentés en Figure 92.

Frittage des pastilles : 300°C durant 30 minutes sous azote

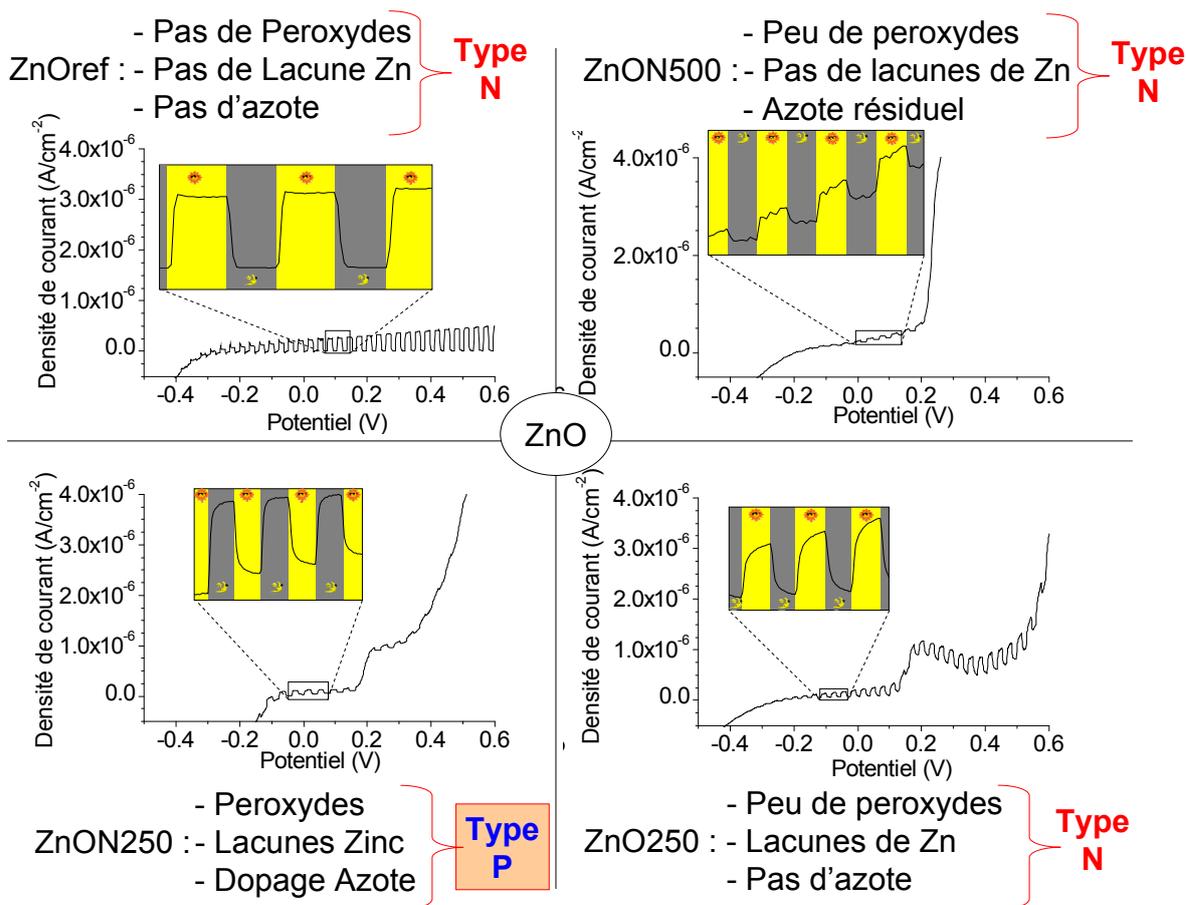
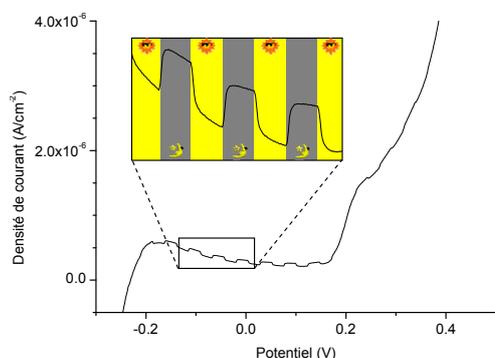


Figure 92 : Spectro-photo-électro-chimie sur des composés d'oxyde de zinc dopés ou non à l'azote issus de ZnO<sub>2</sub> avec frittage des pastilles à 300°C durant 30 minutes sous azote

Le composé de référence présente, comme attendu, des oscillations en oxydation avec un photocourant positif. Les trois autres échantillons testés ici, ZnO250, ZnON250 et ZnON500 présentent une allure de spectre atypique. En effet, le courant subit une augmentation importante pour un potentiel de l'ordre de 0.2V. Cette augmentation pourrait être imputée à la présence des peroxydes dans la structure, qui doivent permettre une réaction d'oxydation de l'électrolyte à ce potentiel. Les composés ZnO250 et ZnON500 présentent un photocourant positif induisant des oscillations de plus en plus intenses en oxydation. Ces deux composés sont donc de type n avec des porteurs majoritaires électrons. Concernant le dernier produit testé, ZnON250 présente une courbe inversée, en effet, un photocourant négatif est observé lorsque le composé est passé sous illumination, de plus les oscillations sont plus intenses pour des courants de réduction. Ainsi, les résultats de cette analyse sont clairs. Tous les composés testés sont de type n à l'exception du composé comportant de l'azote, des peroxydes ainsi que des lacunes de zinc. Ce composé particulier, ZnON250 présente des oscillations de courant en réduction avec un photocourant cathodique, signe d'une conductivité de type p.

Ce résultat est enthousiasmant, il signifie que la présence dans le composé d'oxyde de zinc, de structure wurtzite, des groupements peroxydes et d'azote ainsi que des lacunes de zinc permet la stabilisation des trous dans le matériau qui compensent les porteurs de charge de type n et qui vont même induire une conductivité de type p dans le matériau. Ce résultat crucial dans la stabilisation de porteurs de type p est néanmoins soumis à un dernier test de longévité. En effet, les données bibliographiques montraient une conversion du type p vers le type n pour une insertion d'azote en quelques semaines. La stabilité des charges de type p dans le matériau à long terme a donc été testée. Concernant le matériau ZnON250, des mesures effectuées un an après synthèse montrent que le matériau est toujours de type p (Figure 93). Ce résultat est fondamental et très novateur, aucun matériau d'oxyde de zinc dopé à l'azote n'a été préparé avant cette thèse avec une conductivité de type p stable aussi longtemps.

Frittage de la pastille : 300°C durant 30 minutes sous azote  
1 an après les premières mesures



- Peroxydes  
ZnON250 :- Lacunes Zinc  
- Dopage Azote

**Type P**

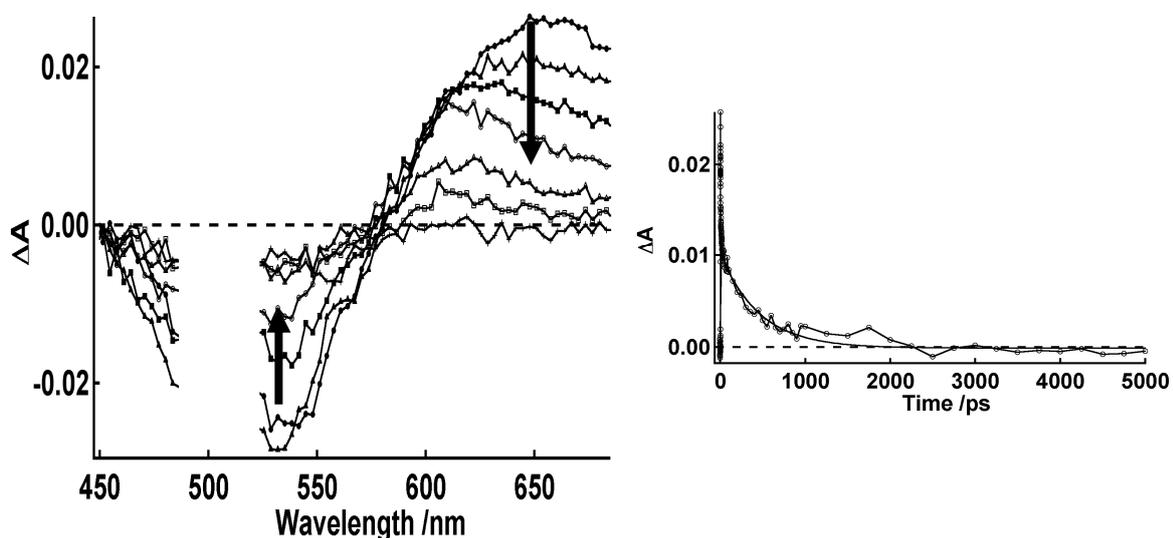
Figure 93 : Test du composé ZnON250 après un an de stockage

c) Mesures pompe sonde

Des collègues suédois de l'Université d'Uppsala ont été contactés pour effectuer sur des couches minces préparées par dépôt doctor blading simple dans l'éthanol des mesures dites d'absorption transitoire ultrarapide. La spectroscopie d'absorption transitoire est une méthode permettant de visualiser en temps réel la dynamique de phénomènes excessivement rapides. Des impulsions courtes de laser sont utilisées (de l'ordre de  $10^{-13}$  seconde). Une première impulsion intense est utilisée pour perturber le système étudié (c'est la « pompe », qui conduit à une réorganisation énergétique ou électronique dans la molécule) qui est suivie d'une seconde impulsion décalée dans le temps par rapport à la première, qui permet d'enregistrer le spectre d'absorption UV-Vis de l'échantillon (c'est la « sonde »). Par des mesures de ce type effectuées avec des décalages plus ou moins grand entre la pompe et la sonde, il est possible de suivre l'évolution des espèces analysées, et ainsi de connaître l'identité des espèces engendrées suite à l'excitation. Ces mesures permettent donc

de suivre la cinétique du transfert d'électron et de la recombinaison des charges d'un colorant avec un semiconducteur.

Les couches minces de ZnON250 ont été préparées en mettant en solution dans l'éthanol de la poudre de matériau, puis en la déposant sur des lames de verre et en frittant la couche 30 minutes à 200°C. Les films ont été ensuite coupés pour obtenir des cellules carrées d'un centimètre de longueur. Ils ont été placés dans une solution d'acétone saturée par un colorant, le PMI-NBI (présenté dans le chapitre 3). Ils sont teintés durant 12 heures puis lavées à l'acétone. Une goutte d'électrolyte est placée sur ces films puis ils sont couverts d'un verre d'un centimètre sur un centimètre. L'excitation par rayonnement des films est faite par un laser pulsé à 500 nm à travers le contact arrière. Les données sont collectées avec 500 coups par point et 20 scans pour chaque courbe. L'injection d'un trou dans un matériau dont le caractère p était avéré (le NiO) a été reportée précédemment [36] et servira de référence pour une injection de trou dans un semiconducteur de type p.



**Figure 94 : Absorption transitoire pour ZnO:N. Excitation à 520nm. Les flèches indiquent la tendance du signal lorsque le temps de décalage entre la pompe et la sonde augmente.**

Les spectres présentés (Figure 93) montrent très rapidement la signature de l'état excité du PMI, que l'on peut caractériser par la présence d'une bande d'absorption à 650 nm. Ce signal disparaît ensuite quand le décalage augmente avec l'apparition d'une bande caractéristique autour de 610 nm, signature spectrale du radical anion du colorant, cette étape est donc caractéristique du transfert d'un trou vers le semiconducteur de type p. On mesure le temps d'injection à 1.1 +/- 0.2 ps. Ensuite, un déclin du signal est caractéristique d'un retour à l'état normal, donc d'une recombinaison des charges. Les courbes obtenues ici présentant les mêmes caractéristiques que lors de l'étude de NiO, il est possible de conclure fermement quand au caractère p de l'oxyde de zinc préparé par nitruration à basse température d'un peroxyde de zinc.

L'analyse des données montre que la recombinaison des charges se fait après une centaine de picosecondes. Malgré cette recombinaison plutôt rapide, nous savons que nous avons produit un matériau de type p. La nitruration de ZnO<sub>2</sub> est la première manipulation chimique permettant d'obtenir à long terme un matériau qui garde sa conductivité de type p.

## C. Perspectives de travail

### 1. Cellules solaires à colorant ?

Aucun travail n'a été présenté sur la réalisation d'une cellule solaire à colorant utilisant l'oxyde de zinc dopé azote comme semiconducteur de type p. Des essais ont été entrepris pour l'utilisation de nos produits en couches mésoporeuses sur substrat TCO, cependant, lors du frittage des couches, un changement de couleur a été observé. Les premiers essais de cellules solaires avec ces couches ont été négatifs. En effet, l'utilisation de coumarine (colorant pouvant être utilisé pour les cellules de type n et de type p) a démontré l'existence d'un photocourant de type n lors de l'utilisation de la cellule.

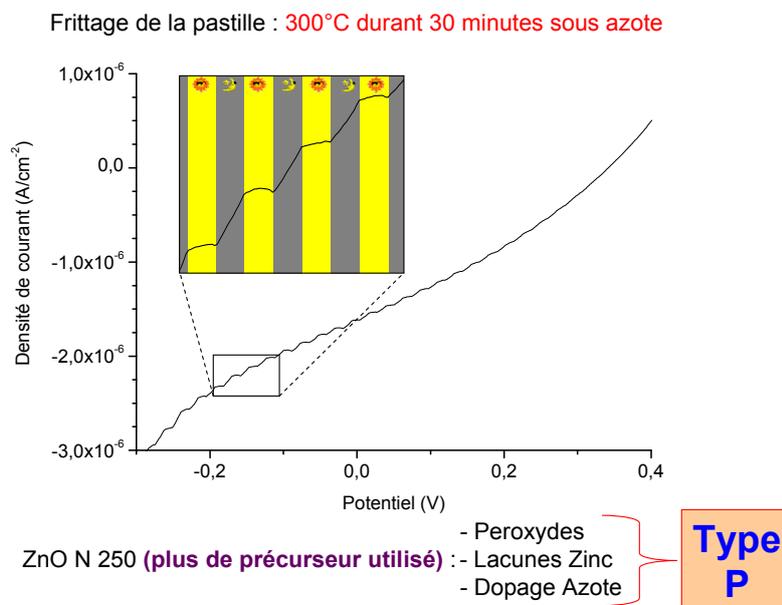
L'utilisation de différents mélanges de pâtes et de différentes techniques de dépôt n'ont pas permis d'obtenir une couche ayant une conductivité de type p. Plusieurs hypothèses peuvent expliquer ce comportement, mais il n'a pas été possible de mettre au point des manipulations pour les confirmer. Il est possible que le colorant ou le médiateur oxydoréducteur puisse réduire ou oxyder selon le potentiel les défauts créés et donc faire perdre l'azote inséré dans le matériau. Une autre hypothèse possible est la réaction de constituants des pâtes avec notre matériau réduisant la quantité de peroxyde ou de lacune de zinc dans le matériau. Enfin, une dernière possibilité est un effet de la température lors du frittage de la couche, comme il a été observé sur les pastilles lors du test de conductivité. Ces éventualités seront étudiées dans le futur pour envisager l'utilisation de ce matériau en cellule solaire à colorant.

### 2. Travail sur les conditions expérimentales

Lors de l'étude de nitruration réactive du peroxyde de zinc pour obtenir des composés de type ZnON, le seul paramètre expérimental qui a été étudié est la température du second palier. Dans le but de synthétiser une grande quantité de matériau, les conditions expérimentales ont été changées lors d'une seconde étude avec l'utilisation de 500mg de précurseur au lieu de 300mg lors de l'étude en température. L'ensemble des autres paramètres de nitruration tels que le flux de gaz, les durées de palier et les températures de palier ont été conservées.

Lors de ces manipulations, les résultats ont été équivalents au niveau de la composition, du DRX et de la spectroscopie Raman, confirmant l'obtention de ZnO avec des groupements peroxydes, des lacunes de zinc et de l'azote.

Lors des tests de conduction pour les composés obtenus à des températures inférieures à 300°C, des oscillations faibles sont notées en réduction, suggérant l'obtention d'un type p. Le contraste avec les produits obtenus à des températures supérieures est marqué, cependant les oscillations sont moins visibles que pour les produits obtenus lors de la première partie de ce travail (Figure 95). L'obtention d'un composé de type p marqué au test de spectro-photo-électro-chimie n'a pas été facilitée par l'augmentation de la masse de précurseur lors de la nitruration.



**Figure 95 : Courbe  $i(V)$  pour des composés obtenus avec 500mg de précurseurs.**

Cela confirme le caractère primordial de l'étude des conditions expérimentales d'obtention du ZnON. La manipulation de nitruration doit être mieux comprise, ce qui doit permettre d'améliorer le taux de lacunes de zinc dans ZnO, ainsi que le taux de groupements peroxydes et d'azote pour obtenir un caractère p plus prononcé. Les perspectives sont donc un travail sur les conditions expérimentales avec élaboration d'un plan d'expériences pour faire varier différentes conditions telles que la masse de précurseurs, le flux de  $N_2$ , le flux de  $NH_3$ , les rampes de montée et descente en température ainsi que les températures de palier afin d'établir les meilleures conditions d'obtention d'oxyde de zinc dopé azote présentant des lacunes de zinc et des liaisons peroxyde de type p.

### 3. Applications ?

Les perspectives d'applications pour ce matériau sont multiples. En effet, il peut, à moyen terme, devenir un légitime candidat à un remplacement du matériau GaN dans la fabrication de composants électroniques inorganiques (diodes, transistors et conducteurs électriques transparents), ainsi que dans la fabrication de vitrages intelligents transparents générateurs de courant électrique (cellules photovoltaïques tout solide transparents), ou encore l'électronique de spin et la photocatalyse. Il sera possible d'utiliser ce matériau dans des composites avec un polymère afin d'atteindre d'autres

propriétés concernant ces composites. On peut enfin envisager l'utilisation de ce matériau dans nos cellules solaires à colorant, une fois l'origine de la transition vers un matériau n trouvée.

## V. Conclusion

Nous avons au cours de ce chapitre présenté l'obtention d'un matériau original et non répertorié à ce jour, un oxyde de zinc lacunaire en zinc dopé à l'azote et présentant une conductivité de type p.

Notre travail montre que des conditions très précises sont nécessaires pour l'obtenir. En effet nous avons stabilisé de l'azote dans le matériau pour obtenir un type p grâce à la stabilisation conjointe de liaisons peroxyde O – O dans le matériau et de lacune de zinc.

Ce matériau peut être utilisé dans une multitude d'applications après un travail sur les conditions de son obtention afin de valider le procédé expérimental et de trouver une voie de synthèse plus facile pour obtenir de grandes quantités de matériau. Il est aussi envisagé de tenter en collaboration avec un autre laboratoire, son dépôt en couches minces afin de réaliser une première homojonction à partir de ZnO.

## VI. Bibliographie

- [1]D. C. Reynolds, D. C. Look, B. Jogai, *Solid State Communications* **1996**, 99, 873.
- [2]D. M. Bagnall, Y. F. Chen, Z. Zhu, T. Yao, *Applied Physics Letters* **1997**, 70, 2230.
- [3]A. Janotti, C. G. Van de Walle, *Applied Physics Letters* **2005**, 87, 122102/1.
- [4]A. Janotti, C. G. Van de Walle, *Journal of Crystal Growth* **2006**, 287, 58.
- [5]R. Cusco, E. Alarcon-Llado, J. Ibanez, L. Artus, J. Jimenez, B. Wang, M. J. Callahan, *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics* **2007**, 75, 165202/1.
- [6]D. C. Look, *Materials Science & Engineering, B: Solid-State Materials for Advanced Technology* **2001**, B80, 383.
- [7]U. Ozgur, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S. J. Cho, H. Morkoc, *Journal of Applied Physics* **2005**, 98, 041301/1.
- [8]R. D. Vispute, S. S. Hullavarad, D. E. Pugel, V. N. Kulkarni, S. Dhar, I. Takeuchi, T. Venkatesan, *Thin Films and Heterostructures for Oxide Electronics* **2005**, 301.
- [9]A. Janotti, C. G. Van de Walle, *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics* **2007**, 76, 165202/1.
- [10]B. Xiao, Z. Ye, Y. Zhang, Y. Zeng, L. Zhu, B. Zhao, *Applied Surface Science* **2006**, 253, 895.
- [11]Y. J. Zeng, Z. Z. Ye, J. G. Lu, W. Z. Xu, L. P. Zhu, B. H. Zhao, S. Limpijumnong, *Applied Physics Letters* **2006**, 89, 042106/1.
- [12]W. Liu, F. Xiu, K. Sun, Y.-H. Xie, K. L. Wang, Y. Wang, J. Zou, Z. Yang, J. Liu, *Journal of the American Chemical Society*, 132, 2498.
- [13]C. B. Tay, S. J. Chua, K. P. Loh, *Journal of Physical Chemistry C*, 114, 9981.
- [14]G. Mueller, *Physica Status Solidi B: Basic Research* **1976**, 76, 525.

- [15]D. J. Chadi, *Applied Physics Letters* **1991**, *59*, 3589.
- [16]S. Limpijumng, S. B. Zhang, S.-H. Wei, C. H. Park, *Physical Review Letters* **2004**, *92*, 155504/1.
- [17]K. Iwata, P. Fons, A. Yamada, K. Matsubara, S. Niki, *Journal of Crystal Growth* **2000**, *209*, 526.
- [18]D. C. Look, D. C. Reynolds, C. W. Litton, R. L. Jones, D. B. Eason, G. Cantwell, *Applied Physics Letters* **2002**, *81*, 1830.
- [19]Z.-Z. Ye, J.-G. Lu, H.-H. Chen, Y.-Z. Zhang, L. Wang, B.-H. Zhao, J.-Y. Huang, *Journal of Crystal Growth* **2003**, *253*, 258.
- [20]S. Chakrabarti, B. Doggett, R. O'Haire, E. McGlynn, M. O. Henry, A. Meaney, J. P. Mosnier, *Superlattices and Microstructures* **2007**, *42*, 21.
- [21]A. Tsukazaki, H. Saito, K. Tamura, M. Ohtani, H. Koinuma, M. Sumiya, S. Fuke, T. Fukumura, M. Kawasaki, *Applied Physics Letters* **2002**, *81*, 235.
- [22]K. Nakahara, H. Takasu, P. Fons, A. Yamada, K. Iwata, K. Matsubara, R. Hunger, S. Niki, *Applied Physics Letters* **2001**, *79*, 4139.
- [23]T. Ohshima, T. Ikegami, K. Ebihara, J. Asmussen, R. Thareja, *Thin Solid Films* **2003**, *435*, 49.
- [24]M. Sumiya, A. Tsukazaki, S. Fuke, A. Ohtomo, H. Koinuma, M. Kawasaki, *Applied Surface Science* **2004**, *223*, 206.
- [25]C. W. Zou, R. Q. Chen, W. Gao, *Solid State Communications* **2009**, *149*, 2085.
- [26]J. Li, R. Kykyneshi, J. Tate, A. W. Sleight, *Solid State Sciences* **2007**, *9*, 613.
- [27]J. L. Lyons, A. Janotti, C. G. Van de Walle, *Applied Physics Letters* **2009**, *95*, 252105/1.
- [28]J. Zhang, S. Xue, L. Shao, *Journal of Semiconductors*, *31*, 043001/1.
- [29]M. Mapa, C. S. Gopinath, *Chemistry of Materials* **2009**, *21*, 351.
- [30]N. Uekawa, Y. Mitani, T. Kojima, K. Kakegawa, *Journal of the Ceramic Society of Japan* **2009**, *117*, 283.
- [31]N. Uekawa, N. Mochizuki, J. Kajiwara, F. Mori, Y. J. Wu, K. Kakegawa, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2003**, *5*, 929.
- [32]F. Tessier, P. Maillard, F. Chevre, K. Domen, S. Kikkawa, *Journal of the Ceramic Society of Japan* **2009**, *117*, 1.
- [33]J. H. Blumbergs, D. G. MacKellar, S. Berkowitz, *Application: US Patent 3332882*, **1967**.
- [34]L. Gettleman, D. J. Fischer, C. Farris, *Journal of Biomedical Materials Research* **1983**, *17*, 731.
- [35]L. L. Kerr, X. Li, M. Canepa, A. J. Sommer, *Thin Solid Films* **2007**, *515*, 5282.
- [36]A. Morandeira, G. Boschloo, A. Hagfeldt, L. Hammarstrom, *Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112*, 9530.

## Conclusion générale

Durant le travail de thèse présenté dans ce manuscrit, plusieurs résultats significatifs ont été obtenus. Tout d'abord, un mode opératoire pour la synthèse reproductible de films mésoporeux de NiO a été mis au point. Ce protocole permet l'obtention de films homogènes d'épaisseur ajustable en fonction des conditions expérimentales. Les cellules solaires réalisées à partir de ces films présentent des caractéristiques photovoltaïques similaires voire supérieures à celles repertoriées dans la littérature lors de la publication de nos résultats en 2009. Depuis, des progrès ont été accomplis par L. Le Pleux et sont reportés dans sa thèse (*Conception de cellules photovoltaïques à base de semi-conducteurs de type p sensibilisés par un colorant*). La caractérisation de ces films de NiO a par ailleurs permis de démontrer la présence systématique de nickel métallique. Nous émettons l'hypothèse que le nickel élémentaire, même en faible quantité, a un effet bénéfique sur les performances photovoltaïques des cellules à colorant à base d'oxyde de nickel en favorisant notamment la dissociation de la paire électron-trou photogénérée.

Par ailleurs, deux semiconducteurs de type p ont été étudiés en vue d'un remplacement à terme de l'oxyde de nickel comme photocathode. La synthèse hydrothermale de  $\text{CuGaO}_2$  en présence d'éthylène glycol a permis l'obtention de nanoparticules. Ces particules sont gris claires et présentent une conductivité de type p. Le protocole de synthèse, facilement extrapolable à d'autres compositions chimiques, permet de contrôler la couleur du matériau final au travers de sa nanostructuration. Les premières caractéristiques photovoltaïques mesurées sont très prometteuses puisque des résultats comparables à ceux acquis avec NiO sont obtenus. La préparation de poudre nanométrique de  $\text{LaOCuS}$  par réaction solvothermale dans l'éthylène diamine est novatrice également. Là encore, il nous est possible de corrélérer couleur et taille des particules et d'orienter nos synthèses en fonction des propriétés escomptées. Si la forte mobilité des porteurs de type p de ce matériau est connue, elle n'a malheureusement pas pu être mise à profit pour la réalisation de cellules à colorant. En effet, l'utilisation d'un tel matériau nécessiterait la mise au point d'un nouveau médiateur rédox dont la formulation n'a pu être entreprise faute de temps.

L'étude de l'oxyde de zinc dopé à l'azote s'est révélée, elle aussi, fructueuse. L'emploi du peroxyde de zinc, précurseur très réactif, a rendu possible la stabilisation du matériau " $\text{ZnO:N}$ " par nitruration à basse température. L'insertion d'ions nitrures qui s'accompagne de la stabilisation de groupements peroxydes et de lacunes de zinc permet la génération d'une conductivité de type p dans une structure hôte de type wurtzite. La réalisation de cellules à colorant n'a pas encore été possible eu égard à une réactivité trop importante de notre matériau vis-à-vis de la pâte utilisée pour le déposer en couche sur la photocathode ou à une instabilité des porteurs de type p après chauffage au-delà de  $400^\circ\text{C}$ . Des études sont encore nécessaires pour synthétiser de façon reproductible le matériau précité en plus grande quantité pour trouver des protocoles expérimentaux pour la réalisation de cellules à

colorant à terme. Par ailleurs, notons que ce matériau présente de réelles potentialités pour la réalisation d'homojonctions ZnO-n/ZnO-p ainsi que pour des applications en photocatalyse.

Diverses perspectives restent ouvertes et feront l'objet d'une thèse à venir.

Tout d'abord, la recherche de matériaux semiconducteurs de type p susceptibles de remplacer NiO reste d'actualité notamment pour augmenter le potentiel en circuit ouvert des cellules photovoltaïques réalisées. La mobilité et la conductivité des matériaux synthétisés seront également examinées avec attention pour favoriser l'écoulement des charges et la séparation électron-trou. Le recours à des méthodes de caractérisation autres que la photoélectrochimie sera sans doute nécessaire. Des mesures d'effet Hall sur couches minces seraient idéales pour confirmer de façon indubitable le type p ou le type n d'un semiconducteur. Par ailleurs, si une large variété de matériaux est susceptible de présenter les propriétés recherchées, force est de constater que la substitution d'un anion  $O^{2-}$  par un anion  $N^{3-}$  constitue une voie séduisante pour générer une conductivité de type p.

En second lieu, on peut toujours s'interroger à ce jour sur les raisons qui font que NiO est le composé roi pour la préparation de cellules à colorant de type p. Il apparaît donc d'une importance capitale de mener parallèlement à une recherche de prospection, des études visant à mieux comprendre le fonctionnement des différents composants d'une cellule en s'intéressant à chacune des interfaces existantes. Dans ce cadre, le positionnement de chacun des niveaux énergétiques, la courbure des bandes à la surface des grains, etc doivent être déterminées expérimentalement. C'est là sans doute un passage obligé pour une optimisation des transferts de charge au travers des interfaces, ce qui est nécessaire à l'accroissement des rendements des cellules à colorant.

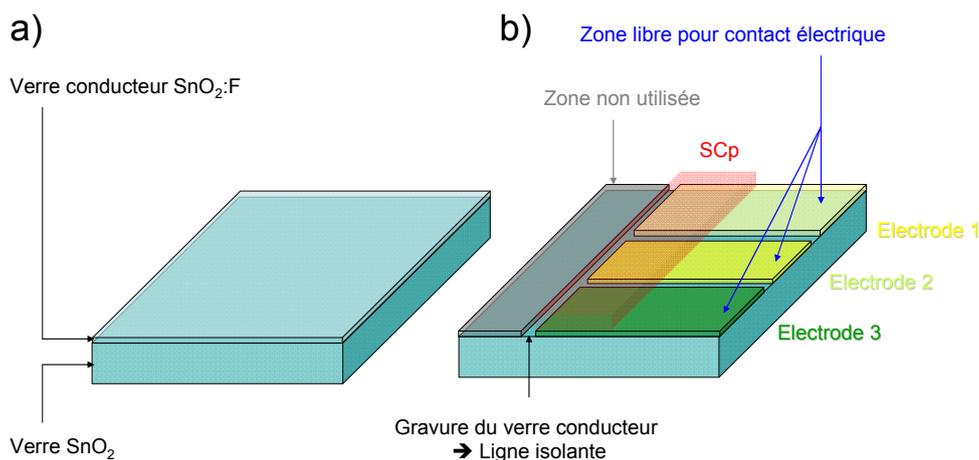
# Annexe 1 :

La caractérisation des cellules solaires à colorant : montage et tests photovoltaïques.

## I. Préparation préliminaire des substrats

Lors de la thèse, des substrats de verre, recouverts d'une fine couche d'oxyde d'étain dopé au fluor (FTO pour Fluor Tin Oxide) ont été utilisés. Ces substrats se présentent sous la forme de plaque de verre aux dimensions suivantes : 2,5\*2,5\*0,5cm. (Figure 96a)

La couche conductrice a été séparée en trois électrodes par une légère gravure de sa surface. Ces zones sont indiquées sur la Figure 96b.



**Figure 96: (a) Représentation d'un substrat de verre conducteur, (b) Représentation du substrat après gravure de sa surface et indication des différentes zones (électrodes et zone non utilisée)**

Un substrat est utilisé pour y créer trois électrodes. Sur ces électrodes, il est possible de déposer ensuite une couche de semiconducteur représentée virtuellement en rouge. Cette pratique permet d'obtenir trois résultats photovoltaïques pour une même couche de semiconducteur déposée et de tirer des lois de comportement en observant l'écart type sur les résultats.

Après gravure, les substrats sont lavés par sonification. Dix lavages successifs sont effectués durant dix minutes chacun dans les bains suivants : 3\* éthanol – 3\* acétone.

Cette étape effectuée, les substrats sont prêts à être utilisés pour y déposer une couche de semiconducteur

## II. Préparation des électrodes

### A. Zone de dépôt

Lors du dépôt de la pâte par doctor blading qui est précisé ci après, il faut délimiter les zones à déposer sur le substrat. Pour cela, la délimitation d'électrode sur le substrat par gravure du verre conducteur a été exposée. Afin de ne pas déposer de semiconducteur sur l'intégralité du substrat, un

scotch de la marque 3M© sera utilisé pour servir de référence pour marquer l'épaisseur du dépôt. Une représentation de la manipulation est présentée en Figure 97.

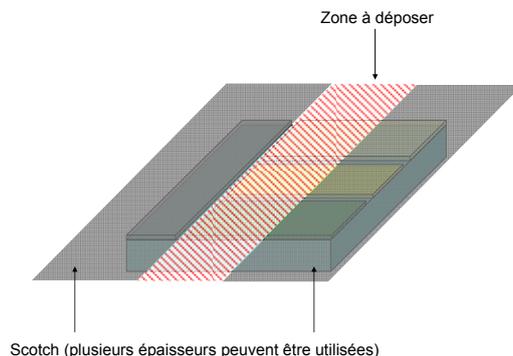


Figure 97 : Zone de dépôt réel délimitée par des scotchs lors d'une manipulation en doctor blading

## B. Dépôt par doctor blading

Le dépôt par doctor blading se fait avec une pâte qui est préparée à l'IMN. La méthode du doctor blading est indiquée dans le chapitre trois. Ici sera uniquement indiquée la méthode de préparation de la pâte qui sera utilisée pour les semiconducteurs de type p autre que NiO.

Dans le but de préparer des pâtes adaptables facilement à d'autres techniques de déposition, le travail a été fait à partir de modèles définis pour du screen printing [1]. Parmi ces pâtes, et après optimisations, une pâte sera utilisée en « routine » pour chacun des semiconducteurs qui seront présentés. Le modèle de pâte est le suivant : Solvant : Ethylhexanol, Additifs : Poly éthylène glycol, acide hydroxy-benzoïque, ethyl cellulose.

*Complément : Selon les semiconducteurs, la viscosité de la pâte est différente. Il faudrait, lors d'essais poussés, prendre en compte la masse volumique du semiconducteur et de la pâte afin d'adapter le mélange.*

Cette pâte est préparée au laboratoire CEISAM sous forme de deux solutions distinctes, l'une de solvant pure, et l'autre de solvant + additifs.

Généralement 100 mg de semiconducteur sont employés pour un mélange de 500  $\mu\text{L}$  de solvant pur et 150  $\mu\text{L}$  de solvant + additifs.

La pâte est ensuite broyée au broyeur planétaire à 500 tours par minute durant une heure, puis récupérée et déposée sur la cellule en doctor blading. La technique du doctor blading a été illustrée dans le chapitre 3.

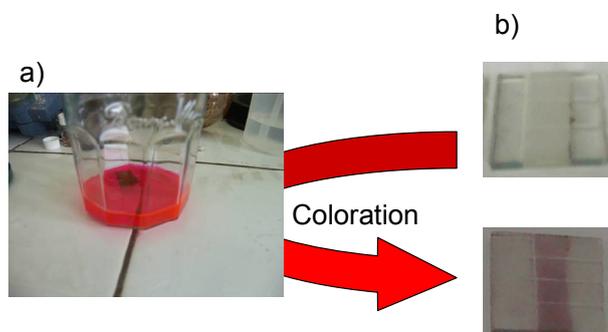
## C. « Frittage » de la couche déposée

Une fois le substrat séché sous hotte, un film est obtenu sur le substrat qu'il faut « fritter » afin d'améliorer les interfaces entre grains, ainsi que l'adhésion sur le substrat.

Pour cela, aucune méthode particulière ne sera décrite dans cette annexe, le long travail sur le « frittage » durant ma thèse a démontré que celui-ci devait être optimisé selon les composés utilisés. En effet, chaque composé a une réactivité différente vis-à-vis de l'atmosphère de « frittage », de la température ainsi que de la rampe en température. La présence de la pâte, qui est évacuée principalement sous forme de dioxyde de carbone lors du « frittage » peut mener à des réactions de réduction partielle du matériau, voir totale. Ainsi, une attention particulière a été portée lors des essais de montage de cellules, au « frittage » des composés, en faisant varier les paramètres tels que la température, l'atmosphère, la tenue de rampe de montée et descente.

## D. Coloration de la couche de semiconducteur

Le dépôt d'un colorant sur les électrodes est très simple à mettre en œuvre en théorie. En effet, un bain de colorant est préparé au CEISAM contenant le solvant adéquat en fonction du colorant. Il suffit de plonger l'électrode une nuit telle que présentée en Figure 98 pour obtenir une coloration de celle-ci.



**Figure 98 : (a) Teinte des électrodes de NiO dans un bain colorant+solvant (b) Electrode de CuGaO<sub>2</sub> avant et après coloration**

Cependant, le processus de coloration, bien que simple en apparence, est cinétiquement long. Il convient donc de chauffer le bain lors du processus d'adsorption afin d'améliorer le greffage du colorant sur le semiconducteur. A la sortie du bain, après avoir lavé l'électrode, elle peut être utilisée pour un test photovoltaïque.

### III. Test photovoltaïque des cellules

Afin de tester les électrodes obtenues, plusieurs étapes de montage de la cellule sont nécessaires.

#### A. Montage d'une cellule

##### 1. Préparation des contacts

Lors du montage d'une cellule complète (constituée d'une cathode active et d'une anode passive en platine), le contact électrique entre la cellule et le potentiostat a été amélioré afin de ne pas rendre ce point résistif lors du test. Pour relier la cellule au potentiostat, une pince crocodile est employée, cependant, la surface de la cellule étant peu rugueuse, les contacts ne sont pas facilités.

Ainsi, en routine, quelques milligrammes d'étain sont fondus sur un bord de la cellule pour pouvoir brancher la pince crocodile plus facilement sur les électrodes.

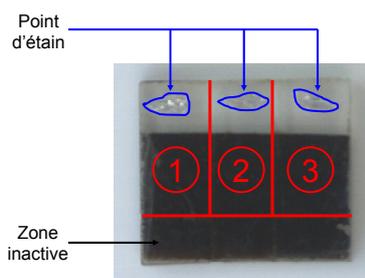


Figure 99 : Contacts à l'étain sur les électrodes (1-2-3)

##### 2. Montage de la cellule

Le montage total de la cellule se fait au dernier moment pour conserver un électrolyte à la concentration voulue. Un mélange d'iodure/triiodure est utilisé, le solvant est du carbonate de propylène. Ce solvant est ajouté sur la cellule à l'aide d'une pipette, puis on colle la plaque de platine qui est utilisée en contre électrode. Le montage d'une cellule en vue d'un test est schématisé en Figure 100. A noter que la cellule est gravée (représenté par un carré noir) afin que la zone de gauche du substrat conducteur ne soit pas connectée à la contre électrode.

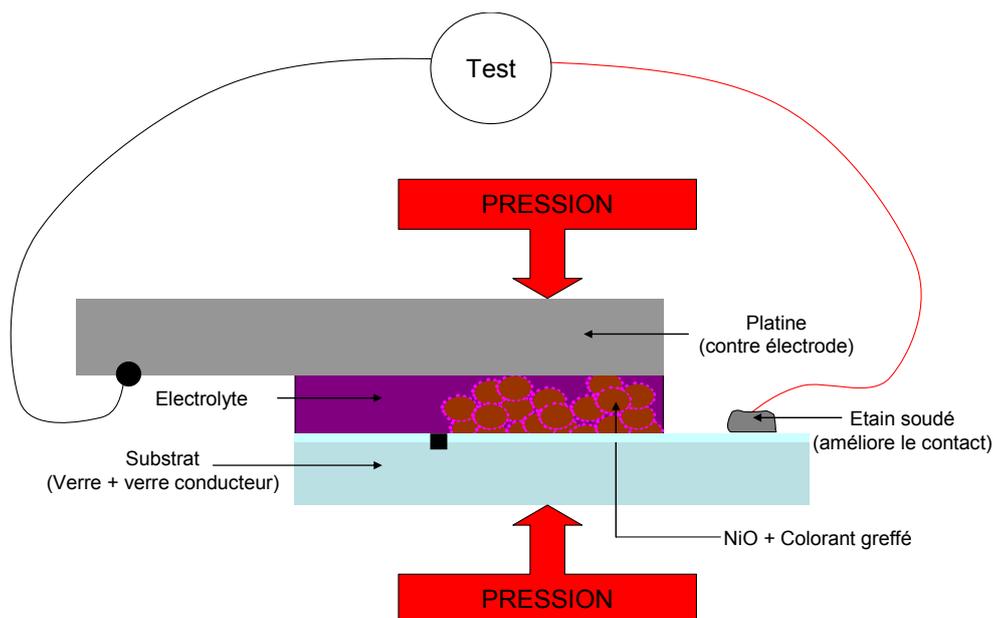


Figure 100 : Montage d'une cellule avant test vue de profil.

## B. Manipulation courant/tension d'une cellule

### 1. Banc de Test solaire

On utilise un simulateur solaire qui reproduit le spectre normalisé AM1.5G qui est décrit dans l'annexe sur le flux solaire. On utilise ensuite des pinces crocodiles pour brancher notre système à un potentiomètre qui est calibré sur ordinateur avec un logiciel développé au sein de l'Université de Nantes.

Ce logiciel permet de régler différentes contraintes du système, telles que le potentiel de départ et de fin, le delta de potentiel imposé au circuit ainsi que le retard entre la mise au potentiel et la mesure du courant.

### 2. Résultats

La courbe  $I(V)$  obtenue a typiquement l'allure qui est décrite en Figure 2. De cette courbe, on peut extraire le photopotential de circuit ouvert ( $V_{OC}$ ), le photocourant de court circuit ( $J_{SC}$ ), la puissance maximale  $P_{MAX}$  délivrée par la cellule (puissance à laquelle sont associées une tension  $V_M$  et une intensité  $I_M$ ), et le facteur de forme  $FF$  défini par le rapport  $FF = \frac{J_M V_M}{J_{SC} V_{OC}}$ .

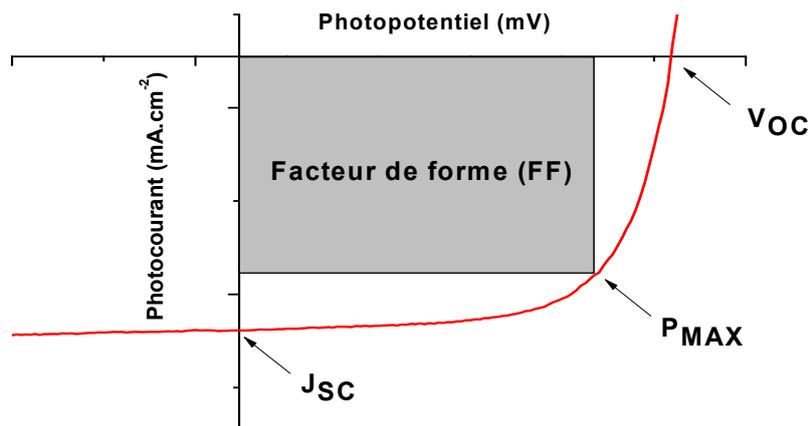


Figure 101 : Courbe de test courant/tension [I(V)] d'une cellule solaire.

Des valeurs  $V_{OC}$ ,  $J_{SC}$ ,  $P_{MAX}$  et  $FF$  peuvent être déduits le rendement de la cellule solaire qui s'exprime par l'équation  $\eta = \frac{J_{SC} V_{OC} FF}{P_s}$ , où  $P_s$  est la puissance de l'excitation lumineuse ( $P_s \sim 1000$  W/m<sup>2</sup> pour un spectre standard AM1.5G).

Une parenthèse peut être effectuée sur le courant au noir obtenu lorsqu'on teste une cellule. En effet, on obtient le courant typique d'une diode, avec une tension de claquage à laquelle on passe vers un composé conducteur. Il est possible de déterminer la valeur de ce courant. Il existe une formulation pour retrouver le comportement idéal d'une diode, donc d'une cellule au noir, celle-ci est indiquée en Équation 12

$$J_{noir}(V) = J_0 (e^{qV/k_B T} - 1)$$

Équation 12 : Courant au noir d'une cellule photovoltaïque

Dans cette équation,  $J_0$  est une constante,  $K_B$  est la constante de Boltzmann ( $1,380 \times 10^{-23}$  J.K<sup>-1</sup>). Cette équation peut être utilisée dans notre cas pour déterminer la différence à l'idéalité de notre courant au noir, qui serait symbolique de phénomènes non désirés qui seraient actifs dans la cellule.

Pour nos manipulations, le courant au noir dans la zone que l'on observe sera toujours quasi nul. Les essais que nous avons menés sont donc représentatifs des courants réels obtenus par nos cellules.

## IV. Bibliographie

[1] D. S. Tsoukleris, I. M. Arabatzis, E. Chatzivasiloglou, A. I. Kontos, V. Belessi, M. C. Bernard, P. Falaras, *Solar Energy* **2005**, 79, 422.

# Annexe 2 :

Le flux solaire.

Etymologiquement, le mot photovoltaïque dérive du grec ancien « *photos* » (φωτος) qui signifie lumière, et du terme « *volta* » qui fait référence au physicien Alessandro Volta, premier à avoir découvert le procédé de la pile en 1800. Une cellule photovoltaïque sera donc dans son sens le plus général, un dispositif qui, exposé à la lumière, générera un courant électrique.

La source d'énergie, le soleil, est un nuage interstellaire qui se condense sous l'effet de la gravité, dont la température est de l'ordre de  $10^7$  degrés Kelvin en son centre et environ 6000 K à sa surface. Le flux énergétique constant produit par des réactions thermonucléaires qui prennent forme à sa surface traverse l'atmosphère terrestre, qui est alors considérée comme un filtre. Le flux lumineux qui frappe la Terre est donc considérablement amoindri par rapport à celui qui est émis par le soleil.

Pour caractériser la part d'énergie reçue en fonction de l'épaisseur de l'atmosphère traversée on utilise le nombre de masse d'air (AM). Ainsi, lorsque le soleil est au zénith, le flux reçu au niveau de la mer est de l'ordre de  $1300\text{W/m}^2$ . Ce flux est défini comme rayonnement solaire pour une masse d'air de 1 (AM1). Le rayonnement a traversé l'atmosphère sur une épaisseur de 7.8 kilomètres.

Lorsque le soleil se déplace plus bas dans le ciel, le rayonnement lumineux traversera une plus grande quantité atmosphérique, ce qui lui fera perdre une plus grande quantité d'énergie. Ainsi, avec un soleil à  $30^\circ$  sur l'horizon, on définit les conditions AM2. Hors atmosphère, à haute altitude, on définit les conditions AM0. Les conditions AM0 sont utiles pour les applications spatiales.

Le spectre standard de la lumière du soleil équivalent à un flux continu de  $1000\text{W/m}^2$  est défini comme étant AM1.5, c'est-à-dire que le rayonnement aura parcouru une distance 1,5 fois supérieure au parcours minimal du rayonnement du soleil dans l'atmosphère. On peut écrire AM1.5G pour discuter du rayonnement global, incluant le rayonnement direct et le rayonnement diffus, on écrit AM1.5D pour indiquer uniquement le rayonnement direct. La Figure 102 reporte le spectre du rayonnement de référence utilisé comme base dans l'industrie pour définir les conditions de test des panneaux photovoltaïques (AM1.5G).

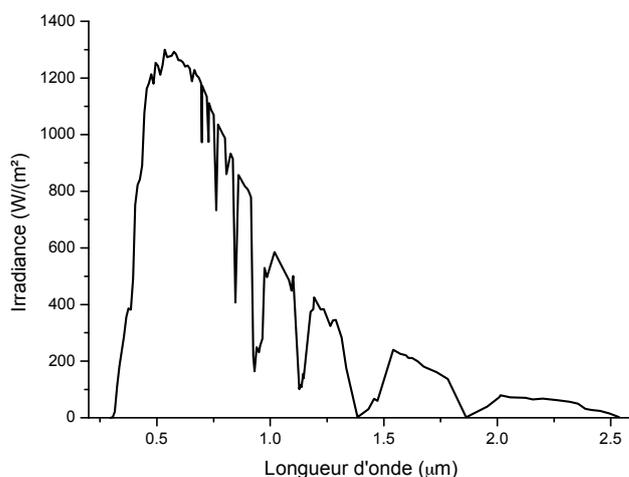


Figure 102 : Spectre solaire énergétique normalisé (AM1.5G)

Si l'on analyse le flux solaire, 46% du rayonnement se situe dans le visible, 49% dans le proche infrarouge et le reste du rayonnement est dans l'ultraviolet.

# Annexe 3 :

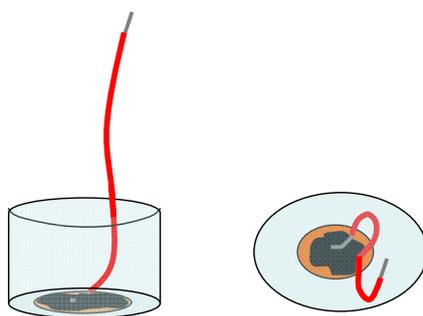
Préparation d'un échantillon pour le test de spectro-photo-électro-chimie.

La méthode de préparation de l'échantillon pour un test de spectro-photo-electro-chimie est décrite ici, ainsi que le dispositif expérimental qui a été utilisé pour effectuer les manipulations de spectro-photo-électro-chimie.

L'échantillon est utilisé sous forme pulvérulente. La première étape de préparation consiste en un pastillage de l'échantillon. Pour cela, la poudre est agglomérée sous forme de pastille sous une pression de 100 bars/cm<sup>2</sup>, soit deux tonnes par cm<sup>2</sup>. Une attention particulière est portée pour l'obtention de surfaces propres et planes. Ainsi deux rondelles de papier glacé sont préparées pour couvrir la poudre lors du pastillage. Cela permet de s'affranchir de la présence d'impureté en surface sur la pastille, et permet d'obtenir une meilleure homogénéité des surfaces de la pastille.

Les pastilles sont ensuite frittées sous atmosphère d'azote. Durant le travail de thèse, un « frittage » court sera effectué dont la température et la durée dépendra des composés testés. En effet, lors de ce travail, certains composés auront une conductivité de type p instable en fonction du « frittage ». Les cas particulier suscités seront évoqués au cours des chapitres avec une description du « frittage » employé pour les pastilles. En routine, le « frittage » est effectué trois heures à 450°C sous balayage continu d'azote.

La pastille est ensuite « soudée » à un film conducteur électrique. Pour cela une laque argent ou carbone est déposée à l'aide d'une spatule fine, voire d'un cure dent. La pastille ainsi que la partie du fil dénudé pour effectuer le contact est introduite dans une résine de type époxy. Cela permet de préserver l'électrode semiconductrice créée de tout court circuit sur le fil électrique. Une représentation schématique de l'ensemble est donnée en Figure 103. Cette représentation n'est pas idéale pour l'évacuation des charges par le contact arrière de la pastille, en effet il faut recouvrir toute la pastille de laque conductrice afin d'avoir un rendement de collecte maximal.

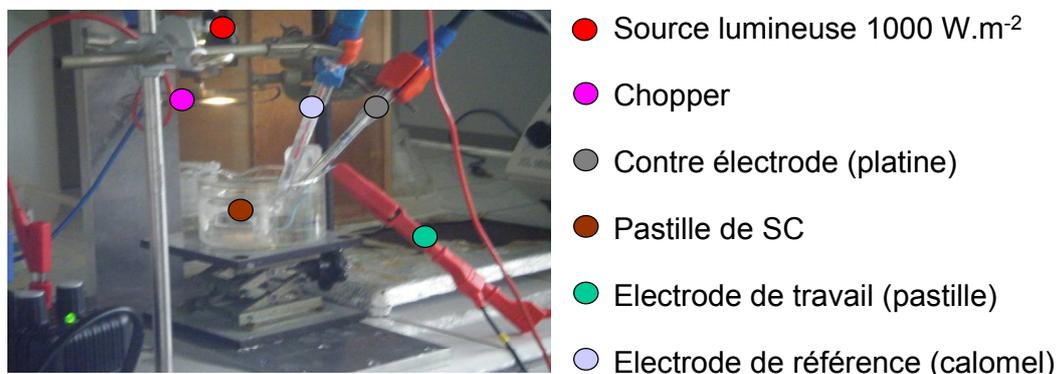


**Figure 103 : Représentation schématique de l'électrode semiconductrice vue de dessus et de profil.**

La partie de la pastille qui est à la surface de la résine est ensuite poncée. Le but est d'obtenir une surface abrasée afin de maximiser les réactions possibles entre l'électrolyte et le semiconducteur. Pour cela le papier à poncer utilisé a des tailles de grains variant de 500 à 4000 graduellement.

Une fois ces étapes effectuées, l'électrode semiconductrice est prête et peut être utilisée dans un test de spectro-photo-électro-chimie.

Le montage expérimental est représenté en photographie dans la Figure 104. Ce montage est effectué au CEISAM, qui possède un potentiostat/galvanostat de meilleure précision ( $10^{-9}$ A) que ceux de l'IMN.



**Figure 104 : Photographie du montage de test de conduction des semiconducteurs.**

On utilise ici un montage à trois électrodes. La première est notre électrode semiconductrice, la seconde est une contre électrode de platine et la troisième est une électrode de référence au calomel saturée. Son potentiel par rapport à l'ENH est de  $E = 0,248\text{V}$ .

Ces électrodes sont plongées dans un bain électrolytique constitué de sels de perchlorate de lithium, ou d'acide sulfurique dans l'eau qui est utilisé comme solvant. La concentration est de l'ordre de 1 mole par litre.

Ce montage est éclairé par un simulateur solaire qui reproduit la lumière normalisée AM1.5G.

Un chopper tourne entre la source lumineuse et la pastille semiconductrice afin d'obtenir une illumination périodique. Ce montage permet donc de faire varier à une vitesse choisie, l'illumination sur le semiconducteur et de faire passer la jonction entre le semiconducteur et l'électrolyte de son régime sous obscurité à son régime sous illumination.

Le logiciel fourni avec le potentiostat permet de faire varier le potentiel en réglant le pas de mesure et les potentiels de début et de fin de cycle.

# Annexe 4 :

La spectro-photo-électro-chimie :  
Détails théoriques.

Cette partie annexe de la thèse permet de présenter de façon plus détaillée l'électrolyte utilisé lors du test de spectro-photo-électro-chimie ainsi que l'interface créé lors de la jonction d'un électrolyte avec un semiconducteur. Le but n'étant pas de détailler à outrance la physique de ce contact, des rappels théoriques seront effectués afin de mettre en relief les divers problèmes expérimentaux qui peuvent survenir lors des tests effectués, ce qui explique la divergence entre les cas théoriques présentés dans le chapitre 2 et les cas expérimentaux obtenus dans les chapitres 4 et 5.

## A. Rappel sur l'échelle énergétique / en potentiel

L'échelle des potentiels (en volt) des couples n'est pas normée par rapport à une échelle en énergie (en électron volt). Des scientifiques ont tenté de mettre en corrélation ces énergies par différentes manipulations. Le niveau d'énergie de l'espèce  $H^+/H_2$  est donc situé sur l'échelle par rapport au niveau du vide à  $-4.5$  eV. Les deux échelles d'énergies peuvent être corrélées, elles sont tracées en Figure 105. Les raisonnements de la thèse sont fait sur l'échelle des énergies, qui est donc reliées à celle des potentiels. Il est possible d'exprimer les niveaux d'énergies de chacune des espèces dans les deux échelles d'énergies. A noter l'éventualité d'exprimer le niveau d'énergie  $E_{Ox/Red}$  uniquement par rapport au potentiel du couple en volt :  $E(eV) = -e \cdot E(V) - 4.5$ . Dans la communauté, deux échelles sont utilisées, soit en énergie, soit en potentiel. Chacune selon sa propre philosophie, il convient à chacun de noter avec attention les échelles sur les schémas afin de ne pas faire de raisonnement dans le mauvais sens, l'échelle des potentiels étant inversement graduée par rapport à l'échelle en énergie.

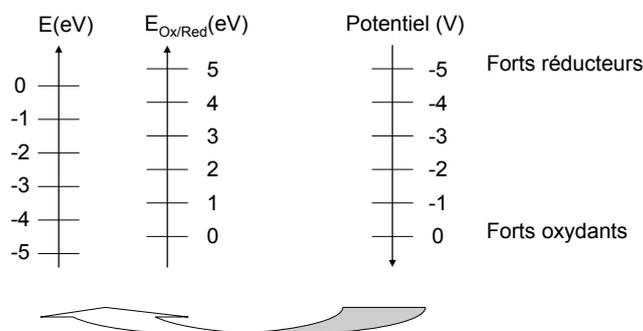


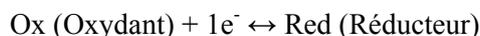
Figure 105 : Echelles d'énergies par rapport au niveau du vide et au potentiel du couple  $H^+/H_2$ , correspondance avec les potentiels électriques.

## B. Précision sur les électrolytes

### 1. Généralités sur l'oxydoréduction

Un électrolyte est une solution contenant des ions. Par comparaison, les semiconducteurs sont conducteurs électroniques alors que les électrolytes sont conceptions ioniques. Cependant, la présence des ions dans la solution leur permet de conduire indirectement le courant. Les ions sont mobiles, et

sont des espèces chimiques capables d'être donneuses ou accepteuses d'électrons. Lorsque les espèces passent d'un état accepteur à un état donneur, on parle de réaction de transfert de charge, plus généralement ce sont des réactions d'oxydoréduction. Une telle réaction a lieu lorsque la solution est à l'interface d'une électrode, capable de lui transférer des électrons.



**Équation 13 : Réaction de transfert de charge d'une solution à l'interface d'une électrode**

Cette réaction est réversible. Elle peut être menée uniquement par l'espèce constituant la solvant de l'électrolyte, si aucune autre espèce oxydoréductrice est présente en solution. Le cas de l'eau a été discuté dans le

chapitre 2. Les réactions d'oxydoréduction se font à un potentiel fixe. Ce potentiel n'est pas mesurable dans l'absolu. On le normalise donc par rapport au potentiel de l'électrode normale à l'hydrogène, donc au couple oxydoréducteur  $H^+/H_2$ . Le potentiel redox est, par comparaison, le niveau de Fermi du couple oxydoréducteur. Il est la valeur du potentiel d'équilibre auquel une électrode sera astreinte si elle est plongée en solution dans un bain électrolytique.

*Complément : En électrochimie les potentiels d'oxydoréduction sont notés E. Ce symbole est utilisé ici pour l'énergie. Nous dissociérons ces deux notations en indiquant en indice l'espèce dont nous parlons pour le potentiel d'oxydoréduction. Soit  $E_{Ox/Red}$*

D'après l'échelle en énergie et en potentiel présentée en Figure 105 et ayant pour zéro le potentiel de l'électrode normale à hydrogène, les potentiels d'équilibre des couples oxydoréducteurs qui sont positifs sont relatifs à des espèces qui prennent des électrons, ce sont donc des oxydants. Les potentiels d'équilibre négatifs sont relatifs aux espèces qui donnent des électrons, ce sont les réducteurs. Ces potentiels d'équilibres sont notés  $E_O$ . Ils sont donnés en Volt par rapport à l'électrode normale à l'hydrogène.

Typiquement, les états électroniques des espèces oxydoréductrices peuvent être décrits comme ceux des semiconducteurs. Il est possible de définir un niveau d'énergie vide ou rempli par des électrons pour chacune de ces espèces. Cet état est caractéristique de l'état oxydant ou réducteur de l'espèce. Concernant les oxydants, on définit cet état comme vide, capable d'accepter un électron, pour les réducteurs on le définit comme rempli, capable de céder un électron. Il est possible, pour le niveau d'énergie du couple oxydoréducteur, de définir une probabilité d'occupation de Fermi Dirac (les notations suivantes sont utilisées : pour les états vides : [Ox] et pour les états occupés [Red]). Ainsi, pour définir le potentiel redox d'une espèce, il est possible d'utiliser la loi de Nernst. Celle-ci permet d'obtenir le niveau de Fermi en électronvolt d'un couple oxydoréducteur.

$$E_{Ox/Red} = E_O + \frac{RT}{nF} \text{Log} \frac{[Ox]}{[Red]}$$

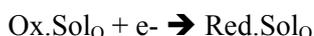
**Équation 14 : Loi de Nernst pour le potentiel oxydoréducteur d'un couple**

Avec  $E_0$  le potentiel normal du couple, R la constante des gaz parfaits, F la constante de Faraday et n le nombre d'électrons échangés dans la réaction d'oxydoréduction.

## 2. Existence de la sphère de solvation

Lors de la mise en solution d'un oxydant ou d'un réducteur, l'ion s'entoure d'une couche de solvation polarisée. Cette couche est caractérisée par une énergie de réorganisation selon que l'espèce est un réducteur ou un oxydant, on note cette énergie respectivement  $\lambda_{\text{Red}}$  et  $\lambda_{\text{Ox}}$ . Selon les espèces que l'on considère, les énergies de la couche de solvation sont différentes, cependant, l'écart entre  $\lambda_{\text{Red}}$  et  $\lambda_{\text{Ox}}$  est de l'ordre d'un électronvolt. La sphère de solvation rentre dans la réaction d'oxydoréduction. Pour décrire ce phénomène, dans la suite de la partie la description de l'état de cette couche sera notée  $\text{Sol}_{\text{Red}}$  et  $\text{Sol}_0$  selon que les couches de solvations soient sous forme réduites ou oxydées. La réaction de transfert de charge totale s'écrirait donc :  $\text{Ox.Sol}_0 + e^- \leftrightarrow \text{Red.Sol}_{\text{Red}}$

En réalité, les transferts de charge pour les espèces oxydants et réducteurs peuvent être précisés pour coller davantage à la réalité. Si l'on prend pour exemple une réduction, le transfert de charge se fait en deux étapes cinétiquement distinctes. La première étape concerne le changement d'état de l'espèce ( Équation 15). La seconde étape sera une relaxation de la couche de solvation qui s'accompagne d'une perte d'énergie thermique (Équation 16).



Équation 15 : Réduction de l'espèce Ox

Équation 16 : Relaxation de la couche de solvation de Ox

Cependant, la couche de solvation n'est pas stable, elle fluctue selon une loi de probabilité gaussienne pour cause d'agitations thermiques. Il est donc possible, selon l'échelle d'énergie, inverse à l'échelle des potentiels, de représenter la distribution des états des espèces oxydoréductrices dans un diagramme d'énergie (Figure 31).

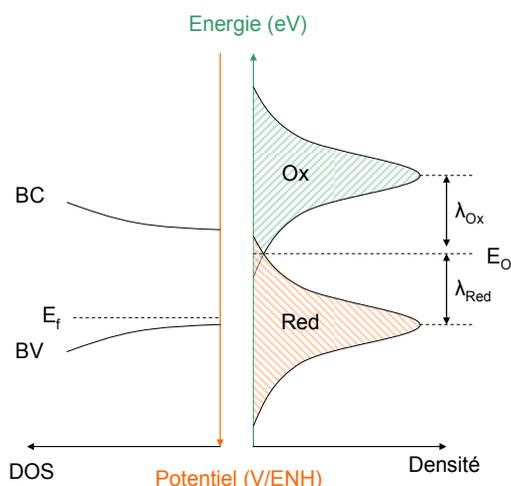


Figure 106 : Distribution des états énergétiques d'un couple oxydoréducteur en solution et représentation du diagramme énergétique d'un semiconducteur de type p

Sur cette figure, les niveaux énergétiques du semiconducteur et de l'électrolyte (espèce oxydoréductrice) sont représentés avant contact. Cette association fictive est logique au vue de l'utilisation dans la prochaine partie d'une jonction entre un semiconducteur et un électrolyte. Il est donc possible de décrire ces deux espèces d'un point de vue énergétique. La description se fait sur un même plan énergétique. Cette description sera effectuée dans la troisième partie de cette annexe.

## C. Jonction entre un semiconducteur et un électrolyte

Le cas d'une jonction entre un semiconducteur et un électrolyte va maintenant être décrit de façon théorique. Cela permet d'effectuer une approche simplifiée de la physique en jeu dans ce contact. Le cas d'un semiconducteur de type n et de type p sera discuté, ainsi que la physique mise en jeu lors d'une telle jonction et le comportement de la jonction en fonction du potentiel fixé à l'ensemble.

Lors d'une jonction entre ces deux espèces, la thermodynamique montre que ces systèmes peuvent échanger des électrons, et donc égaliser leurs niveaux de Fermi. Le système qui, avant jonction, avait un niveau de Fermi supérieur à l'autre va donner des électrons au second système. Cet échange électronique conduit à la formation de chaque coté de la jonction de zones chargées différemment par rapport au cœur de l'espèce. En effet, l'échange n'est possible que pour des charges mobiles, qui sont les électrons, ainsi une zone dite de charge d'espace qui possède un peuplement de charge propre sera créée coté semiconducteur, et une zone avec accumulation d'ions sera créée du coté de l'électrolyte.

### 1. Couches formées lors de la jonction

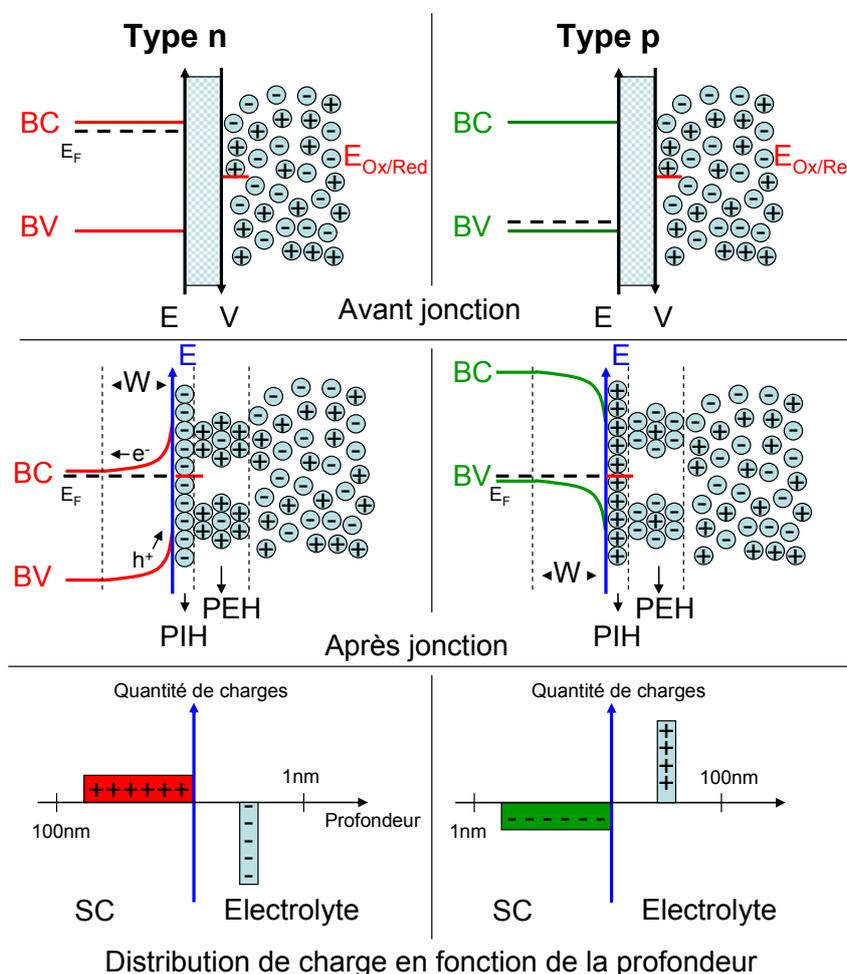
Concernant le semiconducteur, à l'état d'équilibre le niveau de Fermi est attaché à la bande de valence pour un type p et à la bande de conduction pour un type n. Les niveaux d'énergies sont stables dans l'intégralité du matériau. Lors de la mise en jonction, le niveau de Fermi du semiconducteur va se déplacer pour s'équilibrer avec le niveau de Fermi de l'électrolyte. Ce déplacement va entraîner une courbure des bandes du semiconducteur tout en conservant, à la surface, les placements de bandes initiaux. Le phénomène « bloquant » ces bandes est nommé l'ancrage de bandes. La zone de courbure ainsi créée ne sera plus peuplée par des charges mobiles mais uniquement par des charges ionisées. Les charges mobiles, qu'elles soient des trous ou des électrons vont migrer en surface du matériau ou dans le cœur selon la courbure. Cette zone, ainsi dépeuplée de charges mobiles est nommée zone de charge d'espace et son épaisseur est notée  $W$ .

La relation de Mott-Schottky peut être utilisée pour obtenir la capacité différentielle de la couche de charge espace, ainsi que la couche de Helmholtz (nom de la couche qui se forme du coté de l'électrolyte). Si l'on mesure la capacité de notre couche en fonction du potentiel, et que l'on trace  $C^{-2}(V)$ , alors on obtient une droite. La pente de cette droite permet d'obtenir le type de semiconducteur

selon qu'elle est positive ou négative. De plus l'abscisse à l'origine permet de déterminer le taux de dopage du matériau.

Concernant l'électrolyte, il n'est peuplé que de charges mobiles. On définit les couches créées à l'interface par le modèle d'Helmholtz. Selon ce modèle, la couche de Helmholtz est constituée de deux plans différents, le plan interne et le plan externe de Helmholtz. Le plan interne étant à la surface du semiconducteur et l'externe étant compris entre le plan interne et le reste de l'électrolyte avec une dispersion d'ions normale. Cette couche permet de compenser la zone de charge d'espace par une accumulation d'ions en surface.

La constitution des différentes zones évoquées sont représentées en Figure 107. Ici l'électrolyte et le semiconducteur sont représentés avant et après jonctions.



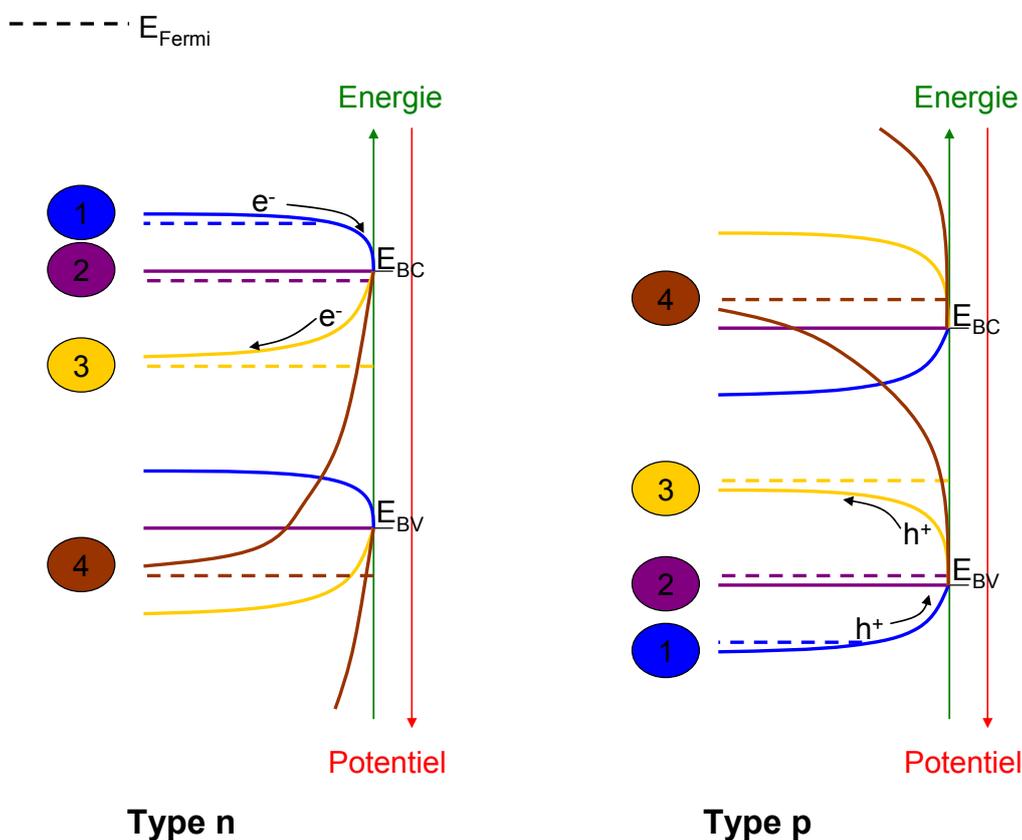
**Figure 107 : Représentation schématique du semiconducteur et de l'électrolyte avant et après la jonction**

En pratique, cette vision de l'électrolyte est incorrecte. En effet, il existe des charges adsorbées à la surface du semiconducteur. Ces charges se réarrangent avec les liaisons pendantes du semiconducteur. Les charges piégées vont créer des niveaux d'énergies à l'interface qui seront situés

dans la bande interdites. Ces états sont donneurs ou accepteurs. Ils ne modifient pas le comportement général de la jonction, mais peuvent altérer les capacités observées.

## 2. Raisonement sur le déplacement des bandes du semiconducteur

L'objectif de cette partie est de redéfinir le placement des bandes d'énergies du semiconducteur en fonction du niveau de Fermi à l'équilibre. Cela permettra de décrire plusieurs régimes du semiconducteur en fonction du déplacement des charges au niveau des bandes courbées. Pour cela, il faut définir la couche de charge d'espace avec des variations de paramètres de constitutions qui ne se font que selon un axe perpendiculaire à la surface. La courbure des bandes du semiconducteur est induite uniquement par la polarisation de la surface. Lors de cette polarisation, le potentiel d'équilibre sera celui de la solution. Quatre situations différentes peuvent découler de ces conditions de départ selon le déplacement du niveau de Fermi de l'électrolyte. Ils sont présentés en Figure 108.



**Figure 108 : Diagramme d'énergie des deux types de semiconducteurs en fonction de la polarisation. 1 : Accumulation, 2 : Bandes plates, 3 : Désertion, 4 : Inversion**

La première situation représentée sur la Figure 108 concerne le cas d'accumulation. Dans ce cas, la densité de porteurs majoritaires augmente à la surface du semiconducteur. Pour le type p, la polarisation va courber les bandes vers le haut, pour le type n, la polarisation va courber les bandes vers le bas (selon une échelle en énergie et non en potentiel).

Le deuxième cas concerne la situation où le semiconducteur est polarisé sans courbure de bandes. C'est le potentiel de bande plate, la zone de charge d'espace est donc nulle, nous trouvons ici le placement des bandes à l'équilibre.

Le troisième cas indiqué concerne une situation de désertion. Dans cette configuration, les bandes du semiconducteur de type n sont courbées vers le bas, les bandes du semiconducteur de type p sont courbées vers le haut. La polarisation ne doit pas être forte, sinon le semiconducteur passe dans la quatrième situation qui est nommée situation d'inversion. Ici, la polarisation est assez forte pour provoquer un enrichissement de la surface en porteurs minoritaires. Ainsi, la quantité de porteurs de charge majoritaires en surface est plus faible que la quantité de porteurs minoritaires. Outre la polarisation assez forte, cette situation, pour intervenir, doit être accompagnée d'une excitation pour générer des porteurs, elle peut être thermique, lumineuse...

### 3. Description des courants en jeu pour une jonction sous obscurité

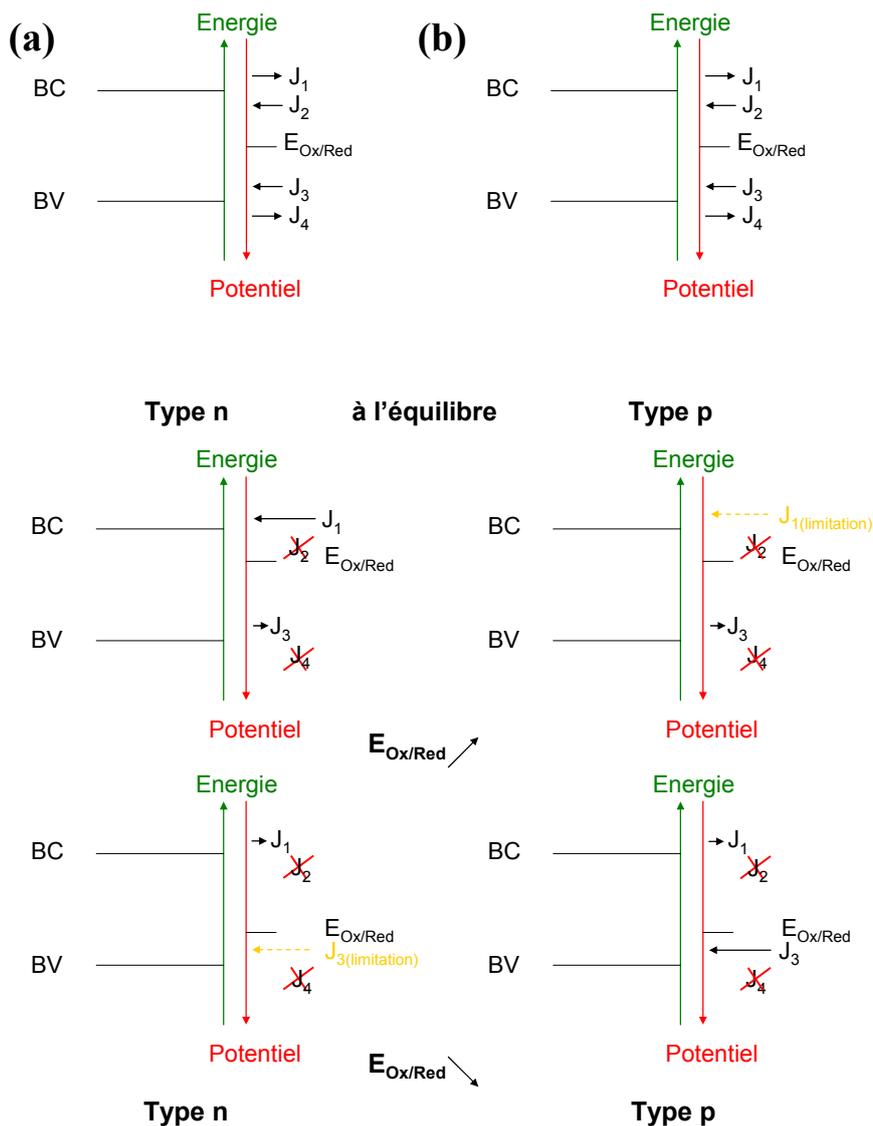
Pour effectuer une description de la jonction et des courants qui seront visibles lors d'une mesure courant/tension, les conditions initiales dans lesquels le système est placé sont les suivantes : La surface sera considérée comme pas absorbante d'espèce, ainsi la quantité de charge adsorbée est négligeable devant la quantité de charge de l'électrolyte et du semiconducteur disponibles. Lors de la variation du potentiel de la solution par l'intermédiaire d'un potentiostat, la courbure de bande du semiconducteur sera modifiée. Le niveau de Fermi du semiconducteur sera uniquement dicté par la valeur du potentiel que l'on impose à la solution. C'est la polarisation du semiconducteur définie comme la différence entre le potentiel d'équilibre du semiconducteur et le potentiel imposé à la solution.

L'unique variation de potentiel se fera donc dans la zone de charge d'espace du semiconducteur. Elle permettra, en fonction des courbures de bandes, à des réactions d'oxydoréductions d'avoir lieu avec l'électrolyte. Lors de l'échange électronique entre l'électrolyte et le semiconducteur, plusieurs courants d'échanges seront observés. Il est possible d'observer deux courants, l'un d'oxydation et l'autre de réduction pour chacune des bandes caractéristiques du semiconducteur (valence et conduction).

Ces courants seront représentés dans la partie suivante par des symboles :  $J_1$  et  $J_4$  pour les courants de réduction respectivement issus de la bande de conduction et la bande de valence.  $J_2$  et  $J_3$  pour les courants d'oxydation respectivement issus de la bande de conduction et la bande de valence.

Dans la suite de l'exposé, le semiconducteur est considéré en situation d'inversion. Pour les autres situations (accumulation et inversion) il faut se trouver à des potentiels plus grands que ceux des bandes de valence et de conduction. Ce qui ne sera pas le cas pour les différents cas expérimentaux qui seront étudiés.

Si l'on applique le cas d'un semiconducteur de type p, dans une situation de désertion, les courants  $J_2$  et  $J_4$  ne seront pas prépondérants. En effet peu de recouvrement de la bande de conduction existe avec des états réduits, et de la bande de valence avec les états oxydés de l'électrolyte. Lors de l'augmentation du potentiel au dessus du niveau de l'électrolyte le courant  $J_3$  va augmenter fortement alors que dans le même temps le courant  $J_1$  va augmenter faiblement. Pour une diminution du potentiel en dessous du niveau de l'électrolyte, c'est la situation inverse. Ces cas sont présentés dans la Figure 109.

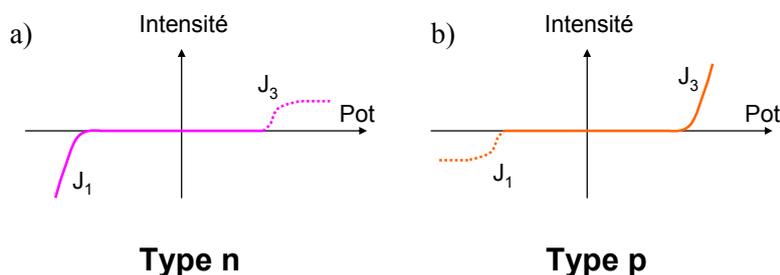


**Figure 109 : Situation à l'équilibre et variation des courants en fonction de la valeur du potentiel pour un type n (a) et un type p (b)**

La limitation du courant  $J_1$  dans ce cas est facteur de l'existence des électrons dans la bande de conduction, ainsi que leurs mobilités jusqu'à la surface. Les réactions dus à la présence des porteurs minoritaires vont être limitées par la concentration et la mobilité des porteurs. Cette limite peut aussi

exister dans le cas de la réaction des porteurs majoritaires si la mobilité, ou la quantité de porteurs est faible.

Le raisonnement concernant les semiconducteurs de type n est le même. En effet, ici, les courants  $J_1$  et  $J_3$  ont des valeurs qui croissent dans le sens inverse du cas expliqué précédemment, en fonction du potentiel redox. Il est donc possible de tracer, dans l'obscurité, les courants qui seront obtenus en utilisant un potentiostat qui balaye différents potentiels. Le principe de la manipulation est le même que pour l'électrolyse de l'eau. Le résultat aussi, car le courant  $J_3$  va permettre l'oxydation de l'eau et le courant  $J_1$  sa réduction. Les courants visibles selon la manipulation sont donc représentés dans la Figure 110.



**Figure 110 : Courbes  $i(V)$  obtenues avec une jonction semiconducteur/électrolyte sous obscurité pour un type n (a) et pour un type p (b)**

#### 4. Courants obtenus par la jonction électrolyte/SC sous illumination

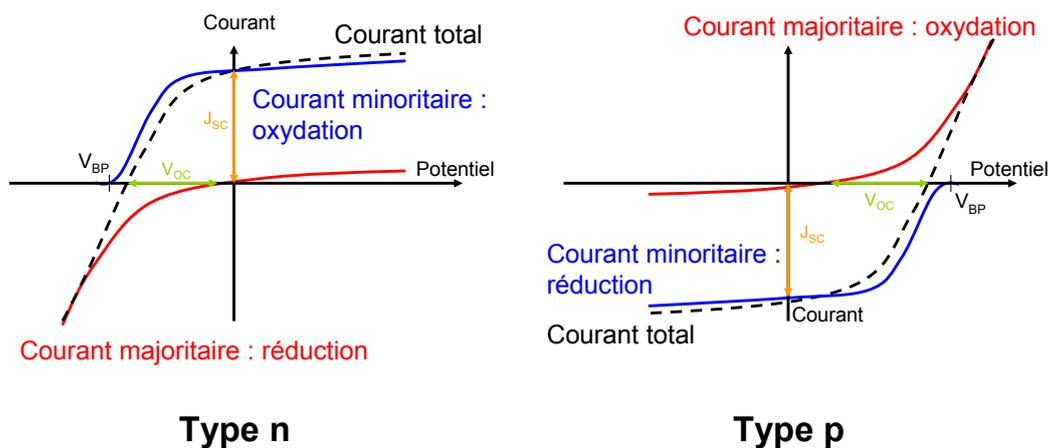
Lors de l'illumination, l'absorption d'un photon d'une énergie supérieure au gap du semiconducteur conduit à la génération d'une paire électron/trou dans la bande de valence. Si l'énergie est suffisante l'électron est promu dans la bande de conduction. Les effets induits par l'absorption d'un photon ont été discutés au cours du chapitre 2 de ce manuscrit.

L'illumination permet donc l'augmentation de la densité des porteurs majoritaires et minoritaires dans le semiconducteur. On note ici  $P_{\text{majo}}$  et  $P_{\text{mino}}$  la densité de porteurs majoritaires et minoritaires dans un semiconducteur, quel que soit son type. La variation de la quantité de porteurs sera notée  $\Delta P_{\text{majo}}$  pour les porteurs majoritaires et  $\Delta P_{\text{mino}}$  pour les porteurs minoritaires. L'effet de l'illumination induira une évolution de chacune des quantités de charge. On notera les variations suivantes :  $\Delta P_{\text{majo}} \ll P_{\text{majo}}$  et  $\Delta P_{\text{mino}} \gg P_{\text{mino}}$ . De plus, si le semiconducteur est au cœur d'une jonction, et par la création d'une zone de charge d'espace, la paire électron/trou ainsi créée peut être séparée avec la migration des porteurs vers la surface et le cœur du matériau.

Les courants discutés dans la partie suivante sont représentés sur la Figure 32. Les porteurs minoritaires au sein du matériau vont migrer vers la surface, et les porteurs majoritaires vont migrer vers le cœur du matériau. Ces mouvements de porteurs vont créer, en surface, une différence de

potentiel aux bornes du semiconducteur, cette différence est notée photopotential, c'est le potentiel de circuit ouvert que nous avons vu lors des tests de cellules à colorant. De plus, le photopotential maximal que l'on peut obtenir est égal à la différence entre le potentiel de bande plate et le potentiel de la solution électrolytique. Le photopotential sera noté  $V_{OC}$ . Ce photopotential s'accompagne d'un courant généré par la paire électron trou une fois séparée. En effet, les porteurs minoritaires qui viennent en surface peuvent être captés par la solution d'électrolyte. Si l'échange se fait, il y a apparition d'un courant qui sera anodique pour un type n (injection de trous en solution) et qui sera cathodique pour les types p (injection d'électrons dans la solution). Le courant ainsi généré sera le courant de court circuit ( $J_{SC}$ ). Il observé dépend de la quantité de photons absorbées ainsi que du transfert de porteurs minoritaires du semiconducteur vers la solution d'électrolyte. Ce transfert est supposé stable dans le temps à illumination constante, il est dépendant du potentiel de la solution électrolytique et sera augmenté lorsque les bandes se courberont vers une désertion plus forte. Par ailleurs, ce courant sera dépendant de la longueur de diffusion des porteurs dans le semiconducteur.

Lors d'une manipulation avec un potentiostat telle que décrite auparavant sous obscurité, il y aura existence d'un courant supplémentaire qui est représenté sur la Figure 32.



**Figure 111 : Caractéristiques courant/tension d'une jonction entre un semiconducteur et un électrolyte sous illumination**

Cependant, cette vision de la jonction est idéale, en effet, plusieurs facteurs rentrent en compte et vont altérer le signal du courant obtenu.

Comme lors de toutes réactions chimiques, il est possible d'assister à une recombinaison des charges avant l'injection de celles ci dans la solution d'électrolyte. Cette recombinaison aura un double effet, elle va diminuer la quantité de courant créée par les porteurs minoritaires, car certains ne seront pas injectés dans l'électrolyte, de plus la recombinaison va amoindrir le champ électrique créé et donc diminuer le photopotential observé. Plus la vitesse de recombinaison est rapide par rapport à la vitesse

de transfert de charge et plus ces effets seront intenses. Cette recombinaison n'a aucun effet sur l'ancrage des bords de bandes.

Un autre cas est intéressant à discuter, il est possible de ne pas avoir d'espèce oxydoréductrice en solution. Dans ce cas, seules les impuretés permettent d'effectuer une réaction. Elles ne vont pas pouvoir définir de potentiel fixe, ce qui induira une courbure de bande aléatoire et donc des courants de valeurs aléatoires.

Quelques phénomènes peuvent induire des mouvements de bandes d'énergies du semiconducteur en surface. En effet, dans ces exemples, seuls des cas où les bandes étaient ancrées en surface ont été présentés avec la zone de charge d'espace qui rectifiait le changement du niveau de Fermi. Cependant, les bords des bandes restent ancrés par l'action de la couche d'Helmholtz et un changement de potentiel dans le plan interne d'Helmholtz. Des phénomènes peuvent entraver l'ancrage des bandes du semiconducteur. Le premier d'entre eux est une adsorption spécifique d'ions de la solution à la surface du semiconducteur. En effet, l'adsorption d'ions induira une chute de potentiel dans la couche de Helmholtz, et donc une déviation du potentiel de bandes plates. Elle peut être due à l'adsorption d'anions ou de cations et concerne donc les deux types de semiconducteurs. D'autres parts, il est possible qu'il y ait des variations de potentiels dus à la présence d'acides ou de bases dans la solution. En effet, cette présence peut induire une chute de potentiel due à la dissociation d'espèce dans les couches de Helmholtz. Un passage d'un pH nul à un pH de quatorze dans l'eau à 25°C engendre une différence de potentiel de l'ordre de 0,8V.

Ces différents facteurs rentrent en compte lors des manipulations effectuées en photoélectrochimie. Cependant, ils prennent une part peu importante vis-à-vis de la méthode d'analyse que nous allons mettre en œuvre.



## Résumé :

La thèse avait pour objectif la préparation de semi-conducteurs de type p sous forme de nanoparticules pour la réalisation de cellules à colorant fonctionnant sur le principe inverse aux cellules dites de Grätzel, à savoir par photoinjection de trou d'un colorant à une cathode. Dans ce cadre, nos études ont porté en premier lieu sur la réalisation de films homogènes et d'épaisseur ajustable de NiO par voie hydrothermale. Ces films ont été caractérisés. Ils mettent en exergue de façon systématique la présence d'une portion infime de nickel métallique qui pourrait être à l'origine de l'excellent comportement de ce matériau en photocathode. Cependant, l'accession à de plus haut rendements photovoltaïques nécessite l'obtention d'autres semiconducteurs de type p. A cette fin, la synthèse de nanoparticules de CuGaO<sub>2</sub> par voie hydrothermale avec de l'éthylène glycol comme agent réducteur a été entreprise. La réalisation de cellules à colorant à partir de ce matériau conduit à des caractéristiques photovoltaïques prometteuses qui restent à optimiser. Parallèlement, l'oxysulfure de lanthane et de cuivre, LaOCuS, reporté dans la littérature avec une forte mobilité de ses porteurs de charges positifs a pu être stabilisé sous la forme de nanoparticules par voie solvothermale dans l'éthylène diamine. Malheureusement, ce matériau n'a pu être testé pour l'application visée faute d'un médiateur redox adapté. Enfin, la stabilisation de ZnO:N de type p a pu être réalisée par nitruration réactive du dioxyde de zinc ZnO<sub>2</sub>. Le matériau final se caractérise par une structure de type wurtzite qui s'accommode de la présence de groupements peroxydes et d'anions nitrures ainsi que d'une non stœchiométrie en zinc.

Mots clés : semiconducteur de type p, nanoparticules, oxyde, delafossite, oxy-sulfure, ZnO, nitruration, cellule à colorant.

## Abstract :

The objective of the thesis was clearly identified as the synthesis of nanostructured p-type semiconductors for the fabrication of p-Dye Sensitized Solar Cells (p-DSSCs). In that framework, our studies concerned first the preparation of crack free homogeneous films of NiO with control of their thickness by an hydrothermal method. Then, a low fraction of metallic nickel was systematically detected which could explain in part the good photovoltaic performances of solar cell with NiO as photocathode. However, to achieve higher yield, NiO must be replaced by an other p-type semiconductor to deliver higher  $V_{oc}$ . In that context, the synthesis of CuGaO<sub>2</sub> nanoparticles by an hydrothermal method was undertaken with ethylene glycol as reducing agent. p-DSSC was set up with this material and exhibits interesting photovoltaic performance. In parallel, synthesis of nanoparticles of LaOCuS was carried out. Unfortunately, this compound has not been tested in dye sensitized solar cell because of a lack of an appropriate redox mediator. Finally, the stabilization of p-type ZnO:N was performed by nitridation of zinc peroxide ZnO<sub>2</sub>. This compound crystallizes with a wurtzite structure which accommodates the presence of peroxide groups, nitride anions and zinc vacancies.

Keywords : p-type semiconductor, nanoparticles, oxide, delafossite, oxy-sulfide, ZnO, nitridation, dye sensitized solar cell.