



Stratégie innovante pour la mise en forme de nanostructures TiO₂/Au à propriétés synergétiques pour le photovoltaïque

Frederic Mesguich

► To cite this version:

Frederic Mesguich. Stratégie innovante pour la mise en forme de nanostructures TiO₂/Au à propriétés synergétiques pour le photovoltaïque. Autre. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2014. Français. ⟨NNT : 2014PA066028⟩. ⟨tel-00978847⟩

HAL Id: tel-00978847

<https://theses.hal.science/tel-00978847v1>

Submitted on 14 Apr 2014

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.



HAL Authorization

THÈSE

PRÉSENTÉE A

L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

ÉCOLE DOCTORALE :
Chimie physique et analytique de Paris VI (ED388)

Par Frédéric Mesguich

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : Chimie des matériaux

Stratégie innovante pour la mise en forme de nanostructures
 TiO_2/Au à propriétés synergétiques pour le photovoltaïque

Directeur de recherche : Abdelhafed TALEB

Soutenue le :

Devant la commission d'examen formée de :

M. Ahmed ENNAOUI	Professeur – IRESEN (Berlin)	Rapporteur
Mme Laurence MOTTE	Professeur – Université Paris 13	Rapporteur
M. Christophe PETIT	Professeur – Université Pierre et Marie Curie	Examineur
Mme Hynd REMITA	Directrice de recherches au CNRS – Université Paris-Sud	Examineur
M. Abdelhafed TALEB	Maitre de conférence – Université Pierre et Marie Curie	Directeur de thèse

Sommaire

INTRODUCTION.....	1
Références.....	6
 CHAPITRE I. PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE.....	7
 1. Synthèse et propriétés des nanoparticules de dioxyde de titane.....	7
1.1. Synthèse par hydrolyse-condensation.....	7
1.2. Structure et état de surface du TiO ₂	16
1.3. Propriétés et applications.....	19
1.4. Amélioration des propriétés photocatalytiques du TiO ₂	21
1.5. Conclusion.....	24
 2. Synthèse et propriétés des nanoparticules d'or	25
2.1. Synthèse par réduction chimique de nanoparticules d'or	25
2.2. Propriétés des nanoparticules d'or.....	30
2.3. Conclusion.....	38
 3. Formation de nanostructures à base de nanoparticules	39
3.1. Techniques d'auto-assemblage.....	39
3.2. Techniques d'enduction.....	42
3.3. Conclusion.....	45
 4. Cellules photovoltaïques et application de l'effet plasmonique aux cellules solaires à colorant .	46
4.1. L'énergie photovoltaïque, de la première à la troisième génération	46
4.2. Cellules solaires à colorant	50
4.3. Cellules plasmoniques : effets de l'introduction de nanoparticules d'or au sein des cellules solaires à colorant.....	58
4.4. Conclusion sur l'application de l'effet plasmonique dans le domaine photovoltaïque.....	79
 5. Conclusion.....	80
 6. Références	81

CHAPITRE II. RESULTATS SUR LA SYNTHÈSE DE NANOPARTICULES DE TiO₂ ET AU 105

1. Synthèses et caractérisations du dioxyde de titane TiO₂.....	105
1.1. Hydrolyse à température ambiante (synthèse A)	105
1.2. Hydrolyse à 85 °C.....	110
1.3. Synthèse hydrothermale de nanoparticules de TiO ₂	113
1.4. Cristallinité et stabilité de la phase anatase.....	124
1.5. Agrégation des nanoparticules.....	127
1.6. État de surface et pureté.....	131
1.7. Conclusion.....	134
2. Synthèse et caractérisations des nanoparticules d'or.....	136
2.1. Synthèse par voie aqueuse	136
2.2. Synthèse par voie organique	139
2.3. Conclusion.....	142
3. Conclusion du chapitre II	143
4. Références	143

CHAPITRE III..... RESULTATS SUR LA MISE EN FORME DES FILMS A BASE DE NANOPARTICULES AU/TiO₂ 147

1. Introduction	147
2. Mise en forme de films Au/TiO₂ par centrifugation.....	148
2.1. Morphologie des films de TiO ₂ déposés par centrifugation.....	148
2.2. Adhérence des films de TiO ₂ sur substrat TEC10	155
2.3. Etude de la fissuration des films	159
2.4. Elaboration de films composites Au/TiO ₂	166
3. Propriétés optiques.....	177
4. Etude du transport de masse et de la réactivité des films par microscopie électrochimique à balayage (SECM)	185
4.1. Modélisation de l'influence de la diffusion apparente et de l'épaisseur des films sur l'intensité mesurée	186
4.2. Evaluation de la diffusion apparente au sein des films de TiO ₂ par la méthode SECM	190

4.3. Evaluation de la diffusion apparente au sein des films Au/TiO ₂ et de leur réactivité par la méthode SECM	194
5. Conclusion.....	198
6. Références	199
 CHAPITRE IV..... UTILISATION DES FILMS DE TiO₂ DEPOSES PAR CENTRIFUGATION EN TANT QU'ANODE DE CELLULE SOLAIRE A COLORANT	 205
1. Introduction	205
2. Design de la cellule	209
3. Protection des nanoparticules d'or contre l'oxydation	212
3.1. Protection via dépôt d'une couche uniforme de TiO ₂ amorphe	213
3.2. Utilisation de particules cœur-écorce.....	217
3.3. Utilisation d'un électrolyte non corrosif	222
4. Caractérisations photovoltaïques.....	223
5. Propriétés photoélectriques	230
5.1. Influence de la méthode de synthèse du dioxyde de titane	232
5.2. Influence des traitements de surface et des traitements thermiques.....	233
5.3. Influence des nanoparticules d'or et de leur couche amorphe protectrice	235
6. Conclusion.....	238
7. Références	238
 CONCLUSION GENERALE	 243
 ANNEXES.....	 1
1. Diffraction des rayons X (DRX).....	1
2. Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	3
3. Microscopie Electronique à Transmission (MET) et diffraction électronique	4

4.	Spectrométrie photoélectronique X (XPS)	4
5.	Adsorption de gaz (BET, BJH)	4
6.	Microscopie électrochimique (Scanning ElectroChemical Microscopy - SECM)	5
7.	TRMC	10
	Références.....	12

Introduction

D'après le Nanotechnology Market Forecast [1], le marché des nanotechnologies suit une croissance annuelle de l'ordre de 20 %. Ce marché représenterait actuellement une valeur de 1,6 milliard de dollars. Plus de 1300 produits à base de nanotechnologies étaient sur le marché en 2011, du revêtement de poêle anti adhésive à la vitre auto-nettoyante (Figure 1).

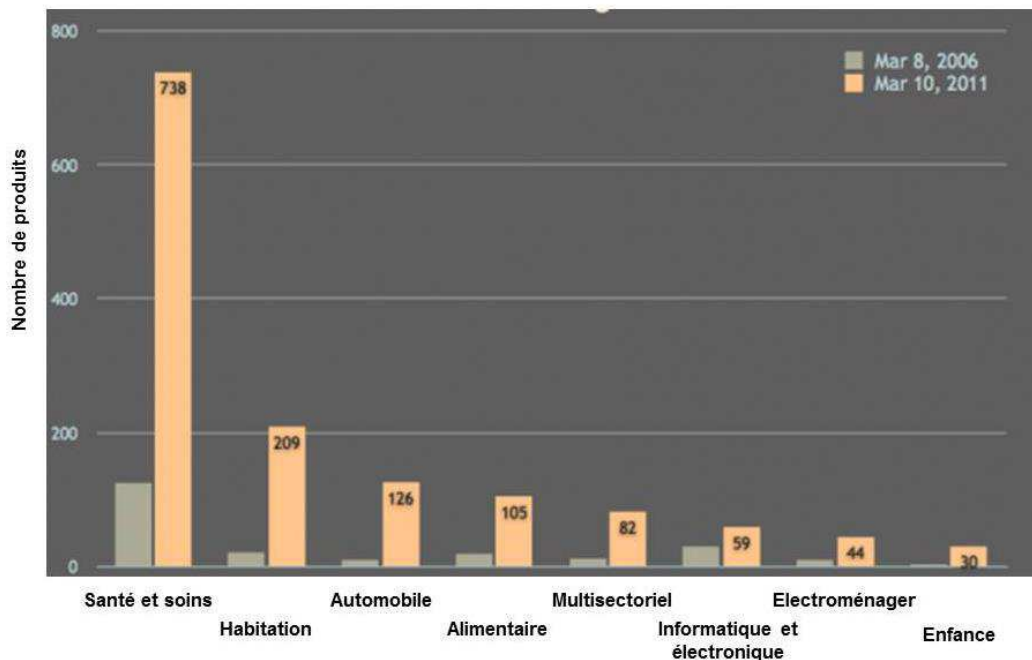


Figure 1: Progression du nombre de produits à base de nanotechnologies par secteur entre 2006 et 2011 [2].

L'argent (principalement sous forme de nanoparticules, pour ses propriétés antibactériennes [3]) et le carbone sont les nanomatériaux les plus utilisés dans ces produits (environ un tiers des produits sur le marché utilisant des nanotechnologies chacun), suivit par les oxydes métalliques tels que SiO_2 , ZnO ou TiO_2 (4,5 % des applications à lui seul). Malgré un intérêt particulier dans le secteur des hautes technologies, les produits à base de nanoparticules d'or ne représentent que 2 % des applications [2].

Le marché des nanopoudres de TiO_2 était estimé à 360 millions de dollars en 2009 avec une croissance prévue à 1,5 milliards de dollars en 2017, en particulier grâce à des applications en rupture photocatalytique de l'eau et en photovoltaïque [4]. C'est dans le cadre d'applications

dans ce dernier domaine qu'ont été étudiées les synthèses de nanoparticules, mise en forme de films nanostructurés et fabrication de dispositifs fonctionnels composés d'un film photosensible de dioxyde de titane et de nanoparticules d'or.

De nos jours, les problèmes environnementaux liés au réchauffement climatique et l'épuisement progressif des ressources en énergies fossiles sont au centre des préoccupations de notre société. Il est désormais crucial de développer de nouveaux moyens pour produire efficacement une énergie propre sans nuire à notre environnement. Cette dernière décennie a montré que les cellules solaires à colorants étaient une technologie photovoltaïque économiquement viable.

Le principe de ces cellules solaires à colorants est présenté dans la Figure 2: la photoanode constituée d'un oxyde poreux semi-conducteur tel que le TiO_2 est rendue sensible à la lumière visible par la présence d'un sensibilisateur tel que le colorant N719 à sa surface. Ce dernier absorbe des photons et dissocie la paire excitonique formée avant d'injecter un électron dans la bande de conduction de l'oxyde semi-conducteur [5]. L'électron est alors véhiculé vers le circuit extérieur à travers l'oxyde [6,7]. Le sensibilisateur est ensuite régénéré par réaction rédox avec un médiateur sous sa forme réduite soluble dans l'électrolyte qui sépare photoanode et cathode [5]. Enfin, la réduction du médiateur oxydé est catalysée par le platine à la cathode, ce qui ferme le « cycle » électrochimique.

Le TiO_2 est le matériau semi-conducteur le plus utilisé dans les cellules solaires à colorant. Il se présente sous différentes phases cristallines : brookite, anatase et rutile mais les deux dernières phases sont les plus abondamment utilisées en application photovoltaïque. Les indices de réfraction élevés de ces deux phases (2,5 pour l'anatase et 2,7 pour le rutile) permettent une bonne diffusion de la lumière au sein de photoélectrodes poreuses. Pour les cellules solaires à colorant, l'anatase est la phase de choix pour ses qualités supérieures de conduction électronique et de surface favorable à l'adsorption de sensibilisateur [8]. La pureté de la phase cristalline du matériau et son état de surface influent sur la conduction électronique et le temps de vie des électrons excités au sein du matériau.

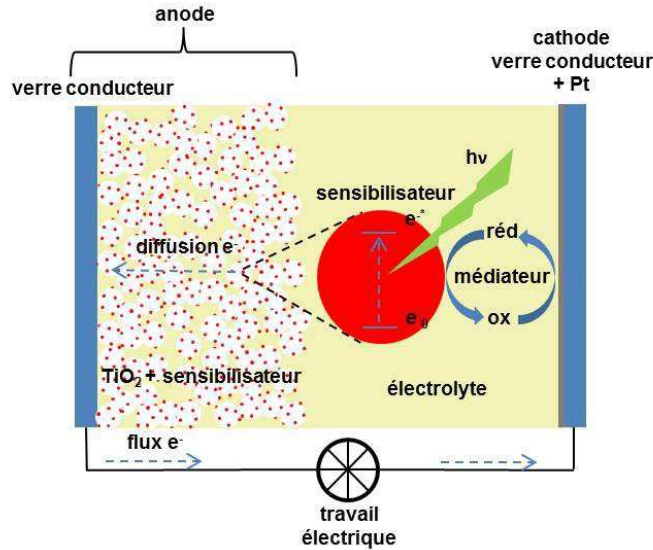


Figure 2: Schéma de fonctionnement d'une cellule solaire à colorant.

Afin d'apporter un rendement de conversion maximal, le sensibilisateur doit absorber la plus grande partie possible du rayonnement incident. Ceci est rendu possible en maximisant la surface de l'anode et la quantité de sensibilisateur y étant adsorbé. Pour cette raison, des films nanoparticulaires sont la plupart du temps utilisés en tant qu'anode. Outre leur impact évident sur la surface spécifique de l'anode, la taille et la morphologie des particules constituant ces films influent sur la conduction électronique à travers le semi-conducteur, la diffusion du médiateur à travers les porosités et la diffusion de la lumière au sein du film, ce qui modifie l'absorption.

L'étape de mise en forme du film de l'anode à partir des nanoparticules de semi-conducteur détermine son épaisseur, son adhésion au substrat, sa cohésion et son homogénéité. L'utilisation de traitements thermiques ou chimiques permet de modifier l'état de surface des particules ainsi que les propriétés de transport y étant associées.

Les sensibilisateurs les plus utilisés car donnant les meilleurs rendements sont des colorants constitués de complexes de métaux de transition. Un nouveau type de cellules, dites plasmoniques, utilisent la synergie entre des nanoparticules de métaux nobles et les matériaux classiques des cellules photovoltaïques. Ces métaux nobles, tels que l'or, présentent un confinement de leurs électrons de conduction conduisant à la création d'une onde dipolaire appelée plasmon pouvant rentrer en résonance avec le champ électrique oscillant d'un

rayonnement lumineux incident. La résonnance plasmonique entraîne la création d'un champ électrique de forte intensité aux alentours de la nanoparticule métallique. Les nanoparticules d'or présentent une section efficace d'absorption jusqu'à 100 fois supérieure à leur dimension et leur absorption d'un photon permet l'injection d'un électron au sein du semi-conducteur sur lequel elles sont déposées. Outre cette propriété de sensibilisation, les nanoparticules à effet plasmon peuvent permettre l'amélioration du rendement de cellules solaires utilisant des colorants grâce à leurs propriétés de diffusion, l'amélioration de l'absorption du colorant due à la présence du champ créé par le plasmon ou encore la limitation des recombinaisons électron-trou au sein de la cellule.

Dans ce contexte, les principaux objectifs de ces travaux de thèse ont été l'élaboration de nanoparticules d'or et de dioxyde de titane aux caractéristiques chimiques et morphologiques contrôlées, la mise en forme de films nanostructurés par centrifugation à partir de ces nanoparticules et leur utilisation au sein de cellules solaires à colorant afin de rechercher des effets de synergie entraînant l'amélioration du rendement photovoltaïque.

Le Chapitre I est une étude bibliographique. La première partie de ce chapitre présente de manière générale des méthodes de synthèses permettant l'obtention de nanoparticules de dioxyde de titane de taille, morphologie et phase contrôlée. La structure de bande et l'état de surface de ce matériau lui permettent d'avoir des propriétés optiques, photocatalytiques, électriques et d'hydrophobicité particulièrement intéressantes. La présentation de ces différentes caractéristiques est illustrée par les applications des nanoparticules de dioxyde de titane. Nous voyons ici comment l'utilisation de nanoparticules d'or peut permettre l'amélioration des propriétés photochimiques du dioxyde de titane. La seconde partie du chapitre I présente l'état de l'art sur la synthèse et les propriétés de nanoparticules d'or. Nous présentons dans cette partie les méthodes développées pour contrôler la taille, la forme et la dispersion de ces particules puis comment évoluent les propriétés des nanoparticules d'or, et plus particulièrement du plasmon, en fonction de ces trois paramètres.

Les nanoparticules doivent être assemblées pour constituer une électrode cohésive. C'est pourquoi nous nous intéresserons aux méthodes permettant la mise en forme de films nanostructurés à partir de nanoparticules dans la suite de ce premier chapitre avant de conclure

par la présentation des cellules solaires à colorant plasmoniques. Le positionnement de cette technologie par rapport aux autres types de cellules permet de la situer sur le marché du photovoltaïque. Le principe de fonctionnement des cellules solaires à colorant ainsi que les derniers développements de cette technologie permettront de mieux situer l'intérêt de la plasmonique pour l'amélioration des caractéristiques des cellules solaires à colorant.

Le Chapitre II présente les différentes méthodes utilisées au cours de cette thèse pour la synthèse de nanoparticules de dioxyde de titane et d'or. L'étude des poudres synthétisées est centrée sur la morphologie, la stabilité de la phase anatase, l'agrégation et l'état de surface afin de sélectionner les synthèses les plus adaptées à l'étude de l'effet plasmonique sur les cellules solaires à colorant.

Le Chapitre III est dédié à l'étude du dépôt par centrifugation des poudres synthétisées. Après avoir décrit cette méthode, des exemples de design de film seront exposés. Les différentes méthodes d'imprégnation des films de dioxyde de titane par les nanoparticules d'or sont présentées et la stabilité de ces dernières étudiée. Les films préparés seront alors caractérisés avec un intérêt particulier pour l'étude de leur adhérence, leur épaisseur, leur porosité et leurs propriétés optiques.

Le Chapitre IV s'intéresse aux caractéristiques photovoltaïques des films préparés par centrifugation. Après la présentation du design des cellules élaborées, l'impact des nanoparticules d'or ainsi que des différents traitements thermiques et chimiques sur la photosensibilité des films et la durée de vie des porteurs de charge est détaillée.

Enfin, la conclusion générale s'attache à souligner les résultats les plus importants de ce travail et à évaluer la pertinence des techniques utilisées. De nouvelles pistes envisageables pour augmenter le rendement des cellules solaires à colorant plasmoniques sont évoquées. Les techniques de caractérisation utilisées sont détaillées en annexe.

Références

1. Nanotechnology Market Forecast to 2013 - Research and Markets. at <http://www.researchandmarkets.com/research/2012b4/nanotechnology_mar>
2. on-line inventory of nanotechnology-based consumer products. at <http://www.nanotechproject.org/inventories/consumer/analysis_draft/>
3. Wijnhoven, S. W. P. *et al.* Nano-silver – a review of available data and knowledge gaps in human and environmental risk assessment. *Nanotoxicology* **3**, 109–138 (2009).
4. Nano-TiO₂ for DSSCs: Optimization, Production, and Market – Vacuum Coating .info – VCI. at <<http://vacuumcoating.info/nano-tiO2-for-dsscs-optimization-production-and-market-2>>
5. Lenzmann, F. & Kroon, J. Recent advances in dye-sensitized solar cells. *Adv. Optoelectron.* 10 (2007).
6. Lobato, K. Charge Transport and Recombination in Dye-Sensitized Nanocrystalline Solar Cells. (2007).
7. Schmidt-Mende, L. *et al.* Organic Dye for Highly Efficient Solid- State Dye- Sensitized Solar Cells. *Adv. Mater.* **17**, 813–5 (2005).
8. Park, N. G., Van de Lagemaat, J. & Frank, A. J. Comparison of dye-sensitized rutile-and anatase-based TiO₂ solar cells. *J. Phys. Chem. B* **104**, 8989–8994 (2000).

Chapitre I. Partie bibliographique

1. *Synthèse et propriétés des nanoparticules de dioxyde de titane*

Le dioxyde de titane est un matériau très utilisé pour ses propriétés optiques et sa photoréactivité. Le TiO_2 est largement utilisé sous forme de nanoparticules, dont nous allons maintenant décrire la méthode de synthèse la plus répandue, l'hydrolyse-condensation (voie sol-gel).

1.1. Synthèse par hydrolyse-condensation

De nombreuses techniques peuvent être utilisées pour synthétiser TiO_2 et l'ancrer sur un substrat, comme par exemple la calcination en atmosphère oxydante, le dépôt chimique en phase vapeur, le dépôt par couche atomique (*ALD*) ou encore l'électrodéposition [1]. Nous nous intéresseront ici plus particulièrement aux techniques dites d'hydrolyse-condensation. Ces techniques sont les plus communément utilisées dans la littérature pour la synthèse de TiO_2 en raison de leurs nombreux avantages, dont leurs relativement faibles coûts et leurs flexibilités d'application pour une large gamme de tailles, de formes de particules et de substrats.

1.1.1. Principe général

L'eau est le solvant le plus couramment utilisé comme milieu de dispersion en chimie inorganique du fait de son exceptionnel pouvoir de dissolution, de son faible coût et de sa faible toxicité. L'aptitude de l'eau à dissoudre des solides ioniques et ionocovalents provient de la forte polarité de la molécule ($\mu = 1,84 \text{ D}$) et de sa constante diélectrique élevée ($\epsilon = 78,5$). Cette forte polarité lui confère la capacité de se fixer sur les ions par le biais d'interactions dipolaires. De plus avec une constante diélectrique aussi élevée, l'eau est un liquide fortement dissociant (abaissement des forces électrostatiques entre les cations et les anions, ce qui entraîne une meilleure dispersion).

Sur des cations de charge élevée (cations de métaux de transition), la molécule d'eau se comporte comme un ligand car en plus des interactions dipolaires s'ajoute un effet donneur σ vers les orbitales d vides du cation. C'est pourquoi le cation retient un certain nombre de molécules autour de lui pour former des complexes de type aquo $[M(OH_2)_N]^{Z+}$. Selon la taille, la charge et l'acidité du milieu, les molécules d'eau de solvation peuvent être plus ou moins stables : certaines molécules d'eau pourront perdre des protons et se transformer en ligand hydroxo (OH^-) ou oxo (O^{2-}).

L'acidité de l'aquo-ion dépend directement de l'importance du transfert σ . Le cation peut être coordonné à trois types de ligands : aquo (H_2O), hydroxo (OH^-) et oxo (O^{2-}). Il est ainsi possible de modifier la nature de la sphère de coordination du cation en fonction de sa charge formelle et du pH (Figure I-1).

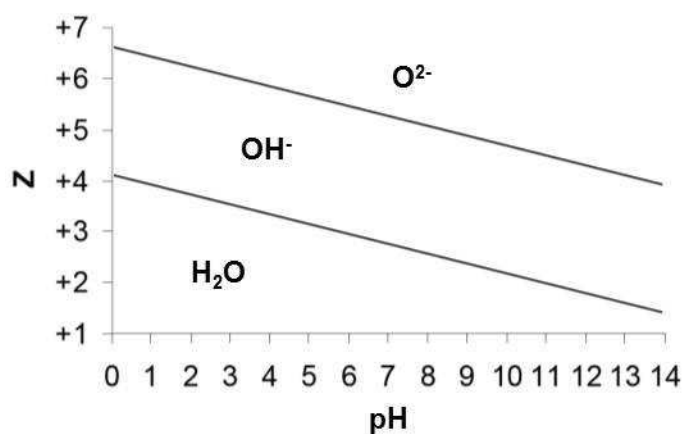


Figure I-1 : Diagramme indiquant la nature des ligands dans la sphère de coordination d'un cation selon sa charge formelle Z et le pH du milieu [2].

Ainsi en solution aqueuse, les ions Ti^{4+} sont en coordination octaédrique de type $(Ti(O)_m(OH)_n(H_2O)_{6-m-n})^{(2m+n-4)-}$ où m et n illustrent respectivement la proportion de ligands oxo et hydroxo dans la sphère de coordination en fonction du pH. On constate que le ligand hydroxo est majoritaire dans la sphère de coordination sur un large domaine de pH et, de ce fait, le titane présente une forte tendance à précipiter. Le mécanisme responsable de la transformation de 2 complexes $ML_n(H_2O)$ du métal M et du ligand L en un complexe $L_nM-OH-ML_n$ est appelé ololation. Les hydroxydes $M(OH)_4$ ne sont en général pas stables. Ils se déshydratent

spontanément pour former des oxydes hydratés $\text{MO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ souvent polymorphes. Les cations tétravalents à cause de leur charge formelle élevée, subissent une hydrolyse spontanée même en milieu fortement acide pour donner des polycations.

L'ion Ti^{4+} est trop polarisant pour former des hydroxydes $\text{Ti}(\text{OH})_4$ stables ; il se déshydrate spontanément par oxolation pour former l'oxyde TiO_2 selon la réaction générale suivante :



Les voies de synthèses reportées [3,4] utilisent essentiellement des précurseurs tels que les alkoxydes et les chlorures (ou autres halogénures) de titane. L'hydrolyse peut être accélérée par un traitement thermique ou des conditions oxydantes.

L'utilisation de conditions supercritiques (ou conditions hydrothermales s'approchant plus ou moins du point critique) est très répandue pour l'obtention de nanopoudres de TiO_2 utilisées en catalyse. Un fluide supercritique possède des propriétés physiques et chimiques étonnantes. En effet, ses propriétés sont intermédiaires entre les propriétés des gaz et celles des liquides. Par exemple, à pression et température ambiantes, l'eau est polaire et sa constante diélectrique ϵ est élevée (≈ 80). Cette constante diélectrique chute progressivement pour atteindre des valeurs allant jusqu'à 2 dans le domaine supercritique, les composés inorganiques et notamment ioniques ne sont plus solubles dans l'eau alors que les molécules organiques le deviennent. Le pK_e de l'eau et sa diffusivité augmentent également considérablement des conditions normales dans le domaine supercritique. L'avantage de ces techniques est de permettre d'adapter facilement les réactions de chimie en solution à des températures plus élevées que le point d'ébullition du solvant choisi. La modification de la nature des réactifs, de leur concentration, de la température et de la pression permettent de contrôler la taille et la forme des nanoparticules formées. Le basculement d'un couple température-pression pour lequel le réactif est soluble à une concentration fixe à un couple pour lequel le réactif n'est plus soluble engendre une nucléation homogène brutale dans tout le volume de la solution. Les nucléi de faible taille vont par la suite pouvoir se réarranger pour former des nanoparticules de taille homogène.

1.1.2. Contrôle de la phase formée

La déshydratation spontanée de l'hydroxyde $M(OH)_4$ par oxolation conduit à l'oxyde MO_2 . D'une manière générale, l'acidité de la solution, la nature des anions et la température sont les paramètres contrôlant la formation des oxydes et la taille des nanocristaux. Dans le cas de TiO_2 et selon les conditions de précipitation, la phase anatase cristallise de façon préférentielle à la phase rutile. Ainsi, en milieu très acide et à température élevée, TiO_2 est sous forme rutile mais dans des conditions moins acides, la phase anatase est privilégiée [2].

Selon les conditions expérimentales de précipitation en milieu peu ou non complexant (solution d'acide chlorhydrique ou nitrique), le titane forme l'oxyde TiO_2 de variété rutile en milieu très acide et à température élevée. La variété anatase est obtenue dans des conditions d'acidité moins forte et de température plus basse (Figure I-2).

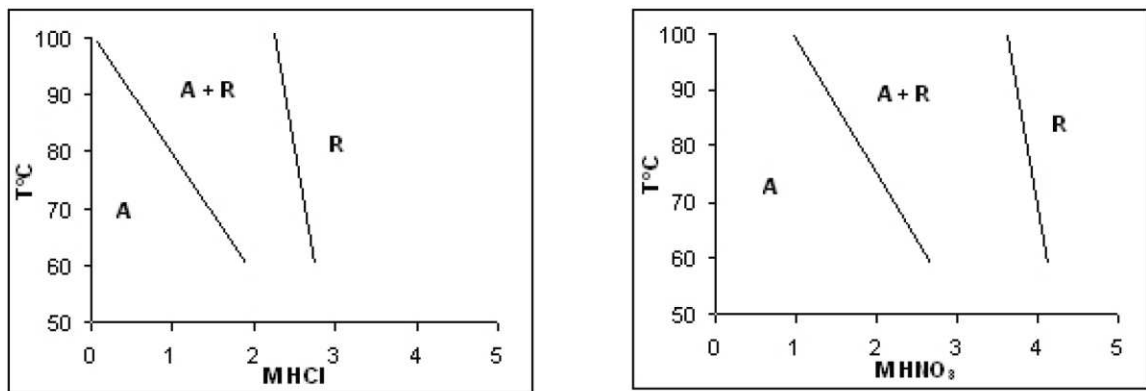


Figure I-2 : Domaine de précipitation du rutile (R) et de l'anatase (A) en fonction de la molarité en HCl ou HNO_3 et de la température des solutions aqueuses [2].

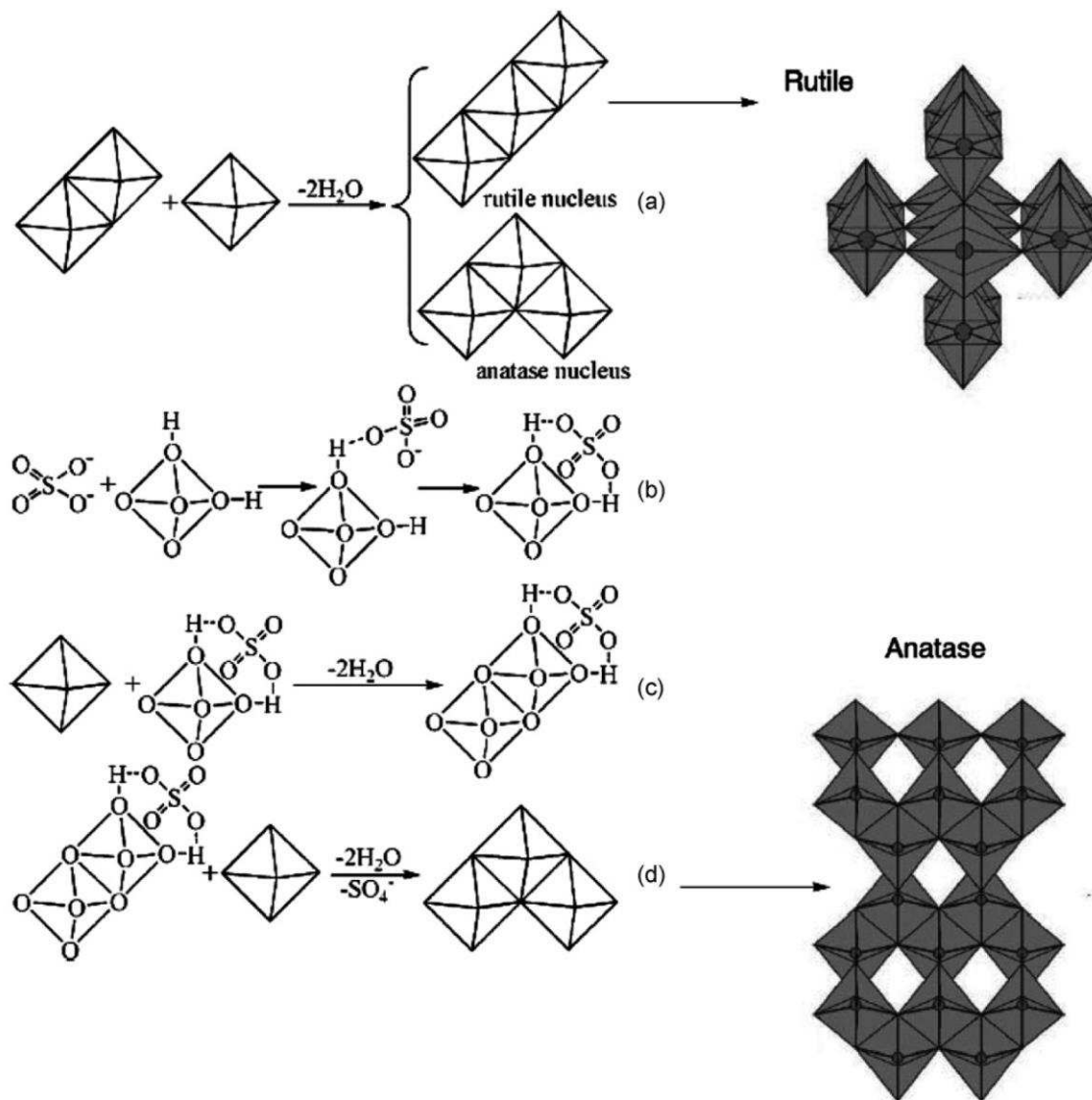


Figure I-3 : Proposition de mécanisme de formation de rutile et d'anatase. L'orientation du troisième octaèdre détermine quelle maille est formée (a). Les interactions entre SO_4^{2-} et TiO_6^{2-} (b) entraînent le partage des arêtes (c) et la formation d'anatase (d). [5]

Comme le décrit la Figure I-3, l'emplacement du 3^{ème} octaèdre TiO_6 détermine si le nucléus en croissance s'arrange en structure anatase ou rutile. Le comportement du titane peut être interprété en considérant que le premier stade de condensation par ololation du précurseur de charge nulle $[\text{Ti}(\text{OH})_4(\text{OH}_2)_2]^0$ est la formation du dimère $[\text{Ti}_2(\text{OH})_8(\text{OH}_2)_2]^0$ dans lequel les deux octaèdres partagent une arête (double pont hydroxo). La croissance de cet « embryon » par ololation avec des monomères peut conduire à des germes de géométries distinctes qui pourront

être des chaînons rectilignes ou coudés. La condensation ultérieure des « embryons » par oxolation est alors susceptible d'amorcer la cristallisation du rutile ou de l'anatase. Compte tenu des positions relatives possibles des deux molécules d'eau dans le dimère, la probabilité pour que la croissance de l'«embryon» s'effectue selon le partage d'arêtes dans un même plan pour former des chaînons rectilignes est minimisée. De ce fait, la cristallisation de l'anatase paraît plus probable que celle du rutile et cela quelles que soient les conditions expérimentales. Le rutile étant la phase thermodynamiquement la plus stable, sa cristallisation doit avoir lieu selon un mécanisme de type mûrissement d'Ostwald (dissolution-cristallisation) et cela aux dépens de la phase anatase.

L'anatase cristallise effectivement sous forme de petites particules à basse température et en milieu le moins acide, conditions où le solide est le moins soluble. En milieu plus acide, il est probable que la phase anatase soit certes formée, mais la solubilité plus marquée de l'anatase favorise les équilibres de dissolution-cristallisation et donc la formation de la phase rutile [2]. L'accroissement considérable de la taille des particules avec la durée de la thermohydrolyse (Figure I-4) montre clairement l'intervention d'un tel mécanisme. On observe également la formation exclusive de la phase anatase lors de l'hydrolyse de TiCl_4 en phase vapeur. Dans ces conditions, l'absence de solvant ne permet pas l'évolution vers la phase rutile.

La présence d'ions tels que SO_4^{2-} peut alors influencer l'orientation du 3^{ième} octaèdre par effet stérique. En effet, en présence d'un ion SO_4^{2-} , l'octaèdre aura tendance à se lier dans la direction opposée à l'anion et conduire à la formation d'anatase (Figure I-3). Il a ainsi été reporté que le taux d'anatase par rapport au taux de rutile pouvait être modulé par la concentration de SO_4^{2-} [5] et que la présence de cet ion accélérerait la croissance de clusters de TiO_2 anatase [6–8]. D'autres ions tels que Cl^- ont un faible effet stérique de par leur faible rayon et leur ajout favorise généralement la formation de cristallites rutilés [6,7,9] ou de brookite [10].

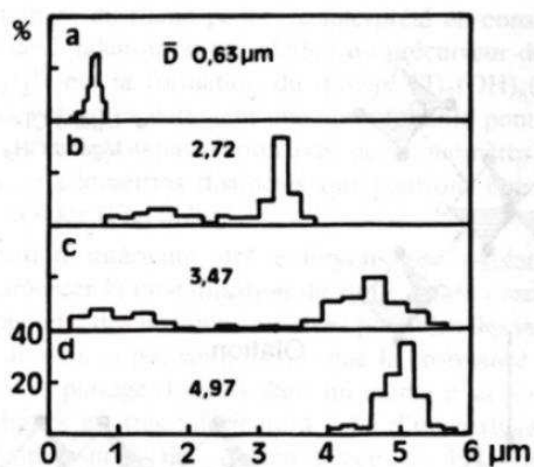


Figure I-4 : Distribution de taille des particules de rutile en fonction du temps de chauffage d'une solution aqueuse d'oxyhydroxyde de titane à 95 °C. Durée (a) 0 h ; (b) 1 h ; (c) 3 h ; (d) 6 h. (HCl : 2,13 mol/l et Ti : 0,22 mol/l) [2].

Dans le cas de la transition anatase-rutile, la taille critique de transition, déterminée dans cette étude expérimentalement, est de 16 nm. La taille critique de transition de phase calculée à partir de données thermodynamiques est de 14 nm [11].

Cependant, il est possible d'obtenir une phase anatase métastable dont la taille des cristaux est supérieure à 16 nm : la formation de l'anatase à partir du précurseur doit être plus rapide que la formation du rutile à une température donnée. La cinétique de transformation est dépendante [12] de l'histoire du matériau (méthode de synthèse, contre-ions, présence d'impuretés, atmosphère).

Barnard et col. [13] ont montré par modélisation que la taille critique de la transition de phase anatase-rutile était fonction de l'état de surface des nanocristaux. L'adsorption d'eau sur la surface de l'anatase conduit à augmenter sa stabilité par rapport à la phase rutile (Figure I-5). En effet, la phase anatase est stable jusqu'à une taille de 15 nm pour une surface hydratée alors que pour un nanocristal d'anatase avec une surface sans molécules d'eau ou groupes hydroxyles adsorbés à la surface, cette taille critique passe à 9,6 nm. La taille de 15 nm prédite par Barnard correspond aux tailles expérimentales (16 nm) et calculées (14 nm) par Banfield, précédemment. Une étude similaire montre l'influence des surfaces dans des conditions acides ou basiques sur la

transition anatase/rutile. Pour représenter les conditions acides, la surface de TiO_2 est saturée en hydrogène (tous les sites de surface sous-coordinés sont terminés par un atome d'hydrogène). Une surface neutre correspond à l'adsorption d'eau sur cette surface et pour des conditions basiques, les atomes de titane sous-coordinés sont terminés par des atomes d'oxygène [14]. Plus les conditions sont acides, plus la phase anatase est stabilisée. La transition anatase/rutile a lieu pour une taille de 22,7 nm pour une surface acide et 7 nm pour une surface basique [15].

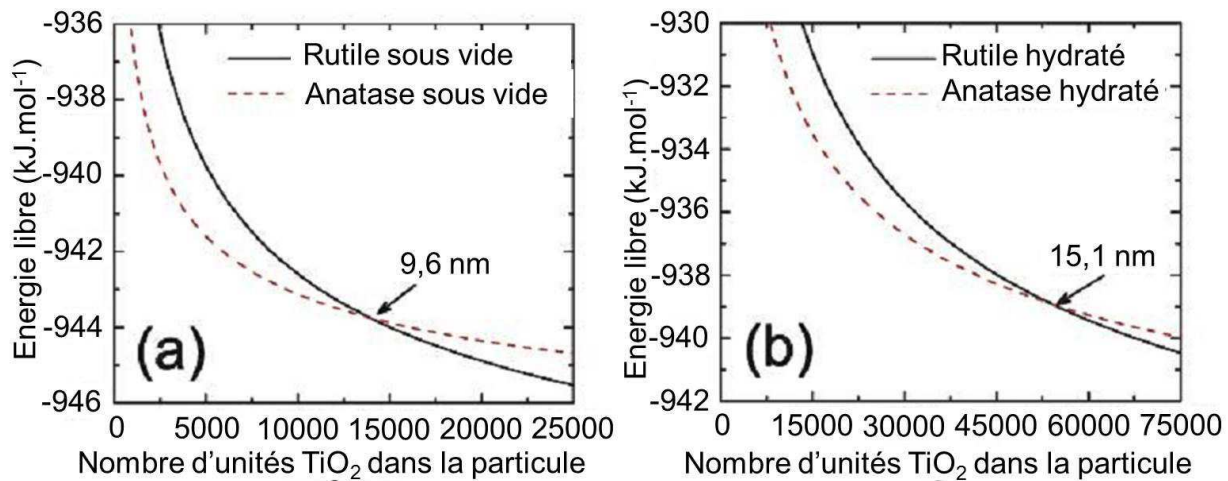


Figure I-5 : Stabilité thermodynamique des phases TiO_2 anatase et rutile obtenue par modélisation d'après Barnard et col. [13]: (a) pour une surface propre et (b) pour une surface hydratée.

1.1.3. Contrôle de la taille des particules

Dans le cas de TiO_2 anatase, la taille de la particule diminue lorsque le pH de précipitation est inférieur à la valeur du point de charge nulle (PCN). Le PCN de l'anatase est de 5,3. Dans le cas de TiO_2 anatase, la force ionique n'influence que très peu la taille des nanoparticules contrairement au pH. L'utilisation de mélanges eau/éthanol permet cependant de faire varier la taille des particules formées [16]. Un plus long temps de synthèse entraîne également de manière générale la formation de particules plus grandes, favorisées thermodynamiquement par des phénomènes de dissolution-condensation [17].

Pour expliquer l'influence du pH et de la force ionique, Jolivet et col. [18,19] ont mis en avant des termes énergétiques tels que l'énergie de surface fA (f l'énergie interfaciale et A l'aire

de la surface spécifique des nanoparticules) qui est la contribution la plus importante de l'enthalpie libre du système. Pour que le système soit thermodynamiquement stable, l'énergie du système doit être minimale donc le système doit diminuer la surface spécifique, par conséquent augmenter la taille des particules : c'est le mûrissement d'Ostwald. L'énergie interfaciale est responsable de la diminution de l'aire de la surface donc de la minimisation de l'énergie libre. Mais l'énergie interfaciale peut être diminuée par l'adsorption d'espèces à la surface des nanoparticules, dans ce cas, le système peut augmenter l'aire de la surface des nanoparticules. Le pH et la force ionique imposent la charge de surface des nanoparticules en agissant sur le taux de protonation/déprotonation des hydroxyles de surface (Figure I-6). Il est ainsi possible de stabiliser d'autres phases, et ce pour une taille donnée.

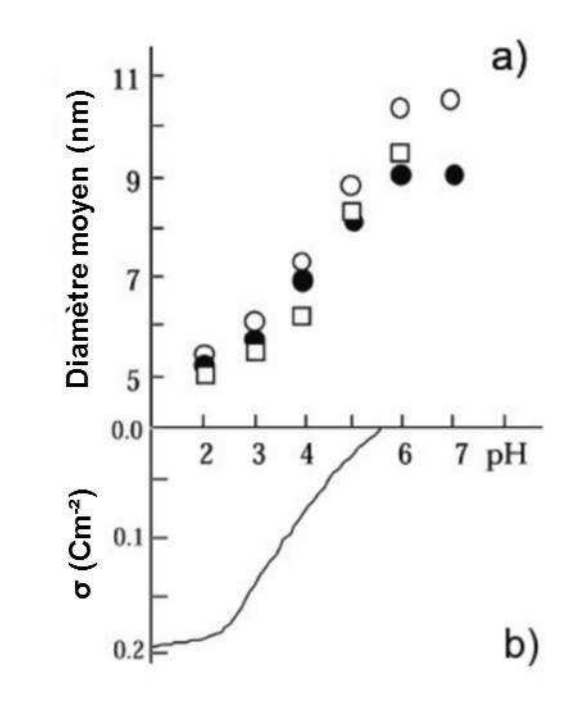


Figure I-6 : (a) Taille moyenne des particules d'anatase formées à 60 °C à différents pH et forces ioniques. Taille moyenne après 24h (cercles pleins) et une semaine (cercles vides) ([NaCl] = 0,5 mol.L⁻¹) et taille moyenne après une semaine avec une ([NaCl] = 3 mol.L⁻¹) (carrés vides). (b) Variation de la densité de charges de surfaces de particules d'anatase formées à un pH = 3 après 3 jours à 60 °C. Les mesures ont été effectuées à 25 °C et une force ionique ajustée à 0,01 mol.L⁻¹ par addition de NaNO₃ [18].

1.2. Structure et état de surface du TiO_2

Le dioxyde de titane est un semi-conducteur qui existe sous différentes formes allotropiques [20]. L'oxyde TiO_2 appartient à la grande famille des oxydes $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ qui sont décrits comme ayant une structure cristalline déformée de type CS, et qui inclut la phase Magnéli ($4 \leq n \leq 9$). Le dioxyde de titane TiO_2 existe sous plusieurs formes dont les trois principales sont l'anatase, le rutile et la brookite. Leurs structures cristallographiques sont représentées sur la Figure I-7 et le Tableau I-1 résume les données cristallographiques de ces trois phases. Pour ajouter à cette complexité, le TiO_2 peut accepter les formes non stœchiométriques de type TiO_{2-x} ou TiO_{2+x} [2]. L'oxyde TiO_2 peut se trouver à l'état solide, dans deux états : amorphe ou cristallin. La phase rutile est la phase haute température de l'oxyde de titane (TiO_2). Elle est thermodynamiquement stable.

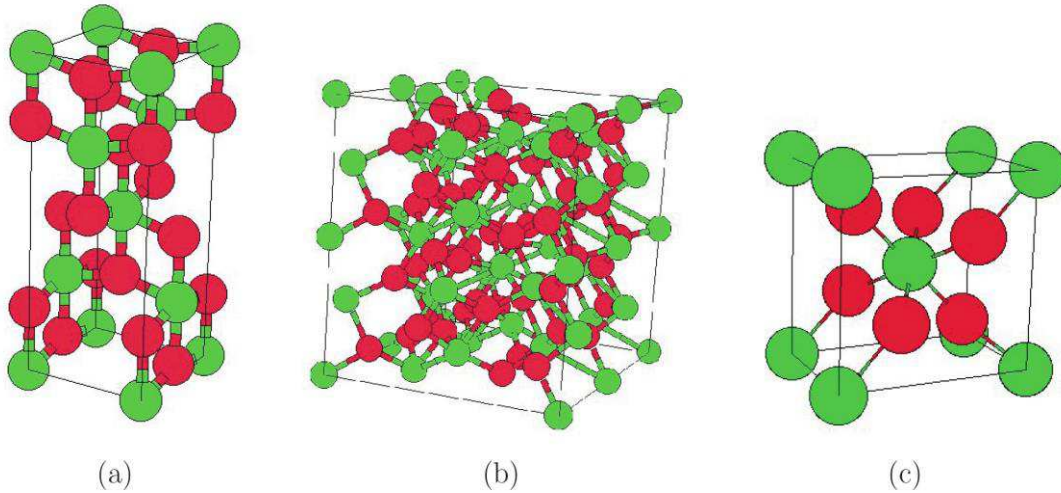


Figure I-7 : Structures cristallographiques de TiO_2 : (a) anatase, (b) brookite, (c) rutile. En vert Ti^{4+} et en rouge O^{2-} .

Seuls l'anatase et le rutile présentent actuellement un intérêt technologique industriel. Ces deux phases sont tétragonales. Dans les deux structures, l'atome de titane est entouré de six atomes d'oxygène et chaque atome d'oxygène est entouré de trois atomes de titane. Pour l'anatase, la coordination des octaèdres est moins compacte, et chacun n'est connecté qu'à huit voisins. Le rutile est donc la plus dense avec une masse volumique de $4,25 \text{ g/cm}^3$ alors que celle de l'anatase est de $3,89 \text{ g/cm}^3$ [21]. Les différences de structures cristallographiques induisent de nombreuses autres variations des propriétés physiques. Ainsi, les deux composés, rutile et

anatase, sont des semi-conducteurs dont la structure électronique exhibe une bande interdite (*gap*) de 3,03 eV avec une transition directe (le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont situés à la même position dans le réseau réciproque) pour le rutile, alors que l'anatase présente un *gap* indirect (extrema de bandes situés à des positions différentes du réseau réciproque) avec une valeur de 3,2 eV [22,23]. Les valeurs de *gap* des semi-conducteurs peuvent être déterminées expérimentalement par spectroscopie UV-visible [24], spectroscopie de photoluminescence [24] ou encore par électrochimie. Ces *gaps* (et particulièrement les bandes de conduction) peuvent varier en fonction des états de surface de TiO₂ [25].

Tableau I-1: Données cristallographiques des phases anatase, rutile et brookite du dioxyde d'oxyde de titane.

	Anatase	Rutile	Brookite
Structure	Tétraгонаle	Tétraгонаle	Orthorhombique
Groupe d'espace	$I \frac{4_1}{a} md$	$P \frac{4_2}{m} nm$	$Pbca$
Paramètres de maille (nm)	a = 0,37852 c = 0,95139	a = 0,45930 c = 0,29590	a = 0,54558 b = 0,91819 c = 0,51429
Z	4	2	8

En surface des oxydes, les groupes hydroxyles ou l'eau sont toujours présents. Ceux-ci peuvent contribuer à stabiliser une phase. En présence d'humidité, la surface du dioxyde de titane est stabilisée par la physisorption ou la chimisorption de molécules d'eau (Figure I-8). Ces molécules forment un arrangement complexe, la sphère de solvation du TiO₂ s'étendant sur plusieurs couches moléculaires (Figure I-9). Wang et Hwang ont montré que la surface de TiO₂ pouvait être modifiée par la présence de métaux nobles. Au⁰ tend à se fixer sur les particules de TiO₂ en se liant aux sites de lacunes d'oxygène, causant une restructuration et un arrangement des atomes de surface de TiO₂ [26]. Si les oxygènes de surface sont retirés de la maille cristalline, les deux électrons servant précédemment à la liaison avec l'anion doivent être retenus par le réseau pour préserver sa neutralité électrique. Ces deux électrons peuvent alors migrer vers les atomes de titane pour former deux sites Ti³⁺ (3d) [27,28]. Ceci se traduit par une augmentation de la fonction de travail du composite avec le taux de métal noble [29,30]. De plus les niveaux de Fermi des métaux se situant plus bas que ceux de l'oxyde de titane, les électrons photo excités

tendent à être transférés vers le métal alors que les trous restent dans la bande de valence de l'oxyde [31]. Se créent alors des pièges électroniques qui peuvent être considérés comme des niveaux énergétiques situés au sein de la bande interdite. Dans une cellule solaire sous illumination, le piégeage des électrons au sein des particules de TiO_2 entraîne une diminution du niveau de Fermi et un abaissement du photovoltage produit. Cependant les pièges à électron peuvent aussi être considérés comme des dopants améliorant la conductivité de l'électrode à travers des mécanismes de piégeage/dé-piégeage [32–38].

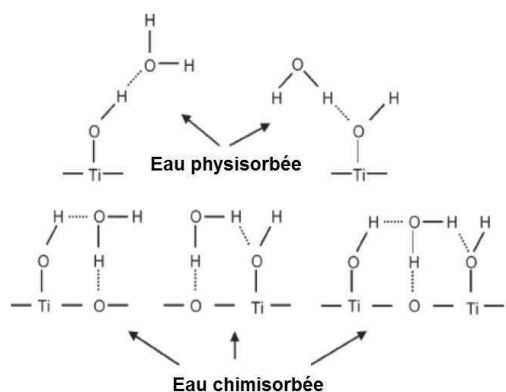


Figure I-8 : Structure de l'eau sur la surface de TiO_2 [39].

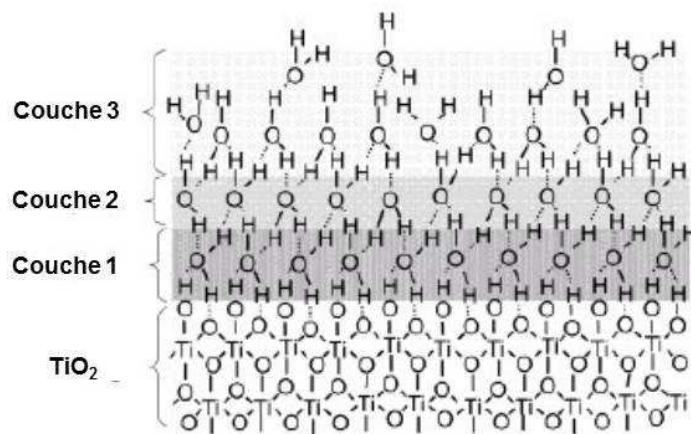


Figure I-9 : Structure hypothétique des couches d'eau sur une surface idéale de TiO_2 déduite des observations en RMN du proton d'après [40].

Le piégeage des électrons a été très étudié pour TiO_2 nanostructuré [32–36,38,41] par des méthodes de mesure du photocourant [32,38,41] du photovoltage [33], de la cinétique de

recombinaison de charges [42] de la photoconduction transitoire [34] de la réponse spectroélectrochimique [35] et de la voltamétrie cyclique [43].

1.3. Propriétés et applications

Les applications de TiO_2 peuvent être classées en quatre catégories relatives à ses propriétés optiques, photocatalytiques, électriques et ses propriétés d'hydrophobicité. Une des plus anciennes applications du dioxyde de titane est la protection contre les UV grâce à ses propriétés optiques. Sa large bande interdite le rend intéressant pour des réactions photochimiques nécessitant des rayonnements UV [44,45] et la production d'énergie électrique [46]. Le bas potentiel de sa bande de valence le rend très oxydant lorsqu'il est exposé à un tel rayonnement. Cette propriété est utilisée dans la purification des effluents liquides ainsi que dans la désinfection basée sur les propriétés bactéricides de TiO_2 (par exemple, dans les salles d'opérations des hôpitaux). Ses propriétés de conductions et sa réactivité engendrent des applications comme détecteur de gaz [47] ainsi que dans les films électrochromes [48,49] et dans les batteries à base de lithium [50]. Son hydrophobicité couplée à sa réactivité entraîne son utilisation comme revêtement autonettoyant sur les vitres de voitures ou d'immeubles [7].

En présence d'eau et de lumière ultra violette, le semi-conducteur génère une paire électron-trou catalysant les réactions d'oxydoréduction de ligands adsorbés à sa surface. Malgré son gap plus élevé, l'anatase montre une activité photocatalytique bien plus grande que celle du rutile, due à la différence de position de leur bande de conduction. Dans les technologies de dépôt utilisant TiO_2 comme pigment, celui-ci est généralement piégé dans un système organique devant être lui-même protégé de la photodégradation. Cela a principalement été réalisé en encapsulant les nanoparticules de TiO_2 dans de l'alumine ou de l'oxyde de silice.

Un système photocatalytique hétérogène est constitué de matériaux semi-conducteurs (photocatalyseurs) en contact avec un liquide ou un gaz. Lorsque le photocatalyseur est irradié par un flux de photons d'énergie supérieure ou égale à celle du gap du semi-conducteur, l'absorption d'un photon UV promeut un électron dans la bande de conduction et crée un trou dans la bande de valence à l'échelle de la femtoseconde (chemin 1 Figure I-10). Dans des

matériaux électriquement conducteurs, ces porteurs de charge sont immédiatement recombinés. Dans des semi-conducteurs, les paires électron-trou photoexcitées diffusent partiellement. Ceux-ci sont ensuite piégés dans des pièges profonds (à une échelle de temps de demie-vie de 10 ns) ou superficiels (100 ns) avant de se recombinaison (10 à 100 ns). Les applications de photocatalyse du TiO_2 sont dépendantes du transfert de charge interfacial de trous et d'électrons, qui intervient respectivement à des échelles de temps de la centaine de nanosecondes et de millisecondes (chemins 3, 4 et 8, 9) [51].

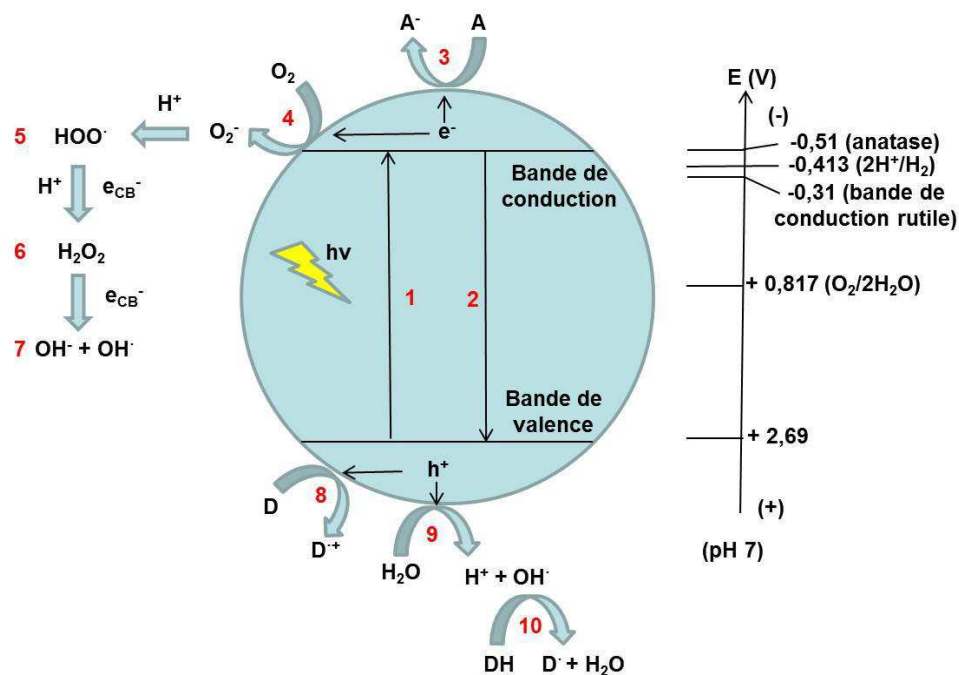


Figure I-10: illustration schématique des mécanismes catalytiques du TiO_2 :

- 1) excitation et création d'une paire électron-trou, 2) recombinaison, 3) transfert électronique à un accepteur (A, fréquemment l'oxygène dissous), 4) transfert électronique à une molécule de dioxygène, 5) formation de radical hydroxyperoxyl $\text{OH}^\cdot$ via réduction, 6) formation de peroxyde d'hydrogène, 7) formation du radical $\text{OH}^\cdot$, 8) transfert de charge positive vers un donneur (D, fréquemment des polluants organiques), 9) transfert de charge positive vers un groupement hydroxyle de surface pour générer un radical $\text{OH}^\cdot$, 10) oxydation via $\text{OH}^\cdot$ d'une espèce organique

Des publications récentes avancent que le piégeage superficiel de l'électron ou du trou a lieu moins de 200 fs après l'excitation [52,53] et que les électrons piégés en surface migrent vers

des pièges plus profonds sur une échelle de temps de 500 ps [52,53]. Le transfert de charge interfacial réduit ou oxyde directement les molécules donneuses (D) ou accepteuses (A) d'électrons, respectivement (chemins 3 et 8) ou génère des espèces intermédiaires réactives. Une propriété caractéristique des oxydes métalliques semi-conducteurs est le fort pouvoir oxydant de leurs trous (h^+). Ceux-ci peuvent réagir pour produire des radicaux hydroxyles très réactifs via une simple oxydation de l'eau adsorbée ou de groupes hydroxyles superficiels (chemin 9) [45,54]. Par ailleurs, les photoélectrons piégés par l'oxygène moléculaire présent à la surface du TiO_2 peuvent également former des ions super-oxydés ($O_2^{\cdot-}$) (chemin 4) qui sont eux aussi des radicaux très réactifs. Les trous, ainsi que les radicaux $OH^{\cdot}$ et $O_2^{\cdot-}$, sont des oxydants très puissants qui vont à leur tour être utilisés pour décomposer la pollution organique adsorbée à la surface du TiO_2 ou pour former de nouveaux types d'éléments oxydants (comme en chemin 10) [55].

Le principal facteur limitant l'activité photocatalytique est la recombinaison des paires électron-trou, laquelle se traduit par une perte d'énergie photoélectrique sous forme de chaleur (recombinaisons radiatives). Le temps de vie des électrons piégés dépend fortement de l'intensité de la source d'excitation. Ainsi certaines publications ont montré des taux de recombinaisons de 80 % après 200 ns (particules de 2,4 nm en présence de molécules réductrices) [56] ou même 90 % après 10 ns (particules de 27 nm) [57]. Cependant, des études à des intensités plus proches de celle du soleil ont montré des recombinaisons intervenant plutôt à l'échelle de la microseconde [52,58,59]. En fonction des caractéristiques physico-structurales du photocatalyseur, ces recombinaisons auront lieu dans le volume ou à la surface des particules de TiO_2 .

1.4. Amélioration des propriétés photocatalytiques du TiO_2

Les recherches actuellement menées sur la photocatalyse par le TiO_2 visent principalement à explorer de nouvelles voies permettant de maximiser l'activité du TiO_2 . En effet, la valeur de sa bande interdite (entre 3,0 eV et 3,2 eV) nécessite une illumination dans l'ultra-violet (longueur d'onde inférieure à 400 nm), ce qui ne représente qu'une faible part (<4 %) de la lumière solaire arrivant sur terre. De plus, son faible coefficient de séparation électron-trou pénalise ses applications pratiques [60–62]. Ainsi, le gap du TiO_2 correspondant à

une énergie de photons UV, de nombreux efforts ont été faits pour étendre cette photocatalyse à la région visible, qui représente 43 % du spectre solaire [63] de façon à mieux tirer profit du rayonnement solaire, ou étendre l'activité photocatalytique à des applications en intérieur. Dans ce but, le TiO_2 a été dopé [64–66], combiné avec d'autres semi-conducteurs [67–69], utilisé en hétérojonction [70–72], sensibilisé au colorant [73,74] ou combiné à des nanoparticules plasmoniques.

En fonction des éléments dopant choisis et de la méthode utilisée, le dopage peut être interstitiel (l'élément dopant s'insère au sein du réseau de TiO_2) ou agir par substitution (un atome du réseau est remplacé par un atome de l'élément dopant). Le dopage du TiO_2 a été étudié avec des cations métalliques (métaux de transition ou de terres rares) ou des anions (N, F, C ...) [22,75]. Lorsque le dopage agit efficacement, il permet d'étendre le domaine de lumière utilisable à la partie visible du spectre électromagnétique. En effet, les éléments dopants créent des niveaux énergétiques intermédiaires au sein du gap du TiO_2 permettant ainsi des transitions électroniques de plus faible énergie. Les dopants de type-p (valence inférieure à celle de Ti dans TiO_2 , c'est à dire 4) agissent comme des centres accepteurs qui captent les photoélectrons, et de manière opposée, les dopants de type-n (valence supérieure à 4) agissent comme des centres donneurs. Dans les deux cas, les réactions photocatalytiques ne pourront prendre place que si les porteurs de charge captés (électrons ou trous) peuvent par la suite être évacués du matériau. Par conséquent, les ions dopants doivent se situer à proximité de la surface du TiO_2 pour un meilleur transfert de charges. Dans le cas d'un dopage en profondeur, il a généralement été observé que les ions dopants agissent comme des centres de recombinaisons entre les porteurs de charges [75,76]. Il a été observé que, contrairement aux cations métalliques, les anions (tels que N, F, C, et S) ont moins tendance à former des centres de recombinaisons et permettent une augmentation d'activité photocatalytique plus efficace [75].

Une autre voie explorée afin d'augmenter l'activité photocatalytique des dépôts TiO_2 et/ou la rendre possible sous lumière visible, réside dans la fonctionnalisation de la surface du photocatalyseur. Cette fonctionnalisation peut, entre autre, être effectuée via l'utilisation d'un colorant (comme par exemple la rhodamine-B ou un complexe métallique tel que H_2PtCl_6 chimisorbé ou physisorbé à la surface du TiO_2 [22,75,77]. Sous illumination (généralement dans

le domaine visible) le colorant est excité et génère un électron. Les colorants utilisés sont généralement capables de produire des agents réducteurs à l'aide des électrons ainsi photogénérés. Cependant, en l'absence de couplage avec le TiO_2 , les porteurs photogénérés se recombinaient très rapidement induisant une activité photocatalytique négligeable [75]. Si le niveau d'énergie d'oxydation (potentiel rédox) du colorant sous illumination est inférieur à celui de la bande de conduction du TiO_2 , alors l'électron sera transféré dans la bande de conduction. Ce couplage permet d'initier les réactions photocatalytiques du système. L'inconvénient majeur de ce type de fonctionnalisation est que les colorants employés à l'heure actuelle se dégradent rapidement. De plus, ils ont tendance à être lessivés lors d'utilisations en milieu aqueux ce qui conduit à une très faible durée de vie de cette augmentation de l'activité de TiO_2 . Il est aussi possible de coupler un autre semi-conducteur avec le TiO_2 . Ce couplage produit les mêmes effets que ceux mentionnés précédemment dans le cas des colorants [75,78].

Un moyen de diminuer le taux de recombinaison des porteurs de charge photogénérés lors de leur migration vers la surface du photocatalyseur est le dépôt de particules métalliques en surface. Comparé au seul TiO_2 , les hétérostructures telles que celles comprenant un métal noble permettent d'étaler la réponse photocatalytique jusqu'à la région visible et d'améliorer à la fois les propriétés de séparation et transfert de charge par combinaison de différentes structures électroniques [60–62]. Des nanoparticules de métal noble permettent à la fois d'agir comme piège à électron, de diffuser la lumière à travers le matériau et de faciliter la formation de paires électron-trou dans le semi-conducteur environnant grâce au champ électrique créé par effet plasmon [79–88]. Si l'efficacité de tels systèmes a été prouvée expérimentalement [85,86,89], il a aussi été prouvé que les régions comprises entre deux plasmons très proches (les « points chauds » ou « hot spots ») pouvaient présenter des améliorations de l'effet de champ de plusieurs ordres de grandeur [90].

L'interface entre le métal et le semi-conducteur induit la formation d'une diode Schottky à chaque interface métal/semi-conducteur. Ces diodes vont créer des champs électriques attirant les électrons vers le métal et repoussant les trous vers la surface libre du semi-conducteur. Ainsi, si le niveau de Fermi du métal est inférieur au niveau de la bande de conduction du TiO_2 , les électrons seront transférés du TiO_2 aux particules métalliques [75,91–94]. Les trous seront quant à eux

évacués du TiO_2 vers l'électrolyte avec lequel ils seront susceptibles de réagir par réaction photocatalytique. Les électrons accumulés au sein du métal réagiront avec les protons ou l'oxygène adsorbés à la surface du métal, permettant ainsi leur évacuation.

Cette séparation spatiale des porteurs de charge permet une forte diminution du taux de recombinaisons électrons/trous. En conséquence, le taux des réactions photocatalytiques en est fortement accru, comme le rapportent de nombreux travaux réalisés sur des poudres de TiO_2 métallisé [95–98]. Ces travaux montrent que les métaux nobles sont ceux qui permettent la plus grande augmentation d'activité photocatalytique.

L'utilisation de nanoparticules de métal nobles présentant un effet plasmon permet en plus de sensibiliser le semi-conducteur sous-jacent. En effet, ces nanoparticules peuvent absorber efficacement la lumière et générer des paires excitoniques dissociées à l'interface avec le semi-conducteur, piéger des électrons et servir de sites réactionnels [99,100]. D'autres interactions communes avec celles des cellules solaires à colorant sont présentées plus en détail dans la partie 4.3 de ce chapitre.

1.5. Conclusion

Les synthèses par hydrolyse-condensation permettent d'obtenir des nanoparticules de dioxyde de titane de phase et de taille contrôlée. L'utilisation de ligands sulfates dans des conditions très acides permettent en particulier la synthèse de petites particules d'anatase, phase préférentiellement utilisée pour les applications photosensibles. Les propriétés de conduction étant fortement impactées par l'état de surface du TiO_2 , une attention particulière doit y être apportée pour la plupart des applications de ce matériau. En effet, le transfert de charge est déterminant puisque ces nanoparticules sont particulièrement utilisées dans des applications photochimiques sous forme de films. L'utilisation de nanoparticules d'or au sein de films nanoparticulaires de TiO_2 permet d'améliorer la photosensibilité et la photoréactivité du TiO_2 . Nous allons maintenant nous intéresser à la synthèse de nanoparticules d'or.

2. Synthèse et propriétés des nanoparticules d'or

Les nanoparticules d'or sont utilisées par l'homme depuis l'antiquité, où elles ont servi aux Romains pour teinter le verre. Ce n'est pourtant qu'en 1857 que Michael Faraday prépare le premier échantillon pur d'or colloïdal par réduction de tetrachlorure d'or par le phosphore et attribue la teinte du verre à la taille des particules d'or qu'il contient. La technologie permettant l'étude de ces objets a depuis bien évolué et permet une meilleure compréhension de leurs caractéristiques. Les propriétés des nanoparticules d'or commencent à différer de celles de l'or massif lorsqu'on descend à des tailles inférieures à 20 nm. A partir de telles dimensions, les longueurs de diffusion d'éléments physiques (phonons, électrons...) deviennent supérieures aux tailles des particules et entraînent un confinement quantique faisant apparaître de nouvelles propriétés au matériau, telles que l'effet plasmon décrit en paragraphe 2.2. La réduction de la taille des nanoparticules de 20 nm à 2 nm entraîne une augmentation radicale du taux d'atomes présents en surface de la particule, passant environ de 5 % à 60 % conduisant à une augmentation drastique de la réactivité de surface. Il existe de nombreuses méthodes de synthèse de nanoparticules d'or, telles que la photolyse et la photocatalyse, impliquant des rayonnements UV, ou des méthodes *top-down* telles que la lithographie ou le dépôt physique en phase vapeur. Nous nous sommes particulièrement intéressés aux méthodes basées sur la réduction chimique d'un sel d'or en raison de la simplicité et de l'excellent contrôle sur la morphologie des particules qu'offrent ces méthodes.

2.1. Synthèse par réduction chimique de nanoparticules d'or

2.1.1. Milieu de synthèse

La synthèse de nanoparticules en solution aqueuse a été la première méthode étudiée, dès le milieu du 19^{ième} siècle, par Michael Faraday [101]. Le développement de la recherche concernant la formation de ces particules a subi un bond en avant avec la possibilité d'observer directement les nanoparticules, grâce à l'invention du microscope électronique en 1933. Les procédés d'élaboration fondés sur l'approche ascendante « bottom-up » utilisent des cations comme « briques » initiales pour la construction de nanoparticules métalliques. Ces cations seront réduits en atomes, lesquels se regrouperont pour former des nanoparticules qui pourront

par la suite être dispersées ou assemblées en réseaux à la surface d'un substrat. Dans ce qui suit, nous allons brièvement présenter quelques-unes des méthodes couramment utilisées afin de former des nanoparticules à partir d'une solution ionique de sels ou de complexes de métaux nobles par l'ajout d'un agent chimique réducteur.

La synthèse de nanoparticules de métal noble peut aussi avoir lieu en solvant non aqueux. La synthèse en phase organique permet l'utilisation de nombreux composés non polaires. Certains de ces composés présentant de longues chaînes alkyles peuvent encapsuler les nanoparticules et freiner de manière stérique les processus d'agglomération des nanoparticules formées. L'encapsulation de la particule est réalisable en présence d'un alkyl-thiol et d'un complexe de borane à faible pouvoir réducteur tel que le tert-butylamine borane, le triéthylamine borane, le morpholine borane, l'ammonium borane, etc.... L'utilisation de réducteurs plus forts tels que NaBH_4 ou LiBH_4 pénalise le contrôle de la taille des nanoparticules. Ces réducteurs restent cependant parmi les plus utilisés et peuvent permettre d'atteindre des diamètres de l'ordre de 2 nm. L'introduction séquentielle de précurseurs dans la solution permet de synthétiser de manière simple des nanoparticules cœur-coquille [102].

2.1.2. Influence de l'agent réducteur sur la taille et la morphologie

L'utilisation de citrates comme agent réducteur, tels que le citrate de sodium ou de magnésium, s'est fortement développée suite aux travaux pionniers de Turkevich et al. en 1951 [103]. Dans ce type de synthèse, la nucléation initialement lente, suivie par une rapide accélération due à une croissance autocatalytique [104] permet d'obtenir des particules de 2 nm [105] à 147 nm [106]. Les nanoparticules ainsi obtenues sont de forme sphérique et leur taille est fonction de paramètres expérimentaux tels que la température, le ratio sel métallique/citrate [106], la réactivité du réducteur ou l'ordre et la cinétique d'addition des réactifs [107,108]. Les particules d'or produites par la méthode citrate sont chargées négativement, ce qui permet d'améliorer la stabilité de la solution colloïdale par répulsion électrostatique. Il est alors possible de déstabiliser la solution par ajout d'un sel, qui écrante les charges des particules.

Suite à ces travaux, de nombreux autres agents réducteurs ont été étudiés [109–112] parmi lesquels le tétrahydroborate de sodium (NaBH_4), permettant d'obtenir des particules de 3,5 nm [113–116], l'éthylène glycol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$) [112] ou encore le phénylphosphine PPh_3 permettant d'obtenir de manière simple des particules de 1,5 nm ($\pm 0,4$ nm) [117]. Des agents réducteurs en phase gazeuse, tels que le dihydrogène (H_2) ou le diborane (B_2H_6), ont aussi été utilisés par bullage dans la solution [118,119]. L'acide ascorbique en présence de grains de nucléation et d'ions argent (pour améliorer le facteur de forme) permet une croissance lente, autorisant un meilleur contrôle de l'anisotropie [120–122].

Ces différents agents sont plus ou moins réducteurs et leur réactivité peut être ajustée par l'emploi de divers procédés, parmi lesquels le reflux [123–125], l'électrochimie [126,127], le traitement ultrasonore [128,129] ou encore la photochimie [111,130,131].

La taille des particules et la distribution de taille varie de manière significative suivant les types de réducteurs employés lors des synthèses mais dépend peu du sel d'or employé. En général, un réducteur fort promeut une réaction rapide et la formation de particules plus petites [132,133]. Cependant, une réaction plus lente peut engendrer une distribution de tailles plus étroite ou plus large suivant les cas. Si la réaction lente produit de nouveaux nucléis ou des nucléis secondaires en continu, alors une large distribution de taille sera obtenue. En revanche, si les conditions permettent de ne pas obtenir de nouvelle nucléation, alors la réduction lente entrainera une croissance limitée par la diffusion dans une solution pauvre en atomes réduits. En conséquence, la solution obtenue sera plutôt monodisperse. L'influence de différents agents réducteurs sur la taille et la distribution en taille des nanoparticules a été étudiée notamment par Milligan et col. [134].

Le choix de l'agent réducteur a aussi un impact notable sur la morphologie des nanoparticules obtenues dans des conditions expérimentales similaires [134]. Des particules d'or sphériques sont obtenues lorsqu'on utilise comme agent réducteur le citrate de sodium ou le peroxyde d'hydrogène alors que des particules facettées sont formées avec le chlorhydrate d'hydroxylamine (particules cubiques avec facettes (100)) ou l'acide citrique (feuillets fins de formes triangulaires avec facettes (111)). La concentration en agent réducteur et la valeur du pH influencent également la morphologie des nanoparticules lors de leur croissance. Les facettes

(111), thermodynamiquement favorisées car de plus basse énergie, sont stabilisées par l'adsorption préférentielle de certaines espèces chimiques et se développent ainsi plus facilement à pH bas, au dépend des facettes (100).

2.1.3. Contrôle de la taille et de la forme des nanoparticules par les ligands

L'utilisation de ligands fixés de manière sélective sur un plan cristallographique de nanoparticules monocristallines permet d'obtenir des formes non sphériques. La présence des ligands inhibe alors la croissance dans une direction cristallographique, entraînant une croissance cristalline plus rapide sur les autres faces de la particule [118]. Il est par ailleurs possible de séparer les différentes phases de nucléations et de croissance des nanoparticules. De nombreuses formes originales ont été obtenues, parmi lesquelles on retrouve les nanocubes [135] et nanobâtonnets d'argents obtenus par synthèse polyols [136,137], les nanobâtonnets d'or [138–140], les bipyramides [135,138], les étoiles [141], ou encore les particules cœur-coquille [142–146].

Un contrôle de la distribution de taille des nanoparticules formées par réduction chimique nécessite de stopper la croissance de chaque particule au même point. Dans ce but, plusieurs approches ont été étudiées. La plus commune repose sur l'utilisation d'un agent encapsulant (ou agent couvrant), qui peut être un surfactant ou un polymère, lequel va englober la particule et stopper sa croissance [147]. Le contrôle de la concentration du stabilisant par rapport à celle du sel d'or permet de contrôler la taille des nanoparticules synthétisée (Figure I-11). Cet agent encapsulant va aussi permettre d'éviter l'agglomération des particules en solution, soit par stabilisation électrostatique (formation d'une couche de charges de surface), soit par stabilisation stérique (création d'une barrière de protection empêchant le contact entre particules). Des encapsulants communément utilisés sont par exemple la polyvinylpyrrolidone (*PVP*) [135,148], l'alcool polyvinylique (*PVA*) [131] ou des alcanes-thiol [147]. Le *PVP* et le *PVA* sont principalement utilisés dans des solutions monophasées utilisant toutes sortes d'éléments réducteurs. Les alcanes-thiols sont quant à eux majoritairement utilisés dans des solutions diphasiques (par exemple eau/toluène) utilisant le NaBH_4 comme agent réducteur. Le choix de la technique (mono/polyphasique), du matériau encapsulant et de la durée de réaction déterminent

non seulement la taille, mais aussi la forme des nanoparticules générées. Des nanoparticules en forme de sphère [112,114,147], cylindre [113,120,149–151], cube [119,123,135], disque [107], ou autres [109,135,152,153] ont ainsi été réalisées.

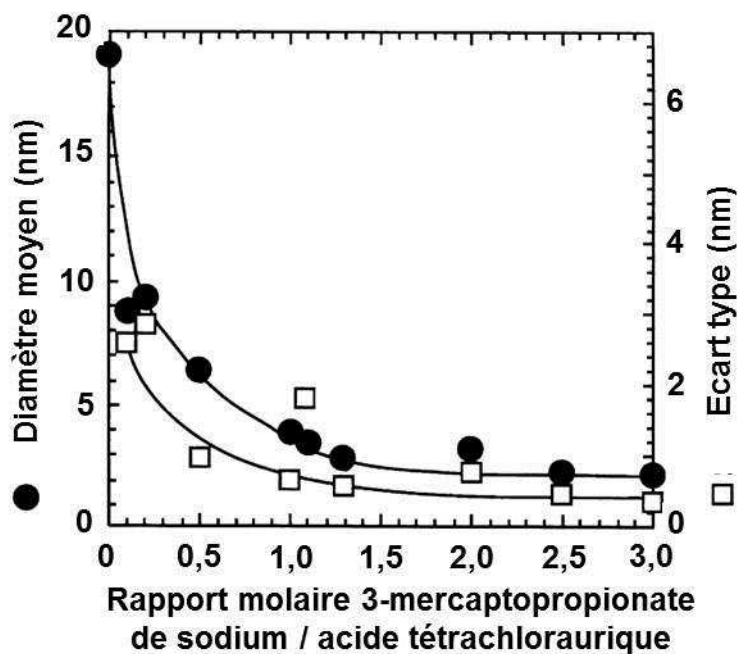


Figure I-11: Contrôle de la taille de nanoparticules d'or synthétisées par réduction d'acide tétrachloraurique (HAuCl_4) par du citrate de sodium par ajustement de la concentration du stabilisant 3-mercaptopropionate de sodium [105].

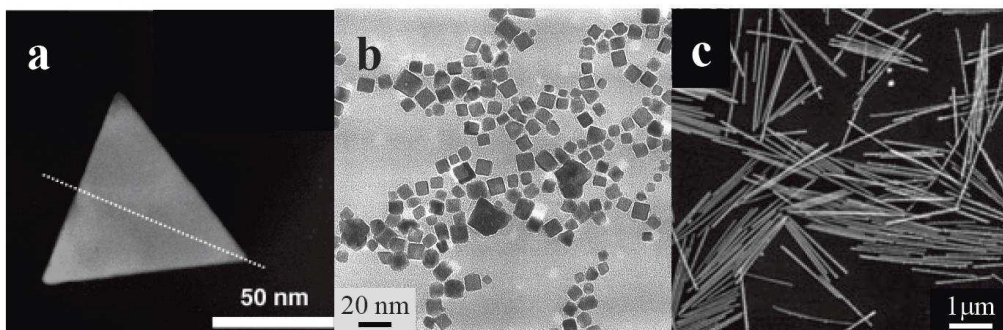


Figure I-12 : Nanoparticules métalliques de forme triangulaire (a) [153], cubique (b) [119] et cylindrique (c) [150] synthétisées par réduction chimique en solution.

2.1.4. Obtention de morphologies complexes par synthèses multi-étapes

Des méthodes d'élaboration multi-étapes ont aussi été mises au point dans le but de mieux contrôler la taille, la forme et parfois la composition des nanoparticules. Parmi ces méthodes, on trouve la technique dite de « germination-croissance ». Celle-ci consiste à former des nanoparticules (germes) au cours d'une première étape, généralement de forme sphérique, puis à incorporer ces particules dans une deuxième solution ionique (solution de croissance) afin de les faire croître pour aboutir aux particules finales. L'ajustement de la quantité et de la forme des germes, du taux de sel métallique et de stabilisant permet de produire des formes variées telles que des nanoprismes à base triangulaire ou des particules au profil hexagonal (icosaèdres) (Figure I-12) [113,120,151,154,155]. Cette méthode est en particulier très employée pour la réalisation de nanobâtonnets, car elle permet de contrôler facilement le facteur de forme [113]. L'incorporation de germes d'un métal donné au sein d'une solution ionique d'un autre métal est aussi utilisée afin de catalyser la formation de nanoparticules dans la solution. Par exemple, des nanoparticules d'or peuvent catalyser la formation de particules d'argent [152]. Cette méthode permet aussi de réaliser des nanoparticules bimétalliques constituées d'un cœur métallique enveloppé par une coquille d'un deuxième métal [156].

La synthèse de nanoparticules d'or est une technique versatile et simple à mettre en œuvre permettant d'obtenir des nanoparticules d'or avec des gammes de tailles de quelques angströms à plusieurs micromètres et des morphologies très variées en contrôlant les principaux paramètres expérimentaux tels que la nature du réducteur chimique, sa concentration et la présence de ligands spécifiques.

2.2. Propriétés des nanoparticules d'or

L'uniformité de taille, la chimie de surface particulière des nanoparticules d'or et leurs interactions spécifiques avec les champs électriques sont utilisées en biologie, médecine, analyse, nanoélectronique et électronique moléculaire. En particulier, les nanoparticules d'or sont utilisées comme vecteurs pour des molécules organiques ou biologiques fonctionnelles [157]. Leurs propriétés et fonctionnalisations permettent de fabriquer des détecteurs ultra-sensibles à des molécules biologiques spécifiques, de petites molécules en phase gazeuse ou encore aux ions

[158]. Les nanoparticules d'or ont aussi de nombreuses applications en physique, elles peuvent par exemple servir de connecteurs dans des circuits électroniques nanométriques, de nanotransistor monoélectronique, nano interrupteur ou grille pour nanotransistor à effet de champs [159].

L'or massif est chimiquement inerte et donc considéré comme inactif en catalyse [160]. Cependant, il a été démontré dès 1997 que sous forme de nanoparticules, l'or montre des capacités catalytiques exceptionnelles [161]. Ces nanoparticules sont par exemple extrêmement réactives pour l'oxydation du monoxyde de carbone lorsqu'elles sont déposées sur des oxydes partiellement réactifs tels que le MnO_2 , NiO ou Fe_2O_3 et dans une moindre mesure Al_2O_3 [162] et TiO_2 anatase [163,164].

Outre les propriétés dues à leur réactivité, les nanoparticules de métal noble présentent des propriétés optiques particulièrement intéressantes dues à l'existence de plasmons de surface localisés aux abords de la particule.

Le plasmon est une quasiparticule quantifiant l'oscillation d'un plasma d'électrons non localisés dans un matériau. Les électrons de conduction des métaux se déplacent dans un mouvement aléatoire. La présence d'un champ électrique peut créer une oscillation cohérente de ce nuage électronique par les forces de Lorentz. L'onde électromagnétique ne pouvant pas se propager au sein du métal, l'effet est confiné à la surface du métal (effet de peau). Le déplacement des électrons crée un déséquilibre des charges autour des noyaux ioniques du matériau, qui constitue une force de rappel pour ramener le nuage électronique à son état stable. Sans dissipation de l'énergie mécanique, le plasma d'électrons se met en oscillation autour de son état d'équilibre, ce qui induit un champ électrique de chaque côté de l'interface du métal (Figure I-13) [173]. Pour certaines fréquences dites de résonance plasmonique, l'onde électrique incidente entre en résonance avec l'oscillation naturelle des électrons. Cette fréquence de résonance est dépendante de nombreux paramètres dont la composition, la taille et la forme de la particule mais ne se situe dans le visible que pour certains métaux nobles et le cuivre [165–169]. Ces oscillations à l'interface créent une structure résonnante avec une forme de champ très spécifique: ils décroissent très rapidement avec la distance par rapport à l'interface, et ce, vers

l'extérieur comme vers l'intérieur de la particule [169]. La durée de vie de la résonance plasmonique ne dépend que peu de la taille du système mis en résonance et est de l'ordre de 4 fs [170].

Le confinement de l'oscillation électronique dans des particules nanométriques permet de localiser le plasmon de surface. Il est à noter qu'en dessous de la taille correspondant à la transition métal/isolant, ou dans le cas inverse lorsque le métal devient massif, la résonance plasmonique de surface disparaît [98,171,172].

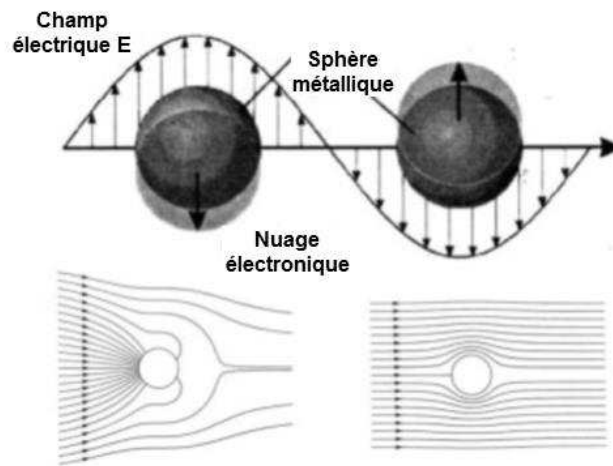


Figure I-13 : Haut : Schéma de l'oscillation plasmonique montrant l'oscillation du nuage électronique. Bas : Lignes de champs du vecteur de Poynting indiquant l'intensité (densité des lignes) et la direction de propagation d'un rayonnement incident depuis la gauche de l'image autour d'une sphère avec (gauche) et sans (droite) résonance avec le champ incident [173].

A des fréquences proches de la résonance plasmonique de surface, la lumière incidente se couple fortement avec les charges de surface induites, formant un polariton de surface, entraînant une très grande diffusion et absorption par les particules métalliques [174]. Ces ondes électromagnétiques circulent le long de l'interface entre le métal et son environnement diélectrique. A des fréquences proches de la fréquence de résonance du plasmon, ces ondes évanescentes sont confinées autour de l'interface à des dimensions bien inférieures à la longueur d'onde. L'excitation de ces polaritons n'est possible que dans un domaine spectral très étroit,

déterminé par le métal constituant la nanoparticule, sa taille, sa forme et la constante diélectrique de son environnement.

Le champ électrique créé par le plasmon est de très courte portée (Figure I-14). L'absorption optique d'une nanoparticule d'or recouverte par 1 nm de ligand PVP a été simulée par la méthode des éléments finis par Xu et col. [175]. L'absorption optique $A(r)$ est définie ici comme la moyenne de l'absorption d'une sphère creuse de diamètre r et d'épaisseur $\Delta r = 1$ nm et normalisée par le volume de la sphère creuse $V(r)$. Elle a été calculée comme :

$$A(r) = \frac{\frac{1}{2} \omega \epsilon_0 \int_V \text{Im}[\epsilon \cdot |E(r)|^2] dV}{V(r)}$$

où ϵ est la permittivité diélectrique complexe, E le champ électrique, ω la fréquence angulaire, ϵ_0 la permittivité du vide, r_0 le rayon de la particule, r le rayon de la sphère intégrée et $V(r)$ le volume de la sphère intégrée. Pour de petites longueurs d'ondes, la partie réelle de la permittivité intrinsèque de l'or tend vers zéro ou vers des valeurs positives et rend l'or très absorbant [176].

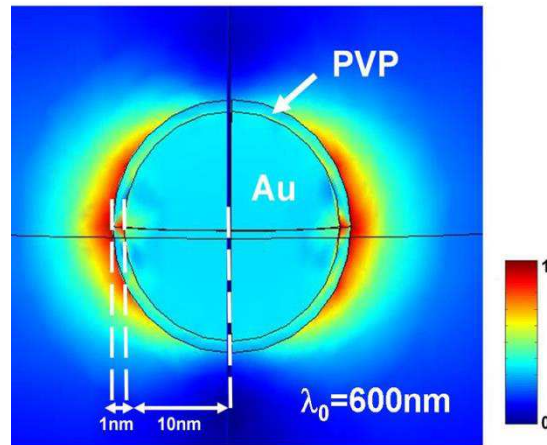


Figure I-14: Intensité normalisée du champ électrique créé par une nanoparticule d'or enrobée de PVP en présence d'une onde plane incidente de longueur d'onde 600 nm [175].

L'absorption de la lumière par une nanoparticule d'or et la formation d'un plasmon peut conduire à une désexcitation selon différents scénarios. La désexcitation non radiative à partir

d'un état excité intervient à partir des mécanismes conjoints de diffusion électron-électron (<1 ps) [177], dispersion électron-phonon (1-3 ps) [177] puis de relaxation phonon-phonon (>50 ps) [178]. La diffusion électron-électron peut être vue comme un phénomène en cascade de thermalisations internes entre deux électrons (10 fs) [177]. La relaxation électron-phonon est plus longue, mais débute conjointement avec la diffusion électron-électron. cette relaxation électron-phonon est aussi rapide pour une nanoparticule d'or isolée que pour de l'or massif.

Plusieurs paramètres peuvent impacter l'absorption plasmonique, en particulier l'environnement diélectrique des particules métalliques [81,179], ainsi que la taille [176,180,181] et la forme de celles-ci [81,135,152,179]. Il est possible de modéliser l'impact de ces paramètres sur l'intensité et la répartition du champ proche créé [167]. Plus les particules sont petites et plus la constante diélectrique de l'environnement de la particule est faible, plus l'absorption plasmonique est décalée vers les petites longueurs d'ondes. L'impact de la taille des particules sur leur spectre d'absorption est présenté Figure I-15.

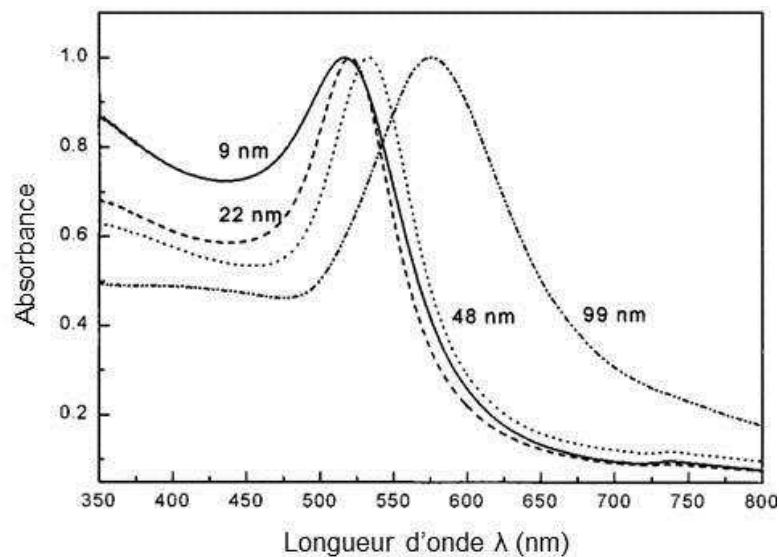


Figure I-15: Spectres d'absorption de nanoparticules d'or de 9 nm, 22 nm, 48 nm et 99 nm de diamètre dispersées dans l'eau. Les intensités ont été normalisées par les maximums d'absorption situés respectivement à 517 nm, 521 nm, 533 nm et 575 nm [183].

La section efficace d'extinction des nanoparticules, composée de l'absorption et de la diffusion, est décrite par la théorie de Mie [182] comme la somme des influences des oscillations

multipolaires électriques et magnétiques. Pour des longueurs d'onde grandes devant le diamètre des nanoparticules absorbantes, la théorie de Mie prévoit que seule l'absorption dipolaire contribue à la section efficace d'extinction des particules σ_{ext} . La théorie de Mie se réduit alors à une solution dite quasi-statique [183]:

$$\sigma_{\text{ext}} = \frac{9V\varepsilon_m^{3/2}}{c} \cdot \frac{\omega\varepsilon_2(\omega)}{(\varepsilon_1(\omega) + 2\varepsilon_m)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2}$$

où V est le volume de la particule sphérique, c la vitesse de la lumière, ω la fréquence angulaire du rayonnement incident et ε_m est la constante diélectrique du milieu. $\varepsilon_1(\omega)$ et $\varepsilon_2(\omega)$ sont alors respectivement les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique du matériau.

Expérimentalement, une importante dépendance de la largeur et de la position du pic de l'absorption plasmonique en fonction de la taille des particules implique que la fonction diélectrique des particules plasmoniques dépend de leur taille [184,185]. Il en résulte que les sections efficaces d'absorption et de diffusion dépendent elles aussi de la taille des nanoparticules [186].

La dépendance de la constante diélectrique à la taille de la nanoparticule intervient lorsque le diamètre de la particule devient plus petit que le libre parcours moyen des électrons de conduction au sein de cette particule. Cet effet de confinement entraîne une dépendance en $1/R$ de la largeur du pic plasmonique, en accord avec les observations expérimentales [187–189].

Lorsque les nanoparticules plasmoniques ont une taille supérieure à (approximativement) 25 nm [184], la section efficace d'absorption dépend aussi des modes multipolaires d'ordre plus élevés. Le spectre d'absorption est alors dominé par des absorptions quadrupolaires ou octopolaires et par la diffusion [190]. Ces modes dépendant de la taille de la particule, le pic d'absorption plasmonique est décalé vers les plus grandes longueurs d'ondes et sa largeur augmente lorsque la taille de la particule augmente. L'extinction due au plasmon correspond alors à la superposition de toutes les oscillations multipolaires de différentes énergies. L'excitation de ces modes d'ordre plus élevé est expliquée par la polarisation inhomogène des nanoparticules par le champ électrique du rayonnement incident, en raison de la taille comparable de la particule et de la longueur d'onde. L'élargissement du pic plasmonique est généralement

attribué à des effets de retard, bien que des interactions entre les modes multipolaires puissent aussi expliquer des modifications de phase du mouvement des électrons [186,191,192].

Tandis que la section efficace de l'absorption dépend du rayon au cube, la section efficace de la diffusion dépend de la valeur du rayon de la particule à la puissance six. Ces deux contributions sont équivalentes pour une nanoparticule d'or de rayon de 25 nm, alors que la section efficace de diffusion d'une particule atteint un maximum pour un rayon de 36 nm. Par conséquent, utiliser de « grosses » nanoparticules ou des particules submicroniques permet de privilégier la diffusion par rapport à l'absorption. Par exemple, une particule d'argent de 150 nm de diamètre dans l'air réémet 95 % des radiations reçues [193]. Cependant, pour des particules d'un rayon supérieur à 36 nm, la variation de phase le long de la surface de la particule est trop importante et entraîne une diminution de l'intensité du polariton, et donc de la section efficace [176]. Alors que pour des valeurs légèrement supérieures à la valeur de la résonance les interférences entre le champ lumineux et le champ diffusé sont constructives [176], pour des longueurs d'ondes légèrement inférieures les interférences destructives entraînent un affaiblissement du champ électrique [194,195].

Des particules de forme allongée (par exemple cylindrique) auront deux résonances plasmoniques de surface. La première correspond aux oscillations le long du petit axe (oscillations transverses) et sera équivalente à la vibration d'une sphère de même dimension. La deuxième résonance plasmonique de surface est due aux oscillations le long du grand axe (oscillations longitudinales). Cette deuxième résonance plasmonique de surface se traduit par une absorption optique plus intense et située à une longueur d'onde supérieure par rapport à la résonance plasmonique de surface précédente. La longueur d'onde correspondant à cette deuxième résonance plasmonique de surface sera d'autant plus grande que le facteur de forme des particules (rapport entre les longueurs du grand et du petit axe) sera important [107,196,197].

Comme le montre la Figure I-16, lorsque deux particules se touchent à travers une surface plane, les charges se trouvant de chaque côté du gap interparticulaire se neutralisent et la réponse dipolaire est décalée vers le bleu en raison des modes d'ordre plus élevés apparaissant. Lorsque les nanoparticules se touchent en un seul point, la réponse dipolaire est décalée vers le rouge,

comme montré numériquement [198] et expérimentalement [199]. Les charges sont alors drastiquement réorganisées mais pas neutralisées.

Lorsque deux nanostructures plasmoniques ou plus sont proches, il existe une possibilité d'interaction entre les modes individuels des nanostructures pour former de nouveaux modes hybrides [200].

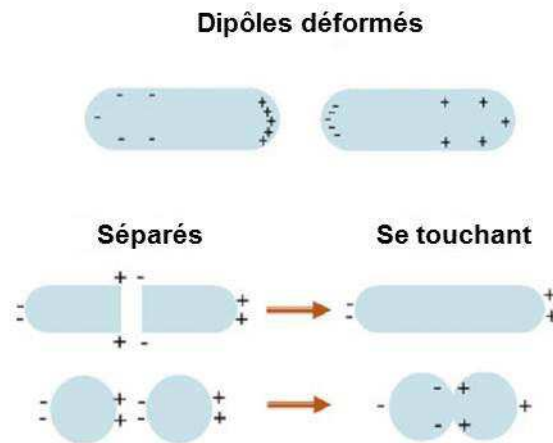


Figure I-16 : Distorsion de la distribution des charges surfaciques lorsque deux nanoparticules métalliques sont jointes par une surface plane ou par un contact ponctuel [190].

Diverses études théoriques ont été faites dans le cas de deux [201] ou plusieurs particules [202–208] et ont montré une dépendance entre la distance des particules résonantes et leur absorption. Il en résulte que plus la distance moyenne entre les nanoparticules diminue, plus l'absorption du plasmon sera décalée vers le bleu. Lorsque deux particules sont à des distances inférieures à leur diamètre, le champ proche entre ces deux particules est intensifié [209]. Le champ le plus élevé pour des particules de 40 à 150 nm a été observé lorsque les particules sont seulement distantes de 2 à 10 nm. Lorsque la densité de particules augmente, un plus grand nombre de particules sont électromagnétiquement liées à des nanoparticules adjacentes [209].

La lumière se propageant dans le plan de plusieurs nanoparticules peut également subir des diffusions multiples. Une résonance géométrique intervient lorsque la longueur d'onde de la lumière incidente est du même ordre de grandeur que la périodicité du réseau qui, quand elle intervient dans la même gamme spectrale que l'effet plasmon, peut entraîner une forte modification de l'extinction optique [210].

Les expériences menées dans le but de confirmer l'existence de bandes de diffractions fines dues à la présence de couplage dans un réseau de nanoparticules ont montré l'importance de l'homogénéité du milieu, de l'angle d'incidence de la lumière et de la régularité du réseau [211–215]. L'influence de l'espacement entre les particules métalliques ainsi que son optimisation pour augmenter l'impact des plasmons sur une cellule solaire sous-jacente a été étudié par Rockstuhl et col. [176]. Leur étude de bandes d'argent positionnées à la surface d'une cellule de silicium en couche mince a montré qu'un maximum d'absorption est atteint pour un compromis entre des particules suffisamment proches pour obtenir un taux de couverture idéal, et suffisamment éloignées pour éviter l'apparition d'un couplage entre les plasmons. Ce couplage entraîne en effet un élargissement de la résonance plasmonique et un amortissement dû à l'accroissement des pertes non radiatives [210].

Les nanoparticules d'or plasmoniques captent ou diffusent efficacement la lumière. Ces deux propriétés peuvent être exploitées pour améliorer l'efficacité de dispositifs photosensibles. La taille des nanoparticules d'or présentant une absorption plasmonique influe sur leur section efficace d'absorption et de diffusion de la lumière incidente. Le champ électrique intense créé par le plasmon est de plus susceptible d'influencer l'environnement immédiat de la particule d'or.

2.3. Conclusion

La synthèse par réduction chimique d'un sel d'or en solution aqueuse ou organique permet d'obtenir des nanoparticules d'or de taille et forme contrôlée. En particulier la nature du réducteur, sa concentration ainsi que les stabilisants éventuellement présents en solution permettent de contrôler de manière très fine la taille, distribution de taille et morphologie des particules synthétisées.

En quelques années, la plasmonique s'est étendu depuis un secteur réservé aux études fondamentales jusqu'à un domaine ayant démontré son potentiel pour de nombreuses applications optiques, analytiques, électroniques ou encore médicales. Les propriétés plasmoniques des nanoparticules d'or peuvent être modifiées pendant la synthèse en faisant varier leur taille ou leur forme, mais aussi en faisant varier leur environnement. Leurs interactions avec la lumière rendent leur utilisation intéressante dans de nombreuses applications. L'utilisation de l'absorption, de la

diffusion et des champs de haute intensité des nanoparticules plasmoniques peut par ailleurs permettre l'amélioration de dispositifs photosensibles. Dans ce cadre, les nanoparticules d'or peuvent être utilisées conjointement au TiO_2 au sein de films nanoparticulaires comme nous l'avons effectué dans le cadre de ces travaux.

Nous allons maintenant nous intéresser aux méthodes de réalisation de ces films nanoparticulaires.

3. *Formation de nanostructures à base de nanoparticules*

Les nanoparticules sont rarement utilisées isolées dans le cadre de leurs applications. Celles-ci sont stabilisées par des tensioactifs, des polyions, ou des matrices et bien souvent s'agglomèrent. Le dépôt ou le transfert de nanoparticules sur un support solide résulte en la formation d'un film nanostructuré dont l'épaisseur, la densité et l'orientation des nanoparticules peuvent être contrôlées par diverses méthodes.

L'utilisation de nanoparticules lors de la préparation d'un film permet de modifier certaines propriétés par rapport à un matériau massif. Ceci se traduit par une modification de la conductivité électronique, de l'absorption optique, de la tenue mécanique ou encore des températures de transition de phase ou de transition magnétique. Certaines propriétés, telles que la sélectivité catalytique ou le stockage de gaz et l'échange d'ion sont apportées par la porosité au sein du film.

Il est possible de considérer les nanoparticules telles que des macromolécules lors de l'assemblage de nanostructures. Les particules peuvent être liées par des interactions électrostatiques ou des liens covalents dans des hétérostructures supramoléculaires, des organisations bidimensionnelles ou des réseaux tridimensionnels. Les techniques développées sont nombreuses et adaptables à un grand nombre de précurseurs nanoparticulaires.

3.1. Techniques d'auto-assemblage

L'idée clé de ces techniques est que la structure finale de ces procédés est à l'équilibre thermodynamique ou proche de celui-ci. Elle tend donc à se former spontanément et à présenter

peu de défauts. Un avantage des techniques d'auto-assemblage est la possibilité de préparer des structures avec des pas de réseau de l'ordre du nanomètre, bien inférieure aux limites de définition latérale atteignables par lithographie. De plus, l'auto-assemblage donne un moyen de former des structures à plus haut degré d'ordre que ce qui peut être atteint avec des techniques ascendantes ne faisant pas partie de cette catégorie. Cet ordre sera d'autant plus important que les unités élémentaires de la structure sont identiques entre elles, que les substrats et milieu sont homogènes et que l'on donne le temps au système de s'auto-organiser. Cet ensemble de techniques présente aussi de nombreux avantages intrinsèques.

Certains procédés d'auto-assemblage se retrouvent fréquemment dans la littérature : l'autoassemblage de nanocouches alternatives de charges opposées de polyélectrolytes et de nanoparticules, la dispersion de nanoparticules stabilisées par du surfactant et leur transfert sur un substrat solide par la méthode de Langmuir-Blodgett ou encore la sédimentation dans le champ gravitationnel. Le fait que les particules puissent être préparées avant le dépôt permet d'en contrôler plus facilement la morphologie, la composition et les propriétés physiques.

Une grande variété d'interactions entre les unités élémentaires et le substrat ainsi qu'entre les unités élémentaires elles-mêmes ont été utilisées comme forces motrices à la formation de structures auto-assemblées. Les assemblages moléculaires, par exemple, impliquent souvent des interactions non covalentes telles que les forces de Van Der Waals, interactions électrostatiques ou hydrophobes, liaisons hydrogène ou de coordination. L'assemblage de mesostructures ou macrostructures formées de nanoparticules peuvent de plus impliquer d'autres forces telles que la gravité [216,217], les champs électromagnétiques [218,219] les forces de cisaillement [220], la capillarité [221,222] et l'entropie [223].

Une des stratégies des plus communes pour les auto-assemblages 2D de nanoparticules est d'utiliser les forces de capillarité latérales. L'origine de ces forces de capillarité est la déformation de la surface d'un liquide, qui serait considérée comme plate en absence de nanoparticules ou de substrat. La magnitude de l'interaction capillaire entre deux particules colloïdales est directement proportionnelle à la déformation interfaciale créée par les nanoparticules et peut atteindre 26 MPa [224]. La force capillaire entre deux nanoparticules adjacentes flottant sur la surface air-liquide tend à attirer des particules aux propriétés de

mouillage identiques et à former une couche uniforme à l'interface. Ce film peut par la suite être transféré sur des substrats solides (technique de Langmuir-Blodgett). La qualité des films flottants peut être ajustée finement en contrôlant la taille des particules, le nombre de particules, leurs propriétés de surface et leur charge ainsi que les propriétés du substrat sous-jacent [222,225]. La stratégie utilisant des particules partiellement immergées implique qu'elles soient en contact avec le substrat sous-jacent. La déformation du film liquide dépend des propriétés de mouillage des nanoparticules. Un mouillage très faible de la solution colloïdale ou du substrat par le liquide ou une répulsion électrostatique entre le substrat et les particules sont des barrières à l'obtention d'un film uniforme et doivent être évités. Le mouillage peut être amélioré en ajoutant des tensioactifs à la solution colloïdale ou encore en déposant une couche intermédiaire de tensioactif sur le substrat, avant dépôt des nanoparticules [226]. Ces techniques permettent d'obtenir des structures denses [227–229] et peuvent aussi permettre de former des structures en trois dimensions [230].

Lorsque deux particules sont de taille égale et ne sont pas en contact, les forces capillaires peuvent être simplifiées sous les équations suivantes [231] :

$$F \propto \left(\frac{R^6}{\sigma} \right) K_1(L)$$

pour les forces de flottaison

$$F \propto R^2 K_1(L)$$

pour les forces d'immersion

où σ est la tension interfaciale entre le liquide et l'air, R est le rayon des particules, $K_1(L)$ est la fonction de Bessel modifiée au premier ordre et L est la distance inter-particules. Ces deux forces ont la même dépendance vis-à-vis de la distance interparticulaire mais des dépendances très différentes vis-à-vis du rayon des particules et de la tension interfaciale. En pratique, la force de flottaison devient négligeable pour des particules d'un diamètre inférieur à 10 nm.

D'après la théorie de Hamaker, la force électrostatique d'attraction entre deux sphères est fonction de la distance de séparation entre les sphères [232]. A une grande valeur de séparation

D, le potentiel d'attraction V est proportionnel à D^{-6} , alors qu'à de faibles distances V est proportionnel à D^{-1} . Pour que l'autoassemblage soit possible, il faut que V soit comparable à l'agitation thermique kT . Si $V \ll kT$ alors l'assemblage n'est pas plus stable que l'état dispersé, il ne peut donc pas avoir lieu. Si $V \gg kT$ alors les particules s'agrègent rapidement et n'ont pas la possibilité de s'auto-organiser. Une auto-organisation lente et une faible distribution des tailles de nanoparticules favorisent un ordre à longue distance [233,234]. La chimie de surface, la charge des particules, la présence de surfactants et la nature des nanoparticules jouent aussi des rôles importants [235]. Par exemple, les semi-conducteurs sont caractérisés par une attraction interparticulaire moindre que celle des métaux. Une distribution de tailles très étroite est nécessaire pour obtenir un réseau ordonné de nanoparticules semi-conductrices [236]. Collier et col [235] ont inventorié de nombreuses nanostructures formées à partir de solutions colloïdales de nanoparticules. Ces structures peuvent présenter des arrangements cubiques centrés, cubique faces centrées [237] ou encore hexagonaux compacts [238].

Les procédés permettant un contrôle intéressant de l'organisation des films formés sont la plupart du temps les plus fastidieux. Ainsi, la mise en forme de films plusieurs dizaines de fois plus larges que leur unité de base peut nécessiter autant de répétition de la procédure de dépôt de monocouche. Au contraire, les techniques d'enduction sont très utilisées dans l'industrie pour leur capacité à former des films épais en un minimum d'étapes.

3.2. Techniques d'enduction

En dehors de l'auto-assemblage, la méthode générale la plus simple (et la plus utilisée) pour réaliser un film de nanoparticules est de déposer une dispersion colloïdale de nanoparticules sur un substrat puis d'évaporer le fluide dispersant. Cette méthode peut être pratiquée avec tout type de nanoparticules, que ce soient des oxydes, des métaux ou des polymères. Elle est à l'origine de plusieurs techniques telles que l'enduction centrifuge (*spin coating*), l'enduction par lame (*doctor blade*), la sérigraphie (*screen printing*) ou encore le trempage-retrait (*dip-coating*). En contrôlant les conditions de préparation des solutions colloïdales, il est possible d'ajuster les propriétés des films façonnés. Ceux-ci peuvent être monocouches, multicouches, d'une épaisseur de quelques nanomètres à plusieurs millimètres. Les solutions colloïdales de nanoparticules pour

les matériaux les plus répandus, tel que l'or ou la silice ou préparées à dessein sont commercialisées avec différentes tailles de particules. De nombreuses synthèses en solution par hydrolyse s'associent très bien à ce procédé. Il est aussi possible de disperser des nanoparticules synthétisées hors solution par l'utilisation de tensioactifs. Les tensioactifs pourront être éliminés du film par dégradation thermique ou chimique lors d'un traitement postérieur à la formation du film.

Le contrôle de la concentration en matière sèche permet de contrôler facilement l'épaisseur des films. La formulation de la solution colloïdale est essentielle. La vitesse de séchage du film peut être contrôlée en augmentant la portion de solvant présent dans l'atmosphère de séchage ou en jouant sur la température. Le contrôle de la viscosité peut quant à lui se faire par la modulation de la concentration en particules, mais aussi en épaississants (éthyl-cellulose, polyéthylène glycol...). Une viscosité plus importante permet entre autres d'obtenir des films plus épais, plus adhérents et plus homogènes en faisant obstacle à la sédimentation. Une vitesse de séchage trop lente ou une dispersion trop fluide peuvent permettre la réorganisation du film et une possible ségrégation de phases. La relaxation des contraintes dues à l'enduction et à la rétraction du film lors de son séchage peut conduire à la formation de fissures au sein du film. Ces contraintes seront d'autant plus importantes que le film est épais et présente peu de défauts, que la solution est visqueuse, que le pourcentage de matière sèche est faible ou que le film est rigide et fragile. On peut rajouter à ces causes possibles de fissuration une vitesse d'évaporation élevée (solvant volatil ou température élevée ou atmosphère de séchage non saturée). Enfin, la dégradation thermique ou la dissolution d'agents structurants peut permettre de former des porosités de nombre, volume, forme et conformation désirés.

Les techniques d'enduction par lame ou sérigraphie reposent sur l'enduction d'une solution de nanoparticules sur un substrat par le passage d'une lame. Dans le premier cas, le substrat est mobile et le substrat se déplace sous la lame, ce qui est très adapté aux grandes surfaces d'enduction, un procédé en continu ou des substrats flexibles. Dans le second cas, la lame étale la dispersion sur une surface présentant un masque dont l'épaisseur et la forme déterminent l'épaisseur et la forme du film déposé. Ces techniques permettent d'obtenir facilement des films d'épaisseur micrométrique à millimétrique. Parmi les paramètres clés

contrôlant les propriétés physico-chimiques des films déposés on peut citer par exemple la composition de la pâte d'enduction (pourcentage de matière sèche, viscosité, adhérence au substrat, tension de surface, vitesse d'évaporation du solvant), l'épaisseur du dépôt, la vitesse d'enduction, la hauteur de la lame, l'atmosphère et température de séchage du film. La hauteur de passage de la lame peut être ajustée pour déposer un film plus ou moins épais. La vitesse de passage, de la lame conditionne la qualité du film. Si la solution utilisée est trop fluide ou la vitesse de la lame et le séchage du film sont trop lents, le film s'étalera après passage de la lame et la hauteur du dépôt ne sera pas contrôlée. A contrario, une solution trop visqueuse ou un passage de lame trop rapide pourra emporter le fluide et empêcher l'homogénéisation du liquide ou encore provoquer l'épaississement non contrôlé du film juste après le passage de la lame, lorsque les contraintes sont relâchées.

Une couche mince peut être déposée à partir d'une solution sol-gel par trempage-retrait. Ce processus d'apparence simple est pourtant dépendant des dynamiques d'évaporation, d'écoulement visqueux, de capillarité et de formation de gradients de concentration. Il reste cependant facile à mettre en œuvre et présente une bonne reproductibilité. Faustini et col. ont proposé un modèle semi-expérimental en se basant sur de nombreuses solutions et en modifiant des paramètres tels que la température et la vitesse de retrait. Leurs conclusions montrent l'existence de deux régimes de formation du film dits de capillarité (à faible vitesse) et de drainage (à haute vitesse) [239].

L'enduction centrifuge utilise l'effet centrifuge pour étaler une dispersion sur un substrat plan. Une petite quantité de fluide est déposée au centre du substrat immobile ou tournant à faible vitesse. Celui-ci subit alors une rotation à grande vitesse (typiquement 10 à 100 tours/s) qui disperse le fluide de manière homogène à la surface du substrat puis éjecte la matière en excès. Le film formé est d'autant plus fin que la vitesse de rotation est élevée, que la rotation est prolongée avant séchage ou que la dispersion est fluide. Cette technique est particulièrement adaptée à la fabrication discontinue de films d'épaisseur nanométriques à micrométrique.

Ces méthodes de préparations permettent de contrôler à des degrés différents l'organisation des nanoparticules entre elles. Les nanostructures formées à partir de

nanoparticules présentent des caractéristiques intrinsèques telles que leurs dimensions, leur cohésion ou encore leur porosité inter-particulaire. D'autres caractéristiques telles que la propension à catalyser des réactions sont dues aux propriétés de leurs constituants. Enfin, de nouvelles propriétés n'existant pas lorsque les particules sont isolées sont dues aux synergies entre les nanoparticules. Des nanoparticules plasmoniques placées suffisamment proche les unes par rapport aux autres peuvent engendrer un couplage plasmonique introduit précédemment engendrant un accroissement local du champ électrique et une modification de l'absorption lumineuse par les particules [240]. Le couplage entre particules semi-conductrices peut intervenir à travers le recouvrement de leurs fonctions d'onde [241] ou à travers des interactions dipôle-dipôle (transfert d'énergie par résonance de type Förster) [242] et peut engendrer un décalage de l'absorption et de la photoluminescence vers les basses énergies et un quenching de la photoluminescence. Les interactions dipolaires entre particules magnétiques peuvent ralentir leur relaxation magnétique, accroître leur température de blocage et changer la forme de leur courbe d'hystérèse [243][244].

3.3. Conclusion

Comme nous l'avons vu, il existe de grands principes tels que l'utilisation des forces capillaires, des forces de Van der Waals, électrostatiques ou hydrophobes sur lesquels s'appuient la majorité des méthodes de préparations des films. Tandis que les méthodes d'auto-assemblage permettent un contrôle fin de la nanostructure, pour peu que les constituants du film soient homogènes, mais sont généralement limitées à des films d'épaisseur nanométrique en raison de l'augmentation drastique du temps de dépôt avec l'épaisseur du film, les méthodes d'enduction permettent de déposer efficacement des films d'épaisseur nanométrique à millimétrique. La méthode de centrifugation présentée par la suite, basée sur la centrifugation d'une dispersion de particules vers un substrat, apparaît comme intermédiaire entre ces deux approches et a été utilisée ici avec comme objectif la mise en forme de films micrométriques d'anode de cellules solaires à colorant.

Nous allons maintenant présenter ce qu'est une cellule solaire à colorant ainsi que l'intérêt potentiel de l'utilisation de nanoparticules d'or au sein d'un tel dispositif.

4. Cellules photovoltaïques et application de l'effet plasmonique aux cellules solaires à colorant

4.1. L'énergie photovoltaïque, de la première à la troisième génération

L'énergie photovoltaïque a le potentiel pour contribuer grandement aux solutions des problèmes du changement climatique et de l'augmentation des prix des ressources fossiles accompagnant le déclin des stocks disponibles. Les avancées technologiques, les préoccupations climatiques et de sécurité d'approvisionnement, de meilleures compréhension des analyses comparatives vis-à-vis d'autres énergies et les économies d'échelle ont récemment dopé le déploiement du photovoltaïque dans le monde, qui s'est accru de 54 % en 2012 et représente 10 fois le déploiement de 2007 [245]. Ceci a aussi été possible grâce à une plus grande compétition entre les grandes compagnies qui ont fait chuter leurs marges et le prix de leurs modules photovoltaïques, passés de 4 \$/W en 2008 à 2 \$/W en 2009 et même 0,85 \$/W en 2012. La technologie photovoltaïque est déjà devenue économiquement avantageuse par rapport aux autres sources de production électrique dans un grand nombre de pays et pourrait devenir concurrentielle dans l'ensemble de l'Europe d'ici 2020 [245].

Le concept de conversion de la lumière en électricité a été introduit avec la découverte de l'effet photovoltaïque par Edmond Becquerel en 1839 [246]. La première démonstration de viabilité commerciale d'un tel système ne s'est pourtant faite que cent ans plus tard, avec l'invention de la première cellule de silicium cristallin par les laboratoires Bells en 1954 [247]. Cette première cellule présentait un rendement de 4 %. Depuis, les recherches ont développé, et les sociétés commercialisé, des cellules solaires de rendements croissants ou coûts de fabrications moindres. Des structures multijonctions sont utilisées en 1960 dans le but d'absorber une plus grande partie du spectre solaire [248]. Des semi-conducteurs plus complexes tels que CuInSe_2 sont proposés comme matériau actif pour la première fois en 1974 [249]. Il a été observé que la dilution d'hydrogène dans le silicone amorphe forme un réseau semi-ordonné appelé protocristallin, bien plus stable que le silicium amorphe face au rayonnement solaire [250]. A la fin du siècle dernier, les cellules solaires à base de silicium ont atteint une efficacité de 25 % [251], proche de la limite théorique d'environ 30 % pour une cellule à simple jonction sous un éclairement solaire standard [252]. De telles cellules à haute efficacité ont malheureusement un

coût prohibitif pour leur production de masse. C'est pourquoi la plupart des modules photovoltaïques commercialisés présentent des efficacités comprises entre 14 et 17 %.

La raison principale pour laquelle une cellule à simple jonction est limitée à 25 % est qu'elle n'absorbe pas une fraction significative (environ 20 %) de photon d'énergie inférieure à sa bande de conduction. D'un autre côté, les photons de trop haute énergie sont perdus par thermalisation par les phonons des porteurs de charge de haute énergie dans la bande de conduction. La bande interdite optimale d'un semi-conducteur se situe alors entre 1,35 eV et 1,45 eV [253].

Malgré sa domination du marché, le silicium n'est pas le matériau semi-conducteur idéal pour la conversion photovoltaïque. Le gap indirect du silicium rend son absorption optique inefficace comparé à un matériau à gap direct. Alors que le silicium a besoin d'une épaisseur de 125 mm pour absorber 90 % des photons de plus forte énergie que sa bande interdite, le GaAs n'a besoin que de 0,9 mm [254]. Ce qui rend le silicium si concurrentiel est son abondance, en faisant le second élément le plus abondant dans la croûte terrestre. Ceci a aussi contribué à son étude scientifique et technologique et au développement d'une industrie du silicium cristallin antérieure au développement du photovoltaïque. Bien qu'étant abondant, ce matériau nécessite une certaine pureté avant d'être utile aux applications solaires [255]. Ce niveau de pureté étant inférieur au niveau de pureté requis en électronique, le photovoltaïque a pu profiter des rejets et matériaux de recyclage de cette première industrie. Cet état de fait continue d'exister, bien que des investissements significatifs soient maintenant réalisés pour purifier le silicium à destination de l'industrie solaire [256].

Actuellement, 90 % des cellules solaires sur le marché sont basées sur la technologie silicium monocristallin [257], avec une épaisseur comprise entre 200 et 300 μm (technologie de première génération). Environ 20 % du coût d'un module photovoltaïque de ce type est dû au coût du wafer de silicium nécessaire à sa fabrication (jusqu'à 40 % lors du pic de 2008) [245]. Ceci a entraîné ces quinze dernières années un très fort intérêt pour la recherche sur les panneaux photovoltaïques en couches minces dites technologies de seconde génération, comptant pour 5 à 6 % du marché du photovoltaïque en 2008. Cette technologie, dans le cadre de la

technologie silicium, implique l'utilisation de dépôts de silicium, CdTe, CdS ou encore Cu(In,Ga)Se₂ [258–260] de 1 à 5 μm [261] sur des substrats bons marchés en verre, polymère ou acier inoxydable pour diminuer le coût de la cellule, au détriment de son efficacité qui descend généralement en dessous de 10 % [261,262] à quelques exceptions près (où l'efficacité peut atteindre jusqu'à 20 %) [258,259,263]. Cette diminution a d'une part pour cause les pertes par recombinaison engendrées par la plus mauvaise cristallinité de ces films et d'autre part la moindre absorption du film plus mince. Cette dernière contrainte a été contrée en partie par des astuces pour piéger la lumière dans la structure ou par l'utilisation d'autres solutions originales telles que l'utilisation de la plasmonique. Une troisième limitation majeure de ce type de système en couche mince est que leur absorbance à des énergies proches de celle de leur bande interdite est inefficace, en particulier pour les semi-conducteurs à gap indirect tels que le silicium. Bien que des structures faites de silicium amorphe hydrogéné représentent une large part du marché des cellules en couche mince [264], cette technologie a une efficacité inférieure ou égale à 8 %. Les efforts pour construire des cellules présentant de plus larges grains ou des empilements cristallographiques orientés ont permis d'augmenter légèrement ce chiffre. Des structures tandem faites de silicium amorphe permettent également d'augmenter l'efficacité jusqu'à 13 % [265].

Les cellules multijonctions (ou cellules tandem) permettent une absorption sur une gamme spectrale plus grande en combinant en série des cellules de matériaux de bandes interdites différentes empilées (exemple Figure I-17). Une théorie générale basée sur un nombre infini de cellules en séries prévoit une efficacité maximale pour quatre jonctions de 71 % sous des conditions de concentration lumineuse maximale (et 86,8 % pour un nombre infini de jonctions) [266]. Ce concept de haute efficacité photovoltaïque a prouvé son efficacité expérimentalement avec une cellule à trois jonctions d'une efficacité de 40,7 % sous une illumination de 240 fois la puissance solaire [267]. La structure typique pour une telle cellule consiste en des couches superposées par croissance épitaxiale sur un substrat de germanium avec des jonctions tunnel entre chaque couche permettant de conduire les électrons tout en évitant la formation de jonction p-n de sens inverse [268]. Actuellement, ces cellules sont onéreuses et surtout utilisées pour les applications spécifiques telles que l'aérospatiale et les systèmes terrestres à concentration pour lesquels une petite surface de fonctionnement est nécessaire.

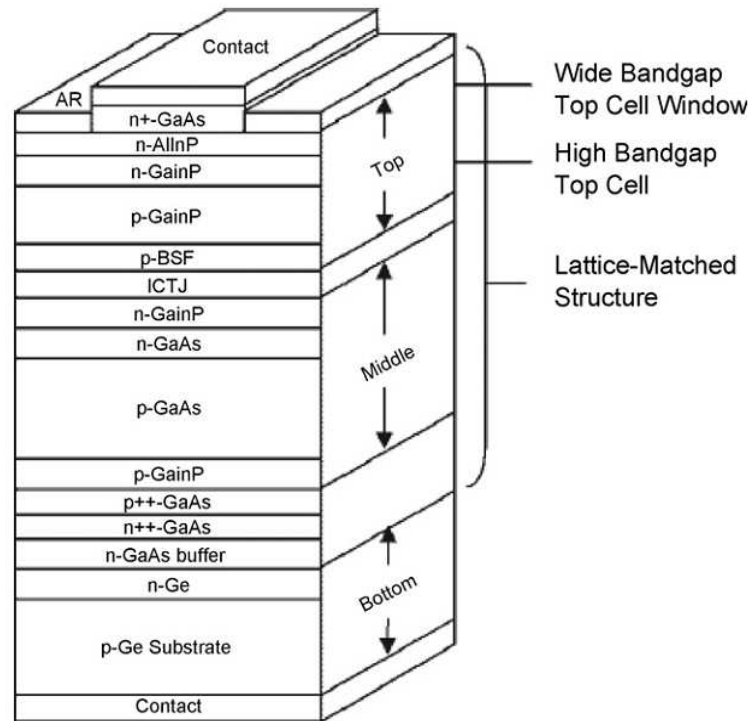


Figure I-17: Schéma d'une cellule solaire tandem à trois jonctions: InGaP, GaAs et Ge [268].

La domination du secteur photovoltaïque par la jonction inorganique solide-solide est depuis une dizaine d'année concurrencée par l'émergence de cellules de troisième génération basées, par exemple, sur la nanocristallinité ou les films polymères conducteurs. Ces derniers offrent la perspective d'une fabrication à très bas coût et présentent des caractéristiques attractives facilitant leur entrée sur le marché. Il est maintenant possible de se départir complètement de la jonction classique solide-solide, en la remplaçant par un contact entre un semi-conducteur et un électrolyte, un liquide, un gel ou un solide, formant ainsi une cellule photoélectrochimique. Les progrès de ces 20 dernières années dans la fabrication et la caractérisation de matériaux nanocristallins ont ouvert un vaste champ de recherche pour ces systèmes. Des systèmes basés sur des semi-conducteurs et électrolytes s'interpénétrant aux échelles mésoscopiques ont montré de hauts rendements, capables de rentrer en compétition avec ceux des systèmes conventionnels. C'est le cas des cellules solaires à colorants (en anglais DSSC pour *Dye Sensitized Solar Cell*). L'utilisation efficace de colorants dans le domaine du photovoltaïque a été proposée en 1991 par Grätzel et O'Regan [269].

La sensibilisation par des colorants des semi-conducteurs date des débuts de la photographie au 19^{ème} siècle. Plus tard, la sensibilisation par l'érythrosine conduisant à l'augmentation de l'effet photoélectrique de plaques d'argent a été confirmée en 1893. Les études fondamentales visant à comprendre le transfert d'électron de semi-conducteurs sensibilisés (ZnO [270–272] et SnO₂ [273,274]) ont commencé à la fin des années 1960. Ces systèmes électrochimiques ont cependant provoqué peu d'intérêt en raison d'une mauvaise adhésion des colorants sur le semi-conducteur (principalement par physisorption) et la très faible absorption de la lumière (1 à 2 %) causée par l'utilisation d'une monocouche de colorant sur une surface lisse. Ces travaux sont le commencement d'une vague de recherches ayant abouti au développement de la chimisorption des colorants [275–277] et au choix judicieux d'électrolytes vis à vis des matériaux d'électrode [277–279].

Parmi les semi-conducteurs, TiO₂ s'imposa tout d'abord de par sa résistance chimique sous éclairage en milieu corrosif, à l'opposé de matériaux tels que CdS, CdSe, GaP ou Si. La rupture technologique apportée par les travaux de Grätzel et O'Regan [269] consiste en l'utilisation d'une mesostructure poreuse permettant un changement drastique de la quantité de colorant adsorbé et l'atteinte d'une efficacité approchant 8 %. Ces cellules ont attiré l'attention de par leur possibilité de concurrencer la technologie silicium grâce à des coûts de production peu élevés. Les estimations des coûts de l'énergie photovoltaïque issue de cellules solaires à colorant vont de 0,75 \$/W [280] à 3,2 \$/W [281].

4.2. Cellules solaires à colorant

4.2.1. Fonctionnement

Le principe de ces cellules solaires à colorants est présenté dans la Figure I-18. Ce mécanisme est très différent de celui des cellules de génération 1 et 2. L'absorption et la séparation des charges a lieu dans le colorant, alors qu'ils ont lieu dans le semi-conducteur pour les cellules conventionnelles. Les nanoparticules de l'anode sont trop petites pour la création de champs électriques incorporés et le transport des charges se fait par diffusion. Au contraire, le champ électrique d'une jonction p-n dans les cellules conventionnelles provoque la séparation des charges. Enfin, le semi-conducteur d'une cellule solaire à colorant ne recevant que des électrons,

le processus de recombinaison des charges après injection ne peut avoir lieu qu'à son interface. Dans une cellule à jonction p-n, les porteurs de charge minoritaires et majoritaires coexistent dans le même volume, ce qui rend ces cellules très sensibles à la présence de centres de recombinaison et donc aux impuretés et défauts cristallins.

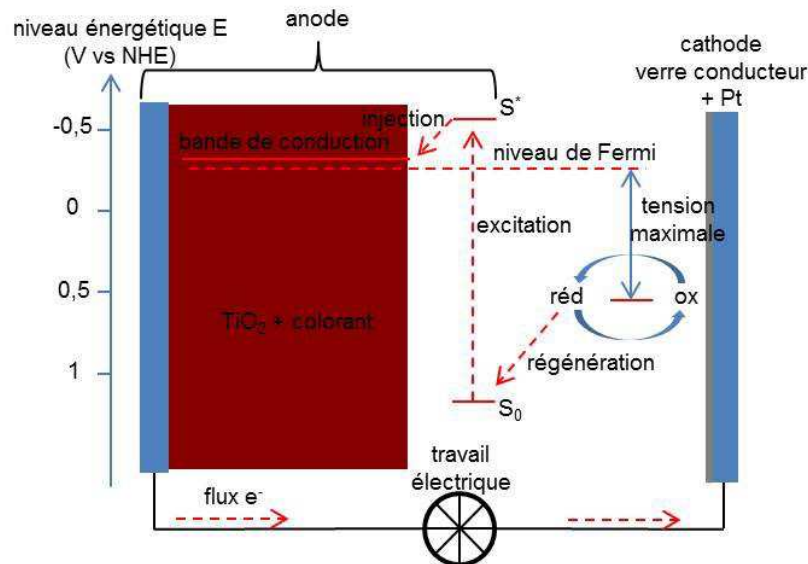


Figure I-18: Principe de fonctionnement d'une cellule solaire à colorants.

Le colorant est aussi un composé clé dans le fonctionnement d'une cellule solaire à colorant. Il est également appelé sensibilisateur puisqu'il *sensibilise* à la lumière visible l'oxyde semi-conducteur, d'ordinaire transparent au rayonnement visible. Son choix doit satisfaire un certain nombre de critères [282–285]:

- Il doit absorber une part importante du rayonnement solaire en ayant un fort coefficient d'absorption molaire sur une gamme spectrale étendue.
- Pour que les photoélectrons puissent être injectés dans le semi-conducteur, il faut que l'énergie de la plus basse orbitale moléculaire inoccupée (LUMO) du colorant se situe à plus haute énergie que la limite entre le gap et la bande de conduction du semi-conducteur.
- L'énergie de la plus haute orbitale moléculaire occupée (HOMO) doit être supérieure au potentiel rédox de l'électrolyte (classiquement I_3^-/I^-) pour que le colorant puisse être régénéré.

- Sa structure doit pouvoir permettre la dissociation des charges de l'exciton par un potentiel de Debye non-nul, une conduction π et un groupement d'ancrage au semi-conducteur pour permettre l'injection.

- Il doit être stable dans l'électrolyte, sous irradiation et en contact avec le semi-conducteur et être capable de subir environ 10^8 cycles.

- Il faut que la régénération du colorant par l'électrolyte soit plus rapide (une dizaine de nanosecondes) de plusieurs ordres de grandeur que la recombinaison (micro à milli seconde).

L'adsorption d'une monocouche de colorant à la surface d'un TiO_2 plan absorberait moins de 1 % de l'intensité solaire. C'est pourquoi il est très important de maximiser la surface disponible pour l'ancrage du colorant afin d'augmenter l'efficacité de l'absorption [286]. L'efficacité d'extraction lumineuse $EEL(\lambda)$ est donnée par la formule

$$EEL(\lambda) = 1 - 10^{-A} = 1 - 10^{-\Gamma \sigma(\lambda)}$$

dans laquelle Γ est la concentration surfacique du colorant (mol cm^{-2}) et $\sigma(\lambda)$ est la section efficace d'absorption molaire à la longueur d'onde λ ($\text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$) (en négligeant les diffusions). La section efficace d'absorption est liée au coefficient d'extinction molaire ε à la constante d'Avogadro N_A par :

$$\sigma = \frac{\varepsilon - 1000}{N_A}$$

Les valeurs typiques pour le coefficient d'extinction molaire sont comprises entre 10^4 et $5.10^5 \text{ l.mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ [287], ce qui signifie que la section efficace d'absorption pour une molécule est de $1,6 \cdot 10^{-3} \text{ nm}^2$ à $8 \cdot 10^{-2} \text{ nm}^2$. Un complexe de ruthénium occupant 1 à 2 nm^2 de surface sur le TiO_2 , une monocouche de colorant ne peut absorber plus que quelques pourcentages de la lumière solaire. Au sein d'un système nanoparticulaire, la lumière peut traverser des centaines de monocouches et être totalement absorbée à certaines longueurs d'ondes.

Les colorants les plus utilisés car donnant les meilleurs rendements sont des complexes de métaux de transition de structure générale $ML_2(X)_2$, où L = acide 2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylique, M = Ru ou Os, et X = halogénure, cyanure, thiocyanate, ou eau.

Le plus connu est le $cis\text{-Ru}L_2\text{-(NCS)}_2$, appelé colorant N3, découvert en 1993. Associé à l'oxyde semi-conducteur TiO_2 , il a permis d'obtenir d'excellents rendements de conversion de la lumière en électricité, en raison de la largeur de son spectre d'absorption et de sa remarquable capacité à injecter des électrons dans le TiO_2 . Ses performances sont d'ailleurs restées longtemps inégalées [282,285,288].

Le colorant N3 se fixe à la surface du dioxyde titane grâce à ses substituants carboxyliques sous forme déprotonée comme ligand bidente pour deux ions $Ti(III)$ adjacents ou via des liaisons hydrogènes avec les groupements hydroxyles de surface du semi-conducteur (Figure I-19). Une forme alternative de ce colorant très utilisée actuellement, appelée N719, présente deux groupements carboxyliques et deux groupements $CO_2^-N^+(n\text{Bu})_4$ (Figure I-19).

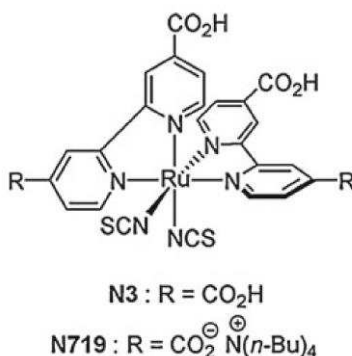


Figure I-19: Structure des colorants N3 et N719 [289].

La compétition cinétique est responsable du fonctionnement global de la cellule solaire à colorant. La création et la diffusion des porteurs de charge à travers le système doit donc être largement plus rapide que les mécanismes de recombinaison. Dans un système optimal, les différences de cinétiques empêchent la plupart des pertes par recombinaison électron-trou [290]. Un premier mécanisme de recombinaison implique le transfert d'un électron depuis le semi-conducteur vers la plus haute orbitale moléculaire occupée d'une molécule de colorant oxydée avant que celle-ci soit régénérée par l'électrolyte. Un second mécanisme important de recombinaison a lieu entre l'électrolyte et l'anode, en particulier via les pièges de surface du TiO_2

et entre en compétition avec la diffusion au sein du semi-conducteur. Enfin, la relaxation d'un électron à l'état excité de l'orbitale moléculaire la plus basse vacante à la plus haute occupée peut recombiner la paire électron-trou au sein du colorant avant son injection. Le Tableau I-2 présente les échelles de temps de ces réactions en compétition [291–293].

Tableau I-2: Echelle de temps des différents mécanismes intervenant lors du fonctionnement d'une cellule solaire à colorant

Réactions principales	Échelle de temps	Type de recombinaison	Échelle de temps
Excitation du colorant	1 fs	Relaxation du colorant	10 ns
Injection depuis le colorant	50 fs à 2 ps	Recapture par le colorant	ms
Régénération du colorant	ns à μ s	Transfert du TiO_2 vers I_3^-	10 ms
Diffusion de l'électron	ms à s		

La régénération du colorant par l'électrolyte a elle lieu en environ 10 ns. L'injection d'un électron depuis un colorant excité vers le TiO_2 a lieu à l'échelle de la femtoseconde [290]. Le mécanisme de transmission de l'électron dépend fortement de la structure électronique et de la position des niveaux énergétiques de la plus haute orbitale inoccupée du colorant par rapport à la bande de conduction du semi-conducteur. Alors que la transmission des charges dans une cellule à jonction p-n est due à la présence d'un champ électrique, la transmission dans les cellules solaires à colorant est uniquement due à la diffusion du porteur de charge (habituellement I_3^-) dans l'électrolyte et de l'électron dans le semi-conducteur. Cette dernière se fait par sauts électroniques à travers les pièges de surface et autres défauts cristallins du système poreux. La plupart des défauts de surfaces piègent les électrons car ils présentent des niveaux d'énergie en dessous du niveau d'énergie de la bande de conduction du TiO_2 massif. Alors que ces pièges diminuent le niveau de quasi-Fermi des électrons, son augmentation pour chaque nouvelle injection dans le semi-conducteur y facilite la diffusion des électrons [294].

4.2.2. Développements récents

Depuis le dispositif initialement proposé par M. Grätzel, de nombreuses études ont été menées afin d'optimiser les performances de ce type de cellules, en particulier sur les matériaux. Un tour d'horizon des résultats des recherches les plus prometteuses est proposé par la suite.

La nature de l'électrolyte utilisé peut grandement modifier l'efficacité d'une cellule en impactant la vitesse de régénération du colorant par le médiateur rédox et en provoquant plus ou moins de recombinaisons des électrons excités avec la forme oxydée du médiateur. Le dernier record en date de juillet 2013 pour les cellules solaires à colorant a été obtenu en utilisant un électrolyte solide à base de perovskite organique-inorganique de type $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ [295].

Le colorant jouant un rôle central dans le fonctionnement de la cellule solaire à colorant, et présentant classiquement une part non-négligeable de son coût, son amélioration a été le sujet d'un grand nombre d'articles [292]. Peuvent être cités comme dignes d'intérêt l'absorption plus importante des systèmes conjugués des colorants K19 et K77 [296] ou les colorants organiques pouvant atteindre des efficacités de 8 % [292,297,298]. Ces derniers sont moins chers, moins sensibles aux aléas de production des métaux rares, ont des structure plus facilement modifiables et ont un haut coefficient d'absorption moléculaire. Ces colorants présentent ordinairement une structure π conjuguée dont la partie donneuse est connectée à la partie accepteuse via une jonction moléculaire. L'utilisation d'une jonction spirobifluorene (cycles connectés par un seul atome) [299] permet d'éloigner la partie donneuse de la surface du TiO_2 , diminuant ainsi le risque de recombinaisons et augmentant l'occurrence de la réduction du donneur par l'électrolyte [292].

Différents oxydes tels que SnO_2 , ZnO ou ZnO_2 peuvent être utilisés comme semi-conducteur en remplacement du TiO_2 dans les cellules solaires à colorant [300]. ZnO possède beaucoup de similitudes avec TiO_2 . Sa bande interdite est de 3,2 eV à 3,3 eV et sa bande de conduction est située quasiment à la même énergie que celle de l'anatase [46]. De plus, il peut être synthétisé et fritté à plus basse température, déposé de manière contrôlée par électrodépôt et sur des substrats polymères flexibles [293]. La possibilité de former des nanobâtonnets monocristallins permet d'obtenir une diffusivité améliorée et d'atteindre une efficacité de 4 %

[293]. L'utilisation de colorants plus appropriés [301], tels que le D205 ou D149, de mélanges de colorants ou encore de co-adsorbants permet d'augmenter encore l'efficacité des cellules [293].

L'utilisation de nanotubes de TiO_2 a été testée et a permis d'atteindre une efficacité de 3 % [302]. Celle de nanobâtonnets a en revanche permis d'atteindre une efficacité de 9 % [303] grâce à une meilleure percolation électronique [304], une meilleure séparation de charges et une meilleure adsorption du colorant. La plus faible efficacité s'explique en revanche par une plus faible surface spécifique de ces structures isotropes par rapport aux structures anisotropes.

Des quantum dots (ou boîtes quantiques) sont des nanoparticules de semi-conducteur tels que PbS, CdS, InAs ou CdSe pouvant être utilisées en remplacement (ou complément) des molécules de colorant dans une structure de cellule solaire à colorant [305–308]. Les avantages des quantum dots par rapport aux colorants moléculaires sont un plus grand coefficient d'extinction molaire [309], la génération d'excitons multiples entraînant un rendement théorique plus élevé [310,311] et un ajustement facile des positions de leurs orbitales par modification de la taille des particules [310]. Bien que l'efficacité de conversion des quantum dots de PbS puisse atteindre 70 %, leur taille a tendance à s'accroître sous illumination en raison d'une réaction de corrosion. Ces quantum dots peuvent être hautement stabilisés par l'utilisation de ZnS [312]. La surface des quantum dots représente aussi un piège pour les porteurs de charge qu'une couche de ZnS permet de passiver [313].

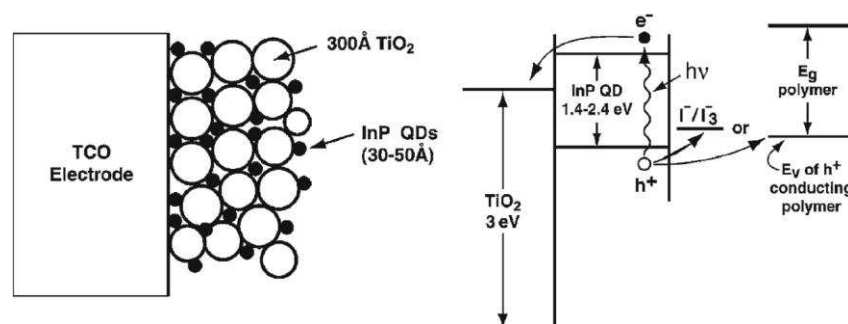


Figure I-20: Représentation schématique d'une cellule solaire à quantum dots [314].

Si, par quelque moyen, la section efficace de capture d'un électron peut être améliorée, la tension et le courant de fonctionnement d'un système photovoltaïque en seraient affectés. Ce gain

peut, entre autres, être réalisé en accroissant la génération de paires électron-trou dans les régions spectrales où l'absorption lumineuse est insuffisante. La tension augmente d'autant plus si une part de la capture photonique est réalisée dans une couche photo-active plus mince [315]. De telles considérations peuvent se montrer très utiles dans des cas où les contraintes de transport de charge restreignent sévèrement l'épaisseur de la couche active, comme c'est le cas pour la cellule solaire à colorant. Ce type de démarche est particulièrement adapté aux cellules couche mince, dans lesquelles un chemin de diffusion plus court entraîne une réduction des pertes par recombinaison [82].

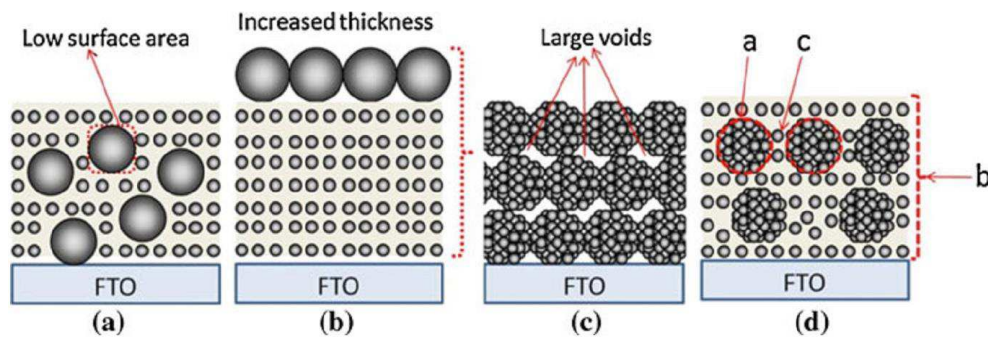


Figure I-21: Schémas de différentes techniques pour augmenter la diffusion du rayonnement visible au sein de la couche de semi-conducteur [316].

L'utilisation de structures diffusantes à l'intérieur d'une cellule solaire à colorant peut donc permettre d'améliorer son efficacité. Différentes méthodes ont été envisagées:

a) La dispersion de particules micrométriques au sein d'une couche de nanoparticules de TiO_2 , de manière à diffuser au sein de la couche [317–319] (Figure I-21 a). La diffusion consécutive de plusieurs centres situés sur le trajet lumineux permet d'accroître le trajet optique au sein de la cellule et donc l'absorption par les colorants. Il est ainsi possible d'absorber la lumière en utilisant une couche plus fine, ce qui facilite la diffusion des électrons jusqu'au support conducteur et diminue le taux de recombinaisons. Les grosses particules présentant une surface spécifique plus faible, leur taux d'insertion dans la couche connaît une valeur optimale.

b) Une structure bicouche dans laquelle une couche de particules plus larges diffusantes est déposée sur une couche de nanoparticules [320,321] (Figure I-21 b). Cette structure diminue

la possibilité de diffusions en série et peut engendrer l'augmentation de l'épaisseur si la réduction de l'épaisseur optimale par la diffusion ne permet pas de compenser la largeur de la couche diffusante. La taille des particules diffusantes entraîne une réduction du nombre de leurs points de conduction avec la couche active de nanoparticules. Il est aussi possible de penser à une sensibilisation de la sous-couche avant le dépôt de la couche diffusante, ce qui réduirait l'absorption de cette dernière. Une couche isolante non absorbante (telle que SiO_2) autour des particules pourrait aussi permettre d'éviter la diffusion des électrons de la couche active vers la couche diffusante.

c) La formation d'une monocouche d'agrégats de nanoparticules permet d'optimiser à la fois la surface spécifique et la diffusion en série au sein du film (Figure I-21 c). Une telle structure présente cependant peu de points de contacts entre les particules secondaires, ce qui pénalise la diffusion électronique au sein du film et donc le rendement de la cellule [322].

d) Une dernière alternative combine les approches a) et c) en insérant au sein de la couche active des agglomérats de nanoparticules (Figure I-21 d). L'absorption au sein des agglomérats est cependant moins efficace que celle des nanoparticules non agglomérées car les électrons formés voient leur diffusion vers le reste de la couche gênée par un plus faible nombre de points de contacts (cependant supérieur à celui entre agglomérats en c)). Pour éviter une perte de percolation électronique trop importante il existe un mélange massique optimal situé à 30 % d'agglomérats d'après Xi et col. [316].

4.3. Cellules plasmoniques : effets de l'introduction de nanoparticules d'or au sein des cellules solaires à colorant

Les propriétés optiques particulières des particules métalliques ont été étudiées depuis l'époque de Faraday. Dans les décennies les plus récentes cette étude a été renforcée, en particulier grâce à la découverte du fait que la dispersion Raman pouvait être augmentée de plusieurs ordres de grandeurs grâce à l'utilisation de nanostructures métalliques [323,324]. Par la suite, beaucoup de travail a été fourni pour comprendre les propriétés fondamentales et proposer de nouvelles applications à la résonance plasmonique, spécialement pour les domaines des

circuits intégrés optiques et des biosenseurs [325,326]. Stuart et Hall ont été les précurseurs dans l'amélioration par la plasmonique de systèmes photosensibles. Ils ont montré qu'un dépôt de nanoparticules d'argent à la surface d'un photodétecteur silicium sur isolant de 165nm d'épaisseur pouvait multiplier le photocourant de celui-ci à une longueur d'onde de 800nm par un facteur 18 [327]. Postérieurement, Schaadt et col. ont déposé des nanoparticules d'or sur un wafer de silicium hautement dopé pour l'application photovoltaïque, obtenant ainsi un accroissement de 80 % du rendement à une longueur d'onde de 500 nm [328]. Derkacs et col. ont quant à eux déposé des nanoparticules d'or sur une cellule solaire en couche mince de silicium amorphe et obtenu une amélioration totale de l'efficacité de conversion de 8 % [329]. En 2007, Pillai et col. ont constaté un accroissement total de photocourant de 19 % et 33 % grâce au dépôt de nanoparticules d'argent sur, respectivement, des cellules solaires en wafer plan et silicium sur isolant de 1,25 μm [192]. Réciproquement, les nanoparticules métalliques peuvent aussi être utilisées pour accroître l'efficacité de l'émission des diodes luminescentes, comme l'ont montré Pillal et col. à travers l'accroissement total de l'émission de diodes silicium sur isolant d'un facteur 7 [192,330].

Nous allons maintenant nous intéresser aux différentes conséquences possibles de l'introduction de nanoparticules d'or au sein de cellules solaires à colorant. Nous verrons tout d'abord comment l'insertion de particules à effet plasmon permet de prolonger le trajet optique au sein du matériau actif, par diffusion et couplage de la lumière et des plasmons de surface. La possibilité d'une sensibilisation directe du TiO_2 par l'or sera ensuite présentée avant de passer en revue les possibles effets bénéfiques du champ proche sur le TiO_2 et le colorant. Nous verrons enfin comment la présence des nanoparticules d'or peut impacter -positivement ou négativement- le temps de vie des électrons au sein de la bande de conduction du TiO_2 puis quelles peuvent être les autres influences négatives de la présence du champ proche sur le fonctionnement de la cellule solaire à colorant.

4.3.1. Diffusion : influence de la taille et forme des nanoparticules métalliques

Selon la théorie de Mie pour une nanoparticule isolée dans l'air, la diffusion et l'absorption de la nanoparticule sont causées par l'interaction de la lumière incidente avec les

modes normaux de la nanoparticule. En d'autres termes, la section efficace totale de la nanoparticule correspond aux contributions de tous les modes normaux.

$$\sigma_{dif} = \sum_{n=1}^{\infty} \sigma_{dif}^{(n)} \quad \text{et} \quad \sigma_{abs} = \sum_{n=1}^{\infty} \sigma_{abs}^{(n)}$$

où $\sigma_{dif}^{(n)}$ et $\sigma_{abs}^{(n)}$ sont les contributions de diffusion et d'absorption du n-ième mode normal à la section efficace.

La diffusion d'une particule au sein d'un milieu homogène est quasi-symétrique vers l'avant ou vers l'arrière [193]. Cependant, lorsque cette particule est placée à l'interface entre 2 matériaux différents, la lumière diffuse préférentiellement dans le milieu présentant la plus forte permittivité [331], c'est à dire dans notre cas, dans le semi-conducteur (et jusqu'à 96 % pour un dipôle ponctuel sur une surface de silicium [191]). De plus, la lumière diffusée à un angle plus faible que l'angle critique de réflexion restera piégée au sein du semi-conducteur par réflexion totale. Enfin, si la cellule présente un réflecteur arrière (comme une contre électrode de platine), la lumière réfléchie sera une nouvelle fois diffusée en atteignant les nanoparticules métalliques, provoquant de multiples passages à travers la couche active.

La formation d'un polariton sur une nanoparticule d'or de taille appropriée a pour conséquences la création d'un champ proche de grande ampleur et une section efficace de diffusion améliorée jusqu'à un facteur 10 par rapport à la surface géométrique [176,191]. Cette section efficace est dépendante de la distance de la particule au substrat et semble augmenter avec la proximité [191]. Il est préférable d'utiliser pour la diffusion des particules d'argent, qui diffusent plus et absorbent moins que celles d'or [191]. Dans le cas de particules de grande taille (100 nm), l'efficacité de la diffusion de l'argent est bien plus grande que celle de l'or [332].

La présence d'un espaceur d'une dizaine de nanomètres permet d'accroître la diffusion dans le semi-conducteur en diminuant les interactions destructrices entre les champs incidents et réfléchis [191,333]. Les très petites particules (moins de 50 nm) ne sont pas optimales pour la

diffusion car leurs pertes ohmiques sont proportionnelles à leur volume, alors que la dispersion est proportionnelle au volume au carré [191,334].

Pour une particule de faible taille, les sections efficaces d'absorption et de diffusion sont données par [335]:

$$C_{abs} = \frac{2\pi}{\lambda} \text{Im}[\alpha] \text{ et } C_{diff} = \frac{1}{6\pi} \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right)^4 |\alpha|^2$$

où α est la polarisabilité de la particule pour une petite particule dans le vide :

$$\alpha = 3v \left[\frac{\varepsilon/\varepsilon_m - 1}{\varepsilon/\varepsilon_m + 2} \right]$$

v est le volume de la particule, ε la permittivité du métal et ε_m la permittivité de l'environnement de la particule. La valeur de la partie imaginaire de la permittivité du métal noble augmente avec la diminution de la taille des particules, rendant leur absorption plus importante [336]. Il est possible de contrer ce phénomène en créant un environnement avec un diélectrique approprié ayant une impédance proche de celle du métal noble [176].

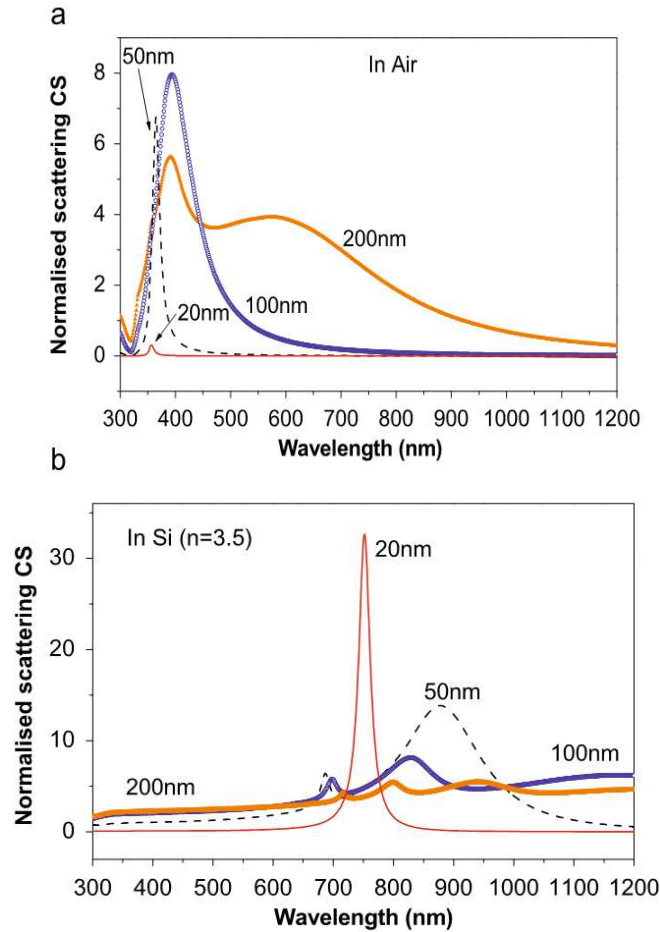


Figure I-22 : Section efficace de diffusion (normalisées par la taille de particule) de particules sphériques de différents diamètres dans l'air (a) et dans le silicium (b) d'après la théorie de Mie [337].

Comme le montre la Figure I-22, la taille et l'indice de réfraction du milieu influencent considérablement la section efficace de diffusion, l'intensité de cette diffusion et les longueurs d'ondes diffusées [334]. Pour des particules trop larges (plus de 200 nm), la création d'ondes diffusées tend à diminuer l'efficacité de diffusion [334,338] et à augmenter les pertes par absorption [82]. Il apparaît également que la taille des nanoparticules influe sur la cohérence entre les rayonnements transmis et diffusés par les nanoparticules, des interférences destructives ayant été rapportées pour des particules de taille inférieure à 50 nm [339].

La forme de la particule diffusante a aussi son importance puisque les particules cylindriques ou hémisphériques sont bien plus efficaces que les particules sphériques pour maintenir la lumière au sein d'une couche mince [191].

4.3.2. Couplage plasmon-lumière et guide d'onde

Les polaritons de surface peuvent capter la lumière et la guider le long de l'interface, courbant le flux lumineux à des angles proches de 90° [193]. Ce confinement de la lumière à l'interface a pour conséquence d'augmenter le trajet optique à travers les deux matériaux proches de l'interface [82,83]. C'est donc un moyen idéal d'exciter les colorants adsorbés à la surface d'un semi-conducteur. Si la surface du substrat photoactif présente une absorption plus importante que le métal, ce phénomène tendra à accroître la photoactivité de la cellule. Dans le cas contraire, ce phénomène aura tendance à augmenter l'absorption au sein des particules métalliques, au détriment de celle du matériau photoactif. A des longueurs d'onde proches de celles de résonance du plasmon, le polariton de surface subit de hautes pertes. Cependant, ses longueurs de propagation dans l'infrarouge sont accrues et peuvent atteindre, par exemple, 10 à 100 μm dans le cas d'une géométrie Ag/SiO₂ semi infinie [193].

Les cellules en couche mince ou composées de nanobâtonnets semi-conducteurs présentent de plus un autre avantage dans le cas d'une interaction avec un polariton: les polaritons de surface peuvent se coupler avec les modes de guides d'ondes optiques de la couche mince, amenant la lumière incidente couplée à se propager à travers la région active, accroissant grandement l'absorption et le photocourant [81–83,340–342]. Le nombre de ces modes et leurs dispersions sont déterminés par l'épaisseur du film de semi-conducteur. Un couplage optimal intervient lorsque le vecteur du réseau réciproque des particules métalliques correspond au vecteur k du mode du guide d'onde au sein du semi-conducteur [81]. La force et le couplage de la lumière avec les modes du polariton ou les modes photoniques peuvent être contrôlés par les dimensions des particules métalliques [343]. De plus, des oscillations de Fabry-Pérot peuvent avoir lieu à l'intérieur de la couche mince (pour des épaisseurs d'une centaine de nm) ou entre deux couches de particules métalliques positionnées de part et d'autre de la couche photoactive, et entraîner une amélioration du rendement d'absorption [176].

4.3.3. Injection d'un électron depuis le métal vers le semi-conducteur

Il a été montré à la fin du siècle dernier qu'une nanoparticule d'or piégée dans un film de TiO₂ produit un photocourant en présence d'un électrolyte et sous rayonnement visible [344].

Cependant ces courants étaient si faibles qu'ils pouvaient être attribués à l'énergie thermique. Une amélioration de ce système a permis depuis d'atteindre des rendements ne laissant plus de doute sur la capacité des nanoparticules d'or à sensibiliser le TiO_2 à la lumière visible [345]. Cette propriété a depuis été mise en avant par différents auteurs pour expliquer le fonctionnement de cellules photovoltaïques à effet plasmon (fonctionnant sans colorant) [344–346].

Le détail de ce mécanisme n'est pas encore élucidé. Comme la bande plasmon est due à l'oscillation collective d'électrons de conduction induite par le champ électrique de la lumière incidente, l'énergie photonique est partagée entre de nombreux électrons. Un électron seul ne devrait donc pas avoir l'énergie suffisante pour passer au-dessus de la barrière de potentiel entre le niveau de Fermi du métal et la bande de conduction du TiO_2 , d'environ 1,1 eV pour l'or et 0,7 eV pour l'argent [347,348]. Cependant, la bande du plasmon recouvre celle des transitions interbandes de l'or, où les électrons des orbitales d pleines sont excités au dessus du niveau de Fermi vers les orbitales de conduction sp. L'oscillation électronique pourrait conduire à une transition interbande de l'or, donnant assez d'énergie à l'électron promu pour passer au-dessus de la barrière de potentiel [349,350]. Ceci est d'autant plus probable que le libre parcours balistique moyen dans l'or d'un électron à 1 eV au-dessus du niveau de Fermi est de 20 à 150 nm [347].

Il est possible que lors de ce mécanisme, l'absorption photonique soit plus rapide que le transfert des deux charges excitoniques créées, et que les transferts des deux porteurs de charge ne se fassent initialement pas à la même vitesse. L'accumulation de charges positives ou négatives au sein de la particule métallique peut donc faire varier le niveau de Fermi jusqu'à ce que les mécanismes de réduction et d'oxydation s'équilibrent [348] (Figure I-23). L'injection pourrait donc s'adapter à n'importe quel système électrolyte-semi-conducteur dont la différence entre l'énergie rédox du couple donneur et l'énergie de la bande de conduction du semi-conducteur est inférieure à l'énergie du plasmon.

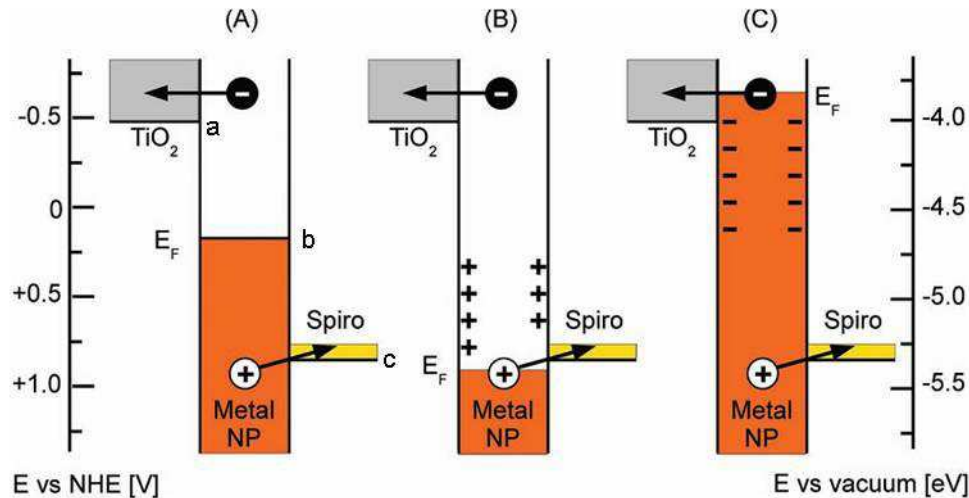


Figure I-23: Création de populations transitoires d'électron (C) ou de trous (B) excités dans des nanoparticules d'argent provoquant un déplacement du niveau de Fermi initial (A). L'énergie de la bande de conduction de TiO₂ est de -0,05 V (a) [351], le niveau de Fermi de l'argent est de 0,2 V (b) [352] et celui de l'or (non montré) est de 0,66 V [352]. Le potentiel du couple rédox ici montré est de 0,78 V/ENH (c). [348]

Un autre argument soutenant ce mécanisme théorique est que la durée du mécanisme d'injection correspond aux intervalles de temps des interactions électron-électron. En effet, l'injection de l'électron dans le TiO₂ prend moins de 240 fs après excitation de la nanoparticule d'or [353]. La relaxation via les interactions électron-électron est d'environ 500 fs pour l'or et de 350 fs pour l'argent [354], il est donc possible qu'il y ait une concurrence entre la relaxation du plasmon et l'injection de l'électron.

Le rendement de l'injection d'un électron dans le TiO₂ à partir de l'absorption photonique d'un photon d'énergie correspondant au plasmon d'une particule d'or de 10 nm sur du TiO₂ est de 40 % en absence d'électrolyte [353]. Une étude plus fine du rendement d'injection électronique en fonction de la longueur d'onde du rayonnement absorbé a montré l'existence de longueurs d'ondes optimales pour l'injection, situées de part et d'autre du maximum de l'absorption plasmonique (Figure I-24) [355]. Deux phénomènes distincts ont été avancés par les auteurs pour expliquer la présence de ces deux pics de rendements d'injection.

Le premier pic du taux d'injection correspondrait aux longueurs d'onde pour lesquels les transitions interbandes d-sp de l'or peuvent se coupler avec le mouvement collectif du plasma

électronique. La transition interbande des électrons créerait alors autant de paires électron-trou à des énergies supérieures au niveau de Fermi. Le libre parcours d'un électron à 1 eV au-dessus du niveau de Fermi est de 20 à 150 nm, permettant à ces électrons d'atteindre l'interface entre Au et TiO₂.

Le second pic pourrait quant à lui traduire la formation de paires électron-trou suite à une relaxation du plasmon [356]. L'excitation électronique peut être de deux types. Elle est dite intrabande si un électron sp de la bande de conduction est promu au-dessus du niveau de Fermi. Elle est dite interbandes si l'excitation promeut un électron d vers la bande de conduction sp. Le champ proche créé par le plasmon pourrait expliquer l'efficacité de l'injection [357].

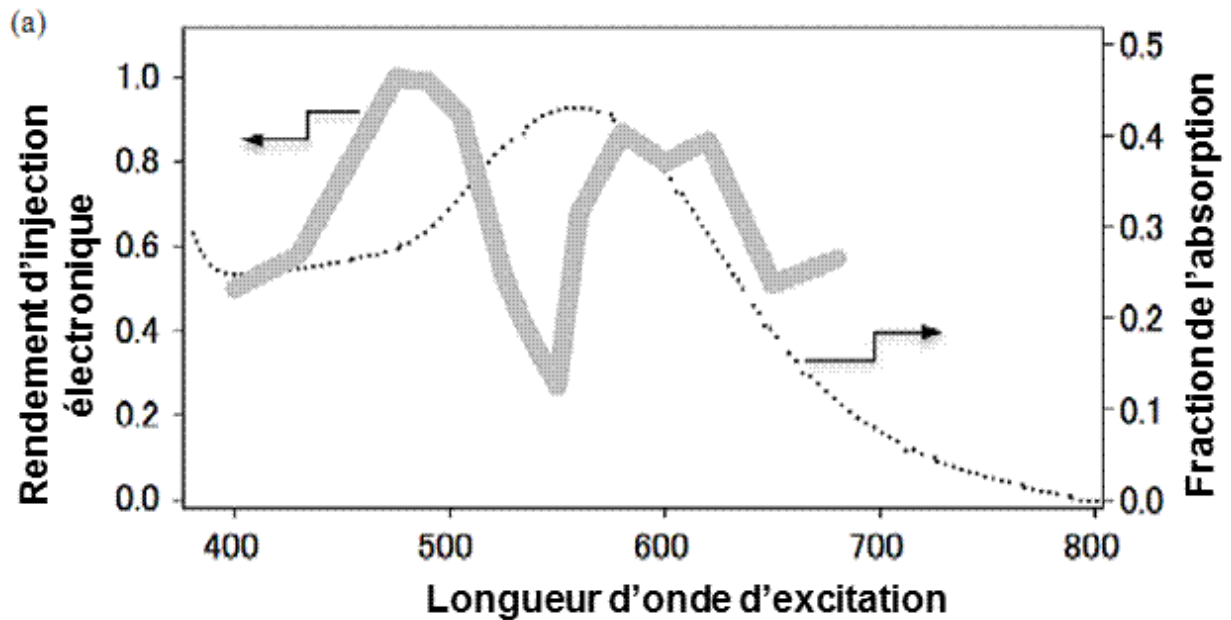


Figure I-24: Taux d'injection de nanoparticules d'or (10 nm) vers des nanoparticules de TiO₂ (30 nm) en fonction de la longueur d'onde de l'excitation laser (courbe grise). Comparaison avec le spectre d'absorption du même film (pointillés) [355].

TiO₂ est connu pour être un bon accepteur électronique en comparaison d'autre semi-conducteurs ayant pu être utilisés dans des cellules solaires à colorant (ZnO, SnO₂ et In₂O₃) [358,359]. La grande densité d'état de la bande de conduction du TiO₂ peut expliquer à la fois la rapidité de l'injection et son bon rendement. Ce rendement est cependant bien inférieur au

rendement d'injection de colorants tels que N719 (qui est de 100 %). Ce mécanisme n'est donc pas souhaitable lorsque l'épaisseur du film de TiO_2 permet une absorption importante de la lumière incidente [360].

Dans un système sans électrolyte l'électron est réinjecté dans le métal en 1,5 ns maximum [353]. Le temps moyen de demi-vie de cet électron dans le TiO_2 dépend fortement de la taille de la particule. Il est respectivement de 6,5 ps et 10 ps pour une particule de TiO_2 de 9 nm et 20 nm de diamètre. Ceci peut s'expliquer par un trajet aléatoire moyen plus long dans une grosse particule avant que l'électron diffuse à l'interface Au- TiO_2 [361]. C'est pourquoi il est important qu'un électrolyte composé d'un couple rédox approprié tel que $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ puisse réduire la particule d'or avant qu'elle recapture les électrons injectés ou se corrode [346]. La relaxation de la charge positive au sein de la nanoparticule d'or relaxe vers le niveau de Fermi en l'espace de 500 fs [348]. Il est donc vraisemblable que la réduction de l'or par l'électrolyte doit avoir lieu dans cet intervalle de temps.

La capacité de ce mécanisme à régénérer son état initial plus d'un milliard de fois a été constatée par Reineck et col. [348], le nombre d'électrons créés par particule dépassant de 4 ordres de grandeur le nombre d'atomes la composant. Comme le montre le Tableau I-3, le système plasmonique s'est montré plus robuste que celui utilisant un colorant dans le cas d'une utilisation au sein d'une cellule à électrolyte solide.

Tian et col. ont ainsi obtenu un rendement quantique à la longueur d'onde du plasmon de 4,1 % à 440 nm pour les nanoparticules d'argent avec une différence de potentiel induite de 0,15 V et un rendement de 1,0 % à 540 nm avec des nanoparticules d'or et un électrolyte comprenant le couple I^-/I_3^- . Le schéma de fonctionnement proposé pour leur cellule est présenté Figure I-25. Le rendement a été maximisé à 26 % grâce à l'optimisation consistant à utiliser un électrolyte présentant le couple $\text{FeCl}_2/\text{FeCl}_3$ et de l'acide 4-nitrobenzoïque [346]. Le rendement de la cellule sur tout le spectre solaire est alors de 1,27 %. Le rendement obtenu avec des nanoparticules d'or fabriquées par voie citrate a cependant été beaucoup plus faible, malgré une tentative d'optimisation de la taille de celles-ci. Les nanoparticules d'or de 100 nm (comparées à des nanoparticules de 15 et 40 nm) ayant permis d'obtenir un rendement quantique de 11 % [362].

Ceci peut être attribué à une plus grande surface d'interaction par particule avec le couple rédox de l'électrolyte.

Tableau I-3: Comparaison des performances de différentes cellules à électrolyte solide au bout de 20 heures de test en vieillissement accéléré [348].

Type de cellule	Nanoparticules Au	Nanoparticules Ag	Colorant Z907
Puissance surfacique d'éclairement (mW.cm^{-2})	286	252	252
Baisse du courant de la cellule après 20 h sous éclairement	29 %	42 %	58 %
Nombre total d'électrons générés par particule/colorant	$5,5.10^9$	$4,6.10^9$	$1,1.10^7$
Nombre moyen d'électrons générés par seconde par particule/colorant	$7,6.10^4$	$6,4.10^4$	$1,5.10^2$

La combinaison de nanoparticules d'or et d'argent a été testée et a entraîné une chute de rendement. Une explication avancée serait qu'un électron excité de l'or soit capté par une particule d'argent à l'état fondamental puis re-transféré de l'argent vers l'or, recombinant la paire électron-trou [345].

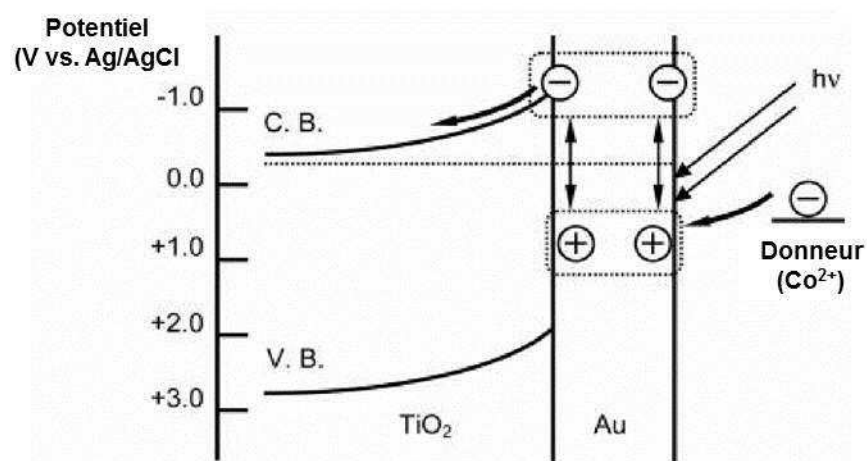


Figure I-25: proposition de mécanisme pour le fonctionnement de cellule solaires plasmoniques sans colorant [346].

Comme le rayonnement solaire doit être absorbé par la nanoparticule métallique pour que ce mécanisme entre en jeu, celle-ci doit être petite (entre 5 et 20 nm de diamètre). En effet, une particule d'argent de 150 nm de diamètre n'absorbe plus que 5 % de la lumière incidente [191].

Une variante de ce mécanisme propose un transfert électronique du colorant vers le métal puis un transfert du métal vers le semi-conducteur [363].

4.3.4. Interactions positives du champ proche

La création du champ proche autour du plasmon permet l'absorption directe de la lumière au sein d'un semi-conducteur de gap indirect tel que Si ou TiO₂ anatase [80]. L'absorption directe permet de diminuer de plusieurs ordres de grandeur le trajet optique dans le semi-conducteur. Elle permet donc de réduire l'épaisseur du matériau absorbant. Le diamètre de particule optimal calculé pour maximiser la génération directe de paires électron-trou est d'un dixième à la moitié de la longueur d'onde incidente, selon la conductivité de la nanoparticule [80]. Un rayonnement absorbé peut engendrer une re-radiation (coefficient d'amortissement γ_r), un échauffement (coefficient d'amortissement γ_h) et la génération directe d'une paire électron-trou (coefficient γ_d) sans l'assistance d'un phonon. L'absorption directe est proportionnelle à l'excès d'énergie (ΔE) par rapport à la bande interdite au carré et indépendante de la température. Le résultat de cette équipe montre qu'il existe une plage de distance r du matériau photoactif par rapport au dipôle pour laquelle le rayonnement incident de nombre d'onde k_p et d'énergie $\hbar\omega$ est en majeure partie utilisé à la génération directe de paires électron-trou, comme le montre la Figure I-26 pour $\Delta E / \hbar\omega = 0,15$ [80].

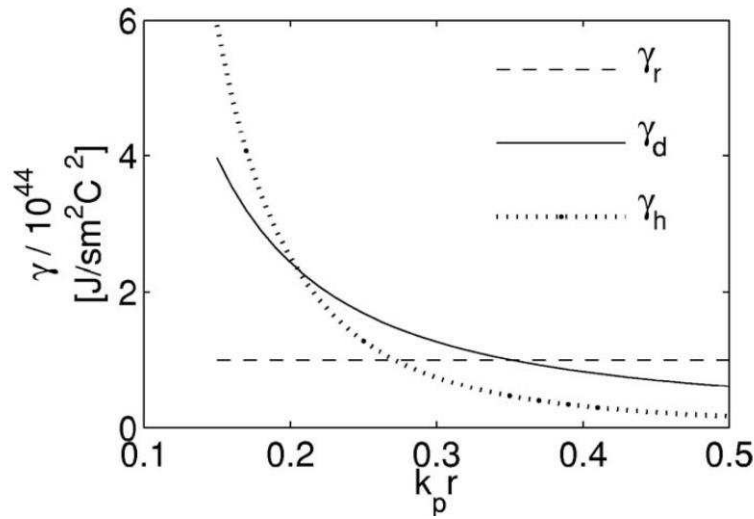


Figure I-26 : Les trois mécanismes d'amortissement γ en fonction de $k_p r$ pour $\Delta E / \hbar \omega = 0,15$ [80].

Un autre mécanisme dû à la localisation du champ proche de grande intensité à l'intérieur du matériau absorbant de la cellule solaire permet d'accroître l'efficacité quantique d'absorption du semi-conducteur en amortissant le plasmon. Plus le champ est fort, plus la dissipation d'énergie dans le semi-conducteur environnant est importante. Cette énergie est responsable d'une augmentation de la probabilité de transition électronique entre les bandes de valence et de conduction du semi-conducteur [176,328,364]. L'amélioration due aux deux précédents mécanismes est plutôt anecdotique dans le cas d'une cellule solaire à colorant où l'absorption de l'UV par le semi-conducteur n'est pas le mécanisme principal mais est très intéressante dans le cas d'une cellule de silicium.

4.3.5. Interactions de la particule métallique avec le colorant

L'impact du dépôt de films plus ou moins denses de nanoparticules d'argent sur la fluorescence générée par différents colorants (Phthalocyanine, rhodamine 6G et 5,10,15,20-tetraphenyl-21H,23H-porphyrine) a été démontré par Eagen [365] et Arakawa et col. [366]. Leur travail montre que l'effet plasmon des nanoparticules contribue à l'amélioration de l'excitation moléculaire, entraînant de plus grands photocourants. De plus, l'étude faite par Hägglund et col. [367], sur une cellule composée d'une couche de TiO_2 de 50 nm présentant en surface des ellipses d'or déposées sur un isolant de 5 nm, a montré que la principale contribution à la

photoconductivité était due au transfert du colorant vers le TiO_2 , et que celui-ci était amélioré par l'influence du plasmon. Il peut aussi être intéressant, dans le cadre d'études phénoménologiques, d'utiliser des films denses de TiO_2 . En effet, cela permet de mieux quantifier la surface du semi-conducteur, de déposer plus facilement et de manière plus contrôlée les nanoparticules métalliques et enfin d'éviter des changements structuraux possiblement induits par le métal [368]. Dans le cas de nanoparticules d'argents déposées sur un film dense de TiO_2 sensibilisé par le colorant Ru, l'amélioration du photocourant dans la région visible semble être due autant aux effets liés à la présence du colorant qu'à la simple présence de Ag sur le semi-conducteur [368].

Le couplage direct en champ proche aux niveaux d'énergies de transitions électroniques des molécules de colorant permettant d'augmenter l'absorption du colorant a été évoqué à de nombreuses reprises pour justifier de l'amélioration du rendement de cellules solaires à colorant plasmoniques [79,368–374].

Ce phénomène intervient lorsque le domaine de la résonance plasma correspond au domaine d'absorption du colorant. Ce couplage entraîne un fort amortissement de la résonance plasmon mais augmente l'absorption du colorant [370]. La dissipation interne sous forme de chaleur dans la particule de métal noble peut diminuer l'efficacité de conversion de l'énergie plasmon. A cet égard, le colorant présente un avantage très important : la photoexcitation des molécules de colorants entraîne une séparation de charge extrêmement rapide (moins de 3 fs [375]) qui peut alors rentrer en compétition avec l'amortissement du plasmon par pertes ohmiques [79,376], intervenant à des temps de vies typiquement compris entre 6 fs et 50 fs et s'accroissant avec la taille de la particule [193,377,378].

L'amélioration de l'absorption optique des chromophores composant le colorant à proximité des nanoparticules plasmoniques est sensible à la distance entre le métal et le chromophore [379]. Si la distance est trop faible, le colorant excité peut transférer son énergie vers le plasmon. Si la distance est trop grande, le champ proche généré par la nanoparticule diminue puis disparaît, entraînant la disparition de l'amélioration de l'absorption du colorant (Figure I-27). Une distance de 2 nm semble être un bon compromis [371].

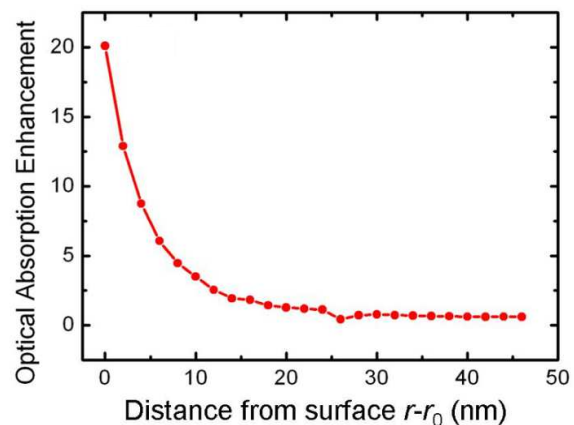


Figure I-27: Facteur d'amélioration d'absorption des colorants par la présence du champs électrique en fonction de la distance du chromophore par rapport à la surface de la particule enrobée [175].

4.3.6. Limitation des recombinaisons par formation d'une barrière de Schottky

L'interface entre un métal et un semi-conducteur peut être vue comme une diode *Schottky* dont la polarité va attirer un type de porteur de charge au sein du métal, et repousser l'autre type. Elle permet ainsi d'empêcher la recombinaison de charges par transfert vers le colorant ou l'électrolyte. Le niveau de Fermi du composite devient plus négatif avec des particules d'or plus petites [161,339,380,381] et lorsque la quantité d'or augmente [382]. Pour les particules de grandes dimensions (une centaine de nm) les effets de polarisation sont minimes car le niveau de *Fermi* du métal reste quasiment inchangé lors du contact [383]. Il apparaît également dans le cas du ZnO que la présence de défauts cristallins puisse modifier le type de jonction entre le semi-conducteur et l'or, rendant les jonctions ohmiques possibles [384]. La forte électronégativité des nanoparticules métalliques permet un déplacement important du niveau de *Fermi* vers des potentiels négatifs lors de la mise en contact avec un semi-conducteur, créant ainsi une forte polarisation entre le métal et le semi-conducteur [91,363]. Cette barrière peut être franchie si des électrons ont une énergie supérieure au niveau de Fermi : pour une différence d'énergie de 1 eV le libre parcours moyen balistique d'un électron étant de 20 à 150 nm [385,386].

Les calculs de Hägglund et col. ont montré que la largeur à mi-hauteur de cette barrière de Schottky dépendait, dans le cas de nanoparticules d'or, d'un facteur 3/8 de la taille du contact

entre le métal et le semi-conducteur. D'après ces auteurs, la fonction de travail de sortie du métal, le potentiel appliqué, le taux de dopage du semi-conducteur et sa permittivité impactent peu cette barrière [350]. La charge de la nanoparticule est cependant directement proportionnelle à la différence des niveaux de Fermi Au-TiO₂.

Les hauteurs des barrières de Schottky à l'interface ($q\Phi_b$) peuvent être calculées à partir de la fonction de travail de sortie du métal $q\Phi_m$ et de l'affinité électronique du semi-conducteur $q\chi$ suivant la formule :

$$q\Phi_b = q(\Phi_m - \chi)$$

Chou et col. [387] ont comparé l'efficacité de nanoparticules d'or et d'argent soudées à froid sur des particules de TiO₂ utilisées en cellules solaires à colorant. Ils ont obtenu expérimentalement un accroissement du rendement de conversion de 0,71 % pour une cellule sans nanoparticules métalliques, vers 0,9 % pour le composite Ag-TiO₂ et 1,57 % pour Au-TiO₂ (soit respectivement des améliorations d'environ 27 % et 121 % par rapport à la valeur sans nanoparticules métalliques).

Les meilleurs résultats pour l'or ont été attribués à une fonction de travail de sortie plus élevée de l'or (5,1 eV contre 4,26 eV pour l'argent). Une fonction de travail de sortie plus importante correspondant à une barrière de Schottky plus grande, entraînant un courant d'obscurité plus faible [387,388]. En effet, le contact intime entre les nanoparticules métalliques et le TiO₂ fait apparaître un nouveau niveau de Fermi: celui de la particule composite (en pointillés rouges sur la Figure I-28 b). Après photoexcitation, le courant circule et le niveau de Fermi, les bandes de conduction et de valence de TiO₂ se courbent vers des énergies plus basses (courbe rose de la Figure I-28 b). La barrière de Schottky est alors plus grande, et empêche le courant d'obscurité de circuler.

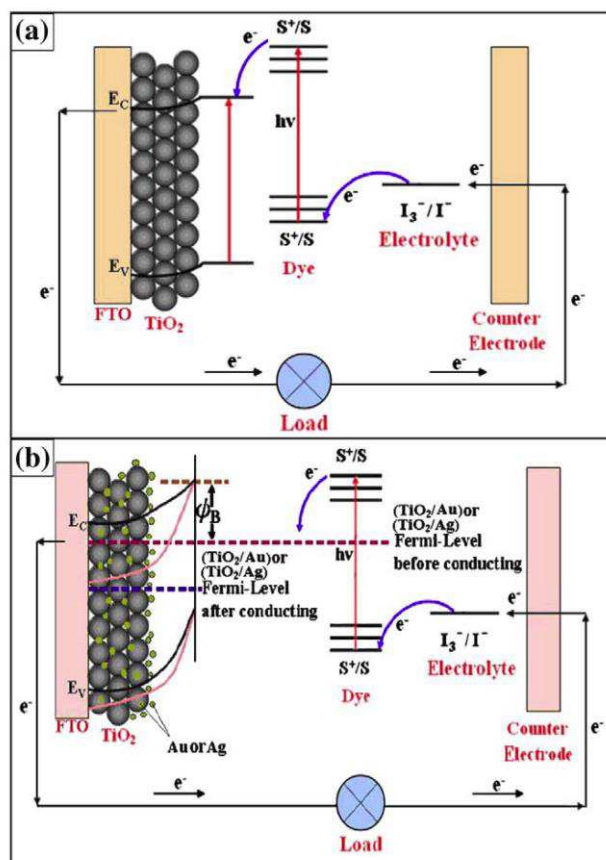


Figure I-28 : Comparaison entre le schéma de fonctionnement d'une cellule solaire à colorant classique (a) et celui d'une cellule solaire à colorant avec des particules composites Au (ou Ag) - TiO_2 (b) [387].

Bien qu'il ait été constaté de meilleures intensités de courant et efficacités de conversion pour le système employant l'or, la tension de circuit ouvert du système employant l'argent est plus haute et plus stable (0,82 V à 0,84 V contre 0,64 à 0,71 V) [387]. La tension de circuit ouvert du système Au- TiO_2 est même légèrement inférieure à celle constatée pour le circuit sans nanoparticules métalliques (0,72 V). Cette valeur faible de la tension de circuit ouvert peut être expliquée par 3 considérations:

- la tension de circuit ouvert est proportionnelle à la différence entre le niveau de fermi du métal (5,53 eV pour Au contre 5,49 eV pour Ag) et le potentiel de Nernst du système redox [389],
- la corrosion du métal par le couple I/I_3^- [346] interfère avec le niveau de Fermi de la particule de TiO_2/Au et diminue la barrière de Schottky [387],

- l'or facilite la conductivité de TiO_2 avec l'électrolyte.

Comme on vient de le voir, la synergie entre les nanoparticules d'or et les cellules photovoltaïques permet d'améliorer leur performance, notamment par l'augmentation du trajet optique au sein du matériau actif, la sensibilisation par le plasmon ou l'influence du champ électrique créé par le plasmon. Cependant, l'introduction de nanoparticules d'or peut aussi avoir des impacts négatifs sur l'efficacité des cellules solaires à colorant et faire chuter leur rendement. Nous allons maintenant détailler deux de ces impacts négatifs.

4.3.7. Capture de l'électron par la particule métallique

En présence d'un contact direct entre un métal noble et le semi-conducteur, de nouvelles pertes optiques apparaissent [390,391]. L'interface entre le substrat photoactif et la nanoparticule métallique est considérée par de nombreux auteurs comme une zone de déplétion des porteurs minoritaires [350,367] ou comme une zone privilégiée de recombinaison des paires électron-trou [368,369].

La constante de temps associée au processus de quenching (recapture d'un électron excité par une nanoparticule métallique) est d'environ 100 ps et dépend fortement de la distance semi-conducteur-métal, de la longueur d'onde de la lumière incidente et de la fonction diélectrique du matériau actif [392]. Ce mécanisme n'est donc pas concurrentiel avec la séparation de charges à l'interface TiO_2 -colorant qui a une constante de temps inférieure à la picoseconde [393]. Il peut cependant concurrencer la diffusion électronique à l'intérieur du TiO_2 ou la réaction des électrons injectés avec un réactif que l'on souhaite catalyser. Du et col. ont observé les absorptions caractéristiques des électrons libres dans le TiO_2 à une longueur d'onde de 3440 nm pour étudier les cinétiques de recombinaisons [355]. Ils ont constaté que la densité des électrons injectés par un colorant dans le TiO_2 atteint un plateau de 10 à 30 ps après une injection en 50 fs au plus (valeur obtenue par comparaison au temps de création de porteur dans le silicium). La densité d'électrons injectés par la présence de nanoparticules d'or décroît dès 1,5 ps après leur injection à cause de recombinaisons. Le système Au/TiO_2 a été comparé au système Au/ZrO_2 (où aucune

injection n'est détectée) et au système N_3/TiO_2 (où les temps d'injection et de recombinaisons sont beaucoup plus longs) (Figure I-29).

Le confinement de l'électron à proximité de l'interface Au- TiO_2 engendre un temps de vie plus courts lorsque les particules de TiO_2 sont petites (Figure I-30).

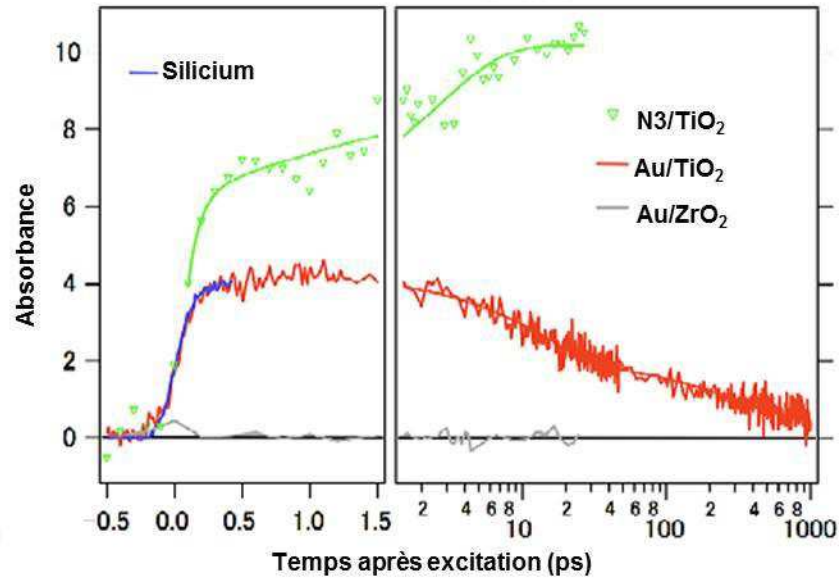


Figure I-29: Absorptions à 3440 nm correspondant à la présence d'électrons libres dans la bande de conduction du semi-conducteur après irradiation d'échantillons de TiO_2 sensibilisé par colorant, de composite Au (10nm)/ ZrO_2 et de composite Au (10nm) TiO_2 (20 nm P25 Degussa) [355].

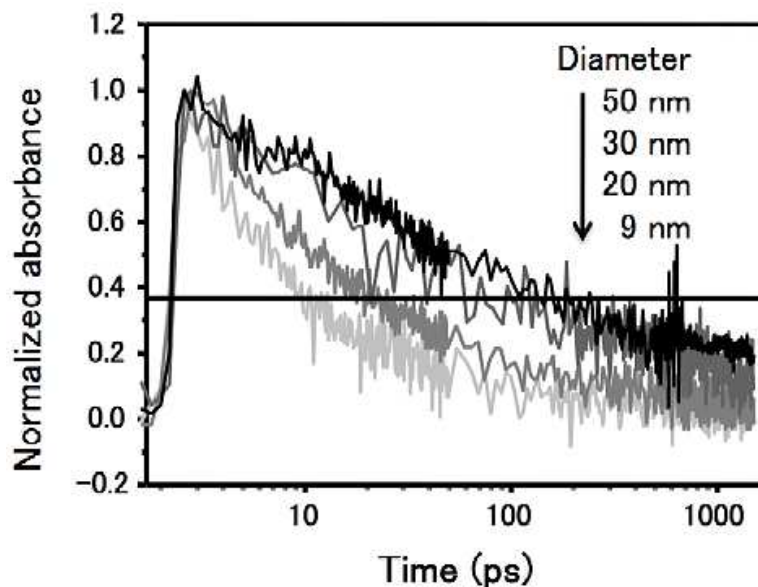


Figure I-30: Effet de la taille des nanoparticules de TiO_2 sur la cinétique de recombinaison des électrons injectés [355].

Dans le cas d'une photoexcitation du TiO_2 par un rayonnement UV, les petites particules d'argent ont même la propriété de piéger sélectivement les photoélectrons générés dans le semi-conducteur, contrairement aux particules plus larges qui sont considérées comme des sites de recombinaison [84,124]. En effet, ces particules peuvent capter à la fois les photoélectrons et les trous, comme le montrent les valeurs trouvées dans la littérature pour le niveau de Fermi de l'argent (-4,12 à -4,26 eV) [369,394] et de l'or (-5,1 à -5,4 eV) [395], face aux valeurs de bande interdite du TiO_2 (-7,6 eV pour le haut de la bande de valence et -4,2 à -5,0 eV pour le bas de la bande de conduction) [45,51,395–398]. Les affinités électroniques d'un atome d'argent et d'un atome d'oxygène en phase gaz sont respectivement de -1,30 eV et -0,451 eV [124]. En se basant sur ces niveaux énergétiques, si on ne tient pas compte de la mise à niveau des niveaux de Fermi par contact entre les deux matériaux, il peut être déduit que l'argent massif est énergétiquement capable d'accepter un photoélectron depuis le bas de la bande de conduction de TiO_2 . Les clusters d'argent Ag_n présentent quant à eux des niveaux énergétiques allant de -1,30 eV pour un mono atome ($n = 1$) à -4,64 eV pour $n = \infty$. Pour un transfert électronique efficace depuis la bande de conduction de TiO_2 vers Ag_n , l'énergie de travail de sortie de ce dernier doit être proche, ou inférieure à 4,4 eV.

La recombinaison peut provoquer une baisse du photocourant, de la tension et du facteur de forme de la cellule [360]. Il est possible d'isoler le métal noble vis-à-vis du matériau semi-conducteur grâce à un film diélectrique d'ITO, de Si_3N_4 [193,195], de Si [193,399], de SiO_2 [81,195,360], de ZnO [82], de ZrO_2 [400], de TiO_2 [195,371,387,400,401] ou encore de Al_2O_3 [367]. Il est aussi possible de passiver les nanoparticules métalliques via des dépôts de couches moléculaires de colorants ou de ligands tels que les citrates [362]. Cet isolant permet, en particulier dans le cas de nanoparticules d'or utilisées au sein d'une cellule solaire à colorant, de passiver chimiquement les nanoparticules vis-à-vis du milieu électrolytique (voir chapitre IV). La présence d'une couche de 2 à 4 nm de SiO_2 à la surface de nanoparticules plasmonique provoque une diminution d'un facteur 20 du transfert d'un électron photo excité du métal vers le semi-conducteur. L'électron peut toutefois passer à travers cette couche isolante par effet tunnel. L'utilisation d'une couche de 8 nm provoque un amoindrissement du transfert d'un facteur 10^2 . Il

est probable que les quelques électrons transmis depuis le métal le soient à cause de défauts dans la couche de passivation [348].

La distance entre le plasmon et le substrat induite par l'isolant permet d'éviter en partie la formation d'interférences destructives entre les champs incidents et diffusés [191]. Cependant, la couche diélectrique éloigne le plasmon, entraînant une chute des effets de champ proche [191,333,371], et peut provoquer une perte optique en piégeant la lumière en son sein [402]. L'épaisseur optimale de cet espaceur a été étudiée dans le cas d'une cellule couche mince de silicium amorphe où elle est de l'ordre d'une dizaine de nanomètres [81], mais doit être adaptée pour chaque type de cellule et taille de particule.

4.3.8. Influences négatives du champs plasmonique et modification du semi-conducteur ou du colorant

Un autre mécanisme diminuant l'efficacité de l'absorption optique du système photovoltaïque intervient pour des longueurs d'ondes inférieures à la longueur d'onde de résonance du plasmon. Le champ proche diffusé par la nanoparticule peut alors se retrouver en opposition de phase par rapport au rayonnement incident [194], entraînant des interférences destructives avec le champ créé par le rayonnement incident. Le champ électrique plus faible entraîne alors une diminution de l'absorption dans le matériau actif.

La fluctuation de la bande de conduction sous l'effet du champ proche créé par le plasmon pourrait être à l'origine d'une augmentation du temps de transfert de charge entre deux particules de TiO_2 différemment impactées [368,369]. La fluctuation retardant la migration des porteurs de charge à travers le semi-conducteur laisse plus de temps aux réactions de recombinaison ou aux réactions inverses (transfert vers l'électrolyte ou le colorant).

La présence de nanoparticules métalliques peut aussi modifier l'état de surface du semi-conducteur, provoquant la formation de pièges à électrons et de sites de recombinaison préférentiels [369].

Dans le cadre d'une utilisation conjointe avec des colorants, les nanoparticules peuvent écranter le transfert électronique du colorant vers le semi-conducteur, empêcher un bon ancrage des molécules ou même réorganiser le film organique [403].

L'optimisation des différents paramètres précités n'est pas une tâche facile en raison des nombreuses variables impliquées. Il est pour cela nécessaire d'avoir une bonne compréhension technologique, en particulier des interactions des nanoparticules métalliques entre elles, avec la lumière, avec l'électrolyte et enfin avec le semi-conducteur. Des outils de simulation puissants pouvant donner une interprétation réaliste des résultats sont développés pour prédire les augmentations de photocourant et permettre la fabrication de systèmes plasmoniques optimaux pour les applications photovoltaïques.

4.4. Conclusion sur l'application de l'effet plasmonique dans le domaine photovoltaïque

Les cellules solaires à colorant sont des cellules de 3^{ème} génération dont le développement s'inscrit dans une logique de diminution des coûts de la matière première de fabrication de cellules photovoltaïques. Ces cellules se départissent de la jonction classique solide-solide et font l'objet d'un vif intérêt depuis leur découverte en 1992 de par leur promesse d'un faible coût pour des rendements dépassant 10 % et des nombreuses possibilités d'amélioration offertes par leur principe de fonctionnement complexe. L'utilisation de nanoparticules d'or est une des voies ayant été explorée pour l'amélioration du rendement de ces cellules, malgré un impact évident sur le coût total de la cellule, et sera l'axe principal de ce travail. L'effet plasmon dans les cellules solaires à colorant est complexe et encore partiellement incompris, cependant de nombreuses théories ont été développées et suggèrent la possibilité de synergies positives améliorant la diffusion, la longueur du trajet optique au sein de la couche absorbante, les propriétés du colorant ainsi que la durée de vie des électrons injectés au sein des cellules photovoltaïques. Des cellules solaires purement plasmoniques fonctionnant grâce à une injection électronique depuis la nanoparticule métallique vers le support de dioxyde de titane ont aussi été réalisées. La taille des nanoparticules plasmonique joue un rôle particulier puisqu'elle permet de favoriser la diffusion (pour les particules larges) ou l'absorption de la lumière par le métal (particules plus fines),

favorisant les mécanismes d'injection. Le décalage du pic d'absorption plasmonique vers les grandes longueurs d'ondes lorsque la taille des particules d'or augmente permet d'optimiser les conditions de couplage entre le plasmon et le colorant. De plus, la formation d'une jonction de Schottky à l'interface métal/semi-conducteur rend le composite d'autant plus réducteur que les particules sont petites.

Il est cependant possible que l'introduction de nanoparticules d'or puisse pénaliser le rendement des cellules photovoltaïques, notamment par la diminution de la durée de vie des électrons dans la bande de conduction ainsi que de leur mobilité. Les résultats présentés par la suite portent sur la synthèse de matériaux propres à constituer l'anode de cellules solaires plasmoniques, à savoir des cellules composées d'un matériau semiconducteur mésoporeux et de nanoparticules métalliques présentant une résonance plasmon.

5. Conclusion

Dans ce chapitre bibliographique, nous avons évoqué différentes techniques de synthèse développées pour l'obtention de nanoparticules de TiO_2 et Au, puis les méthodes de dépôt et d'auto-assemblage de films nanoparticulaires avant de détailler le fonctionnement de cellules solaires et en particulier l'intérêt de l'effet plasmon pour des cellules solaires à colorant.

Les synthèses par hydrolyse-condensation permettent d'obtenir des nanoparticules de dioxyde de titane de phase et de taille contrôlée. L'utilisation de ligands sulfates dans des conditions très acides permettent en particulier la synthèse de petites particules d'anatase. Les propriétés de conduction étant fortement impactées par l'état de surface du TiO_2 , une attention particulière doit y être apportée pour la plupart des applications de ce matériau. L'utilisation de nanoparticules d'or au sein de films de TiO_2 permet d'améliorer sa photoréactivité.

La synthèse par réduction chimique d'un sel d'or en solution aqueuse ou organique permet d'obtenir des nanoparticules d'or de taille et forme contrôlée. Le réducteur utilisé, sa concentration ainsi que les stabilisants présents en solution ont un impact particulièrement important. Les nanoparticules d'or présentent un plasmon de surface localisé dont les propriétés telles que la longueur d'onde d'absorption et la section efficace de diffusion dépendent à la fois de la taille, de la forme et du milieu de dispersion des nanoparticules d'or.

En vue d'applications en photocatalyse ou en photovoltaïque, les nanoparticules de TiO_2 et d'or peuvent être mises sous la forme de films par des méthodes d'autoassemblage ou d'enduction. Tandis que les méthodes d'auto-assemblage permettent un contrôle fin de la nanostructure, pour peu que les constituants du film soient homogènes, les méthodes d'enduction permettent de déposer efficacement des films plus épais en moins de temps. La méthode de centrifugation développée lors de ce travail apparaît comme intermédiaire entre ces deux approches et a été utilisée avec comme objectif la mise en forme d'anode de cellules solaires à colorant.

L'utilisation de nanoparticules d'or au sein d'anodes de cellules solaires à colorant constituées de films de TiO_2 nanoparticulaire est une des voies ayant été explorée pour l'amélioration du rendement de ces cellules. Il est suggéré par la littérature que malgré la possibilité que les nanoparticules d'or puissent pénaliser la durée de vie et la conduction des électrons, des propriétés telles que la diffusion, la longueur du trajet optique au sein de la couche absorbante, les propriétés du colorant et la durée de vie des électrons injectés puissent être améliorées par la synergie entre les nanoparticules d'or et les matériaux de l'anode de la cellule solaire à colorant. Les résultats présentés par la suite portent sur la synthèse de matériaux propres à constituer l'anode de cellules solaires plasmoniques.

Dans ce contexte, les principaux objectifs de ces travaux de thèse ont été l'élaboration de nanoparticules d'or et de dioxyde de titane aux caractéristiques chimiques et morphologiques contrôlées, la mise en forme de films nanostructurés par centrifugation à partir de ces nanoparticules et leur utilisation au sein de cellules solaires à colorant.

6. *Références*

1. Pighini, C. Synthèses de nanocristaux de TiO_2 anatase à distribution de taille contrôlée. Influence de la taille des cristallites sur le spectre Raman et étude des propriétés de surface. *Univ. Bourgogne* (2006). at <http://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00129329/>
2. Jolivet, J.-P. P. *DE LA SOLUTION A L'OXYDE. Condensation des cations en solution aqueuse, Chimie de surface des oxydes*. 387 (1998).
3. Nanda, J., Sapra, S., Sarma, D. D., Chandrasekharan, N. & Hodes, G. Size-Selected Zinc Sulfide Nanocrystallites: Synthesis, Structure, and Optical Studies. *Chem. Mater.* **12**, 1018–1024 (2000).

4. Zhang, H. & Banfield, J. F. Understanding Polymorphic Phase Transformation Behavior during Growth of Nanocrystalline Aggregates: Insights from TiO₂. *J. Phys. Chem. B* **104**, 3481–3487 (2000).
5. Khataee, A. R., Aleboyeh, H. & Aleboyeh, A. Crystallite phase-controlled preparation, characterisation and photocatalytic properties of titanium dioxide nanoparticles. *J. Exp. Nanosci.* **4**, 121–137 (2009).
6. Zhang, Q.-H., Gao, L. & Guo, J.-K. Preparation and characterization of nanosized TiO₂ powders from aqueous TiCl₄ solution. *Nanostructured Mater.* **11**, 1293–1300 (1999).
7. Diebold, U. The surface science of titanium dioxide. *Surf. Sci. Rep.* **48**, 53–229 (2003).
8. Zhang, Q., Gao, L. & Xie, H. Analysis of the structure of titanium tetrachloride derived precipitates. *Mater. Sci. Eng. A* **343**, 22–27 (2003).
9. Kittaka, S. Transformation of Ultrafine Titanium Dioxide Particles from Rutile to Anatase at Negatively Charged Colloid Surfaces. *J. Solid State Chem.* **132**, 447–450 (1997).
10. Pottier, A., Chanéac, C., Tronc, E., Mazerolles, L. & Jolivet, J.-P. Synthesis of brookite TiO₂ nanoparticles by thermolysis of TiCl₄ in strongly acidic aqueous media. *J. Mater. Chem.* **11**, 1116–1121 (2001).
11. Zhang, H. & Banfield, J. F. Thermodynamic analysis of phase stability of nanocrystalline titania. *J. Mater. Chem.* **8**, 2073–2076 (1998).
12. Zhang, H., Finnegan, M. & Banfield, J. F. Preparing Single-Phase Nanocrystalline Anatase from Amorphous Titania with Particle Sizes Tailored by Temperature. *Nano Lett.* **1**, 81–85 (2001).
13. Barnard, a. S., Zapol, P. & Curtiss, L. a. Modeling the Morphology and Phase Stability of TiO₂ Nanocrystals in Water. *J. Chem. Theory Comput.* **1**, 107–116 (2005).
14. Barnard, a, Zapol, P. & Curtiss, L. Anatase and rutile surfaces with adsorbates representative of acidic and basic conditions. *Surf. Sci.* **582**, 173–188 (2005).
15. Barnard, a S. & Curtiss, L. a. Prediction of TiO₂ nanoparticle phase and shape transitions controlled by surface chemistry. *Nano Lett.* **5**, 1261–6 (2005).
16. Wang, W., Gu, B., Liang, L., Hamilton, W. a. & Wesolowski, D. J. Synthesis of Rutile (α -TiO₂) Nanocrystals with Controlled Size and Shape by Low-Temperature Hydrolysis: Effects of Solvent Composition. *J. Phys. Chem. B* **108**, 14789–14792 (2004).
17. Zhu, Y., Zhang, L., Gao, C. & Cao, L. The synthesis of nanosized TiO₂ powder using a sol-gel method with TiCl₄ as a precursor. *J. Mater. Sci.* **35**, 4049–4054 (2000).
18. Pottier, A. *et al.* Size tailoring of TiO₂ anatase nanoparticles in aqueous medium and synthesis of nanocomposites. Characterization by Raman spectroscopy. *J. Mater. Chem.* **13**, 877–882 (2003).
19. Jolivet, J.-P. *et al.* Size tailoring of oxide nanoparticles by precipitation in aqueous medium. A semi-quantitative modelling. *J. Mater. Chem.* **14**, 3281 (2004).
20. Roux, H. & Glasser, L. Transferable potentials for the Ti–O system. *J. Mater. Chem.* **7**, 843–851 (1997).
21. Tang, H., Lévy, F., Berger, H. & Schmid, P. Urbach tail of anatase TiO₂. *Phys. Rev. B. Condens. Matter* **52**, 7771–7774 (1995).

22. Carp, O. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Prog. Solid State Chem.* **32**, 33–177 (2004).
23. Mo, S. & Ching, W. Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide: Rutile, anatase, and brookite. *Phys. Rev. B. Condens. Matter* **51**, 13023–13032 (1995).
24. Koelsch, M., Cassaignon, S., Guillemoles, J.-F. & Jolivet, J.-P. Comparison of optical and electrochemical properties of anatase and brookite TiO₂ synthesized by the sol–gel method. *Thin Solid Films* **403-404**, 312–319 (2002).
25. Koelsch, M., Cassaignon, S., Ta Than Minh, C., Guillemoles, J.-F. & Jolivet, J.-P. Electrochemical comparative study of titania (anatase, brookite and rutile) nanoparticles synthesized in aqueous medium. *Thin Solid Films* **451-452**, 86–92 (2004).
26. Wang, Y. Adsorption of Au atoms on stoichiometric and reduced TiO₂(110) rutile surfaces: a first principles study. *Surf. Sci.* **542**, 72–80 (2003).
27. Grant, F. Properties of rutile (titanium dioxide). *Rev. Mod. Phys.* **31**, 646–674 (1959).
28. Cao, F. *et al.* Electrical and optical properties of porous nanocrystalline TiO₂ films. *J. Phys. Chem.* **99**, 11974–11980 (1995).
29. Hiehata, K., Sasahara, a & Onishi, H. Local work function analysis of Pt/TiO₂ photocatalyst by a Kelvin probe force microscope. *Nanotechnology* **18**, 084007 (2007).
30. Hu, X. influence of Au nanoparticles on the properties of TiO₂ films for use in dye sensitized solar cell. *Components* 1–170 (2008).
31. Gupta, S. M. & Tripathi, M. A review of TiO₂ nanoparticles. *Chinese Sci. Bull.* **56**, 1639–1657 (2011).
32. Schwarzburg, K. & Willig, F. Influence of trap filling on photocurrent transients in polycrystalline TiO₂. 2520–2522 (1991).
33. Schlichthörl, G., Huang, S. Y., Sprague, J. & Frank, A. J. Band Edge Movement and Recombination Kinetics in Dye-Sensitized Nanocrystalline TiO₂ Solar Cells: A Study by Intensity Modulated Photovoltage Spectroscopy. *J. Phys. Chem. B* **101**, 8141–8155 (1997).
34. Koenenkamp, R., Henninger, R. & Hoyer, P. Photocarrier transport in colloidal titanium dioxide films. *J. Phys. Chem.* **97**, 7328–7330 (1993).
35. Boschloo, G. & Fitzmaurice, D. Spectroelectrochemical Investigation of Surface States in Nanostructured TiO₂ Electrodes. *J. Phys. Chem. B* **103**, 2228–2231 (1999).
36. Franco, G., Gehring, J., Peter, L. M., Ponomarev, E. a. & Uhlendorf, I. Frequency-Resolved Optical Detection of Photoinjected Electrons in Dye-Sensitized Nanocrystalline Photovoltaic Cells. *J. Phys. Chem. B* **103**, 692–698 (1999).
37. De Jongh PE & Vanmaekelbergh, D. Trap-Limited Electronic Transport in Assemblies of Nanometer-Size TiO₂ Particles. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3427–3430 (1996).
38. De Jongh, P. E. & Vanmaekelbergh, D. Investigation of the Electronic Transport Properties of Nanocrystalline Particulate TiO₂ Electrodes by Intensity-Modulated Photocurrent Spectroscopy. *J. Phys. Chem. B* **101**, 2716–2722 (1997).

39. Bezrodna, T. IR-analysis of H-bonded H₂O on the pure TiO₂ surface. *J. Mol. Struct.* **700**, 175–181 (2004).
40. Nosaka, A. Y., Fujiwara, T., Yagi, H., Akutsu, H. & Nosaka, Y. Characteristics of Water Adsorbed on TiO₂ Photocatalytic Systems with Increasing Temperature as Studied by Solid-State ¹H NMR Spectroscopy. *J. Phys. Chem. B* **108**, 9121–9125 (2004).
41. Boschloo, G. K. & Goossens, A. Electron Trapping in Porphyrin-Sensitized Porous Nanocrystalline TiO₂ Electrodes. *J. Phys. Chem.* **100**, 19489–19494 (1996).
42. Nelson, J., Haque, S., Klug, D. & Durrant, J. Trap-limited recombination in dye-sensitized nanocrystalline metal oxide electrodes. *Phys. Rev. B* **63**, 205321 (2001).
43. Wang, H. *et al.* Electrochemical Investigation of Traps in a Nanostructured TiO₂ Film. *J. Phys. Chem. B* **105**, 2529–2533 (2001).
44. Shan, A. Y., Ghazi, T. I. M. & Rashid, S. A. Immobilisation of titanium dioxide onto supporting materials in heterogeneous photocatalysis: A review. *Appl. Catal. A Gen.* **389**, 1–8 (2010).
45. Herrmann, J. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catal. Today* **53**, 115–129 (1999).
46. Gratzel, M. Photoelectrochemical cells. *Nature* **414**, 338–344 (2001).
47. Baraton, M. Surface chemistry of TiO₂ nanoparticles: influence on electrical and gas sensing properties. *J. Eur. Ceram. Soc.* **24**, 1399–1404 (2004).
48. Aliev, a. Nanostructured materials for electrochromic devices. *Solid State Ionics* **154-155**, 425–431 (2002).
49. Dinh, N. Electrochromic properties of TiO₂ anatase thin films prepared by a dipping sol–gel method. *Thin Solid Films* **423**, 70–76 (2003).
50. Yang, Z. *et al.* Nanostructures and lithium electrochemical reactivity of lithium titanites and titanium oxides: A review. *J. Power Sources* **192**, 588–598 (2009).
51. Hoffmann, M. R., Martin, S. T., Choi, W. & Bahnemann, D. W. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chem. Rev.* **95**, 69–96 (1995).
52. Tamaki, Y. *et al.* Dynamics of efficient electron-hole separation in TiO₂ nanoparticles revealed by femtosecond transient absorption spectroscopy under the weak-excitation condition. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9**, 1453–60 (2007).
53. Tamaki, Y., Hara, K. & Katoh, R. Femtosecond Visible-to-IR Spectroscopy of TiO₂ Nanocrystalline Films: Elucidation of the Electron Mobility before Deep Trapping. *J. Phys. Chem. C* **113**, 11741–11746 (2009).
54. Tsai, S.-J. & Cheng, S. Effect of TiO₂ crystalline structure in photocatalytic degradation of phenolic contaminants. *Catal. Today* **33**, 227–237 (1997).
55. Okamoto, K., Yamamoto, Y., Tanaka, H., Tanaka, M. & Itaya, A. Heterogeneous photocatalytic decomposition of phenol over TiO₂ powder. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **58**, 2015–2022 (1985).
56. Bahnemann, D., Hilgendorff, M. & Memming, R. Charge carrier dynamics at TiO₂ particles: reactivity of free and trapped holes. *J. Phys. Chem. B* **101**, 4265–75 (1997).

57. Serpone, N., Lawless, D. & Khairutdinov, R. Subnanosecond relaxation dynamics in TiO₂ colloidal sols (particle sizes R_p = 1.0–13.4 nm). Relevance to heterogeneous photocatalysis. *J. Phys. Chem.* **99**, 16655–16661 (1995).
58. Tang, J., Durrant, J. R. & Klug, D. R. Mechanism of photocatalytic water splitting in TiO₂. Reaction of water with photoholes, importance of charge carrier dynamics, and evidence for four-hole chemistry. *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 13885–91 (2008).
59. Murai, M., Tamaki, Y., Furube, A., Hara, K. & Katoh, R. Reaction of holes in nanocrystalline TiO₂ films evaluated by highly sensitive transient absorption spectroscopy. *Catal. Today* **120**, 214–219 (2007).
60. Liu, G., Wang, L., Yang, H. G., Cheng, H.-M. & Lu, G. Q. Titania-based photocatalysts—crystal growth, doping and heterostructuring. *J. Mater. Chem.* **20**, 831 (2010).
61. Chen, X. & Mao, S. S. Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications. *Chem. Rev.* **107**, 2891–2959 (2007).
62. Wang, H., Bai, Y., Zhang, H. & Zhang, Z. CdS quantum dots-sensitized TiO₂ nanorod array on transparent conductive glass photoelectrodes. *J. Phys. Chem. C* **114**, 16451–16455 (2010).
63. Yoon, T. T. P., Ischay, M. M. A. & Du, J. Visible light photocatalysis as a greener approach to photochemical synthesis. *Nat. Chem.* **2**, 527–32 (2010).
64. Asahi, R., Morikawa, T., Ohwaki, T., Aoki, K. & Taga, Y. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides. *Science* **293**, 269–271 (2001).
65. Burda, C. *et al.* Enhanced nitrogen doping in TiO₂ nanoparticles. *Nano Lett.* **3**, 1049–1051 (2003).
66. Zhang, F. *et al.* Unexpected selective photocatalytic reduction of nitrite to nitrogen on silver-doped titanium dioxide. *J. Phys. Chem. C* **111**, 3756–3761 (2007).
67. Yanagida, S., Nakajima, A., Sasaki, T., Kameshima, Y. & Okada, K. Processing and Photocatalytic Properties of Transparent 12 Tungsto (VI) Phosphoric Acid–TiO₂ Hybrid Films. *Chem. Mater.* **20**, 3757–3764 (2008).
68. Jin, M. *et al.* Fibrous TiO₂–SiO₂ nanocomposite photocatalyst. *Chem. Commun.* 4483 (2006).
69. Panayotov, D., Kondratyuk, P. & Yates, J. T. J. Photooxidation of a Mustard Gas Simulant over TiO₂–SiO₂ Mixed-Oxide Photocatalyst: Site Poisoning by Oxidation Products and Reactivation. *Langmuir* **20**, 3674–3678 (2004).
70. Tran, P. P. D., Wong, L. H. L., Barber, J. & Loo, J. S. C. J. Recent advances in hybrid photocatalysts for solar fuel production. *Energy Environ. Sci.* **5**, 5902 (2012).
71. Yang, H. Y. H. *et al.* Direct growth of ZnO nanocrystals onto the surface of porous TiO₂ nanotube arrays for highly efficient and recyclable photocatalysts. *Small* **5**, 2260–4 (2009).
72. Zhang, F. *et al.* Ordered mesoporous Ag–TiO₂–KIT-6 heterostructure: synthesis, characterization and photocatalysis. *J. Mater. Chem.* **19**, 2771 (2009).
73. Youngblood, W. J., Lee, S. S.-H. A., Maeda, K. & Mallouk, T. E. Visible light water splitting using dye-sensitized oxide semiconductors. *Acc. Chem. Res.* **42**, 1966–73 (2009).

74. Hagiwara, H., Inoue, T., Kaneko, K. & Ishihara, T. Charge-transfer mechanism in Pt/KTa(Zr)O₃ photocatalysts modified with porphyrinoids for water splitting. *Chem. Eur. J.* **15**, 12862–70 (2009).
75. Ni, M., Leung, M. K. H., Leung, D. Y. C. & Sumathy, K. A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO₂ for hydrogen production. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **11**, 401–425 (2007).
76. Choi, W., Termin, A. & Hoffmann, M. R. M. The role of metal ion dopants in quantum-sized TiO₂: correlation between photoreactivity and charge carrier recombination dynamics. *J. Phys. Chem.* **98**, 13669–13679 (1994).
77. Shourong, Z., Qingguo, H., Jun, Z. & Bingkun, W. A study on dye photoremoval in TiO₂ suspension solution. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **108**, 235–238 (1997).
78. Kang, M. G., Han, H.-E. & Kim, K.-J. Enhanced photodecomposition of 4-chlorophenol in aqueous solution by deposition of CdS on TiO₂. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **125**, 119–125 (1999).
79. Zhdanov, V., Hagglund, C. & Kasemo, B. Relaxation of plasmons in nm-sized metal particles located on or embedded in an amorphous semiconductor. *Surf. Sci.* **599**, L372–L375 (2005).
80. Kirkengen, M., Bergli, J. & Galperin, Y. M. Direct generation of charge carriers in c-Si solar cells due to embedded nanoparticles. *J. Appl. Phys.* **102**, 093713 (2007).
81. Pala, R. A., White, J., Barnard, E., Liu, J. & Brongersma, M. L. Design of Plasmonic Thin-Film Solar Cells with Broadband Absorption Enhancements. *Adv. Mater.* **21**, 3504–3509 (2009).
82. Akimov, Y. a, Koh, W. S. & Ostrikov, K. Enhancement of optical absorption in thin-film solar cells through the excitation of higher-order nanoparticle plasmon modes. *Opt. Express* **17**, 10195–205 (2009).
83. Wang, W., Wu, S., Reinhardt, K., Lu, Y. & Chen, S. Broadband light absorption enhancement in thin-film silicon solar cells. *Nano Lett.* **10**, 2012–8 (2010).
84. Liu, S. X., Qu, Z. P., Han, X. W. & Sun, C. L. A mechanism for enhanced photocatalytic activity of silver-loaded titanium dioxide. *Catal. Today* **93-95**, 877–884 (2004).
85. Ingram, D. Water splitting on composite plasmonic-metal/semiconductor photoelectrodes: Evidence for selective plasmon-induced formation of charge carriers near the semiconductor. *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 5202–5205 (2011).
86. Awazu, K. *et al.* A plasmonic photocatalyst consisting of silver nanoparticles embedded in titanium dioxide. *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 1676–80 (2008).
87. Xu, Z. *et al.* Synthesis of a Multifunctional Nanocomposite with Magnetic, Mesoporous, and Near-IR Absorption Properties. *J. Phys. Chem. C* **114**, 16343–16350 (2010).
88. Thimsen, E., Le Formal, F., Grätzel, M. & Warren, S. C. Influence of plasmonic Au nanoparticles on the photoactivity of Fe₂O₃ electrodes for water splitting. *Nano Lett.* **11**, 35–43 (2011).
89. Wang, H., You, T., Shi, W., Li, J. & Guo, L. Au/TiO₂/Au as a Plasmonic Coupling Photocatalyst. *J. Phys. Chem. C* **116**, 6490–4 (2012).
90. Li, J. F. *et al.* Shell-isolated nanoparticle-enhanced Raman spectroscopy. *Nature* **464**, 392–5 (2010).

91. Subramanian, V., Wolf, E. & Kamat, P. V. Semiconductor- Metal Composite Nanostructures. To What Extent Do Metal Nanoparticles Improve the Photocatalytic Activity of TiO₂ Films? *J. Phys. Chem. B* **105**, 11439–11446 (2001).
92. Anpo, M. The design and development of highly reactive titanium oxide photocatalysts operating under visible light irradiation. *J. Catal.* **216**, 505–516 (2003).
93. Linsebigler, A., Lu, G. & Yates, J. T. Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. *Chem. Rev.* **95**, 735–58 (1995).
94. Herrmann, J. M. From catalysis by metals to bifunctional photocatalysis. *Top. Catal.* **39**, 3–10 (2006).
95. Hufschmidt, D., Bahnemann, D., Testa, J. J., Emilio, C. A. & Litter, M. I. Enhancement of the photocatalytic activity of various TiO₂ materials by platinisation. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **148**, 223–231 (2002).
96. Iliev, V., Tomova, D., Bilyarska, L. & Tyuliev, G. Influence of the size of gold nanoparticles deposited on TiO₂ upon the photocatalytic destruction of oxalic acid. *J. Mol. Catal. A Chem.* **263**, 32–38 (2007).
97. Kamat, P. V. Photoinduced transformations in semiconductor-metal nanocomposite assemblies. *Pure Appl. Chem.* **74**, 1693–1706 (2002).
98. Kamat, P. V. Photophysical, photochemical and photocatalytic aspects of metal nanoparticles. *J. Phys. Chem. B* **106**, 7729–7744 (2002).
99. Wang, X. *et al.* A mesoporous Pt/TiO₂ nanoarchitecture with catalytic and photocatalytic functions. *Chem. Eur. J.* **11**, 2997–3004 (2005).
100. Virkutyte, J. & Varma, R. S. Fabrication and visible light photocatalytic activity of a novel Ag/TiO₂-xNx nanocatalyst. *New J. Chem.* **34**, 1094 (2010).
101. Faraday, M. Delle relazioni dell'oro e degli altri metalli colla luce. *Nuovo Cim.* **5**, 70–2 (1857).
102. Wilcoxon, J. Optical absorption properties of dispersed gold and silver alloy nanoparticles. *J. Phys. Chem. B* **113**, 2647–56 (2009).
103. Turkevich, J., Stevenson, P. C. & Hillier, J. A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold. *Discuss. Faraday Soc.* **11**, 55 (1951).
104. Jana, N. R., Gearheart, L. & Murphy, C. J. Evidence for Seed-Mediated Nucleation in the Chemical Reduction of Gold Salts to Gold Nanoparticles. *Chem. Mater.* **13**, 2313–2322 (2001).
105. Yonezawa, T. Practical preparation of anionic mercapto ligand-stabilized gold nanoparticles and their immobilization. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **149**, 193–199 (1999).
106. Frens, G. Controlled nucleation for the regulation of the particle size in monodisperse gold suspensions. *Nat. Phys. Sci.* **241**, 20–22 (1973).
107. Eustis, S. & El-Sayed, M. a. Why gold nanoparticles are more precious than pretty gold: noble metal surface plasmon resonance and its enhancement of the radiative and nonradiative properties of nanocrystals of different shapes. *Chem. Soc. Rev.* **35**, 209–217 (2006).

108. Eustis, S. Gold and silver nanoparticles: Characterization of their interesting optical properties and the mechanism of their photochemical formation. 268 (2006). at <http://smartech.gatech.edu/handle/1853/16226>
109. Aslam, M., Fu, L., Su, M., Vijayamohanan, K. & Dravid, V. P. Novel one-step synthesis of amine-stabilized aqueous colloidal gold nanoparticles. *J. Mater. Chem.* **14**, 1795–1797 (2004).
110. Chang, G., Oyama, M. & Hirao, K. In situ chemical reductive growth of platinum nanoparticles on indium tin oxide surfaces and their electrochemical applications. *J. Phys. Chem. B* **110**, 1860–5 (2006).
111. Harada, M. & Einaga, H. Preparation of Pt/Rh bimetallic colloidal particles in polymer solutions using borohydride-reduction. *J. Colloid Interface Sci.* **308**, 568–72 (2007).
112. Masala, O. & Seshadri, R. Synthesis Routes for Large Volumes of Nanoparticles. *Annu. Rev. Mater. Res.* **34**, 41–81 (2004).
113. Jana, N. R., Gearheart, L. & Murphy, C. J. Wet Chemical Synthesis of High Aspect Ratio Cylindrical Gold Nanorods. *J. Phys. Chem. B* **105**, 4065–4067 (2001).
114. Brust, M., Fink, J., Bethell, D., Schiffrin, D. J. & Kiely, C. Synthesis and reactions of functionalised gold nanoparticles. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **16**, 1655 (1995).
115. Brust, M., Walker, M., Bethell, D., Schiffrin, D. J. & Whyman, R. Synthesis of thiol-derivatised gold nanoparticles in a two-phase Liquid-Liquid system. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **7**, 801–802 (1994).
116. Lai, W. H., Su, Y. H., Teoh, L. G. & Hon, M. H. Commercial and natural dyes as photosensitizers for a water-based dye-sensitized solar cell loaded with gold nanoparticles. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **195**, 307–313 (2008).
117. Weare, W. W., Reed, S. M., Warner, M. G. & Hutchison, J. E. Improved Synthesis of Small (d CORE $\approx$ 1.5 nm) Phosphine-Stabilized Gold Nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 12890–12891 (2000).
118. Petroski, J. M., Wang, Z. L., Green, T. C. & El-Sayed, M. a. Kinetically Controlled Growth and Shape Formation Mechanism of Platinum Nanoparticles. *J. Phys. Chem. B* **102**, 3316–3320 (1998).
119. Ahmadi, T. S., Wang, Z. L., Henglein, a. & El-Sayed, M. a. “Cubic” Colloidal Platinum Nanoparticles. *Chem. Mater.* **8**, 1161–1163 (1996).
120. Jana, N. R., Gearheart, L. & Murphy, C. J. Seed-Mediated Growth Approach for Shape-Controlled Synthesis of Spheroidal and Rod-like Gold Nanoparticles Using a Surfactant Template. *Adv. Mater.* **13**, 1389–1393 (2001).
121. Mohamed, M. B., Ismail, K. Z., Link, S. & El-Sayed, M. a. Thermal Reshaping of Gold Nanorods in Micelles. *J. Phys. Chem. B* **102**, 9370–9374 (1998).
122. Chang, S.-S., Lee, C.-L. & Wang, C. R. C. Gold Nanorods: Electrochemical Synthesis and Optical Properties. *J. Phys. Chem. B* **101**, 6661–6664 (1997).
123. Jin, R., Egusa, S. & Scherer, N. F. Thermally-induced formation of atomic Au clusters and conversion into nanocubes. *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 9900–1 (2004).

124. Sadeghi, M., Liu, W., Zhang, T.-G., Stavropoulos, P. & Levy, B. Role of Photoinduced Charge Carrier Separation Distance in Heterogeneous Photocatalysis: Oxidative Degradation of CH₃OH Vapor in Contact with Pt/TiO₂ and Cofumed TiO₂–Fe₂O₃. *J. Phys. Chem.* **100**, 19466–19474 (1996).
125. Chen, C. W. & Akashi, M. Synthesis, characterization, and catalytic properties of colloidal platinum nanoparticles protected by poly (N-isopropylacrylamide). *Langmuir* **13**, 6465–6472 (1997).
126. Coutanceau, C. *et al.* Review of different methods for developing nanoelectrocatalysts for the oxidation of organic compounds. *Electrochim. Acta* **53**, 6865–6880 (2008).
127. Reetz, M. T. & Helbig, W. Size-Selective Synthesis of Nanostructured Transition Metal Clusters. *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 7401–7402 (1994).
128. Caruso, R. a., Ashokkumar, M. & Grieser, F. Sonochemical Formation of Gold Sols. *Langmuir* **18**, 7831–7836 (2002).
129. Lim, W. T. L., Zhong, Z. & Borgna, A. An effective sonication-assisted reduction approach to synthesize highly dispersed Co nanoparticles on SiO₂. *Chem. Phys. Lett.* **471**, 122–127 (2009).
130. Hada, H., Yonezawa, Y. & Kurakake, A. Photoreduction of silver ion in aqueous and alcoholic solutions. *J. Phys. Chem.* **80**, 2728–2731 (1976).
131. Korchev, a S., Bozack, M. J., Slaten, B. L. & Mills, G. Polymer-initiated photogeneration of silver nanoparticles in SPEEK/PVA films: direct metal photopatterning. *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 10–1 (2004).
132. Lieser, K. H. Steps in Precipitation Reactions. *Angew. Chemie Int. Ed. English* **8**, 188–202 (1969).
133. Mer, V. K. La. Nucleation in Phase Transitions. *Ind. Eng. Chem.* **44**, 1270–1277 (1952).
134. Milligan, W. O. & Morriss, R. H. Morphology of Colloidal Gold--A Comparative Study. *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 3461–7 (1964).
135. Tao, A., Sinsermsuksakul, P. & Yang, P. Polyhedral silver nanocrystals with distinct scattering signatures. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **45**, 4597–601 (2006).
136. Sun, Y., Mayers, B., Herricks, T. & Xia, Y. Polyol Synthesis of Uniform Silver Nanowires: A Plausible Growth Mechanism and the Supporting Evidence. *Nano Lett.* **3**, 955–960 (2003).
137. Sun, Y. & Xia, Y. Shape-controlled synthesis of gold and silver nanoparticles. *Science* **298**, 2176–9 (2002).
138. Liu, M. & Guyot-Sionnest, P. Mechanism of silver(I)-assisted growth of gold nanorods and bipyramids. *J. Phys. Chem. B* **109**, 22192–200 (2005).
139. Nikoobakht, B. & El-Sayed, M. A. Preparation and Growth Mechanism of Gold Nanorods (NRs) Using Seed-Mediated Growth Method. *Chem. Mater.* **15**, 1957–1962 (2003).
140. Sahu, G., Gordon, S. W. & Tarr, M. a. Synthesis and application of core-shell Au–TiO₂ nanowire photoanode materials for dye sensitized solar cells. *RSC Adv.* **2**, 573 (2012).
141. Nehl, C. L., Liao, H. & Hafner, J. H. Optical properties of star-shaped gold nanoparticles. *Nano Lett.* **6**, 683–8 (2006).

142. Hirsch, L. R. *et al.* Nanoshell-mediated near-infrared thermal therapy of tumors under magnetic resonance guidance. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **100**, 13549–54 (2003).
143. Liu, J. B. *et al.* Synthesis of bimetallic nanoshells by an improved electroless plating method. *Langmuir* **21**, 1683–6 (2005).
144. Jun-Bing, L. A Facile Synthesis of Silver-Coated Composite Particles by Swelling Surface Method. *Chinese Phys. Lett.* **107**, 12411–977 (2005).
145. Chen, Z. *et al.* Preparation of metallodielectric composite particles with multishell structure. *Langmuir* **20**, 3042–6 (2004).
146. Zhuo, C. *et al.* Preparation of Silver-Coated Polystyrene Composite Particles. *Chinese Phys. Lett.* **20**, 1369–1371 (2003).
147. Leff, D. V., Ohara, P. C., Heath, J. R. & Gelbart, W. M. Thermodynamic Control of Gold Nanocrystal Size: Experiment and Theory. *J. Phys. Chem.* **99**, 7036–7041 (1995).
148. Esumi, K. Preparation of colloidal silver-palladium alloys by UV-irradiation in mixtures of acetone and 2-propanol. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **109**, 55–62 (1996).
149. Shah, P. S., Hanrath, T., Johnston, K. P. & Korgel, B. a. Nanocrystal and Nanowire Synthesis and Dispersibility in Supercritical Fluids. *J. Phys. Chem. B* **108**, 9574–9587 (2004).
150. Xia, Y. *et al.* One-Dimensional Nanostructures: Synthesis, Characterization, and Applications. *Adv. Mater.* **15**, 353–389 (2003).
151. Busbee, B. D., Obare, S. O. & Murphy, C. J. An Improved Synthesis of High Aspect Ratio Gold Nanorods. *Adv. Mater.* **15**, 414–6 (2003).
152. Mock, J. J., Barbic, M., Smith, D. R., Schultz, D. a. & Schultz, S. Shape effects in plasmon resonance of individual colloidal silver nanoparticles. *J. Chem. Phys.* **116**, 6755 (2002).
153. Jin, R. *et al.* Photoinduced conversion of silver nanospheres to nanoprisms. *Science* **294**, 1901 (2001).
154. Jana, N. R., Gearheart, L. & Murphy, C. J. Wet chemical synthesis of silver nanorods and nanowires of controllable aspect ratio. *Chem. Commun.* **7**, 617–618 (2001).
155. Sau, T. K. & Murphy, C. J. Room temperature, high-yield synthesis of multiple shapes of gold nanoparticles in aqueous solution. *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 8648–8649 (2004).
156. Sobal, N. S., Ebels, U., Möhwald, H. & Giersig, M. Synthesis of Core- Shell PtCo Nanocrystals. *J. Phys. Chem. B* **107**, 7351–7354 (2003).
157. Ghosh, P., Han, G., De, M., Kim, C. K. & Rotello, V. M. Gold nanoparticles in delivery applications. *Adv. Drug Deliv. Rev.* **60**, 1307–15 (2008).
158. Saha, K., Agasti, S. S., Kim, C., Li, X. & Rotello, V. M. Gold nanoparticles in chemical and biological sensing. *Chem. Rev.* **112**, 2739–79 (2012).
159. L. Feldheim, D. & D. Keating, C. Self-assembly of single electron transistors and related devices. *Chem. Soc. Rev.* **27**, 1 (1998).

160. Bond, G. C. Gold: a relatively new catalyst. *Catal. Today* **72**, 5–9 (2002).
161. Haruta, M. Size-and support-dependency in the catalysis of gold. *Catal. Today* **861**, 153–166 (1997).
162. Grisel, R. Selective Oxidation of CO, over Supported Au Catalysts. *J. Catal.* **199**, 48–59 (2001).
163. Valden, M. Onset of Catalytic Activity of Gold Clusters on Titania with the Appearance of Nonmetallic Properties. *Science* **281**, 1647–1650 (1998).
164. Bondzie, V., Parker, S. & Campbell, C. The kinetics of CO oxidation by adsorbed oxygen on well defined gold particles on TiO₂ (110). *Catal. Letters* **63**, 143–151 (1999).
165. Akimov, Y. a., Ostrikov, K. & Li, E. P. Surface Plasmon Enhancement of Optical Absorption in Thin-Film Silicon Solar Cells. *Plasmonics* **4**, 107–113 (2009).
166. Kottmann, J., Martin, O., Smith, D. & Schultz, S. Spectral response of plasmon resonant nanoparticles with a non-regular shape. *Opt. Express* **6**, 213–9 (2000).
167. Ewe, W.-B., Chu, H.-S. & Li, E.-P. Volume integral equation analysis of surface plasmon resonance of nanoparticles. *Opt. Express* **15**, 18200–8 (2007).
168. Akimov, Y. a, Azarenkov, N. a & Olefir, V. P. Non-Symmetric Surface Waves in Cylindrical Waveguide Structures with Radially Non-Uniform Plasma Filling. *Phys. Scr.* **67**, 329–336 (2003).
169. Azarenkov, N. Surface magnetoplasma waves at the interface between a plasma-like medium and a metal in the Voigt geometry. *Phys. Rep.* **308**, 333–428 (1999).
170. Naoi, K., Ohko, Y. & Tatsuma, T. TiO₂ films loaded with silver nanoparticles: control of multicolor photochromic behavior. *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 3664–8 (2004).
171. Daniel, M.-C. & Astruc, D. Gold nanoparticles: assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology. *Chem. Rev.* **104**, 293–346 (2004).
172. Brust, M. Some recent advances in nanostructure preparation from gold and silver particles: a short topical review. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **202**, 175–186 (2002).
173. Hutter, E. & Fendler, J. H. Exploitation of Localized Surface Plasmon Resonance. *Adv. Mater.* **16**, 1685–1706 (2004).
174. Luk'yanchuk, B. S. *et al.* Extraordinary scattering diagram for nanoparticles near plasmon resonance frequencies. *Appl. Phys. A* **89**, 259–264 (2007).
175. Xu, Q., Liu, F., Meng, W. & Huang, Y. Plasmonic core-shell metal-organic nanoparticles enhanced dye-sensitized solar cells. *Opt. Express* **20**, 898–907 (2012).
176. Rockstuhl, C., Fahr, S. & Lederer, F. Absorption enhancement in solar cells by localized plasmon polaritons. *J. Appl. Phys.* **104**, 123102 (2008).
177. Link, S. & El-Sayed, M. Spectral properties and relaxation dynamics of surface plasmon electronic oscillations in gold and silver nanodots and nanorods. *J. Phys. Chem. B* **103**, 8410–8426 (1999).

178. Logunov, S., Ahmadi, T. & El-Sayed, M. Electron dynamics of passivated gold nanocrystals probed by subpicosecond transient absorption spectroscopy. *J. Phys. Chem. B* **5647**, 3713–3719 (1997).
179. Torrell, M. *et al.* Nanoscale color control of TiO₂ films with embedded Au nanoparticles. *Mater. Lett.* **64**, 2624–2626 (2010).
180. Messinger, B., von Raben, K., Chang, R. & Barber, P. Local fields at the surface of noble-metal microspheres. *Phys. Rev. B* **24**, 649–657 (1981).
181. Photiphitak, C., Rakkwamsuk, P., Muthitamongkol, P., Sae-kung, C. & Thanachayanont, C. Effect of Silver Nanoparticle Size on Efficiency Enhancement of Dye-Sensitized Solar Cells. *Int. J. Photoenergy* **2011**, (2011).
182. Mie, G. Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen. *Ann. Phys.* **330**, 377–445 (1908).
183. Mishchenko, M. I., Travis, L. D. & Lacis, A. A. *Scattering, Absorption, and Emission of Light by Small Particles*. 445 (Cambridge University Press, 2002).
184. Link, S. & El-Sayed, M. A. Size and Temperature Dependence of the Plasmon Absorption of Colloidal Gold Nanoparticles. *J. Phys. Chem. B* **103**, 4212–4217 (1999).
185. Kreibig, U. & Genzel, L. Optical absorption of small metallic particles. *Surf. Sci.* **156**, 678–700 (1985).
186. Vollmer, M. & Kreibig, U. Optical properties of metal clusters. *Springer Ser. Mater. Sci* **25**, (1995).
187. Kreibig, U. & Fragstein, C. v. The limitation of electron mean free path in small silver particles. *Zeitschrift für Phys.* **224**, 307–323 (1969).
188. Kawabata, A. & Kubo, R. Electronic properties of fine metallic particles. II. Plasma resonance absorption. *J. Phys. Soc. Jpn* **21**, 1765–1772 (1966).
189. Persson, B. N. J. Polarizability of small spherical metal particles: influence of the matrix environment. *Surf. Sci.* **281**, 153–162 (1993).
190. Pelton, M., Aizpurua, J. & Bryant, G. Metal nanoparticle plasmonics. *Laser Photonics Rev.* **2**, 136–159 (2008).
191. Catchpole, K. R. & Polman, a. Design principles for particle plasmon enhanced solar cells. *Appl. Phys. Lett.* **93**, 191113 (2008).
192. Pillai, S., Catchpole, K. R., Trupke, T. & Green, M. a. Surface plasmon enhanced silicon solar cells. *J. Appl. Phys.* **101**, 093105 (2007).
193. Atwater, H. a & Polman, A. Plasmonics for improved photovoltaic devices. *Nat. Mater.* **9**, 205–13 (2010).
194. Lim, S. H., Mar, W., Matheu, P., Derkacs, D. & Yu, E. T. Photocurrent spectroscopy of optical absorption enhancement in silicon photodiodes via scattering from surface plasmon polaritons in gold nanoparticles. *J. Appl. Phys.* **101**, 104309 (2007).
195. Beck, F. J., Polman, A. & Catchpole, K. R. Tunable light trapping for solar cells using localized surface plasmons. *J. Appl. Phys.* **105**, 114310–7 (2009).

196. El-Sayed, M. a. Some interesting properties of metals confined in time and nanometer space of different shapes. *Acc. Chem. Res.* **34**, 257–64 (2001).
197. Creighton, J. A. & Eadon, D. G. Ultraviolet-visible absorption spectra of the colloidal metallic elements. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **87**, 3881–91 (1991).
198. Romero, I., Aizpurua, J., Bryant, G. W. & García De Abajo, F. J. Plasmons in nearly touching metallic nanoparticles: singular response in the limit of touching dimers. *Opt. Express* **14**, 9988 (2006).
199. Atay, T., Song, J.-H. & Nurmikko, A. V. Strongly Interacting Plasmon Nanoparticle Pairs: From Dipole–Dipole Interaction to Conductively Coupled Regime. *Nano Lett.* **4**, 1627–1631 (2004).
200. Prodan, E., Radloff, C., Halas, N. & Nordlander, P. A hybridization model for the plasmon response of complex nanostructures. *Science* **302**, 419 (2003).
201. Gunnarsson, L. *et al.* Confined plasmons in nanofabricated single silver particle pairs: experimental observations of strong interparticle interactions. *J. Phys. Chem. B* **109**, 1079–87 (2005).
202. Zou, S., Janel, N. & Schatz, G. C. Silver nanoparticle array structures that produce remarkably narrow plasmon lineshapes. *J. Chem. Phys.* **120**, 10871–5 (2004).
203. Zou, S. & Schatz, G. C. Narrow plasmonic/photonic extinction and scattering line shapes for one and two dimensional silver nanoparticle arrays. *J. Chem. Phys.* **121**, 12606–12 (2004).
204. Zou, S. & Schatz, G. C. Theoretical studies of plasmon resonances in one-dimensional nanoparticle chains: narrow lineshapes with tunable widths. *Nanotechnology* **17**, 2813–2820 (2006).
205. Markel, V. & Sarychev, A. Propagation of surface plasmons in ordered and disordered chains of metal nanospheres. *Phys. Rev. B* **75**, 1–11 (2007).
206. Carron, K., Fluhr, W., Meier, M., Wokaun, A. & Lehmann, H. Resonances of two-dimensional particle gratings in surface-enhanced Raman scattering. *J. Opt. Soc. Am. B* **3**, 430–440 (1986).
207. Markel, V. a. Coupled-dipole Approach to Scattering of Light from a One-dimensional Periodic Dipole Structure. *J. Mod. Opt.* **40**, 2281–2291 (1993).
208. Markel, V. a. Divergence of dipole sums and the nature of non-Lorentzian exponentially narrow resonances in one-dimensional periodic arrays of nanospheres. *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* **38**, L115–L121 (2005).
209. Kawawaki, T., Takahashi, Y. & Tatsuma, T. Enhancement of Dye-Sensitized Photocurrents by Gold Nanoparticles: Effects of Plasmon Coupling. *J. Phys. Chem. C* **117**, 5901–5907 (2013).
210. Rockstuhl, C. & Salt, M. Analyzing the scattering properties of coupled metallic nanoparticles. *JOSA A* **21**, 1761–1768 (2004).
211. Hicks, E. M. *et al.* Controlling plasmon line shapes through diffractive coupling in linear arrays of cylindrical nanoparticles fabricated by electron beam lithography. *Nano Lett.* **5**, 1065–70 (2005).
212. Sung, J., Hicks, E. M., Van Duyne, R. P. & Spears, K. G. Nanoparticle Spectroscopy : Plasmon Coupling in Finite-Sized Two-Dimensional Arrays of Cylindrical Silver Nanoparticles. *J. Phys. Chem. C* **112**, 4091–4096 (2008).

213. Lamprecht, B. *et al.* Metal nanoparticle gratings: influence of dipolar particle interaction on the plasmon resonance. *Phys. Rev. Lett.* **84**, 4721–4 (2000).
214. García de Abajo, F. Colloquium: Light scattering by particle and hole arrays. *Rev. Mod. Phys.* **79**, 1267–1290 (2007).
215. Haynes, C. L. *et al.* Nanoparticle Optics: The Importance of Radiative Dipole Coupling in Two-Dimensional Nanoparticle Arrays†. *J. Phys. Chem. B* **107**, 7337–7342 (2003).
216. Arora, A. *Ordering and Phase Transitions in Colloidal Systems*. (1996).
217. Sanders, J. V. Colour of Precious Opal. *Nature* **204**, 1151–1153 (1964).
218. Zhai, J., Huang, M., Zhai, Y. & Dong, S. Magnet-assisted assembly of 1-dimensional hollow PtCo nanomaterials on an electrode surface. *J. Mater. Chem.* **18**, 923 (2008).
219. Sun, J., Gao, M., Zhu, M., Feldmann, J. & Möhwald, H. Layer-by-layer depositions of polyelectrolyte/CdTe nanocrystal films controlled by electric fields. *J. Mater. Chem.* **12**, 1775–1778 (2002).
220. Huang, Y., Duan, X., Wei, Q. & Lieber, C. M. Directed assembly of one-dimensional nanostructures into functional networks. *Science* **291**, 630–3 (2001).
221. Bowden, N., Choi, I. S., Grzybowski, B. A. & Whitesides, G. M. Mesoscale Self-Assembly of Hexagonal Plates Using Lateral Capillary Forces: Synthesis Using the “Capillary Bond.” *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 5373–5391 (1999).
222. Kralchevsky, P. A. & Nagayama, K. Capillary forces between colloidal particles. *Langmuir* **10**, 23–36 (1994).
223. Hansma, P. K. & Tersoff, J. Scanning tunneling microscopy. *J. Appl. Phys.* **61**, R1 (1987).
224. Kemper, W. & Rosenau, R. *Aggregate stability and size distribution*. 426 (1986).
225. Hurd, A. & Schaefer, D. Diffusion-Limited Aggregation in Two Dimensions. *Phys. Rev. Lett.* **54**, 1043–1046 (1985).
226. Hulstee, J. C. *et al.* Nanosphere Lithography: Size-Tunable Silver Nanoparticle and Surface Cluster Arrays. *J. Phys. Chem. B* **103**, 3854–3863 (1999).
227. Kralchevsky, P. A. & Denkov, N. D. Capillary forces and structuring in layers of colloid particles. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **6**, 383–401 (2001).
228. Murray, C. & Van Winkle, D. Experimental observation of two-stage melting in a classical two-dimensional screened Coulomb system. *Phys. Rev. Lett.* **58**, 1200–1203 (1987).
229. Skjeltorp, A. T. & Meakin, P. Fracture in microsphere monolayers studied by experiment and computer simulation. *Nature* **335**, 424–426 (1988).
230. Jiang, P., Bertone, J. F., Hwang, K. S. & Colvin, V. L. Single-Crystal Colloidal Multilayers of Controlled Thickness. *Chem. Mater.* **11**, 2132–2140 (1999).
231. *Handbook of Surface and Colloid Chemistry, Third Edition (Livre numérique Google)*. **2008**, 756 (2008).

232. Hamaker, H. H. C. The London—van der Waals attraction between spherical particles. *physica* **4**, 1058–1072 (1937).
233. Ohara, P. C., Heath, J. R. & Gelbart, W. M. Self-Assembly of Submicrometer Rings of Particles from Solutions of Nanoparticles. *Angew. Chemie Int. Ed. English* **36**, 1078–1080 (1997).
234. Murthy, S., Wang, Z. L. & Whetten, R. L. Thin films of thiol-derivatized gold nanocrystals. *Philos. Mag. Lett.* **75**, 321–328 (1997).
235. Collier, C. P., Vossmeier, T. & Heath, J. R. Nanocrystal superlattices. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **49**, 371–404 (1998).
236. Motte, L., Billoudet, F., Lacaze, E. & Pileni, M. Self-organization of size-selected, nanoparticles into three-dimensional superlattices. *Adv. Mater.* **05**, 1018–1020 (1996).
237. Motte, L. *et al.* Self-Organization into 2D and 3D Superlattices of Nanosized Particles Differing by Their Size. **5647**, 138–144 (1997).
238. Harfenist, S. A., Wang, Z. L., Whetten, R. L., Vezmar, I. & Alvarez, M. M. Three-dimensional hexagonal close-packed superlattice of passivated Ag nanocrystals. *Adv. Mater.* **9**, 817–822 (1997).
239. Faustini, M. *et al.* Preparation of Sol-Gel Films by Dip-Coating in Extreme Conditions. *Polymer (Guildf)*. 7637–7645 (2010).
240. Taleb, a., Russier, V., Courty, a. & Pileni, M. Collective optical properties of silver nanoparticles organized in two-dimensional superlattices. *Phys. Rev. B* **59**, 13350–13358 (1999).
241. Koole, R., Liljeroth, P., de Mello Donega, C., Vanmaekelbergh, D. & Meijerink, A. Electronic coupling and exciton energy transfer in CdTe quantum-dot molecules. *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 10436–41 (2006).
242. Crooker, S., Hollingsworth, J., Tretiak, S. & Klimov, V. Spectrally Resolved Dynamics of Energy Transfer in Quantum-Dot Assemblies: Towards Engineered Energy Flows in Artificial Materials. *Phys. Rev. Lett.* **89**, 186802 (2002).
243. Petit, C., Taleb, A. & Pileni, M.-P. Self-Organization of Magnetic Nanosized Cobalt Particles. *Adv. Mater.* **10**, 259–261 (1998).
244. Pileni, M.-P. Self-assembly of inorganic nanocrystals: fabrication and collective intrinsic properties. *Acc. Chem. Res.* **40**, 685–93 (2007).
245. Bazilian, M. *et al.* Re-considering the economics of photovoltaic power. *Renew. Energy* **53**, 329–338 (2013).
246. Becquerel, E. *La lumière, ses causes et ses effets.* (1867).
247. Chapin, D. M., Fuller, C. S. & Pearson, G. L. A New Silicon p-n Junction Photocell for Converting Solar Radiation into Electrical Power. *J. Appl. Phys.* **25**, 676 (1954).
248. Wolf, M. Limitations and Possibilities for Improvement of Photovoltaic Solar Energy Converters: Part I: Considerations for Earth's Surface Operation. *Proc. IRE* **48**, 1246–1263 (1960).
249. Wagner, S. CuInSe₂/CdS heterojunction photovoltaic detectors. *Appl. Phys. Lett.* **25**, 434 (1974).

250. Guha, S. On light-induced effect in amorphous hydrogenated silicon. *J. Appl. Phys.* **52**, 859 (1981).
251. Zhao, J., Wang, A., Green, M. A. & Ferrazza, F. 19.8% efficient “honeycomb” textured multicrystalline and 24.4% monocrystalline silicon solar cells. *Appl. Phys. Lett.* **73**, 1991 (1998).
252. Shockley, W. & Queisser, H. J. Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells. *J. Appl. Phys.* **32**, 510 (1961).
253. Henry, C. H. Limiting efficiencies of ideal single and multiple energy gap terrestrial solar cells. *J. Appl. Phys.* **51**, 4494 (1980).
254. Singh, J. Electronics and Optoelectronic Properties of Nanostructures. (2003).
255. Braga, A. F. B., Moreira, S. P., Zampieri, P. R., Bacchin, J. M. G. & Mei, P. R. New processes for the production of solar-grade polycrystalline silicon: A review. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **92**, 418–424 (2008).
256. Van Sark, W. G. J. H. M., Brandsen, G. W., Fleuster, M. & Hekkert, M. P. Analysis of the silicon market: Will thin films profit? *Energy Policy* **35**, 3121–3125 (2007).
257. Bagnall, D. M. & Boreland, M. Photovoltaic technologies. *Energy Policy* **36**, 4390–4396 (2008).
258. Ramanathan, K. *et al.* Properties of 19.2% efficiency ZnO/CdS/CuInGaSe₂ thin-film solar cells. *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* **11**, 225–230 (2003).
259. Ward, J. S. *et al.* A 21.5% efficient Cu(In,Ga)Se₂ thin-film concentrator solar cell. *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* **10**, 41–46 (2002).
260. Britt, J. & Ferekides, C. Thin-film CdS/CdTe solar cell with 15.8% efficiency. *Appl. Phys. Lett.* **62**, 2851 (1993).
261. Chopra, K. L., Paulson, P. D. & Dutta, V. Thin-film solar cells: an overview. *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* **12**, 69–92 (2004).
262. Shah, A. Photovoltaic Technology: The Case for Thin-Film Solar Cells. *Science* **285**, 692–698 (1999).
263. Jackson, P. *et al.* New world record efficiency for Cu(In,Ga)Se₂ thin-film solar cells beyond 20%. *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* **19**, 894–897 (2011).
264. Tsakalakos, L. Nanostructures for photovoltaics. *Mater. Sci. Eng. R Reports* **62**, 175–189 (2008).
265. Yang, J., Banerjee, A. & Guha, S. Triple-junction amorphous silicon alloy solar cell with 14.6% initial and 13.0% stable conversion efficiencies. *Appl. Phys. Lett.* **70**, 2975 (1997).
266. Martí, A. & Araújo, G. L. Limiting efficiencies for photovoltaic energy conversion in multigap systems. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **43**, 203–222 (1996).
267. King, R. R. *et al.* 40% efficient metamorphic GaInP/GaInAs/Ge multijunction solar cells. *Appl. Phys. Lett.* **90**, 183516 (2007).
268. Yoon, H. *et al.* Recent advances in high-efficiency III-V multi-junction solar cells for space applications: ultra triple junction qualification. *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* **13**, 133–139 (2005).

269. O'Regan, B. & Grätzel, M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *Nature* **353**, 737–740 (1991).
270. Gerischer, H. Charge transfer processes at semiconductor-electrolyte interfaces in connection with problems of catalysis. *Surf. Sci.* **18**, 97–122 (1969).
271. Tributsch, H. & Gerischer, H. The use of semiconductor electrodes in the study of photochemical reactions. *Berichte der Bunsengesellschaft für Phys. Chemie* **73**, 850–4 (1969).
272. Pettinger, B., Schöppel, H. R., Yokoyama, T. & Gerischer, H. Tunnelling Processes at Highly Doped ZnO-Electrodes in Aqueous Electrolytes Part II: Electron Exchange with the Valence Band. *Berichte der Bunsengesellschaft für Phys. Chemie* **78**, 1024–30 (1974).
273. Memming, R. Photochemical processes in monomolecular dye layers on SnO₂. *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **58**, 261–70 (1974).
274. Memming, R. & Schröppel, F. Electron transfer reactions of excited ruthenium (II) complexes in monolayer assemblies at the SnO₂-water interface. *Chem. Phys. Lett.* **62**, 207–10 (1979).
275. Tsubomura, H., Matsumura, M., Nomura, Y. & Amamiya, T. *Dye sensitised zinc oxide: aqueous electrolyte: platinum photocell*. (1976). at <<http://www.nature.com/nature/journal/v261/n5559/abs/261402a0.html>>
276. Clark, W. & Sutin, N. Spectral sensitization of n-type titanium dioxide electrodes by polypyridineruthenium (II) complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 4676–4682 (1977).
277. Anderson, S. *et al. Chemical modification of a titanium (IV) oxide electrode to give stable dye sensitisation without a supersensitiser*. (1979). at <<http://www.nature.com/nature/journal/v280/n5723/abs/280571a0.html>>
278. Jayadevaiah, T. Semiconductor-electrolyte interface devices for solar energy conversion. *Appl. Phys. Lett.* **25**, 399 (1974).
279. Dare-Edwards, M. Sensitisation of semiconducting electrodes with ruthenium-based dyes. *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **70**, 285–98 (1980).
280. Smestad, G., Bignozzi, C. & Argazzi, R. Testing of dye sensitized TiO₂ solar cells I: Experimental photocurrent output and conversion efficiencies. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **32**, 259–272 (1994).
281. Kalowekamo, J. & Baker, E. Estimating the manufacturing cost of purely organic solar cells. *Sol. Energy* **83**, 1224–1231 (2009).
282. Hagfeldt, A. & Grätzel, M. Molecular Photovoltaics. *Acc. Chem. Res.* **33**, 269–277 (2000).
283. Wang, P. *et al.* Amphiphilic Ruthenium Sensitizer with 4,4'-Diphosphonic Acid-2,2'-bipyridine as Anchoring Ligand for Nanocrystalline Dye Sensitized Solar Cells. *J. Phys. Chem. B* **108**, 17553–17559 (2004).
284. Tian, H., Yang, X., Chen, R., Hagfeldt, A. & Sun, L. A metal-free “black dye” for panchromatic dye-sensitized solar cells. *Energy Environ. Sci.* **2**, 674 (2009).
285. Robertson, N. Optimizing dyes for dye-sensitized solar cells. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **45**, 2338–45 (2006).

286. Schmidt-Mende, L. *et al.* Organic Dye for Highly Efficient Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells. *Adv. Mater.* **17**, 813–5 (2005).
287. Nazeeruddin, M. K. *et al.* Conversion of light to electricity by cis-X₂bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate)ruthenium(II) charge-transfer sensitizers (X = Cl-, Br-, I-, CN-, and SCN-) on nanocrystalline titanium dioxide electrodes. *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 6382–6390 (1993).
288. Gratzel, M. Dye-sensitized solar cells. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **4**, 145–153 (2003).
289. Vougioukalakis, G. Contributions to the development of ruthenium-based sensitizers for dye-sensitized solar cells. *Coord. Chem. Rev.* **255**, 2602–21 (2011).
290. Lenzmann, F. & Kroon, J. Recent advances in dye-sensitized solar cells. *Adv. Optoelectron.* **10** (2007).
291. Caramori, S. *et al.* New Components for Dye-Sensitized Solar Cells. *Int. J. Photoenergy* **2010**, 1–17 (2010).
292. Chérubin, N. Dye-sensitized solar cells based on perylene derivatives. (2009). at <<http://catalysis.eprints.iitm.ac.in/1917/1/Noumissing-Thesis.pdf>>
293. Magne, C. Optimisation de couches d'oxyde nano-structurées pour applications aux cellules solaires à colorant. (2012). at <<http://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00833234/>>
294. Janne, H. Dye-sensitized nanostructured and organic photovoltaic cells: technical review and preliminary tests. (2002). at <<http://203.199.213.48/1914/>>
295. Burschka, J. *et al.* Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells. *Nature* **499**, 316–9 (2013).
296. Kuang, D. *et al.* High-Efficiency and Stable Mesoscopic Dye-Sensitized Solar Cells Based on a High Molar Extinction Coefficient Ruthenium Sensitizer and Nonvolatile Electrolyte. *Adv. Mater.* **19**, 1133–7 (2007).
297. Sayama, K., Hara, K., Mori, N. & Satsuki, M. Photosensitization of a porous TiO₂ electrode with merocyanine dyes containing a carboxyl group and a long alkyl chain. *Chem. Commun.* **13**, 1173–4 (2000).
298. Rao, T. & Bahadur, L. Photoelectrochemical Studies on Dye-Sensitized Particulate ZnO Thin-Film Photoelectrodes in Nonaqueous Media. *J. Electrochem. Soc.* **144**, 179–85 (1997).
299. Heredia, D., Natera, J. & Gervardo, M. Spirobifluorene-bridged donor/acceptor dye for organic dye-sensitized solar cells. *Org. Lett.* **12**, 12–5 (2009).
300. Martinson, A., Elam, J., Hupp, J. & Pellin, M. ZnO nanotube based dye-sensitized solar cells. *Nano Lett.* **7**, 2183–7 (2007).
301. Noh, J. & Lee, S. Influence of ZnO seed layers on charge transport in ZnO nanorod-based dye-sensitized solar cells. *Electron. Mater. Lett.* (2008). at <http://www.papersearch.net/view/detail.asp?detail_key=04218823>
302. Uchida, S., Chiba, R. & Tomiha, M. Application of Titania Nanotubes to a Dye-sensitized Solar Cell (E). *ELECTROCHEMISTRY-TOKYO* **70**, 418–20 (2002).

303. Adachi, M., Murata, Y. & Takao, J. Highly efficient dye-sensitized solar cells with a titania thin-film electrode composed of a network structure of single-crystal-like TiO₂ nanowires made by the “oriented attachment” mechanism. *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 14943–9 (2004).
304. Flores, I., Freitas, J. de & Longo, C. Dye-sensitized solar cells based on TiO₂ nanotubes and a solid-state electrolyte. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **189**, 153–60 (2007).
305. Zaban, A., Micic, O., Gregg, B. & Nozik, A. Photosensitization of nanoporous TiO₂ electrodes with InP quantum dots. *Langmuir* **14**, 3153–6 (1998).
306. Vogel, R., Hoyer, P. & Weller, H. Quantum-sized PbS, CdS, Ag₂S, Sb₂S₃, and Bi₂S₃ particles as sensitizers for various nanoporous wide-bandgap semiconductors. *J. Phys. Chem.* **98**, 3183–8 (1994).
307. Liu, D. & Kamat, P. Photoelectrochemical behavior of thin cadmium selenide and coupled titania/cadmium selenide semiconductor films. *J. Phys. Chem.* **97**, 10769–73 (1993).
308. Hoyer, P. & Konenkamp, R. Photoconduction in porous TiO₂ sensitized by PbS quantum dots. *Appl. Phys. Lett.* **66**, 349–51 (1995).
309. Yu, W. W., Qu, L., Guo, W. & Peng, X. Experimental Determination of the Extinction Coefficient of CdTe, CdSe and CdS Nanocrystals. *Chem. Mater.* **16**, 560–560 (2004).
310. Nozik, A. Exciton multiplication and relaxation dynamics in quantum dots: applications to ultrahigh-efficiency solar photon conversion. *Inorg. Chem.* **44**, 6893–9 (2005).
311. Hanna, M. C. & Nozik, A. J. Solar conversion efficiency of photovoltaic and photoelectrolysis cells with carrier multiplication absorbers. *J. Appl. Phys.* **100**, 074510 (2006).
312. Yang, S., Huang, C. & Zhai, J. High photostability and quantum yield of nanoporous TiO₂ thin film electrodes co-sensitized with capped sulfides. *J. Mater. Chem.* **12**, 1459–64 (2002).
313. Park, Y.-C., Kong, E.-H., Chang, Y.-J., Kum, B.-G. & Jang, H. M. Tertiary hierarchically structured TiO₂ for CdS quantum-dot-sensitized solar cells. *Electrochim. Acta* **56**, 7371–7376 (2011).
314. Nozik, A. . A. Quantum dot solar cells. *Phys. E Low-dimensional Syst. Nanostructures* **14**, 115–120 (2002).
315. Queisser, H. Photovoltaic conversion at reduced dimensions. *Phys. E Low-dimensional Syst. Nanostructures* **14**, 1–10 (2002).
316. Xi, J., Zhang, Q., Park, K., Sun, Y. & Cao, G. Enhanced power conversion efficiency in dye-sensitized solar cells with TiO₂ aggregates/nanocrystallites mixed photoelectrodes. *Electrochim. Acta* **56**, 1960–6 (2011).
317. Koo, H. *et al.* Size-dependent scattering efficiency in dye-sensitized solar cell. *Inorganica Chim. Acta* (2008). at <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0020169307003192>>
318. Zhang, Q., Chou, T. & Russo, B. Aggregation of ZnO Nanocrystallites for High Conversion Efficiency in Dye-Sensitized Solar Cells. *Angew. Chemie* **120**, 2436–40 (2008).
319. Zhang, Q., Chou, T., Russo, B., Jenekhe, S. A. & Cao, G. Polydisperse Aggregates of ZnO Nanocrystallites: A Method for Energy-Conversion Efficiency Enhancement in Dye-Sensitized Solar Cells. *Adv. Funct. Mater.* **18**, 1654–60 (2008).

320. Yang, L. *et al.* Light harvesting enhancement for dye-sensitized solar cells by novel anode containing cauliflower-like TiO₂ spheres. *J. Power Sources* **182**, 370–6 (2008).
321. Wang, Z. & Kawauchi, H. Significant influence of TiO₂ photoelectrode morphology on the energy conversion efficiency of N719 dye-sensitized solar cell. *Coord. Chem. Rev.* **248**, 1381–9 (2004).
322. Shao, W., Gu, F., Li, C. & Lu, M. Interfacial confined formation of mesoporous spherical TiO₂ nanostructures with improved photoelectric conversion efficiency. *Inorg. Chem.* **49**, 5453–9 (2010).
323. Moskovits, M. Surface-enhanced spectroscopy. *Rev. Mod. Phys.* **49**, 2224–826 (1985).
324. Nie, S. Probing Single Molecules and Single Nanoparticles by Surface-Enhanced Raman Scattering. *Science* **275**, 1102–1106 (1997).
325. Maier, S. a. *et al.* Plasmonics-A Route to Nanoscale Optical Devices. *Adv. Mater.* **13**, 1501–1505 (2001).
326. Hoa, X. D., Kirk, a G. & Tabrizian, M. Towards integrated and sensitive surface plasmon resonance biosensors: a review of recent progress. *Biosens. Bioelectron.* **23**, 151–60 (2007).
327. Stuart, H. R. & Hall, D. G. Island size effects in nanoparticle-enhanced photodetectors. *Appl. Phys. Lett.* **73**, 3815–3817 (1998).
328. Schaadt, D. M., Feng, B. & Yu, E. T. Enhanced semiconductor optical absorption via surface plasmon excitation in metal nanoparticles. *Appl. Phys. Lett.* **86**, 063106 (2005).
329. Derkacs, D., Lim, S. H., Matheu, P., Mar, W. & Yu, E. T. Improved performance of amorphous silicon solar cells via scattering from surface plasmon polaritons in nearby metallic nanoparticles. *Appl. Phys. Lett.* **89**, 093103 (2006).
330. Pillai, S. *et al.* Enhanced emission from Si-based light-emitting diodes using surface plasmons. *Appl. Phys. Lett.* **88**, 161102 (2006).
331. Mertz, J. Radiative absorption, fluorescence, and scattering of a classical dipole near a lossless interface: a unified description. *JOSA B* **17**, 1906–1913 (2000).
332. Nahm, C. *et al.* The effects of 100 nm-diameter Au nanoparticles on dye-sensitized solar cells. *Appl. Phys. Lett.* **99**, 253107 (2011).
333. Catchpole, K. R. & Polman, a. Plasmonic solar cells. *Opt. Express* **16**, 21793–800 (2008).
334. Pillai, S. & Green, M. a. Plasmonics for photovoltaic applications. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **94**, 1481–1486 (2010).
335. Bohren, C. & Huffman, D. *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. (Wiley-VCH Verlag GmbH, 1998).
336. Dolling, G., Enkrich, C., Wegener, M., Soukoulis, C. M. & Linden, S. Low-loss negative-index metamaterial at telecommunication wavelengths. *Opt. Lett.* **31**, 1800–2 (2006).
337. MiePlot. at <<http://www.philiplaven.com/mieplot.htm>>

338. Mertens, H., Koenderink, A. & Polman, A. Plasmon-enhanced luminescence near noble-metal nanospheres: Comparison of exact theory and an improved Gersten and Nitzan model. *Phys. Rev. B* **76**, 115123 (2007).
339. Deepa, K. G., Lekha, P. & Sindhu, S. Efficiency enhancement in DSSC using metal nanoparticles: A size dependent study. *Sol. Energy* **86**, 326–330 (2012).
340. Catchpole, K. R. & Pillai, S. Absorption enhancement due to scattering by dipoles into silicon waveguides. *J. Appl. Phys.* **100**, 044504 (2006).
341. Stuart, H. & Hall, D. Enhanced Dipole-Dipole Interaction between Elementary Radiators Near a Surface. *Phys. Rev. Lett.* **80**, 5663–5666 (1998).
342. Stuart, H. R. & Hall, D. G. Thermodynamic limit to light trapping in thin planar structures. *J. Opt. Soc. Am. A* **14**, 3001–3008 (1997).
343. Ferry, V. E., Sweatlock, L. a, Pacifici, D. & Atwater, H. a. Plasmonic nanostructure design for efficient light coupling into solar cells. *Nano Lett.* **8**, 4391–7 (2008).
344. Zhao, G., Kozuka, H. & Yoko, T. Sol–gel preparation and photoelectrochemical properties of TiO₂ films containing Au and Ag metal particles. *Thin Solid Films* **277**, 147–154 (1996).
345. Tian, Y. & Tatsuma, T. Plasmon-induced photoelectrochemistry at metal nanoparticles supported on nanoporous TiO₂. *Chem. Commun. (Camb)*. 1810–1 (2004).
346. Tian, Y. & Tatsuma, T. Mechanisms and applications of plasmon-induced charge separation at TiO₂ films loaded with gold nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 7632–7 (2005).
347. McFarland, E. W. & Tang, J. A photovoltaic device structure based on internal electron emission. *Nature* **421**, 1–3 (2003).
348. Reineck, P. *et al.* A solid-state plasmonic solar cell via metal nanoparticle self-assembly. *Adv. Mater.* **24**, 4750–5, 4729 (2012).
349. Bertsch, G. F. & Broglia, R. A. *Oscillations in Finite Quantum Systems*. 212 (1994). at <http://books.google.com/books?hl=fr&lr=&id=Xly81_r4rp4C&pgis=1>
350. Hagglund, C. & Zhdanov, V. Charge distribution on and near Schottky nanocontacts. *Phys. E Low-dimensional Syst. Nanostructures* **33**, 296–302 (2006).
351. De Angelis, F., Fantacci, S. & Selloni, A. Alignment of the dye's molecular levels with the TiO₂ band edges in dye-sensitized solar cells: a DFT-TDDFT study. *Nanotechnology* **19**, 424002 (2008).
352. Michaelson, H. B. The work function of the elements and its periodicity. *J. Appl. Phys.* **48**, 4729 (1977).
353. Furube, A., Du, L., Hara, K., Katoh, R. & Tachiya, M. Ultrafast plasmon-induced electron transfer from gold nanodots into TiO₂ nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 14852–3 (2007).
354. Voisin, C., Del Fatti, N., Christofilos, D. & Vallée, F. Ultrafast Electron Dynamics and Optical Nonlinearities in Metal Nanoparticles. *J. Phys. Chem. B* **105**, 2264–2280 (2001).

355. Du, L., Furube, A., Hara, K., Katoh, R. & Tachiya, M. Ultrafast plasmon induced electron injection mechanism in gold-TiO₂ Nanoparticle system. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **129**, 14852–3 (2012).
356. Sönnichsen, C., Franzl, T., Wilk, T., von Plessen, G. & Feldmann, J. Drastic Reduction of Plasmon Damping in Gold Nanorods. *Phys. Rev. Lett.* **88**, 1–4 (2002).
357. Ishihara, H., Nobuhiro, A., Nakatani, M. & Mizumoto, Y. Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry Anomalous optical response of metal – molecule coupled system. *"Journal Photochem. Photobiol. A Chem.* **221**, 148–153 (2011).
358. Guo, J. *et al.* Electron-transfer dynamics from Ru polypyridyl complexes to In₂O₃ nanocrystalline thin films. *J. Phys. Chem. B* **110**, 5238–44 (2006).
359. Furube, A. *et al.* Near-IR transient absorption study on ultrafast electron-injection dynamics from a Ru-complex dye into nanocrystalline In₂O₃ thin films: Comparison with SnO₂, ZnO, and TiO₂ films. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **182**, 273–279 (2006).
360. Brown, M. M. D. *et al.* Plasmonic dye-sensitized solar cells using core– shell metal– insulator nanoparticles. *Nano Lett.* **11**, 438–445 (2011).
361. Du, L., Furube, A., Hara, K., Katoh, R. & Tachiya, M. Mechanisms of plasmon-induced charge separation and recombination at gold nanoparticle supported on different size TiO. *Proc. SPIE* **6831**, 68310W–68310W–10 (2007).
362. Yu, K., Tian, Y. & Tatsuma, T. Size effects of gold nanoparticles on plasmon-induced photocurrents of gold-TiO₂ nanocomposites. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8**, 5417–20 (2006).
363. Chen, Z. H. *et al.* Vertically Aligned ZnO Nanorod Arrays Sensitized with Gold Nanoparticles for Schottky Barrier Photovoltaic Cells. *J. Phys. Chem. C* **113**, 13433–13437 (2009).
364. Jacak, W., Krasnyj, J., Jacak, J., Donderowicz, W. & Jacak, L. Mechanism of plasmon-mediated enhancement of photovoltaic efficiency. *J. Phys. D. Appl. Phys.* **44**, 055301 (2011).
365. Eagen, C. F. Nature of the enhanced optical absorption of dye-coated Ag island films. *Appl. Opt.* **20**, 3035–42 (1981).
366. Arakawa, T., Munaoka, T., Akiyama, T. & Yamada, S. Effects of Silver Nanoparticles on Photoelectrochemical Responses of Organic Dyes †. *J. Phys. Chem. C* **113**, 11830–11835 (2009).
367. Hägglund, C., Zäch, M. & Kasemo, B. Enhanced charge carrier generation in dye sensitized solar cells by nanoparticle plasmons. *Appl. Phys. Lett.* **92**, 013113 (2008).
368. Wen, C., Ishikawa, K., Kishima, M. & Yamada, K. Effects of silver particles on the photovoltaic properties of dye-sensitized TiO₂ thin films. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **61**, 339–351 (2000).
369. Zhao, G., Kozuka, H. & Yoko, T. Effects of the incorporation of silver and gold nanoparticles on the photoanodic properties of rose bengal sensitized TiO₂ film electrodes prepared by sol-gel method. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **46**, 219–231 (1997).
370. Glass, A., Liao, P. F., Bergman, J. & Olson, D. Interaction of metal particles with adsorbed dye molecules: absorption and luminescence. *Opt. Lett.* **5**, 368 (1980).

371. Standridge, S. D., Schatz, G. C. & Hupp, J. T. Distance dependence of plasmon-enhanced photocurrent in dye-sensitized solar cells. *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 8407–9 (2009).
372. Lawandy, N. PLASMON ENHANCED SENSITIZED PHOTOVOLTAIC CELLS. *wipo.int* **22**, 1–5 (2005).
373. Lee, K.-C., Lin, S.-J., Lin, C.-H., Tsai, C.-S. & Lu, Y.-J. Size effect of Ag nanoparticles on surface plasmon resonance. *Surf. Coatings Technol.* **202**, 5339–5342 (2008).
374. Bigioni, T. P. & Collins, R. W. Enhancement of dye-sensitized solar cells using colloidal metal nanoparticles. *US Pat. App.* 12/220,862 (2008). at <<http://www.freepatentsonline.com/y2009/0032097.html>>
375. Schnadt, J. *et al.* Experimental evidence for sub-3-fs charge transfer from an aromatic adsorbate to a semiconductor. *Nature* **418**, 620–3 (2002).
376. Zhdanov, V. P. & Kasemo, B. Nanometer-sized antenna for enhancement of absorption of light by dye molecules. *Appl. Phys. Lett.* **84**, 1748 (2004).
377. Klar, T. *et al.* Surface-Plasmon Resonances in Single Metallic Nanoparticles. *Phys. Rev. Lett.* **80**, 4249–4252 (1998).
378. Kochuveedu, S. T., Jang, Y. H. & Kim, D. H. A study on the mechanism for the interaction of light with noble metal-metal oxide semiconductor nanostructures for various photophysical applications. *Chem. Soc. Rev.* **126**, 3868–79 (2013).
379. Liu, N., Prall, B. S. & Klimov, V. I. Hybrid gold/silica/nanocrystal-quantum-dot superstructures: synthesis and analysis of semiconductor-metal interactions. *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 15362–3 (2006).
380. Subramanian, V., Wolf, E. E. & Kamat, P. V. Catalysis with TiO₂/gold nanocomposites. Effect of metal particle size on the Fermi level equilibration. *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 4943–50 (2004).
381. Kamat, P. V. Quantum Dot Solar Cells. Semiconductor Nanocrystals as Light Harvesters. *J. Phys. Chem. C* **112**, 18737–18753 (2008).
382. Li, Y., Wang, H., Feng, Q., Zhou, G. & Wang, Z.-S. Gold nanoparticles inlaid TiO₂ photoanodes: a superior candidate for high-efficiency dye-sensitized solar cells. *Energy Environ. Sci.* **6**, 2156 (2013).
383. Roduner, E. Size matters: why nanomaterials are different. *Chem. Soc. Rev.* **35**, 583–92 (2006).
384. Brillson, L. J. & Lu, Y. ZnO Schottky barriers and Ohmic contacts. *J. Appl. Phys.* **109**, 121301 (2011).
385. Frese, K. W. Theoretical Models of Hot Carrier Effects at Metal-Semiconductor Electrodes. *J. Electrochem. Soc.* **139**, 3234 (1992).
386. Seah, M. P. & Dench, W. A. Quantitative electron spectroscopy of surfaces: A standard data base for electron inelastic mean free paths in solids. *Surf. Interface Anal.* **1**, 2–11 (1979).
387. Chou, C.-S., Yang, R.-Y., Yeh, C.-K. & Lin, Y.-J. Preparation of TiO₂/Nano-metal composite particles and their applications in dye-sensitized solar cells. *Powder Technol.* **194**, 95–105 (2009).
388. Yoon, J., Sasaki, T. & Koshizaki, N. Dispersion of nanosized noble metals in TiO₂ matrix and their photoelectrode properties. *Thin Solid Films* **483**, 276 – 282 (2005).

389. Zaban, A., Ferrere, S. & Gregg, B. a. Relative Energetics at the Semiconductor/Sensitizing Dye/Electrolyte Interface. *J. Phys. Chem. B* **102**, 452–460 (1998).
390. Springer, J. Absorption loss at nanorough silver back reflector of thin-film silicon solar cells. *J. Appl. Phys.* **95**, 1427 (2004).
391. Van Dijk, M. a *et al.* Absorption and scattering microscopy of single metal nanoparticles. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8**, 3486–95 (2006).
392. Govorov, A., Bryant, G., Zhang, W. & Skeini, T. Exciton-plasmon interaction and hybrid excitons in semiconductor-metal nanoparticle assemblies. *Nano Lett.* **6**, 984–994 (2006).
393. Hagfeldt, A., Boschloo, G., Licheng, S., Lars, K. & Pettersson, H. Dye-sensitized solar cells. *Chem. Rev.* **110**, 6595–663 (2010).
394. Meng, F. & Sun, Z. A mechanism for enhanced hydrophilicity of silver nanoparticles modified TiO₂ thin films deposited by RF magnetron sputtering. *Appl. Surf. Sci.* **255**, 6715–6720 (2009).
395. Jerisian, R. Influence of oxygen on the behaviour of diodes fabricated from sputtered TiO₂ films on gold. *Thin Solid Films* **115**, 229–235 (1984).
396. Lide, D. R. *Handbook of Chemistry and Physics*. (2004).
397. Neamen, D. A. *Semiconductors Physics and Devices*. (1992).
398. Viet, A. Le, Jose, R., Reddy, M. V, Chowdari, B. V. R. & Ramakrishna, S. Nb₂O₅ Photoelectrodes for Dye-Sensitized Solar Cells : Choice of the Polymorph. *J. Phys. Chem. C* **114**, 21795–800 (2010).
399. Mertens, H., Verhoeven, J., Polman, A. & Tichelaar, F. D. Infrared surface plasmons in two-dimensional silver nanoparticle arrays in silicon. *Appl. Phys. Lett.* **85**, 1317–9 (2004).
400. Xu, G., Tazawa, M., Jin, P., Nakao, S. & Yoshimura, K. Wavelength tuning of surface plasmon resonance using dielectric layers on silver island films. *Appl. Phys. Lett.* **82**, 3811 (2003).
401. Standridge, S. D., Schatz, G. C. & Hupp, J. T. Toward plasmonic solar cells: protection of silver nanoparticles via atomic layer deposition of TiO₂. *Langmuir* **25**, 2596–600 (2009).
402. Moulin, E. *et al.* Improved light absorption in thin-film silicon solar cells by integration of silver nanoparticles. *J. Non. Cryst. Solids* **354**, 2488–2491 (2008).
403. Wang, Y. Arrays of ZnO nanowires for photovoltaic devices. (2009). at <<http://dspace.cityu.edu.hk/handle/2031/5828>>

Chapitre II. Résultats sur la synthèse de nanoparticules de TiO₂ et Au

Devant la diversité des techniques proposées dans la littérature pour la synthèse de nanoparticules de TiO₂ et d'or à destination des cellules solaires à colorant plasmoniques, il a été décidé de comparer différentes synthèses. En vue d'optimiser les propriétés des cellules solaires, les poudres de TiO₂ doivent être cristallisées en phase anatase, avoir une surface spécifique élevée et présenter une agglomération contrôlée. Ces trois paramètres permettent respectivement une meilleure conduction électronique, une plus grande concentration de colorant et une meilleure homogénéité au sein du film. Dans un second temps il s'agira d'identifier une méthode de synthèse permettant d'obtenir des nanoparticules d'or non agrégées de taille homogène et de forme contrôlée. La comparaison entre différentes synthèses a permis de sélectionner des poudres de TiO₂ présentant des tailles de particules primaires et d'agrégats particulières. Parmi les synthèses présentées dans ce chapitre, certaines ont été sélectionnées pour être déposées sous forme de films par centrifugation (voire chapitre III).

1. Synthèses et caractérisations du dioxyde de titane TiO₂

1.1. Hydrolyse à température ambiante (synthèse A)

Au début de cette thèse nous avons choisi de synthétiser TiO₂ par méthode chimique en voie aqueuse à partir de la réduction de TiOSO₄ par le peroxyde d'hydrogène H₂O₂. Cette première synthèse a été choisie en raison de sa simplicité. Les poudres de TiO₂ sont formées à température ambiante et cristallisées par un traitement thermique ultérieur [1,2]. Cette synthèse sera appelée par la suite synthèse A.

Une masse de 0,2 g d'oxysulfate de titane (TiOSO₄) est dissoute à 25 °C dans un volume de 5 ml d'eau distillée. La solution est par la suite diluée dans 20 ml d'eau et 500 µL de H₂O₂ (30 %) sont ajoutés pour initier la réaction (la concentration en TiOSO₄ est alors de 0,05 M). La solution incolore et transparente devient rouge translucide. La réaction de TiOSO₄ avec H₂O₂ conduit à la formation d'un complexe de peroxyde de titane [3] avec un rendement massique par rapport à TiOSO₄ de 39 % :



La vitesse de réaction de TiOSO_4 avec H_2O_2 dépend fortement de la température. A 25 °C, la solution peut être utilisée 25 minutes après l'initiation de la réaction pour être déposée directement par trempage d'un substrat dans la solution sous agitation. On obtient alors une croissance lente (3 nm/h) conduisant à la formation d'un film dense de $\text{TiO}(\text{OH})_2$ formé de particules d'environ 17 nm [4,5]. Le dépôt d'un film mince d'oxy-hydroxide de titane peut aussi être provoqué par l'application d'un potentiel de réduction [5]. Les particules formées peuvent à tout moment de l'étape de croissance être isolées par centrifugation (voir chapitre III).

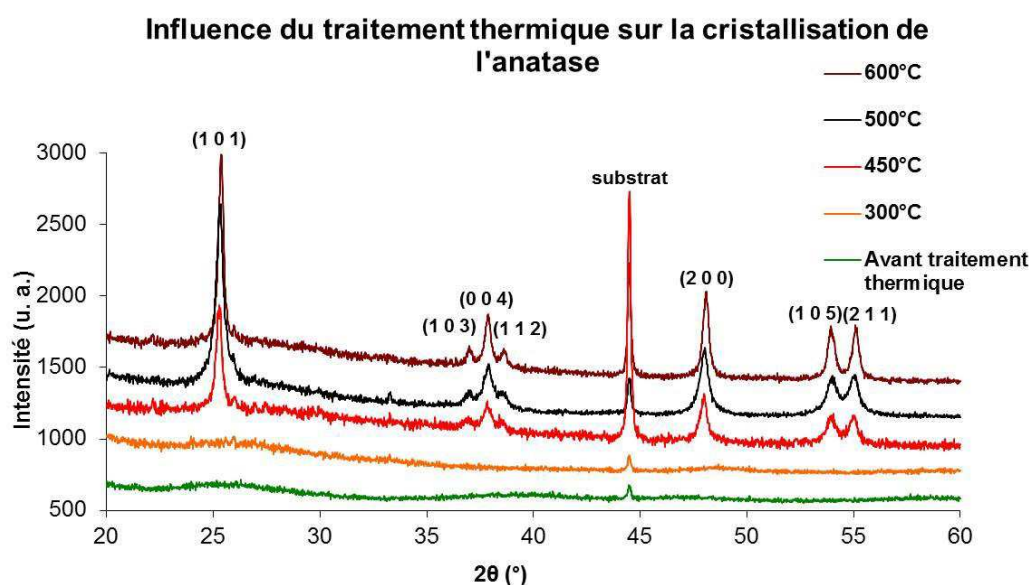
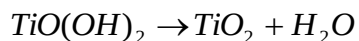


Figure II-1 : Diffractogrammes RX des poudres TiO_2 obtenues par synthèse A avant traitement thermique, et après traitement thermique à 300 °C, 450 °C, 500 °C et 600 °C. Les pics indexés correspondent à la phase anatase.

Les analyses par Diffraction des Rayons X (ou DRX, voir annexes) avant traitement thermique montrent que la poudre récupérée après deux jours de réaction est amorphe et que la calcination à une température supérieure ou égale à 450 °C provoque la cristallisation de la phase anatase (Figure II-1).

Un traitement thermique permet d'obtenir TiO_2 par déshydratation selon la réaction :



Le rendement massique final par rapport à la masse de Ti introduit est de 44 %.

La formation de TiO_2 par déshydratation intervient entre 130 °C et 350 °C comme le montre l'étude menée par Analyse Thermo-Gravimétrique (ATG) (Figure II-2) et Analyse Thermo Différentielle (ATD) sur la poudre issue de l'hydrolyse après mûrissement de 2 jours (Figure II-3). Dans cette gamme de température, une première réaction endothermique de 25 à 125 °C provoque une perte de masse de l'ordre de 15 % correspondant au départ de l'eau de cristallisation. Le degré d'hydratation de $\text{TiO}(\text{OH})_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ est d'environ 1,5. Une seconde réaction endothermique jusqu'à 350 °C s'accompagne d'une perte de masse de 16 % et correspond à la formation du TiO_2 amorphe par déshydratation. Ces analyses montrent également que la cristallisation en anatase a lieu à 375 °C. Une étude similaire montrait cependant une cristallisation dès 300 °C [2]. Une telle différence peut s'expliquer par le rôle crucial de ligands facilitant ou bloquant la transformation de phase. La présence de groupement sulfates, fortement liés, peut entraîner une stabilisation de la phase amorphe [6] et ainsi expliquer que la cristallisation commence à une température supérieure. Le phénomène exothermique observé à partir de 700 °C correspond à la transition en phase rutile.

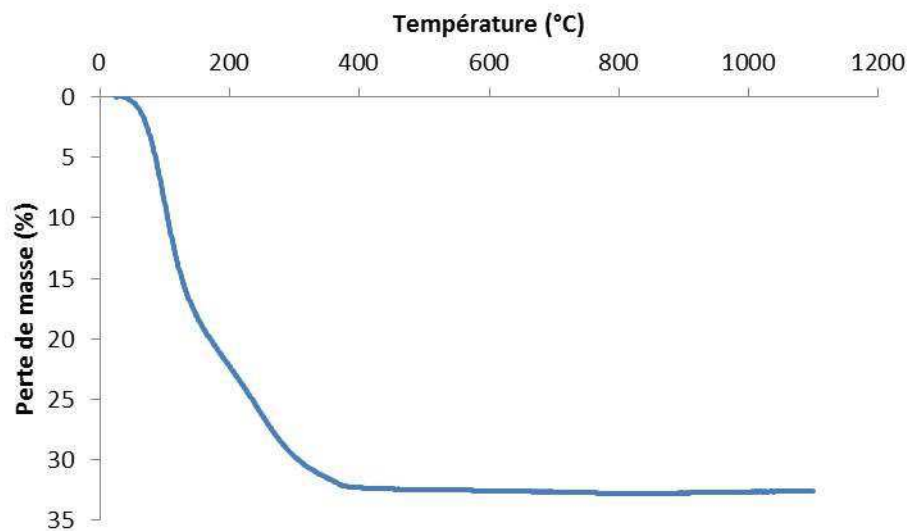


Figure II-2: ATG de $\text{TiO}(\text{OH})_2, 1,5\text{H}_2\text{O}$ obtenu par synthèse A.

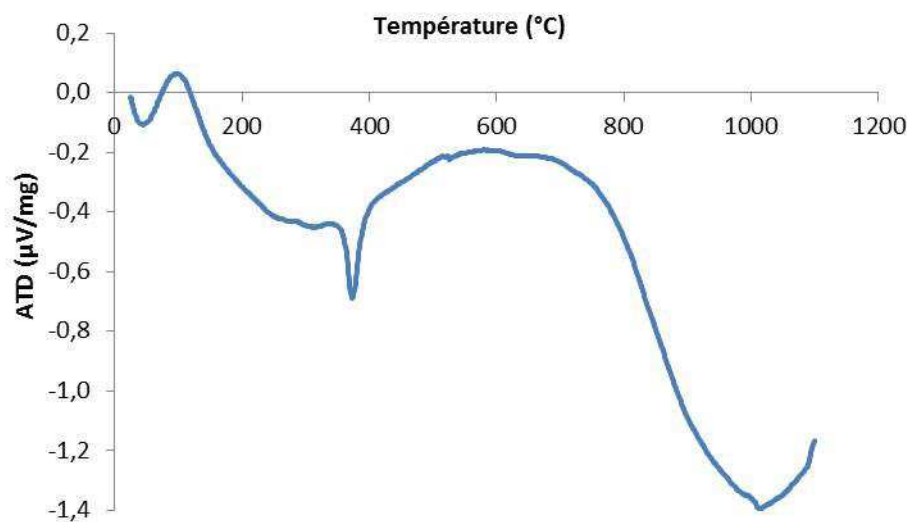


Figure II-3: ATD de $\text{TiO}(\text{OH})_2, 1,5\text{H}_2\text{O}$ obtenu par synthèse A.

Les clichés de Microscopie Electronique à Balayage (MEB) montrent que la poudre obtenue est composée d'agglomérats micrométriques de nanoparticules. La comparaison de la morphologie des poudres avant et après calcination (Figure II-4) montre que la taille et la forme des agrégats ainsi que des particules n'évoluent pas lors de la calcination.

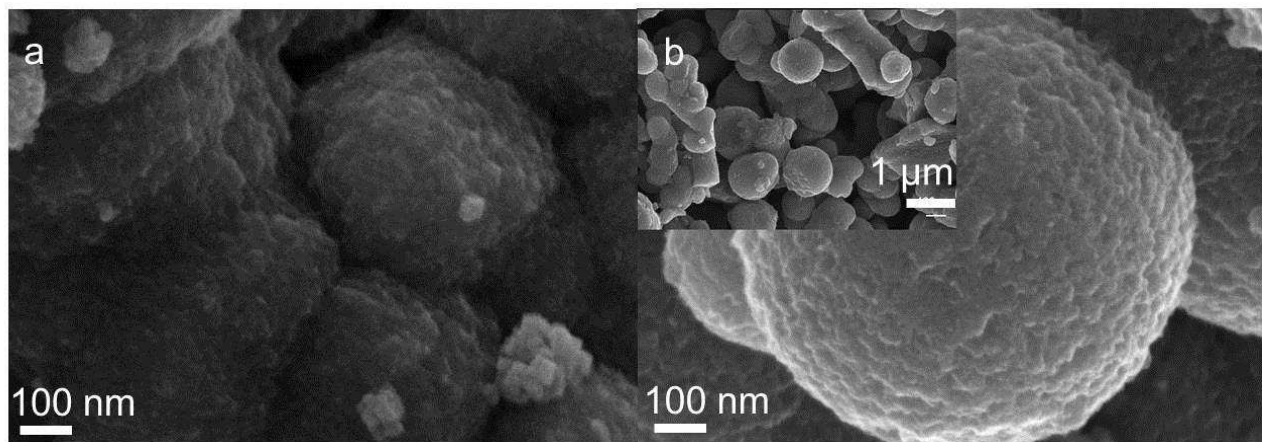


Figure II-4: Clichés MEB de la poudre obtenue à l'issue de l'hydrolyse à température ambiante avant (a) et après (b) calcination à 500 °C.

Après calcination 30 min à 500 °C, la taille des cristallites de TiO_2 estimée par la relation de Scherrer (voir annexes) est d'environ 20 nm et la surface spécifique obtenue à partir de l'analyse de l'adsorption de gaz par la méthode BET est de 45 m^2/g . La taille des cristallites donnée par la relation de Scherrer correspond à la taille des particules primaires observées en MEB, ce qui suggère que les particules composant les agglomérats sont monocristallines. La surface spécifique obtenue par la méthode BET équivaldrait à des sphères lisses de 17 nm. L'accord entre ce diamètre théorique et la taille réelle des nanoparticules suggère de faibles anisotropies et rugosités des particules réelles.

La synthèse de TiO_2 par hydrolyse à température ambiante permet d'obtenir après traitement thermique à 500 °C une poudre d'anatase composée d'agglomérats micrométriques de particules nanométriques. Ces poudres présentent une surface spécifique relativement élevée en raison de la faible taille des particules primaires (environ 20 nm). La morphologie particulière de cette poudre de TiO_2 pourrait s'avérer intéressante pour ses propriétés de diffusion de la lumière et de transport de masse à travers ses porosités. En effet, les particules micrométriques diffusent mieux la lumière visible que les nanoparticules. De plus, la taille micrométrique des porosités entre les agglomérats devrait permettre une meilleure diffusion de phases liquides ou d'ions présents en phase liquide.

Cependant de meilleures photoréactivités catalytiques ont été observées dans la littérature pour les particules ayant subi une hydrolyse à température plus élevée et formées à partir d'une

solution concentrée en TiOSO_4 (1,91 M) [7]. Nous allons donc maintenant nous intéresser à la synthèse de TiO_2 à partir de TiOSO_4 par hydrolyse à plus haute température (85 °C).

1.2. Hydrolyse à 85 °C

La synthèse de TiO_2 par réaction d'hydrolyse de TiOSO_4 peut être activée par traitement thermique 4 h sous reflux à 85 °C. Cette synthèse peut être effectuée en mélange éthanol/eau, en milieu modérément acide (ajout NaOH, pH=5,5) ou en milieu très acide (ajout de H_2SO_4 , pH=0,4) [7–9]. Ces trois protocoles ont été testés dans le but d'obtenir une poudre correspondant aux critères de sélection énoncés en début de chapitre. Les protocoles de synthèse sont présentés dans le Tableau II-1. Les poudres obtenues ont été rincées plusieurs fois à l'eau puis à l'éthanol avant caractérisation.

Tableau II-1: Conditions expérimentales des synthèses d'hydrolyse à 85 °C

Précurseur	Concentration (mol.l ⁻¹)	Solvant	Rendement (%)
TiOSO_4	0,31	80 %vol eau 20 %vol éthanol	24
TiOSO_4	0,40	eau + NaOH- pH 5,5	53
$\text{TiOSO}_4 \text{ H}_2\text{SO}_4$	0,76	eau - pH 0,4	56

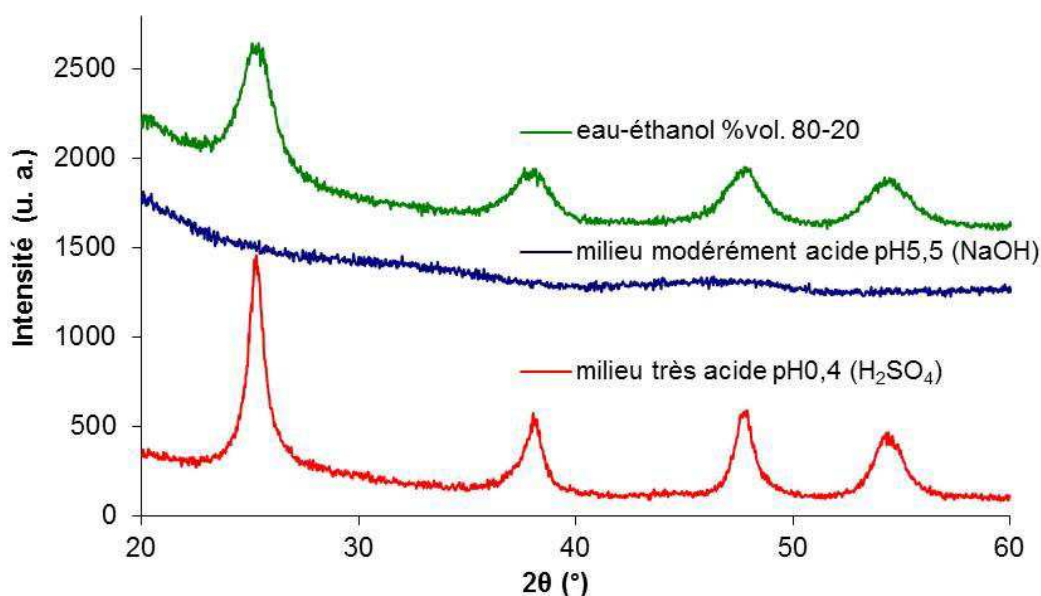


Figure II-5 : Diffractogrammes RX des poudres de TiO_2 synthétisées par hydrolyse à 85 °C.

La synthèse de TiO_2 à 85 °C dans un mélange eau-éthanol produit un TiO_2 très bien cristallisé, dans la forme minérale anatase (Figure II-5). La taille des cristallites calculée par la relation de Scherrer est de 4,5 nm et la surface spécifique est de 273 m^2/g . Cette surface spécifique est de 100 m^2/g supérieure à celle de sphères lisses de 4,5 nm de diamètre, ce qui suggère une rugosité assez importante des nanoparticules formées. Le rendement est d'environ 24%.

La synthèse en milieu modérément acide (pH ajusté à 5,5 par ajout de NaOH 5%) permet d'atteindre un rendement de 53 %, le changement de pH provoquant la précipitation d'un gel suite à l'hydrolyse du précurseur. La microscopie électronique à balayage montre que cette poudre est composée d'agglomérats micrométriques de formes irrégulières (Figure II-6). De plus, cette poudre n'est pas cristallisée (Figure II-5). Cette différence de cristallinité par rapport à la synthèse précédente peut s'expliquer par un mécanisme réactionnel différent. En effet, la précipitation a lieu en début de synthèse lors de l'ajout sous reflux de NaOH. Il semble que la peptisation de ce gel à 85 °C ne permette pas de dissocier suffisamment le gel pour permettre la formation puis la croissance de nucléis cristallins.

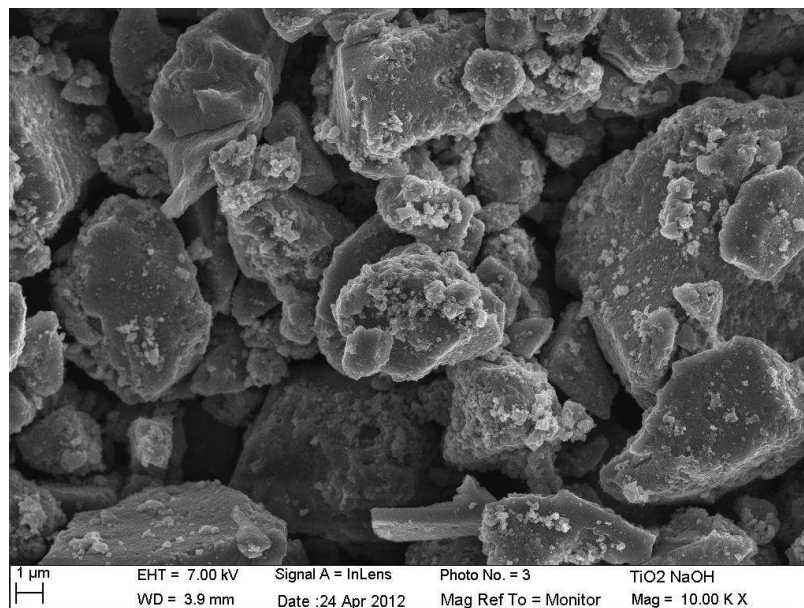


Figure II-6 : Cliché MEB de la poudre de TiO_2 synthétisée à 85 °C avec ajout de NaOH.

La synthèse de TiO_2 en milieu très acide ($\text{pH}=0,4$) à partir de TiOSO_4 H_2SO_4 H_2O conduit également à un rendement élevé (56 %), probablement grâce à une importante sursaturation du milieu. La poudre de TiO_2 récupérée est très bien cristallisée, dans la forme minérale anatase (Figure II-5). La taille des cristallites est de 9 nm et la surface spécifique obtenue par la méthode BET est de $321 \text{ m}^2/\text{g}$. Les clichés MEB et Microscopie Electronique à Transmission (MET) montrent que la poudre de TiO_2 est composée de super-agglomérats d'une dizaine de micromètres composés d'agglomérats de l'ordre du micromètre eux-mêmes composés de nanoparticules (Figure II-7 et Figure II-8).

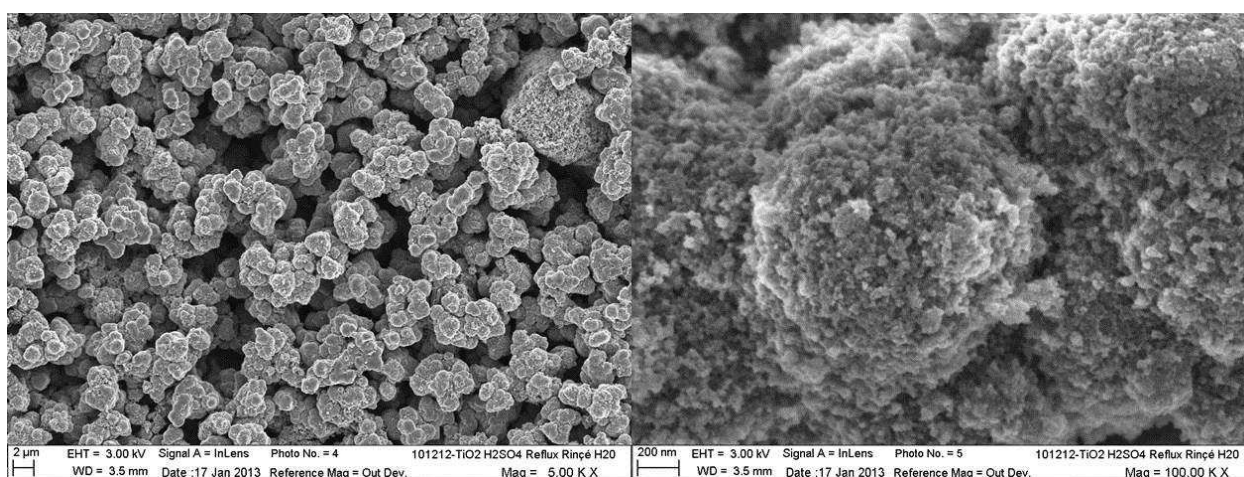


Figure II-7 : Clichés MEB de la poudre synthétisée à partir de TiOSO_4 H_2SO_4 H_2O .

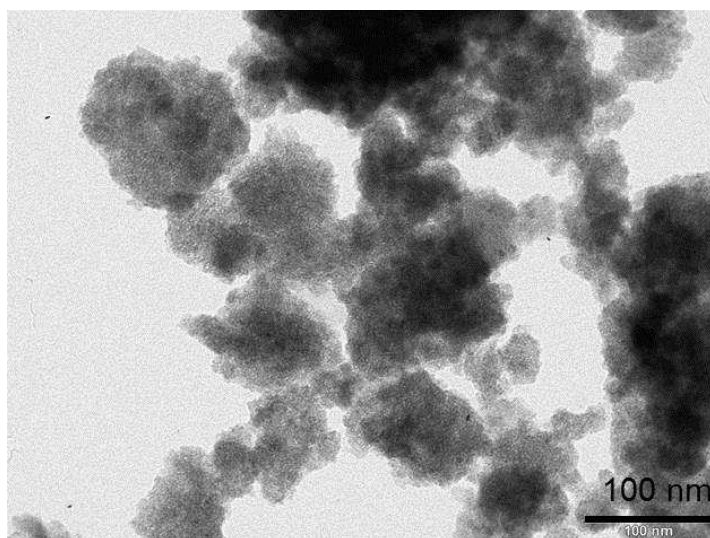


Figure II-8 : Cliché TEM de TiO_2 synthétisé par hydrolyse à 85°C à $\text{pH } 0,4$.

Ces 3 synthèses basées sur l'hydrolyse de TiOSO_4 à 85 °C permettent d'obtenir des poudres de TiO_2 de surfaces spécifiques extrêmement élevées. Cependant les structures d'agréations paraissent moins bien contrôlées que dans l'hydrolyse à température ambiante. Ces synthèses n'ont pas été retenues pour la suite des travaux. L'augmentation de la température de l'hydrolyse a cependant permis de modifier de manière importante la morphologie des poudres synthétisée. L'augmentation de la température d'hydrolyse au-dessus de 100 °C a été permise par l'utilisation d'un réacteur fermé. Ces synthèses en conditions hydrothermales sont décrites dans la section suivante.

1.3. Synthèse hydrothermale de nanoparticules de TiO_2

Le dispositif ayant été utilisé lors de cette thèse est une bombe (autoclave) fabriquée par la société Parr. La Figure II-9 présente les réacteurs utilisés, le volume utile (en blanc) du réacteur de Téflon (en gris) de 20 ml a été rempli à 80 %. Le réacteur étant fermé (volume constant), la pression est autogène et dépend directement de la température de la réaction ainsi que du volume de remplissage. La température de réaction, de 180 °C à 220 °C, permet d'atteindre des pressions comprises entre 10 et 23 bars. Ces conditions ne sont donc pas supercritiques ($T_{c\text{H}_2\text{O}}=374$ °C et $p_{c\text{H}_2\text{O}}=221$ bars, voire Figure II-10), cependant dans ce domaine de pression et température la constante diélectrique de l'eau diminue déjà de manière significative ce qui permet de modifier les équilibres réactionnels.

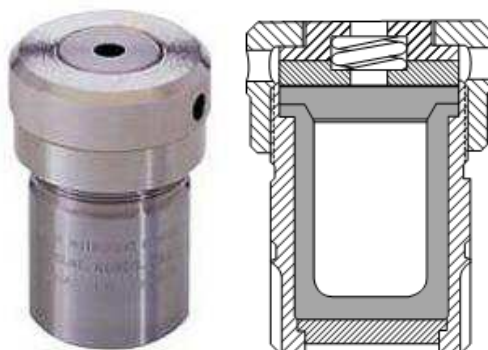


Figure II-9: Photographie et schéma du réacteur utilisé pour les synthèses hydrothermales [10].

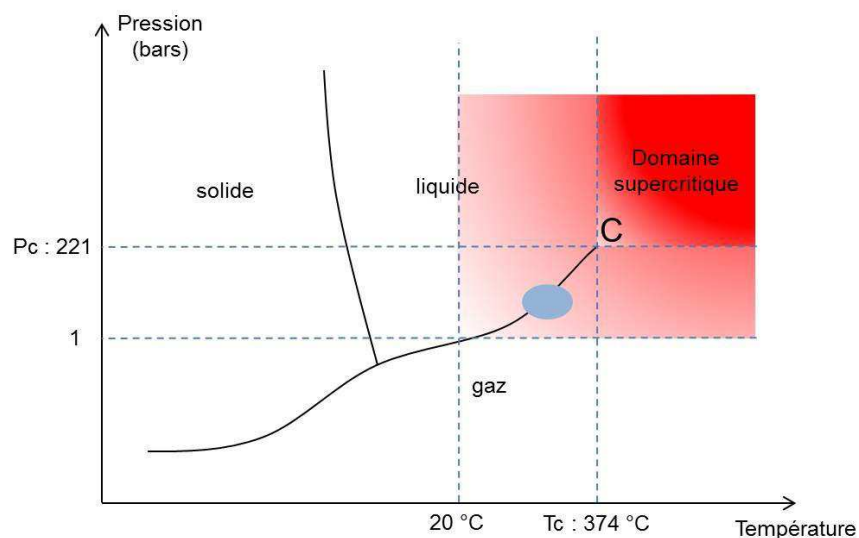


Figure II-10 : Diagramme schématisique Pression-Température de l'eau. C est le point critique et l'ovale bleu situe les conditions expérimentales utilisées.

La synthèse hydrothermale est une méthode intéressante pour obtenir des nanoparticules très bien cristallisées de grande pureté et homogénéité avec des temps de réaction relativement courts.

1.3.1. Synthèse hydrothermale à partir de différents précurseurs de titane : TiPP (isopropoxyde de titane), TiCl_4 (synthèse B) et TiOSO_4 (synthèse C)

Différentes synthèses hydrothermales ont été réalisées lors de cette thèse, à partir des précurseurs iso-propoxyde de titane (TiPP), tetrachlorure de titane (TiCl_4) et oxysulfate de titane (TiOSO_4). Les protocoles expérimentaux sont d'abord rapidement décrits, ainsi que les propriétés des poudres obtenues. Pour permettre une meilleure comparaison, les résultats concernant la cristallinité et les morphologies des poudres sont regroupés après la description des trois protocoles.

Le protocole expérimental pour la synthèse hydrothermale de TiO_2 à partir de TiPP est adapté de celui développé par Ito et col. [11]. Une masse de 0,52 g d'acide acétique a été ajoutée en une seule fois à 2,53 g de TiPP à température ambiante pour modifier la sphère de solvation

de l'ion Ti^{4+} . Après 15 minutes d'agitation, ce mélange est versé en une fois dans 12,54 ml d'eau sous agitation rapide. Un précipité blanc de TiPP se forme instantanément. Après une heure d'agitation, 0,17 ml d'acide nitrique (65 % massique) est ajouté à la solution. Un premier traitement thermique réalisé à 80 °C pendant 75 min sous reflux mène à la formation d'une poudre blanche. De l'eau est ajoutée après retour à la température ambiante jusqu'à atteindre un volume de 16 ml. Le mélange est alors versé dans le réacteur hydrothermal pour y subir un traitement hydrothermal de 12 heures à 220 °C permettant la formation de nanoparticules cristallisées par un mécanisme de dissolution-précipitation [12]. Après un refroidissement à température ambiante, on ajoute 0,1 ml d'acide nitrique. Le mélange réactionnel est ensuite soumis aux ultra-sons, centrifugé puis redispersé par sonication dans l'eau. Le procédé de centrifugation et sonication est répété 6 fois dans l'eau et deux fois dans l'éthanol avant séchage de la poudre obtenue dans une cloche à vide à température ambiante. Ce procédé de rinçage et séchage est commun aux synthèses hydrothermales exposées par la suite.

Une seconde synthèse a été basée sur celle proposée par Barbe et col. [13]. Un volume de 1,6 ml de TiPP est ajouté goutte à goutte à température ambiante à 9,6 ml d'une solution aqueuse diluée d'acide nitrique ($1,4 \cdot 10^{-4}$ M). La solution et le précipité de TiPP formé sont alors chauffés sous reflux à 85 °C pendant 6 h sous agitation rapide pour permettre la peptisation du solide amorphe et la formation de TiO_2 . Après refroidissement à température ambiante, la solution subit un traitement hydrothermal à 220 °C pendant 12 h. Le protocole expérimental de la synthèse hydrothermale de TiO_2 à partir de TiCl_4 , par la suite appelée synthèse B, est basé sur celui de Kolen'ko [14]. Un volume de 2 ml de TiCl_4 a été ajouté goutte à goutte sous agitation à 16 ml d'une solution aqueuse concentrée de HCl (2 M) de manière à diluer le TiCl_4 sans provoquer de précipitation. Un excès de 20 ml d'ammoniaque a ensuite été versé en une fois à la solution sous agitation rapide pour provoquer l'hydrolyse du TiCl_4 . Le précipité obtenu est récupéré par six cycles de centrifugations et rinçages. La poudre est ensuite dispersée dans 16 ml d'eau avant traitement hydrothermal à 200 °C pendant 6 h. L'efficacité du rinçage a été vérifiée par XPS, aucune trace de chlore n'est détectée en surface de la poudre de TiO_2 .

La synthèse hydrothermale à partir de TiOSO_4 , par la suite appelée synthèse C, est adaptée de Kolen'ko [14]. Une masse de 6,4 g de TiOSO_4 a été dissoute dans 16 ml d'eau à

température ambiante (soit $[Ti]=2,5\text{ M}$). Cette solution de pH égal à 0,4 a ensuite subi un traitement hydrothermal à 200 °C pendant 6 h. La poudre obtenue comportant quelques agglomérats microniques, il est nécessaire de pratiquer une décantation après sonication. Les deux tiers du surnageant sont ensuite récupérés puis rincés et séchés.

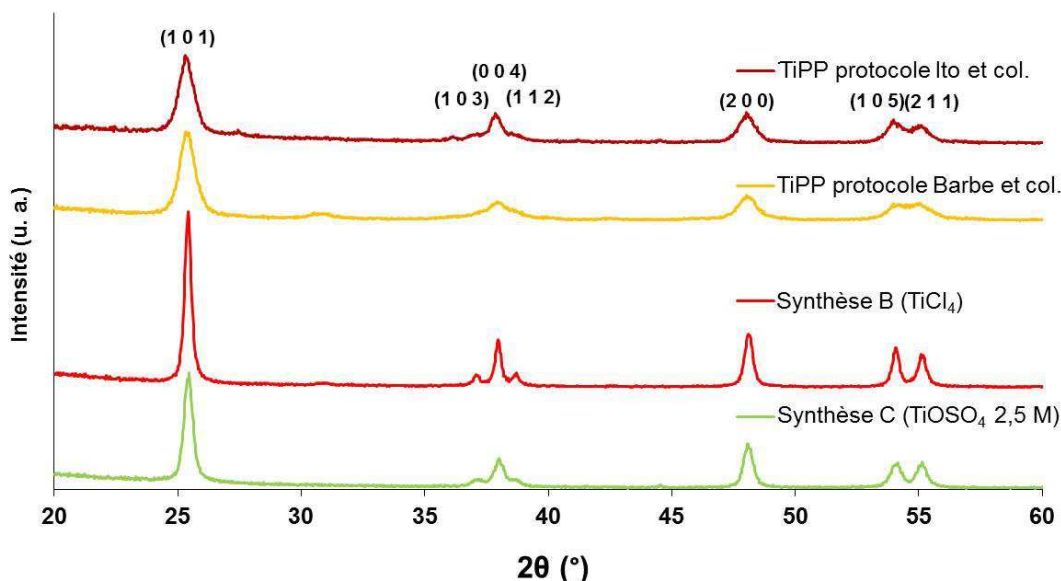


Figure II-11: Diffractogrammes RX des poudres de TiO_2 synthétisées par voie hydrothermale à partir des précurseurs TiPP, $TiCl_4$ (synthèse B) et $TiOSO_4$ (synthèse C).

Comme le montre la Figure II-11, ces différentes synthèses hydrothermales permettent toutes d'obtenir des poudres de TiO_2 cristallisées en phase anatase. La taille moyenne de cristallites varie de 12 nm (pour les deux synthèses à partir de TiPP) à 22 nm (synthèse C à partir de $TiOSO_4$) et 29 nm (synthèse B à partir de $TiCl_4$).

Les clichés MEB montrant respectivement les particules synthétisées et leur état d'agglomération sont présentés respectivement en Figure II-12 et Figure II-13.

Les synthèses utilisant le précurseur TiPP conduisent à la formation d'agglomérats micrométriques de forme indéterminée, avec une taille de particule primaire comprise entre 10 et 30 nm. La poudre de TiO_2 obtenue par la synthèse B est constituée de particules peu agglomérées dont la taille varie entre 10 nm et 40 nm. Les poudres élaborées par la synthèse C sont composées d'agglomérats plus ou moins sphériques d'environ 100 nm composés de particules primaires d'environ 20-30 nm de diamètre. Dans tous les cas, les tailles de particules primaires observées

par MEB sont en accord avec les tailles moyennes de cristallites estimées d'après la DRX ce qui suggère que les particules formées sont monocristallines.

Les surfaces spécifiques mesurées par méthode BET varient de $47 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ pour les poudres B (TiCl_4) à $90 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ pour les poudres C (TiOSO_4) et $130 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ pour les poudres synthétisées à partir de TiPP. Pour ces mêmes poudres la méthode BJH suggère des porosités respectivement comprise entre 10 nm et 20 nm (synthèse B), d'environ 9 nm (porosités intra-agglomérats) et 55 nm (porosités inter-agglomérats) (synthèse C) et inférieure à 5 nm (synthèses TiPP).

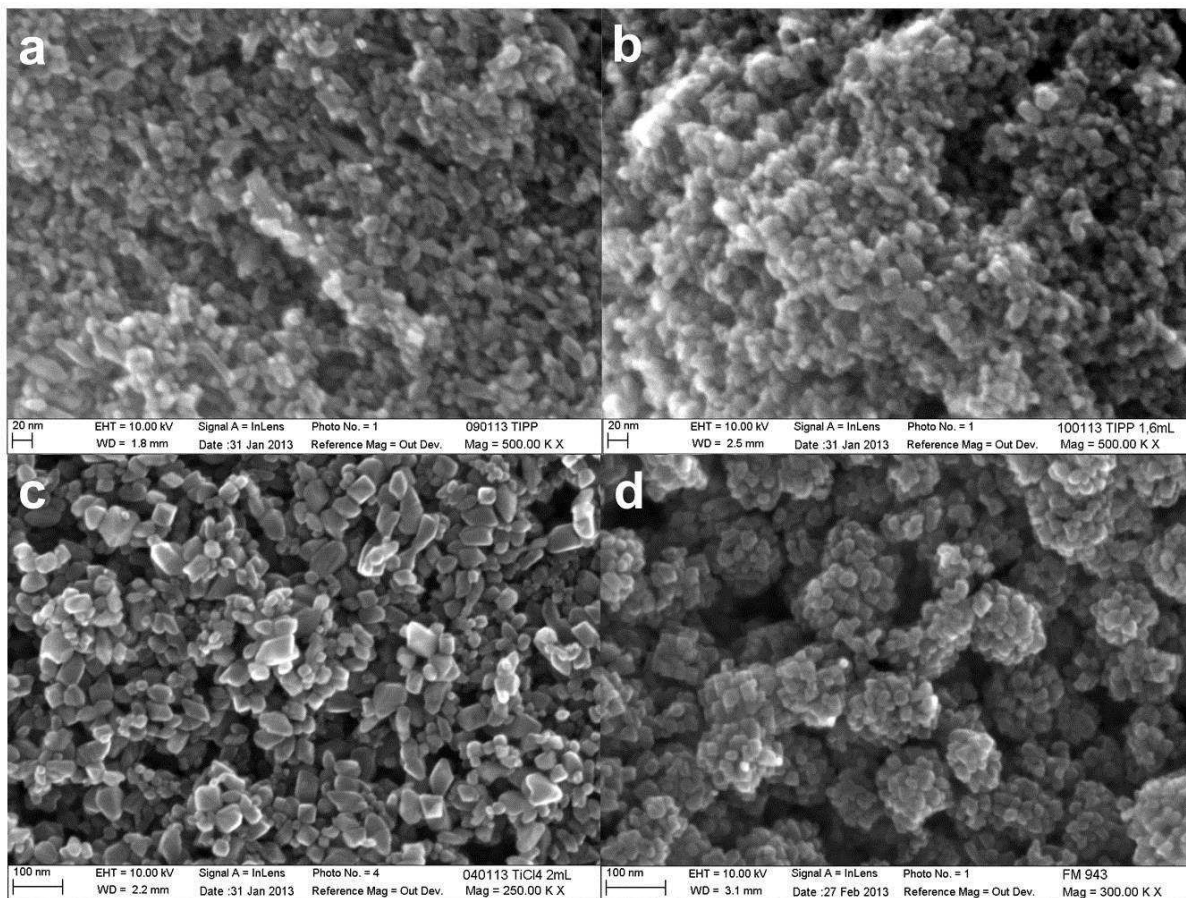


Figure II-12: Clichés MEB des poudres TiO_2 synthétisées à partir de différents précurseurs : TiPP par les méthodes de Ito et col. (a) et Barbe et col. (b), TiCl_4 (synthèse B) (c) et TiOSO_4 à 200°C et 2,5 M (synthèse C) (d).

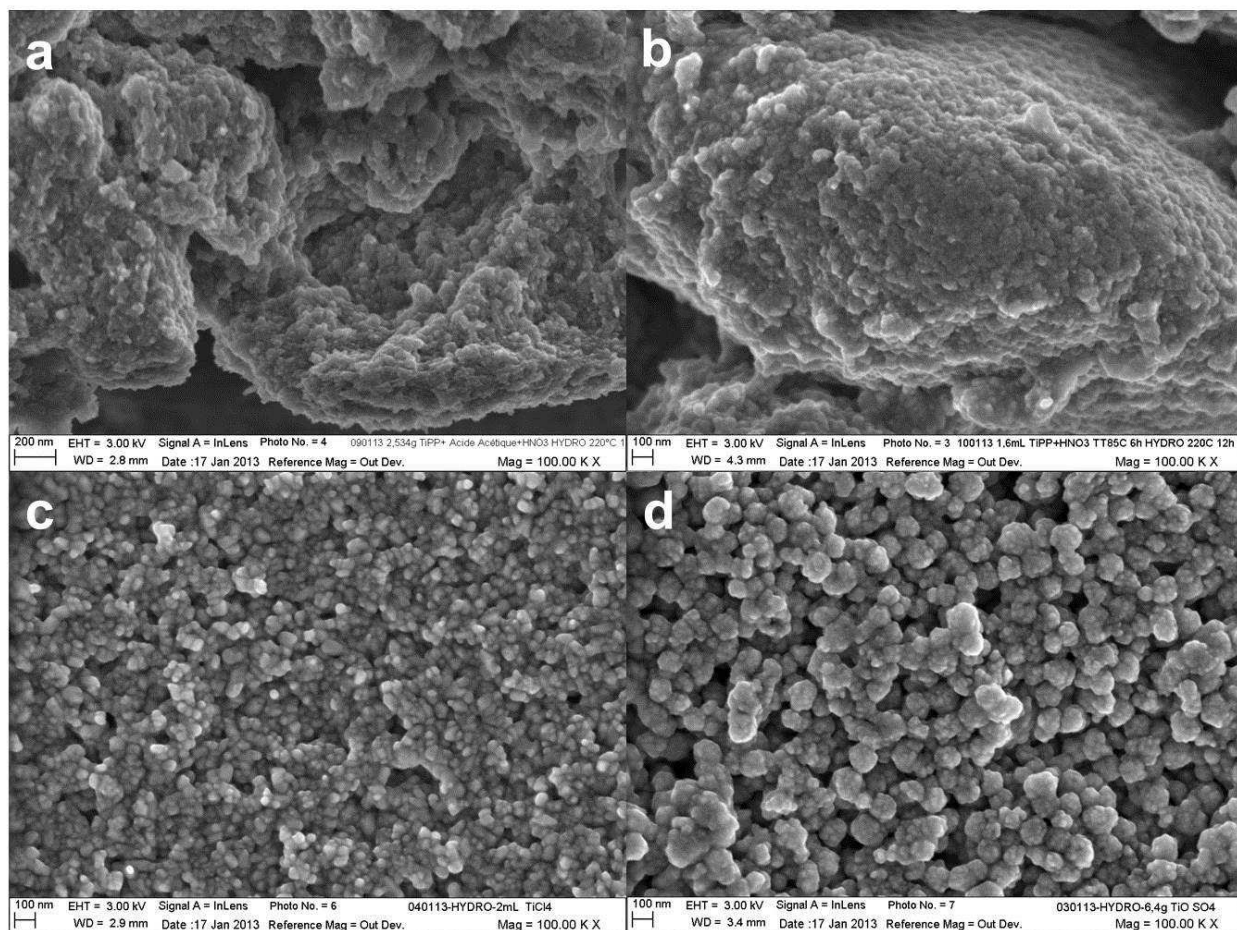


Figure II-13 : Clichés MEB des structures d'agglomération des poudres TiO_2 synthétisées à partir de différents précurseurs : TiPP par les méthodes de Ito et col. (a) et Barbe et col. (b), TiCl_4 (synthèse B) (c) et TiOSO_4 à 200 °C et 2,5 M (synthèse C) (d).

La synthèse B conduit à une faible agglomération des particules et une surface spécifique de $47 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ proche de celle de la synthèse A (hydrolyse à température ambiante) alors que la synthèse C produit une poudre présentant des agglomérats d'environ 100 nm et une surface spécifique doublée ($90 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$). Cette structuration particulière de la poudre paraît être un intermédiaire intéressant entre les particules de la synthèse B et les agglomérats micrométriques de la synthèse A. Nous avons choisi d'étudier plus en détail l'influence de quelques paramètres expérimentaux sur la synthèse C.

1.3.2. Etude des paramètres expérimentaux de la synthèse hydrothermale à partir de TiOSO_4 (synthèses C et D)

D'un point de vue énergétique, la source de la cristallisation en conditions hydrothermales est la différence d'énergie libre générée par la sursaturation du milieu lorsque celui-ci passe de la température ambiante à la température de la réaction hydrothermale [15]. La sursaturation dépend notamment de la température et de la concentration en réactif. Il est raisonnable de dire que plus la sursaturation est importante, plus le nombre de nucléi formés est important et plus les particules primaires formées devraient être petites [16]. Dans le but de contrôler la taille des particules, nous avons fait varier la concentration en TiOSO_4 et la température de la synthèse C.

Dans un premier temps, la masse de réactif introduite a été réduite à 1,024 g et 3,344 g (soit respectivement des concentrations en TiOSO_4 de 0,4 M et 1,3 M, au lieu de 2,5 M pour la synthèse C). Dans un second temps, l'impact de la température de la réaction hydrothermale (et donc de la pression) a été étudié entre 180 °C et 220 °C. La synthèse hydrothermale effectuée à 200 °C pour une concentration en TiOSO_4 de 0,4 M est appelée par la suite synthèse D.

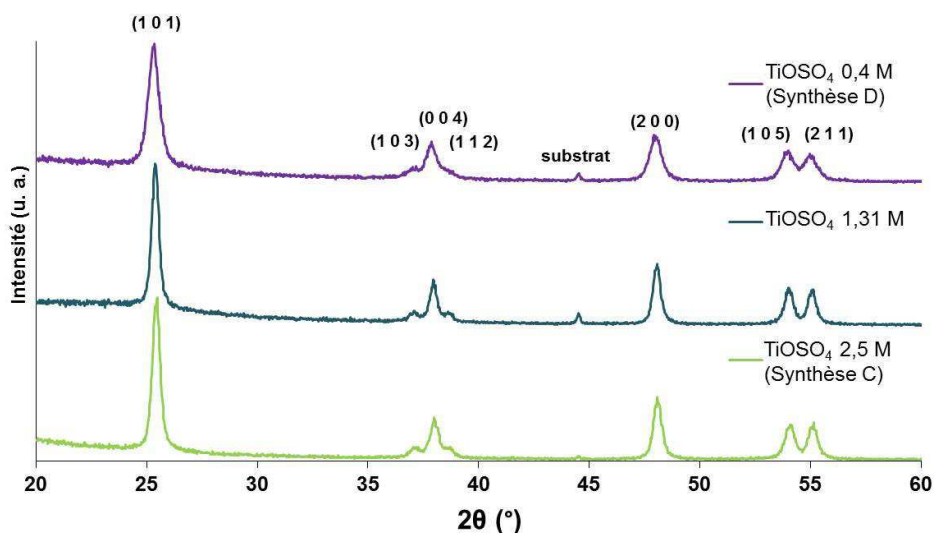


Figure II-14: Diffractogrammes RX des poudres TiO_2 préparées par voie hydrothermale à 200 °C à partir de différentes concentrations de TiOSO_4 : 0,4 M (synthèse D), 1,3 M et 2,5 M (synthèse C).

Les caractérisations par DRX et par MEB montrent que la concentration en réactif a un impact important sur la morphologie des poudres. Pour une température de 200 °C et des concentrations initiales en TiOSO_4 de 2,5 M, 1,3 M et 0,4 M, les tailles de cristallites estimées d'après les diffractogrammes RX sur poudre (Figure II-14) sont respectivement de 22 nm, 24 nm et 14 nm et les surfaces spécifiques de $90 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, $84 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ et $130 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. Les écarts de taille de cristallites et de surface spécifique entre les échantillons réalisés avec des concentrations de 2,5 M et 1,3 M ne sont pas significatifs. Les tailles moyennes de cristallites sont en accord avec les tailles des particules primaires observées par MEB, indiquant leur nature majoritairement monocristalline (Figure II-15). La concentration du réactif influe aussi de manière significative sur l'état d'agglomération des poudres. Pour une concentration de 0,4 M la poudre synthétisée présente une structure dense mais non agglomérée, l'augmentation de la concentration en Ti à 1,3 M engendre une faible agglomération de quelques particules tandis qu'une concentration de 2,5 M entraîne la formation d'agglomérats sphériques bien définis comportant quelques dizaines de particules.

La Figure II-16 montre que lorsque la température de la synthèse hydrothermale augmente de 180 °C à 200 °C puis 220 °C (avec une concentration en TiOSO_4 de 2,5 M) les tailles des cristallites augmentent, respectivement de 19 nm à 24 nm et 31 nm. Les clichés MEB permettent de constater que la taille des agglomérats diminue d'environ 120 nm à 90 nm et 60 nm quand la température augmente de 180 °C à 200 °C et 220 °C (Figure II-17). L'augmentation de la température conduit donc à l'augmentation des tailles de cristallites (et probablement des tailles des particules primaires). Cette augmentation de taille des particules conduit à la diminution de leur surface spécifique et donc à une plus faible agglomération. Les mécanismes engendrant une diminution de l'agrégation avec l'augmentation de la taille des particules sont discutés au sein de la section 1.5 de ce chapitre. De plus, la diminution de la fraction d'atomes situés à la surface des particules pourrait également entraîner une réduction de densité de charge globale, les espèces chargées étant principalement localisées en surface des particules. Cette moindre réactivité de surface des plus grosses particules primaires pourrait également expliquer une moindre efficacité des chocs cohésifs au cours du traitement hydrothermal, malgré une fréquence de collision relativement plus élevée lorsque la température augmente au sein du réacteur.

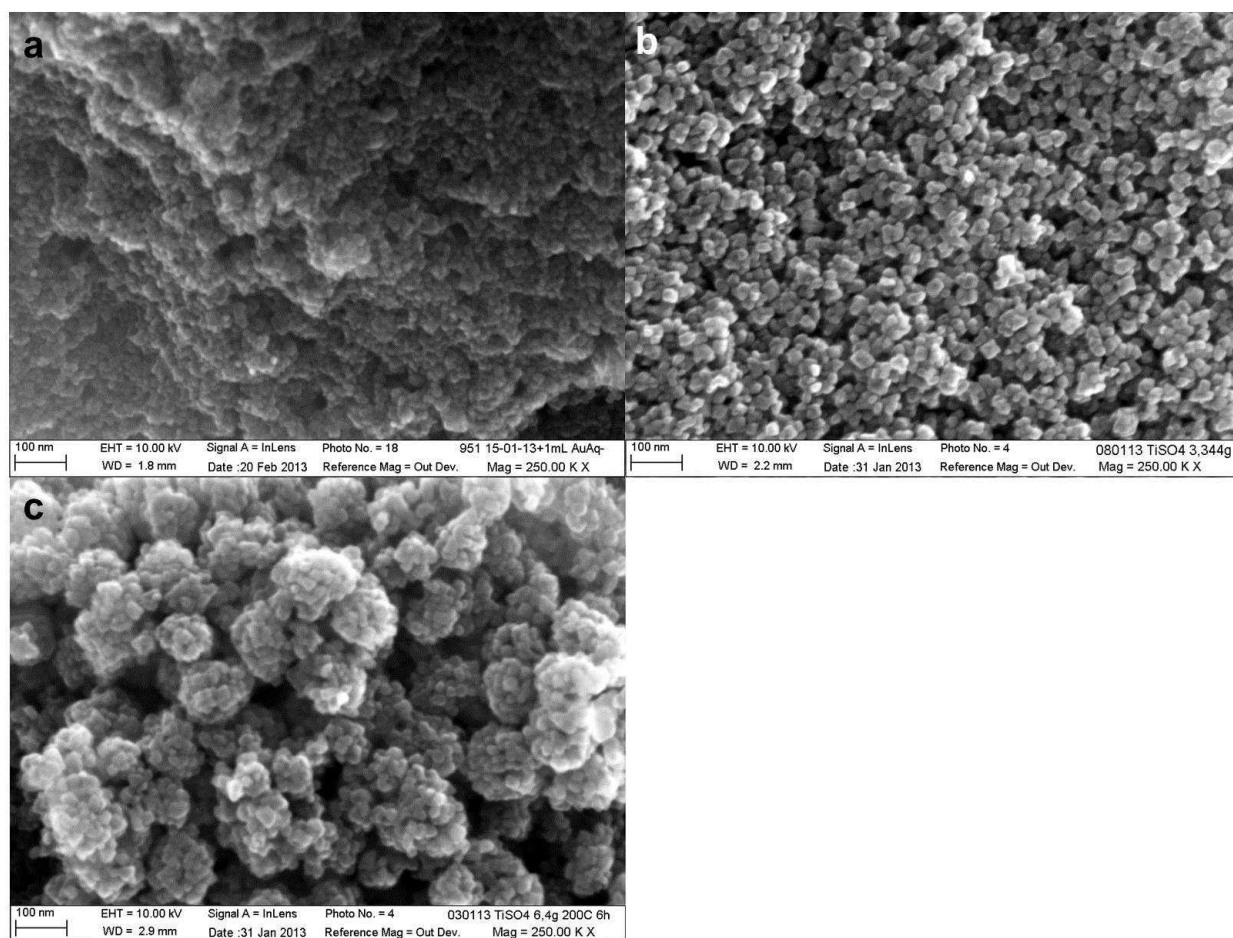


Figure II-15 : Clichés MEB des poudres TiO_2 synthétisées par voie hydrothermales à partir de TiOSO_4 à 200 °C aux concentrations de 0,4 M (synthèse D) (a), 1,3 M (b) et 2,5 M (synthèse C) (c).

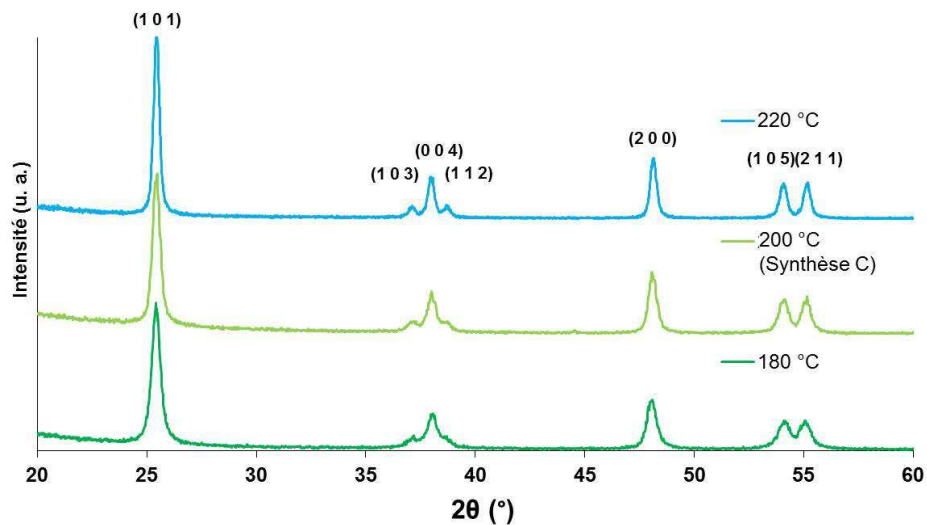


Figure II-16: Diffractogrammes des poudres préparées par voie hydrothermale à 180 °C, 200 °C (synthèse C) et 220 °C de TiOSO₄ 2,5 M.

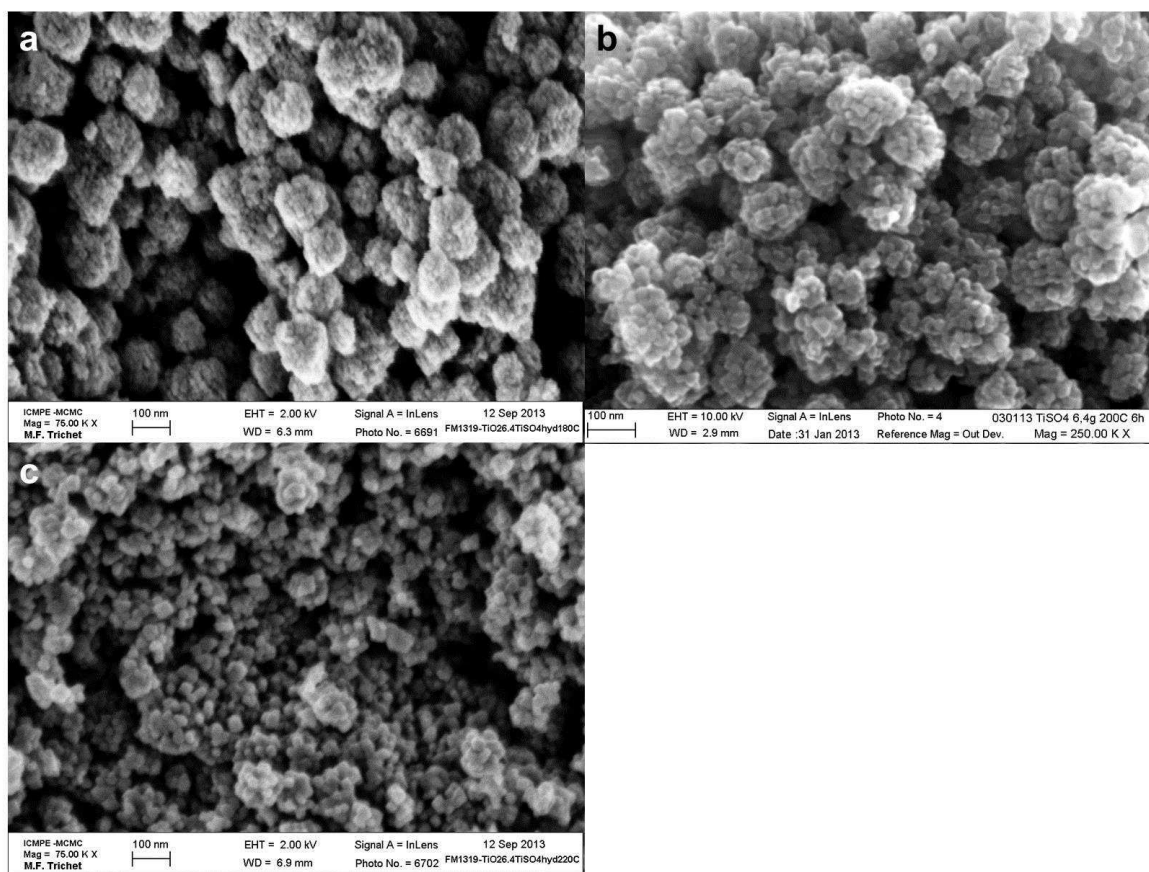


Figure II-17: Clichés MEB des poudres TiO₂ synthétisées par voie hydrothermales à partir de TiOSO₄ (2,5 M) à 180 °C (a), 200 °C (synthèse C) (b) et 220 °C (c).

La synthèse hydrothermale à partir d'une solution aqueuse de TiOSO_4 est un moyen très simple d'obtenir des nanoparticules monocristallines de taille et d'agglomération contrôlée en jouant sur la concentration en précurseur et la température de la réaction hydrothermale. L'augmentation de la taille des nanoparticules primaires avec la concentration et la température montre qu'un processus de dissolution-croissance des nucléis formés initialement contrôle la morphologie des poudres obtenues.

1.3.3. Bilan sur la synthèse hydrothermale de TiO_2 (synthèses B, C et D)

Les trois synthèses hydrothermales retenues pour le dépôt de films de TiO_2 par centrifugation (voir chapitre III) présentent une agglomération contrôlée ainsi qu'une grande homogénéité. Les principales caractéristiques de ces synthèses et des poudres qui en sont issues sont résumées dans le Tableau II-2. La monocristallinité des particules formées par ces trois synthèses a été contrôlée par MET (Figure II-18).

Tableau II-2: Caractéristiques des poudres de TiO_2 anatase élaborées par voie hydrothermale à 200 °C par les synthèses B, C et D.

Type de synthèse de TiO_2	Précurseur Ti	Concentration [Ti] (M)	Taille de cristallite (nm)	Surface spécifique ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	Etat d'agglomération
Synthèse B	TiCl_4	1,14	29	47	faiblement aggloméré
Synthèse C	TiOSO_4	2,5	22	90	agglomérats d'environ 90 nm
Synthèse D	TiOSO_4	0,4	14	130	faiblement aggloméré

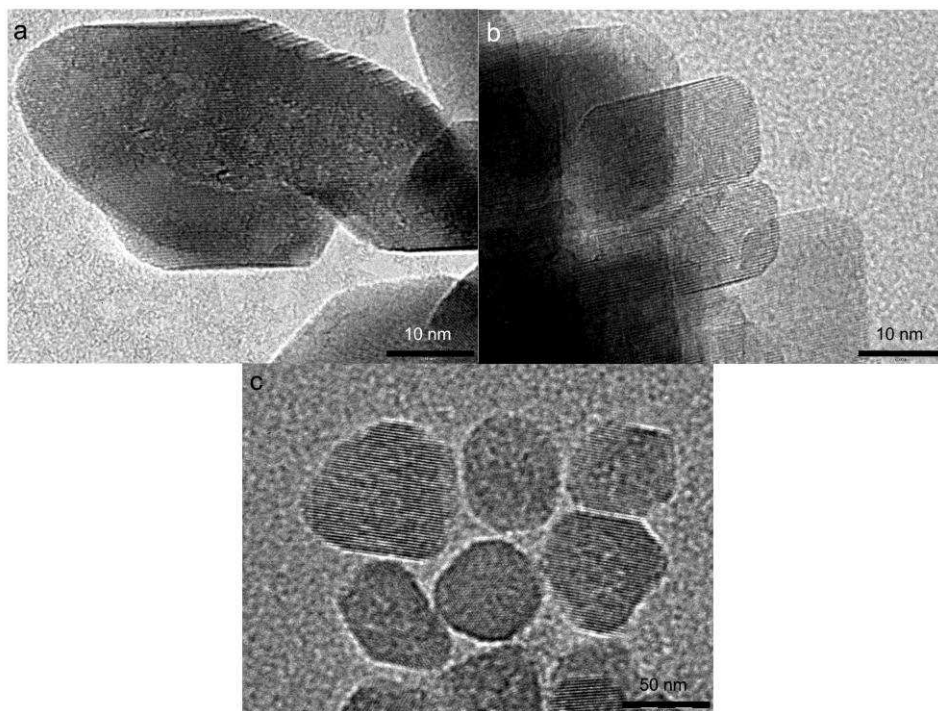


Figure II-18: Clichés MET de nanoparticules de TiO_2 issues des synthèses B, C et D.

1.4. Cristallinité et stabilité de la phase anatase

Si le rutile est la phase stable de TiO_2 à haute température, la phase anatase est majoritairement obtenue lors des synthèses par chimie douce. La faible différence de l'énergie libre de *Gibbs* entre les deux phases indique que le polymorphe métastable (anatase) est en fait presque aussi stable que le rutile à température et pression ambiante [17]. La phase anatase est stabilisée dans les nanomatériaux et par la présence de ligands tels que les sulfates.

La transition de la phase anatase à la phase rutile est permise par une mobilité accrue des atomes grâce à la température, ce qui engendre aussi un grossissement important de la taille des cristaux d'anatase restants. La proportion de chaque phase a été déterminée pour les poudres A, B et C après différents traitements thermiques à partir des diffractogrammes RX (Figure II-19) en utilisant la méthode de l'intensité intégrale (voir annexes). Les températures de transition anatase-rutile observées par DRX pour les poudres de TiO_2 issues des synthèses A, B et C ayant subi des traitements thermiques d'une durée de 30 minutes sont respectivement comprises entre 875 °C et 960 °C, 825 °C et 900 °C et enfin 925 °C et 1000 °C (Figure II-19).

Une croissance des nanoparticules entraîne la transition anatase-rutile à température plus basse dans le cas de la poudre issue de la synthèse B que dans le cas des poudres issues des synthèses A et C. La croissance des nanoparticules est provoquée par la minimisation de l'énergie de surface des particules. La présence de ligands sulfates à la surfaces des particules issues des synthèses A et C (réalisées à partir du précurseur TiOSO_4) permet de stabiliser la surface de l'anatase et de retarder la croissance des particules et la transition anatase-rutile lors de l'élévation de la température. Il est aussi probable que les TiO_2 synthétisés à partir de la synthèse A et des synthèses C et D soient dopés au soufre. Des analyses d'énergie dispersive en énergie (EDX) ont révélé un rapport atomique de S/Ti de $1,5 \cdot 10^{-2}$ sur ces deux dernières synthèses. Le dopage au soufre du TiO_2 a été rapporté aussi bien en tant que dopage anionique [18] que cationique [19] et stabilise la phase anatase [20].

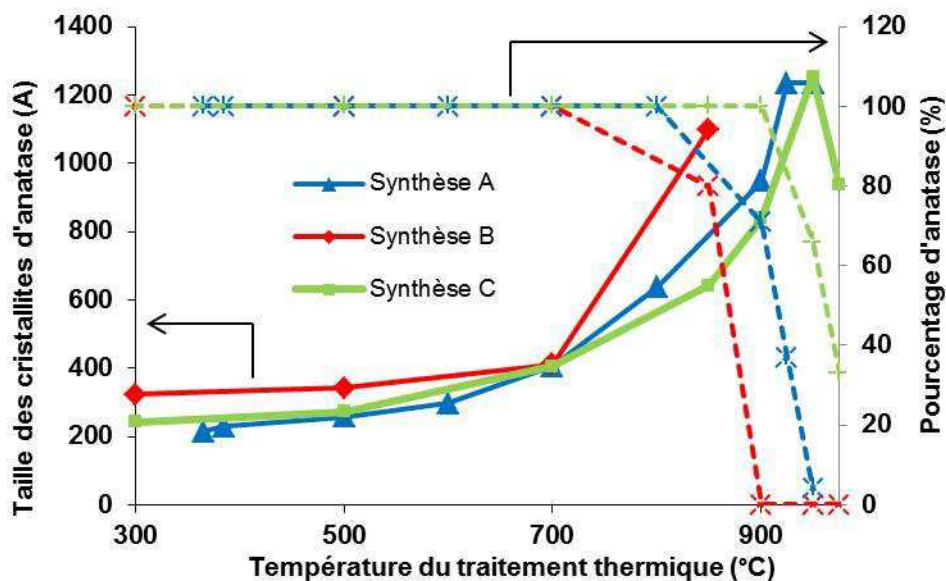


Figure II-19: Evolution de la taille des cristallites (traits pleins) et proportion anatase/rutile en fonction de la température de calcination pour les poudres A, B et C.

Si la taille des particules primaires varie avec la température du traitement thermique, l'aspect des agrégats reste globalement identique et l'évolution de la taille des particules primaires et leur coalescence n'est pas évidente pour la synthèse A lorsqu'on examine les clichés MEB (Figure II-20). Toutefois la coalescence peut avoir un impact très important sur la surface spécifique lorsque les structures sont nanoporeuses. Ceci est particulièrement flagrant pour le

TiO₂ issu de la synthèse A dont les porosités intra-agglomérats sont de l'ordre de 3 nm. Les surfaces spécifiques mesurées par BET sont respectivement de 45 m²/g et 10 m²/g pour les échantillons calcinés à 500 °C et 700 °C. Cette différence est attribuée à une coalescence importante au sein des agglomérats, bloquant les porosités internes.

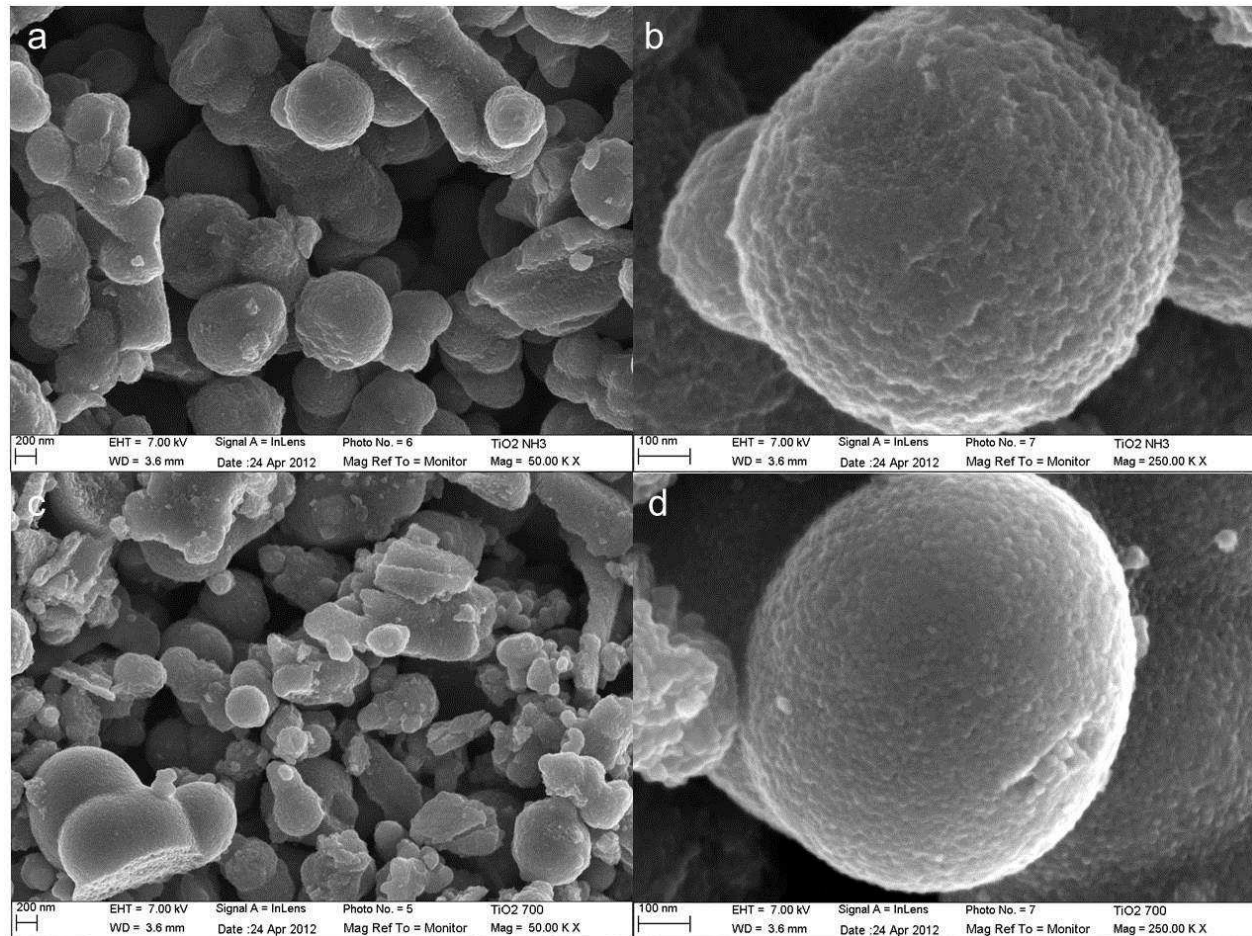


Figure II-20: Clichés MEB de la poudre de TiO₂ issue de la synthèse A avec une température de calcination de 500 °C (a et b) et 700 °C (c et d).

Un traitement thermique à plus haute température entraîne la formation de la phase rutile (Figure II-21). Cette température de transition peut varier fortement d'un échantillon à l'autre. Les cristallites de rutiles ont des tailles supérieures à celles des cristallites d'anatase et peuvent atteindre jusqu'à 300 nm après 1 heure à 1300 °C.

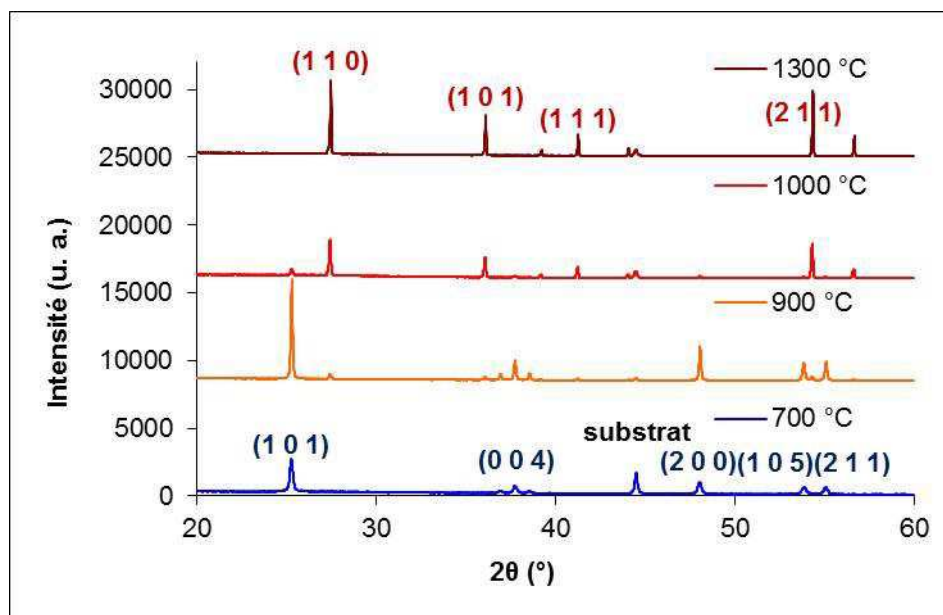


Figure II-21: Diffractogrammes RX de poudres de TiO_2 issues de la synthèse A après différentes températures de calcination.

La transition anatase-rutile ayant lieu habituellement entre 600 °C et 700 °C, ces dioxydes de titane ont des températures de transition particulièrement élevées, ce qui peut s'avérer intéressant dans le cadre d'applications en catalyse, spécialement dans le domaine des matériaux de construction [21,22]. La stabilité de la taille et de la phase des nanoparticules jusqu'à des températures avoisinant 700 °C peut permettre des traitements thermiques à haute température des films de TiO_2 devant entrer dans la composition de systèmes photovoltaïques. La stabilité du substrat sur lequel est déposé le film rentre cependant aussi en compte.

Il est remarquable que toutes les transitions de phase interviennent lorsque les tailles moyennes de cohérence cristalline dépassent 80 nm. Cette taille critique de transition est bien plus élevée que celles constatée dans les études précédentes et dépend des propriétés des poudres.

1.5. Agrégation des nanoparticules

L'agrégation des particules primaires et secondaires de TiO_2 est un facteur primordial pour comprendre les propriétés du film ensuite formé à partir de ces poudres. L'agrégation peut avoir lieu à chaque étape de la synthèse du matériau puis lors de la mise en forme du film, entre

les particules monocristallines tout d'abord, puis entre les agrégats formés. Nous allons par la suite distinguer les cristallites (domaines de cohérence cristalline), particules primaires (particule issue d'un seul nucléi), particules secondaires (particules issues de l'agrégation de plusieurs particules primaires) et structures tertiaire (agrégat de nombreuses particules ayant sédimenté).

Le premier phénomène pouvant entraîner une agglomération de nanoparticules, c'est-à-dire une agglomération avec formation d'un lien chimique, est la nucléation hétérogène. Ce type de nucléation entraîne nécessairement l'existence de nanoparticules multicristallines au sein de la poudre. Or, comme montré précédemment, dans notre cas les particules synthétisées sont monocristallines. Les particules formées lors de ce travail sont donc, du moins dans leur majorité, issues de nucléation homogène et chaque particule primaire correspond à une cristallite.

Un examen attentif des particules secondaires formées au terme des synthèses à partir de TiOSO_4 à température ambiante ou par traitement hydrothermal permet de constater que les formations sont toutes des sphéroïdes, et qu'il n'y a pas de particules secondaires fortement anisotropes ou de structure fractale.

L'agrégation initiale des particules primaires se fait donc selon un processus lent et réversible. La stabilité d'une solution colloïdale vis-à-vis de l'agrégation de ses composants dépend de la fréquence des collisions et leur efficacité [23].

La fréquence des collisions dépend de nombreux paramètres et a été théorisée par Smoluchowski [24]. L'efficacité des collisions peut être évaluée à partir de l'évaluation de l'énergie d'interaction en fonction de la distance entre les particules [25]. Les forces de dispersion [26,27], la répulsion électrostatique [23] ainsi que d'autres modèles plus récents [28–33] permettent d'expliquer les données expérimentales sur la stabilité des solutions colloïdales non nanoparticulaires [34,35].

Les nanoparticules sont un cas à part en raison de leur faible charge, rendant la solution colloïdale plus instable [36]. Les particules les plus petites auront alors tendance à s'agréger plus facilement, jusqu'à atteindre une taille de particule secondaire suffisante pour présenter une charge s'opposant à l'agrégation de nouvelles particules. Plus les particules sont petites, plus leur charge globale est faible et plus la taille de la particule secondaire doit être importante pour présenter une charge suffisante pour s'opposer à l'agrégation des particules primaires. De plus,

l'agitation thermique diminue avec l'augmentation de la masse des particules, ce qui favorise l'agrégation des petites particules primaires puis limite l'agrégation des plus grosses particules secondaires.

Il est important de noter que dans le cas de toutes les synthèses effectuées lors de cette thèse, une sédimentation a lieu. La formation d'agrégats assez massifs pour que la gravité prenne l'avantage sur le mouvement brownien a donc lieu avant séchage de la poudre. La formation de ces agrégats a lieu durant la synthèse, avant séchage, et n'est impactée ni par une dispersion dans l'éthanol, ni par un lavage à l'eau distillée, ni par un traitement basique permettant de substituer les ligands de surface par des ligands hydroxo.

Dans le cas de la synthèse par voie hydrothermale (B, C et D), les particules primaires sont facilement distinctes et semblent avoir des contacts ponctuels avec leurs voisines. Il est donc vraisemblable que ces particules aient quasiment arrêté leur croissance avant de s'agréger. Cependant, le fait que les agrégats soient indissociables par l'application d'un traitement ultrason puissant (100 W) et prolongé (1 heure), suggère que ces particules sont liées chimiquement par des joints de grains. L'apparition de joints de grains entre ces particules primaires suggère soit une réorganisation de l'anatase, ce qui est peu probable en raison de la stabilité du cristal, soit que la croissance a continué très faiblement après la formation des particules secondaires.

Dans le cas de la synthèse à température ambiante (synthèse A), les particules primaires sont plus difficiles à distinguer les unes des autres en raison de leur petite taille. Le contact entre les particules est si étroit qu'il est très difficile d'observer les porosités entre les particules primaires, mais de telles porosités existent comme l'a montré l'adsorption de gaz. La conclusion précédente est donc valable dans le cas de cette synthèse à température ambiante.

La formation de particules secondaires très massives, de tailles micrométriques, est commune à toutes les synthèses. La quantité de ces agrégats par rapport à celle d'agrégats nanométriques ou de particules primaires isolées dépend de la méthode de synthèse.

L'étape de centrifugation concentre les particules dans la partie inférieure du volume liquide et augmente ainsi la probabilité de choc efficace entre particules. Ceci provoque la formation d'une structure tertiaire par agrégation des particules secondaires et primaires. Les particules non-agrégées sont retirées du film lorsque celui-ci est extrait de la phase liquide. Lors du séchage du film, les particules subissent des forces d'immersion (présentées au chapitre I section 3.1) entraînant une consolidation du film.

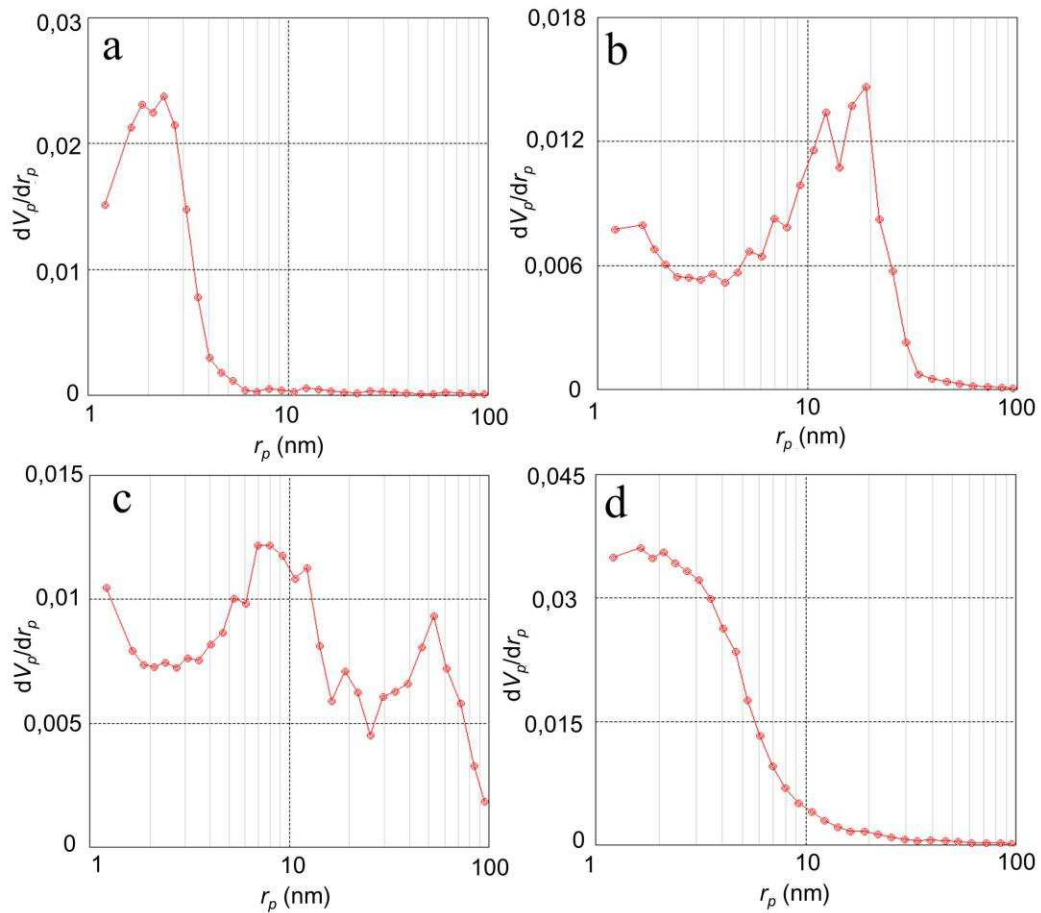


Figure II-22: Analyse BJH de mesure d'adsorption de gaz (N_2 à 77 K) sur des poudres de TiO_2 issues des synthèses A (a), B (b), C (c), et D (d). Les courbes présentent le volume poreux (V_p) en fonction du diamètre des pores considérés comme sphériques (r_p).

La structure formée par la poudre est désordonnée, les tailles de porosités entre les particules dépendant des tailles des particules (Figure II-22). Plus les particules primaires sont petites, plus les porosités constituées par un empilement de particules primaires sont réduites.

L'aggrégation augmentant avec la diminution du rayon des particules et les conditions de synthèse impactant fortement l'agglomération, la taille des porosités n'est pas strictement proportionnelle à la taille des particules primaires. De plus, la taille des particules primaires n'est pas le seul facteur contrôlant l'agglomération, il y a aussi plus globalement la réactivité et affinité de surface des particules.

Les tailles moyennes de particules primaires de ces poudres sont respectivement 20 nm, 29 nm, 22 nm et 14 nm. Les particules primaires issues de la synthèse A sont agglomérées sous la forme de particules arrondies micrométriques. L'adsorption de gaz ne permet pas de distinguer la taille des porosités inter-agglomérats en raison de leurs trop grandes dimensions. La porosité intra-agglomérat est cependant accessible et présente une taille moyenne de 2 nm. Les particules primaires issues de la synthèse B sont peu agglomérées. Les tailles de porosités sont comprise en majeure partie entre 8 nm et 25 nm et comparable avec la taille des particules. La poudre issue de la synthèse C présente deux tailles distinctes de porosités d'environ 9 nm et 53 nm correspondant aux porosités intra-agglomérats et inter-agglomérats. Les particules primaires issues de la synthèse D sont densément agrégées, ce qui se traduit par des porosités petites devant la taille des particules primaires. La majeure partie du volume poreux au sein de cette poudre se situe dans des interstices inter-particulaires de moins de 5 nm.

1.6. État de surface et pureté

La présence de sulfates en surface du TiO_2 à l'issue de la synthèse est commune à toutes les synthèses utilisant le TiOSO_4 comme réactif (synthèses A, C et D).

Plus la réaction d'hydrolyse est complète, moins les sulfates sont présents dans le produit final [14]. Il est possible de faire varier la quantité de groupements sulfates adsorbés en augmentant la proportion de H_2O_2 par rapport à TiOSO_4 de 1 à 30 % massique [37].

L'analyse thermo-gravimétrique couplée à l'analyse thermique différentielle (Figure II-23) ont permis de constater l'absence de perte de masse au-dessus de 330 °C lorsqu'on chauffe le produit de la réaction à température ambiante de TiOSO_4 à 2,5 M avec H_2O_2 (0,5 % mass. de H_2O_2) (synthèse A). Au contraire, il y a une perte de masse de 14 % autour de 600 °C lors du traitement thermique d'un échantillon de $\text{TiOSO}_{4(\text{aq})}$ hydrolysé ayant précipité après 2 jours à température ambiante sans H_2O_2 . Cette perte de masse est attribuée à la perte du groupement

sulfate. La réaction d'hydrolyse permet de substituer des ligands hydroxo aux ligands sulfates, la perte de masse de 14 % autour de 600 °C indique que cette substitution n'est complète qu'à 87 % en l'absence de H₂O₂. Le départ des sulfates coïncide avec la déstabilisation de la forme anatase qui entraîne la transformation en rutile. La présence de sulfate étant connue pour stabiliser la phase anatase, la température de transition anatase/rutile peut être un indice sur la température de désorption des sulfates. Comme nous l'avons décrit précédemment, les poudres de TiO₂ synthétisées par voie hydrothermale à partir de TiCl₄ (synthèse B) présentent une température de transition anatase/rutile plus faible (entre 825 °C et 900 °C) que celles synthétisées par réduction de TiOSO₄ par H₂O₂ (synthèse A) (entre 900 °C et 950 °C). La température de transition est encore supérieure (entre 925 et 1000 °C) pour les poudres synthétisées par traitement hydrothermal à partir de TiOSO₄ (synthèse C).

Bien que le taux de soufre en surface de ces matériaux laisse penser à une augmentation de cette température de transition lorsque le taux de sulfate en surface augmente, ces résultats sont à prendre avec précaution compte tenu de la possibilité d'un dopage au soufre (voir les caractérisations optiques et photoélectriques chapitre III), du faible nombre d'échantillons et de la diversité des tailles de particules et d'agglomérats observée.

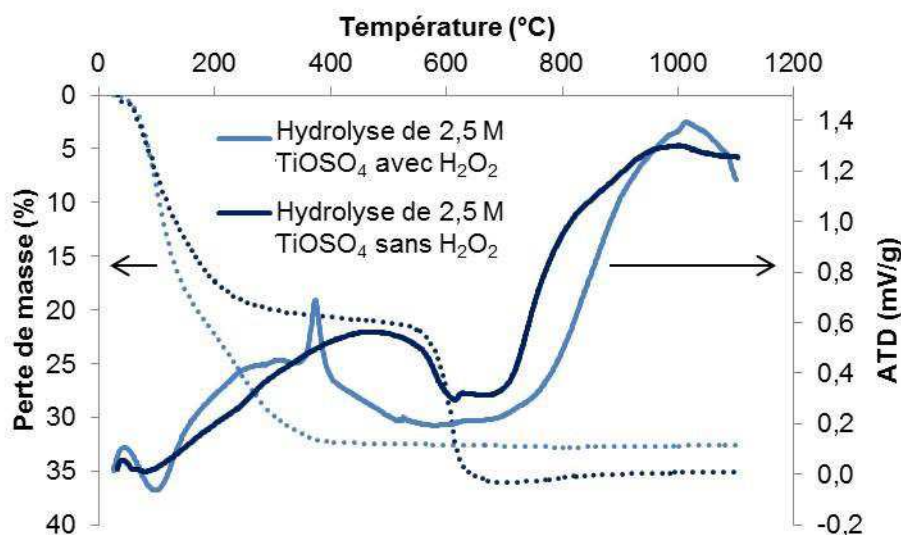


Figure II-23: ATG (pointillés) et ATD (traits pleins) de TiO(OH)₂, 1,5H₂O obtenu par synthèse A (bleu clair) et du produit de l'hydrolyse partielle de TiOSO_{4(aq)} 2,5 M à température ambiante pendant 2 jours (bleu foncé).

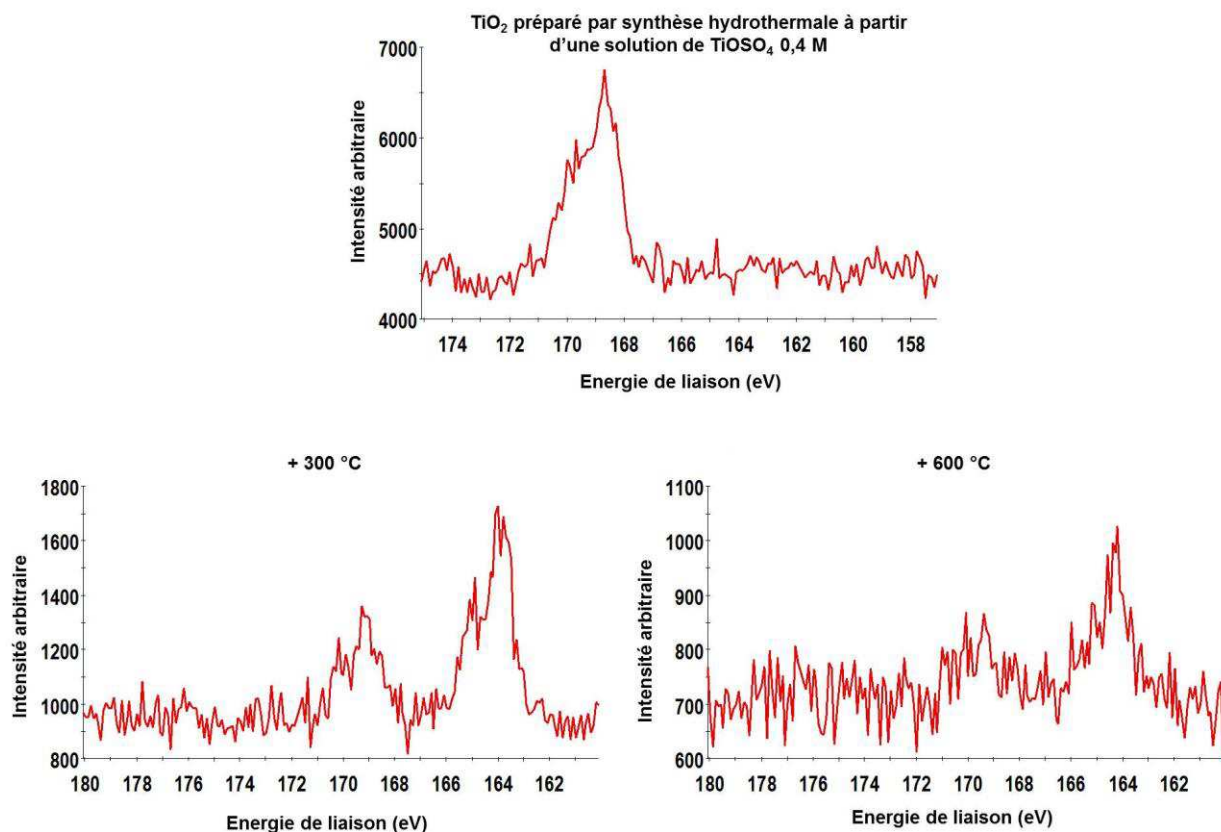


Figure II-24: Diagrammes de spectrométrie photoélectronique X de TiO_2 sulfaté (synthèse D avant et après traitement thermique à 300 °C et 600 °C).

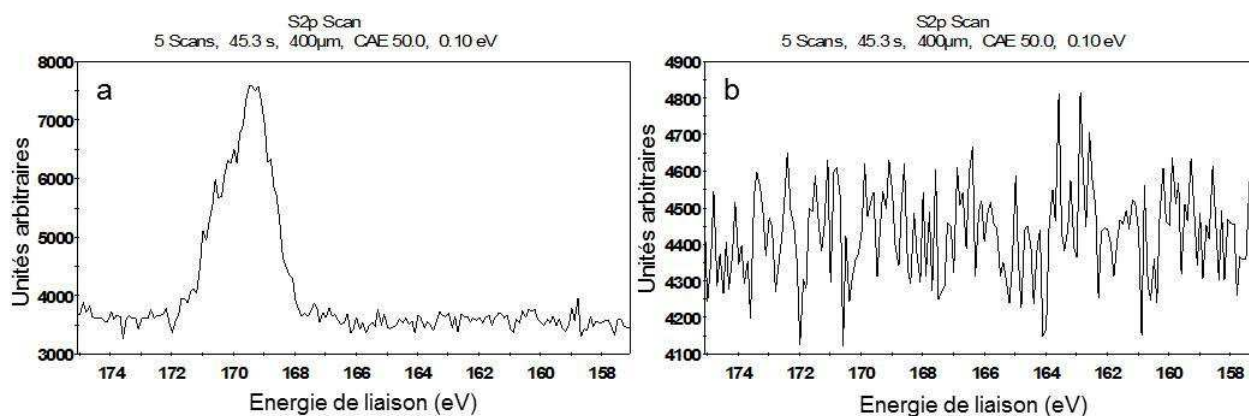


Figure II-25: Diagrammes de spectrométrie photoélectronique X de TiO_2 issu de la synthèse C sulfaté avant (a) et après (b) traitement basique.

L'analyse par spectrométrie photoélectronique X (ou XPS) a été utilisée pour l'étude de la composition chimique de la surface du TiO_2 obtenu par les synthèses A, B, C et D. Le chlore est absent de la surface de la poudre issue de la synthèse B et le soufre est présent à la surface des poudres issues des synthèses A, C et D. L'impact d'un traitement thermique sur la présence des sulfates est limité jusqu'à des températures supérieures à 600 °C (Figure II-24), entraînant une oxydation partielle du soufre mais aussi une coalescence pénalisant la surface spécifique du matériau. Il a été rapporté par Ito et col. que les groupements sulfates peuvent être lavés par de l'ammoniac en solution aqueuse, les ligands sulfates étant remplacés par des ligands hydroxo présents en forte concentration [38]. Un traitement basique à base de NaOH permet d'enlever toute trace de soufre en surface du TiO_2 . Ce traitement consiste en un bain de la poudre de TiO_2 sulfaté dans une solution aqueuse de soude à 0,1 M pendant 15 h suivi de l'application d'ultrasons ($f=80$ kHz) en bain pendant 20 min, puis centrifugation et rinçage deux fois à l'eau distillée avec un rinçage final à l'éthanol. La spectrométrie photoélectronique X a permis constater la disparition complète du pic correspondant au soufre 2p après un tel traitement (Figure II-25). Ce protocole permet donc de retirer très efficacement les groupements sulfates présents en surface du TiO_2 synthétisé à partir de TiOSO_4 (synthèses A, C et D notamment). Il est attendu que l'absence de ligands sulfates permette d'allonger la durée de vie des porteurs de charge en empêchant leur piégeage par les niveaux énergétique intermédiaires au sein du gap créés par la liaison titane-sulfate.

1.7. Conclusion

Les synthèses mises en œuvre ont permis l'obtention de poudres de TiO_2 de phase anatase de taille et d'agglomération contrôlée par la nature du précurseur de Ti utilisé, sa concentration initiale ainsi que par les températures de synthèse et des éventuels traitements thermiques ultérieurs. Nous avons retenu des synthèses permettant d'obtenir des poudres de TiO_2 avec des tailles et morphologie différentes (Figure II-26): une hydrolyse à température ambiante (synthèse A) et de deux hydrolyses en conditions hydrothermales utilisant TiOSO_4 (synthèse C et D) comme précurseur ainsi que d'une synthèse en condition hydrothermale à partir d'un gel de TiCl_4 hydrolysé (synthèse B). Parmi ces méthodes, la synthèse hydrothermale à partir de TiOSO_4 permet un contrôle poussé de la morphologie des poudres. L'étude de la synthèse hydrothermale

à partir de TiOSO_4 a permis de donner des arguments en faveur d'un contrôle de la morphologie des poudres par un mécanisme de dissolution-croissance. La comparaison entre les synthèses A et C montre qu'à partir du même précurseur, la synthèse hydrothermale permet d'obtenir des tailles de particules primaires et des morphologie de poudres différentes en raison notamment de la modification de la constante diélectrique du milieu réactionnel. Enfin, l'état de surface des nanoparticules a été caractérisé par XPS et une méthode permettant de désorber les ligands sulfates par réaction avec une solution de soude concentrée à 0,1 M a été mise en œuvre.

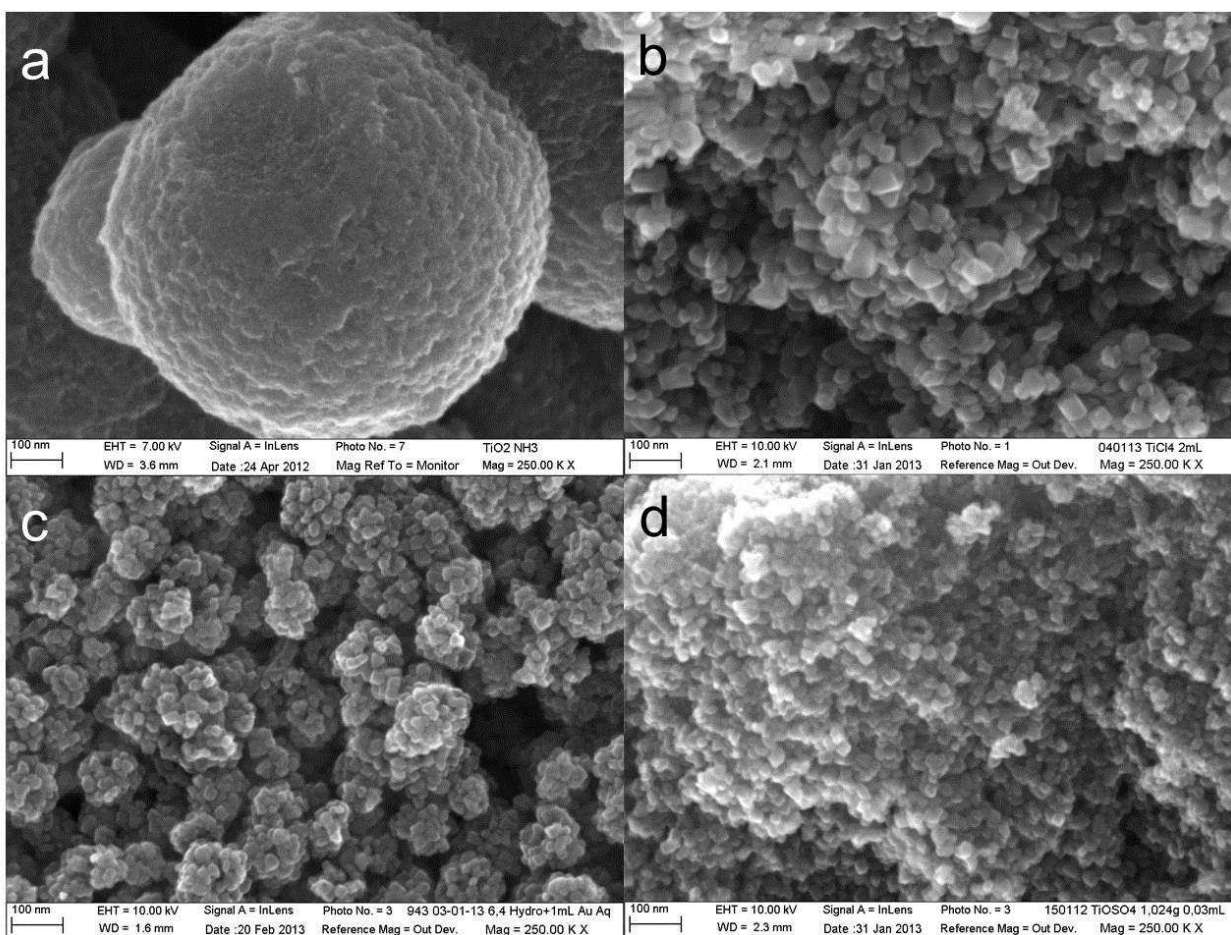


Figure II-26: Clichés MEB des poudres de TiO_2 issues des synthèses A (a), B (b), C (c) et D (d).

2. *Synthèse et caractérisations des nanoparticules d'or*

Des nanoparticules d'or ont été synthétisées dans le but d'observer l'influence de la présence de nanoparticules plasmoniques au sein de films de TiO_2 utilisés en tant qu'anode de cellule solaire à colorant. Les nanoparticules d'or présentent une absorption caractéristique, dite plasmonique, due au confinement de leurs électrons et à l'interaction entre le champ électrique du rayonnement incident et la vibration du plasma d'électrons à la surface du métal. La longueur d'onde du pic d'absorption plasmonique dépend entre autres de la taille des nanoparticules. Le but des synthèses suivantes est d'obtenir des nanoparticules dispersées et de tailles homogènes de manière à avoir un ou plusieurs pics (cas des particules anisotropes ou de monocouches de nanoparticules) de longueur d'onde bien définie. L'utilisation de synthèses en voie aqueuse et organique permet l'obtention respective de particules hydrophiles et hydrophobes, ce qui peut influencer sur leur déposition au sein de films de TiO_2 hydrophiles.

2.1. Synthèse par voie aqueuse

Des nanoparticules d'or de 12 nm ont été préparées suivant la méthode proposée par Jana et col. [39]. Une solution aqueuse de 100 ml à 0,25 mM d'acide tétrachloroaurique (HAuCl_4) est chauffée sous reflux à 100 °C dans un ballon de 250 ml. Un volume de 3 ml de solution de citrate de sodium à 34 mM permettant la réduction du sel d'or est ajouté à la solution. La solution subit une série de changements de couleur jusqu'à devenir rouge rubis. Le reflux est alors maintenu pendant 30 minutes puis la solution est refroidie à température ambiante.

La taille et dispersion en taille des particules d'or ont été estimées par MET à partir d'un échantillon de 140 particules (Figure II-27). La taille moyenne des nanoparticules est environ de $12,6 \pm 1,1$ nm. L'histogramme de la distribution en taille est présenté en Figure II-28. La longueur d'onde du pic d'absorption plasmonique de cette solution mesuré par spectroscopie optique est de 526 nm (Figure II-29).

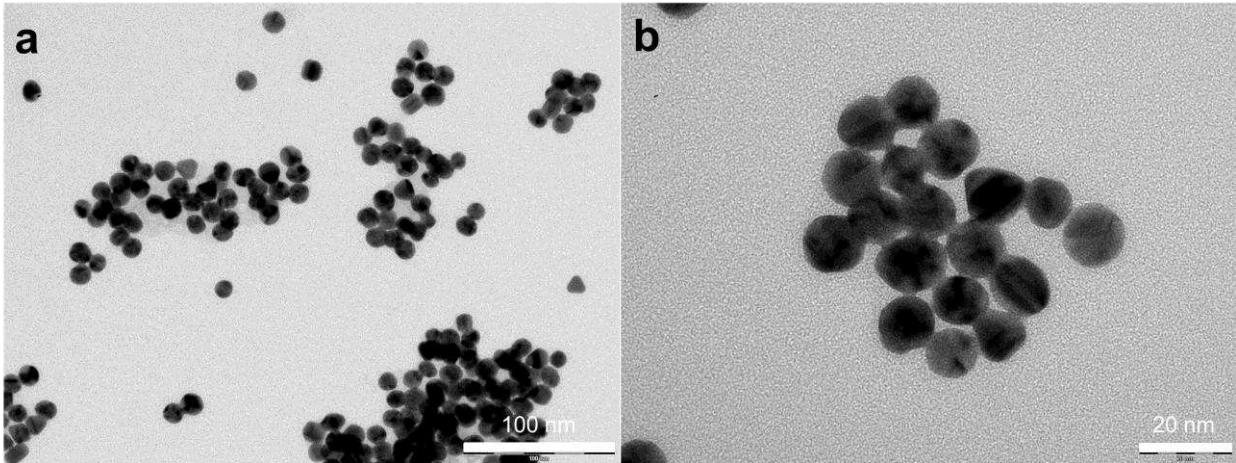


Figure II-27: Clichés MET de nanoparticules d'or synthétisées en solution aqueuse à partir de la méthode de Jana et col.

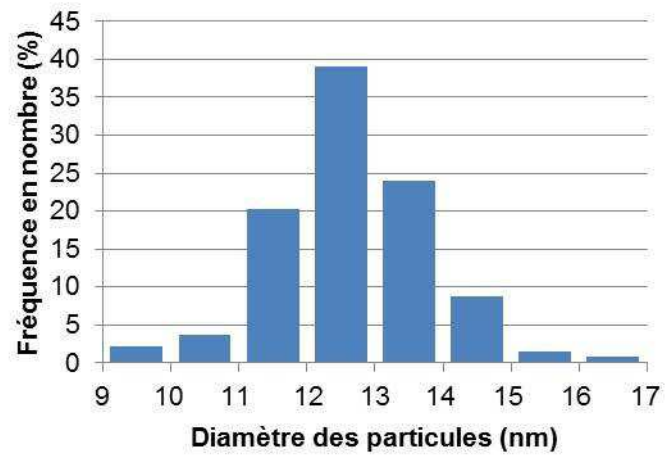


Figure II-28: Distribution en taille des nanoparticules d'or synthétisées en solution aqueuse par la méthode de Jana et col..

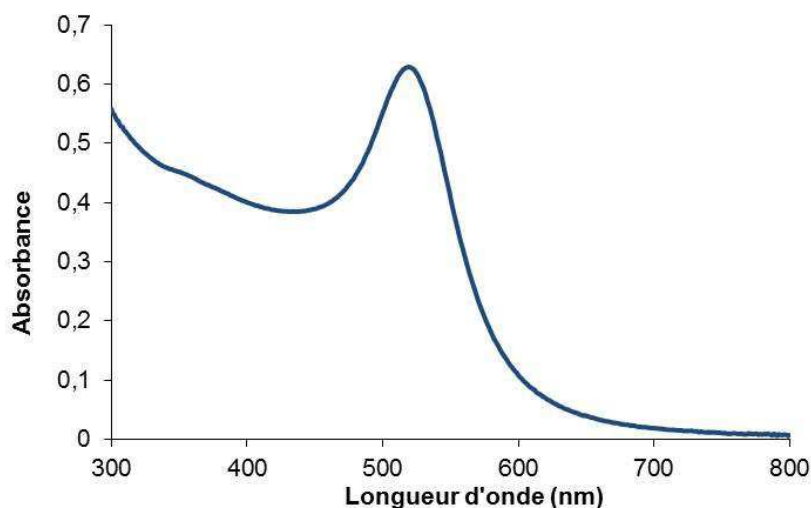


Figure II-29: Spectre d'absorption d'une solution de nanoparticules d'or préparée par la méthode de Jana et col..

Une dispersion de nanobâtonnets d'or en phase aqueuse nous a été fournie par N. Sanson (laboratoire Sciences et Ingénierie de la Matière Molle). Cette solution a été préparée selon la méthode proposée par Sau et col. [40]. Un volume de 0,25 ml de solution aqueuse à 0,01 M d'acide tétrachloroaurique est ajouté à 7,5 ml de solution du stabilisant tensioactif CTAB (bromure de cetyltriméthylammonium) à 0,1 M dans un tube à essai. Un volume de 0,6 ml du réducteur 0,1 M NaBH_4 à 0°C est ensuite rapidement versé dans la solution qui est agitée pendant 2 min. Cette solution est maintenue à 25 °C pendant 2 heures puis utilisée pour la croissance des nanotubes.

Une autre solution est préparée par mélange de 4,75 ml de CTAB à 0,1 M, 0,2 ml de HAuCl_4 à 0,04 M puis 0,03 ml de AgNO_3 à 0,01 M et agitée doucement. Enfin, un volume de 0,032 ml de réducteur acide acétique à 0,1 M puis 0,025 ml de la première solution sont ajoutés. La solution est doucement agitée pendant 10 secondes puis laissée à température ambiante sans agitation pendant 3 heures.

La dispersion formée est constituée de nanobâtonnets d'or d'une cinquantaine de nm et environ 15 nm de largeur et de quelques nanoparticules sphériques (Figure II-30). La solution est conservée à 30 °C pour éviter la cristallisation du CTAB et centrifugée 2 fois avant utilisation pour enlever l'excès de CTAB.

Les pics d'absorption plasmonique des modes longitudinal et transversal sont situés respectivement à 711 nm et 515 nm (Figure II-31).

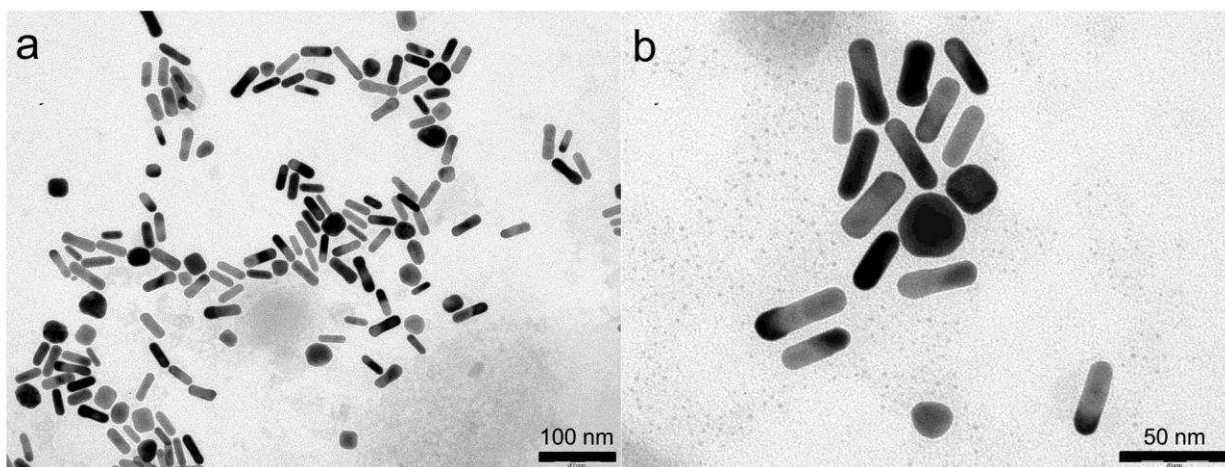


Figure II-30: Clichés MET de nanobâtonnets d'or synthétisés à partir de la méthode de Sau et col. [40].

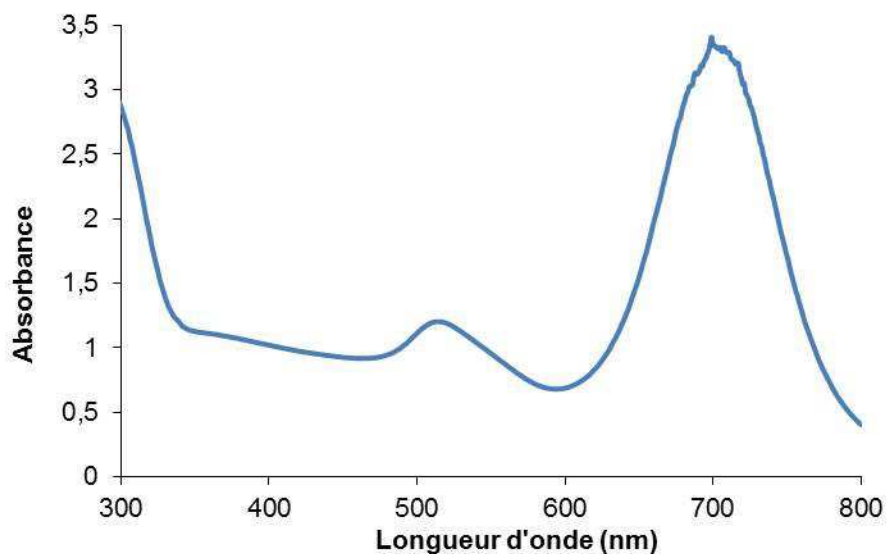


Figure II-31: Spectre d'absorption d'une solution de nanobâtonnets d'or préparée par la méthode de Sau et col..

2.2. Synthèse par voie organique

Le solvant utilisé dans ce type de synthèse doit être de préférence aprotique (chloroforme, dichlorométhane, toluène, hexane...) pour permettre un meilleur contrôle de la réduction du

précurseur métallique. Des nanoparticules d'or de 2 nm (Figure II-32) et 6 nm (Figure II-33) ont été synthétisées.

Les nanoparticules de 2 nm ont été synthétisées en dispersant 0,1 g du stabilisant stérique dodecanethiol et 0,1 g de ClAuPPh_3 dans 5 mL de CHCl_3 jusqu'à obtention d'une solution translucide. Une masse de 0,1689 g du réducteur tertbutylamine a ensuite été ajoutée avec 2 mL d'éthanol et 5 mL de CHCl_3 pour débiter la réduction. La solution est par la suite agitée à température ambiante pendant 24 h pour atteindre l'équilibre de la réaction et une dispersion de nanoparticules de taille homogène. Ces particules s'agrégent cependant très rapidement par la suite et doivent être utilisées dans les 24 h suivantes. De plus, il s'est avéré que leur dispersion dans une matrice était très difficile en raison d'une agglomération très importante dès que la solution sèche. Ces particules n'ont donc pas été utilisées par la suite.

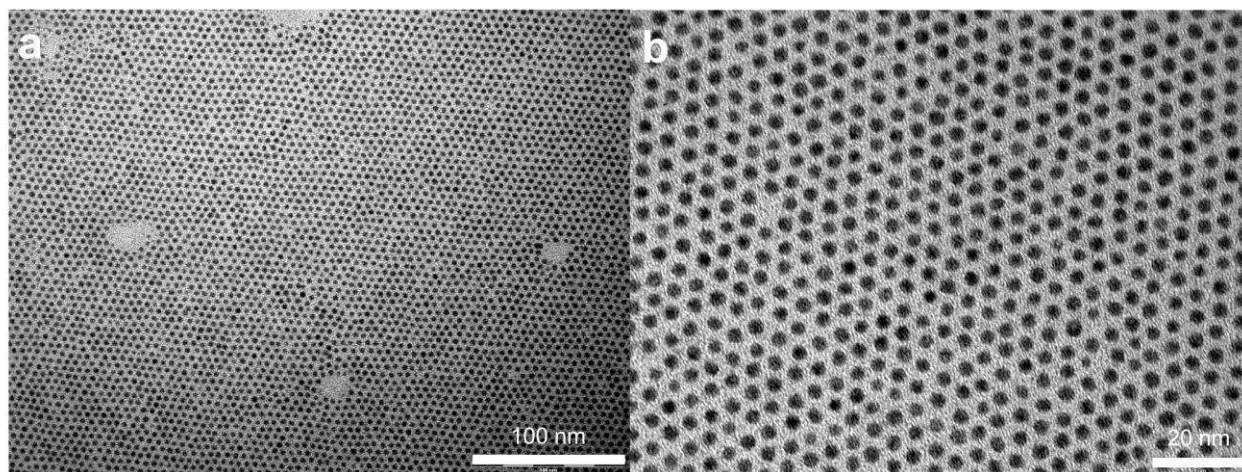


Figure II-32: Clichés MET de nanoparticules d'or de 2 nm synthétisées à partir de ClAuPPh_3 dans CHCl_3 .

Les nanoparticules de 6 nm ont été obtenues en dispersant 0,1 g de dodecanethiol et 0,1 g de ClAuPPh_3 dans 20 ml de benzène jusqu'à obtention d'une solution translucide. Une masse de 0,174 g de tertbutylamine a ensuite été ajoutée. La solution a été ensuite mélangée à 55 °C pendant 5 minutes. Ces particules peuvent être séchées au rotavapor à 40 °C sous vide primaire puis dispersées dans d'autres solvants. Une redispersion dans l'hexane puis un stockage à 7 °C ont été utilisés en raison d'une meilleure stabilité du sol dans ce solvant et à cette température. Ces particules peuvent être conservées ainsi plusieurs mois sans subir de changement de taille.

Une centrifugation de 5 minutes à 3900 tours/min permet de discriminer les quelques agglomérats éventuellement formés après plusieurs semaines.

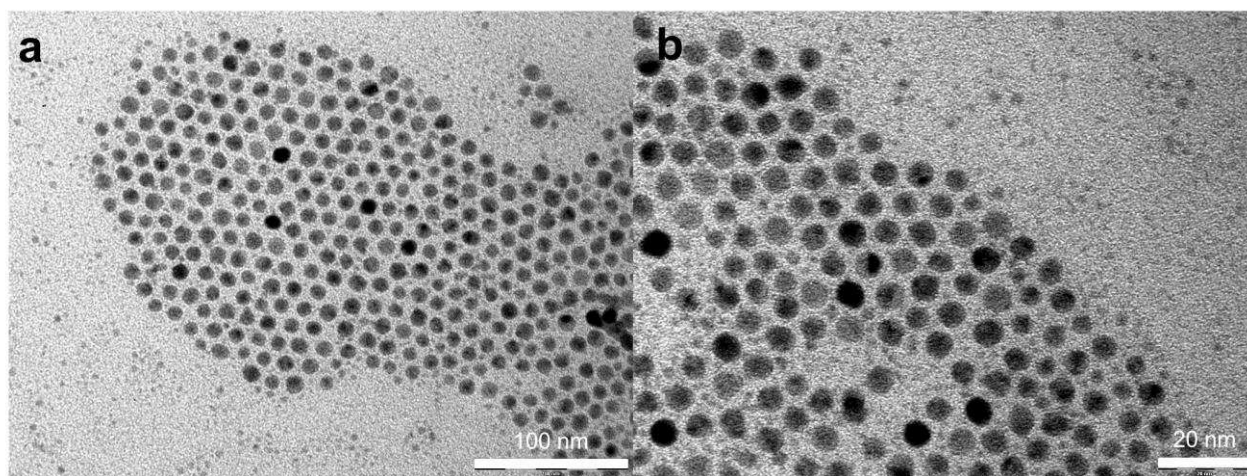


Figure II-33: Clichés MET de nanoparticules d'or de 6 nm synthétisées à partir de ClAuPPh_3 dans C_6H_6 .

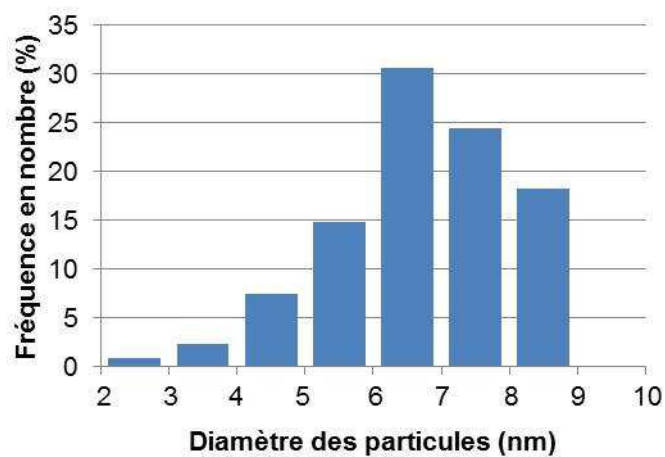


Figure II-34: Distribution en taille des nanoparticules d'or synthétisées à partir de ClAuPPh_3 .

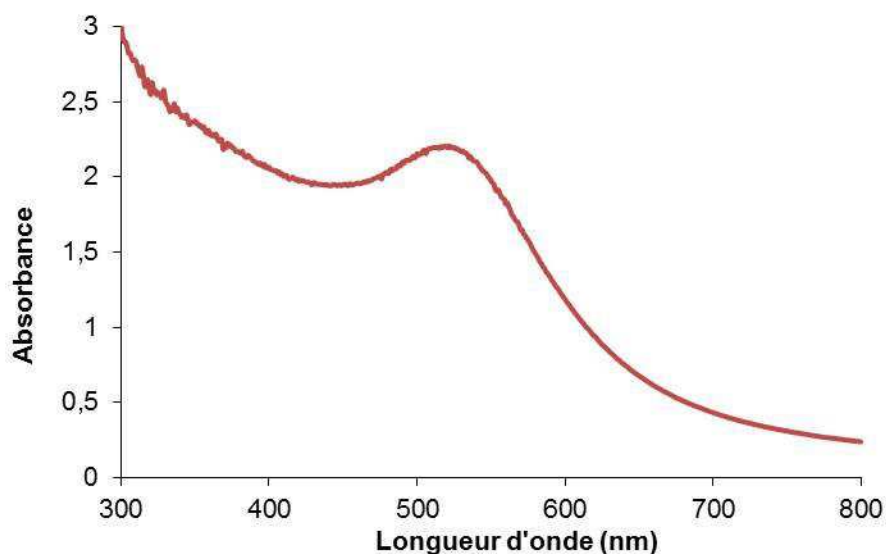


Figure II-35: Spectre d'absorption d'une solution de nanoparticules d'or de 6 nm.

La taille moyenne des particules déterminée par MET est de $5,7 \pm 1,3$ nm. L'histogramme de la distribution en taille de 1700 particules est présenté Figure II-34. Le pic d'absorption plasmonique de la solution est situé à 531 nm (Figure II-35). Cette longueur d'onde d'absorption est particulièrement intéressante pour sa proximité avec le maximum d'absorption du colorant N719, situé à 533 nm, ce qui pourrait favoriser les synergies entre le plasmon et le colorant [41].

2.3. Conclusion

Les synthèses de nanoparticules d'or présentées ici, en milieu aqueux ou organique, permettent d'obtenir des nanoparticules non agrégées avec une dispersion en taille limitée. Ces différentes méthodes permettent un contrôle de la taille (entre 2 et 15 nm) et de la forme des nanoparticules (sphériques ou bâtonnets), ainsi que de leur hydrophilicité. Il est probable que ce dernier facteur joue un rôle important sur la dispersion des nanoparticules d'or au sein de films mésoporeux de dioxyde de titane. Les nanoparticules de 6 nm sont particulièrement intéressantes pour la proximité de leur maximum d'absorption (531 nm) avec celui du colorant N719 (533 nm) ainsi que pour leur plus faible aggrégation. Les nanoparticules d'or issues de ces synthèses ont été employées pour la mise en forme de films composites Au-TiO₂.

3. Conclusion du chapitre II

Les synthèses mises en œuvre ont permis l'obtention de poudres de TiO_2 de surface spécifique supérieure à $40 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, phase anatase et de taille et d'agglomération contrôlée par la nature du précurseur de Ti utilisé, sa concentration initiale ainsi que par les températures de synthèse et des éventuels traitements thermiques ultérieurs. Nous avons retenu des synthèses permettant d'obtenir des poudres de TiO_2 avec des tailles et morphologie différentes : une hydrolyse à température ambiante (synthèse A) et de deux hydrolyses en conditions hydrothermales utilisant TiOSO_4 (synthèse C et D) comme précurseur ainsi que d'une synthèse en condition hydrothermale à partir d'un gel de TiCl_4 hydrolysé (synthèse B).

Les synthèses de nanoparticules d'or en solution aqueuse ou organique ont permis l'obtention de nanoparticules d'or non agrégées et de dispersions en tailles limitées. Le contrôle de la taille et de la forme des nanoparticules a permis l'obtention de pics plasmoniques entre 515 nm et 711 nm. Les particules les plus intéressantes dans le cadre de l'étude de l'impact des nanoparticules d'or sur le fonctionnement des cellules solaires à colorant sont celles de 6 nm obtenues en phase organique en raison du recouvrement de l'absorption plasmonique et du colorant N719 ainsi que de leur faible agglomération après déposition.

Le chapitre suivant traite de la préparation de ces films et de la dispersion des nanoparticules d'or en leur sein.

4. Références

1. Sankapal, B., Sartale, S., Luxsteiner, M. & Ennaoui, A. Chemical and electrochemical synthesis of nanosized TiO_2 anatase for large-area photon conversion. *Comptes Rendus Chim.* **9**, 702–707 (2006).
2. Karuppuchamy, S. & Jeong, J. M. Synthesis of nano-particles of TiO_2 by simple aqueous route. *J. Oleo Sci.* **55**, 263–266 (2006).
3. Karuppuchamy, S. Cathodic electrodeposition of oxide semiconductor thin films and their application to dye-sensitized solar cells. *Solid State Ionics* **151**, 19–27 (2002).
4. Sankapal, B., Luxsteiner, M. & Ennaoui, a. Synthesis and characterization of anatase- TiO_2 thin films. *Appl. Surf. Sci.* **239**, 165–170 (2005).

5. Sankapal, B., Sartale, S., Luxsteiner, M. & Ennaoui, A. Chemical and electrochemical synthesis of nanosized TiO₂ anatase for large-area photon conversion. *Comptes Rendus Chim.* **9**, 702–707 (2006).
6. Lu, J. *et al.* Synthesis and characterization of TiO₂ nanopowders from peroxotitanium solutions. *Mater. Chem. Phys.* **115**, 142–146 (2009).
7. Hidalgo, M. C., Sakthivel, S. & Bahnemann, D. Highly photoactive and stable TiO₂ coatings on sintered glass. *Appl. Catal. A Gen.* **277**, 183–189 (2004).
8. Hidalgo, M. C. & Bahnemann, D. Highly photoactive supported TiO₂ prepared by thermal hydrolysis of TiOSO₄: Optimisation of the method and comparison with other synthetic routes. *Appl. Catal. B Environ.* **61**, 259–266 (2005).
9. Ichinose, H., Terasaki, M. & Katsuki, H. Properties of Peroxotitanium Acid Solution and Peroxo-Modified Anatase Sol Derived From Peroxotitanium Hydrate. *J. sol-gel Sci. Technol.* **22**, 33–40 (2001).
10. Sample Preparation Bombs. at <http://www.parrinst.com/wp-content/uploads/downloads/2011/06/4700MB_Parr_Sample-Preparation-Vessels-Literature.pdf>
11. Ito, S. *et al.* Fabrication of thin film dye sensitized solar cells with solar to electric power conversion efficiency over 10%. *Thin Solid Films* **516**, 4613–4619 (2008).
12. Xu, H. & Gao, L. New evidence of a dissolution–precipitation mechanism in hydrothermal synthesis of barium titanate powders. *Mater. Lett.* **57**, 490–494 (2002).
13. Barbe, C. *et al.* Nanocrystalline titanium oxide electrodes for photovoltaic applications. *J. Am. Ceram. Soc.* **80**, 3157–3171 (1997).
14. Kolen'ko, Y. Synthesis of nanocrystalline TiO₂ powders from aqueous TiOSO₄ solutions under hydrothermal conditions. *Mater. Lett.* **57**, 1124–1129 (2003).
15. Yanqing, Z., Erwei, S., Zhizhan, C., Wenjun, L. & Xingfang, H. Influence of solution concentration on the hydrothermal preparation of titania crystallites. *J. Mater. Chem.* **11**, 1547–1551 (2001).
16. Rehan, M., Lai, X. & Kale, G. Hydrothermal synthesis of titanium dioxide nanoparticles studied employing in situ energy dispersive X-ray diffraction. *CrystEngComm* **13**, 3725–3732 (2011).
17. Carp, O. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Prog. Solid State Chem.* **32**, 33–177 (2004).
18. Umebayashi, T. *et al.* Sulfur-doping of rutile-titanium dioxide by ion implantation: Photocurrent spectroscopy and first-principles band calculation studies. *J. Appl. Phys.* **93**, 5156 (2003).
19. Ohno, T. *et al.* Preparation of S-doped TiO₂ photocatalysts and their photocatalytic activities under visible light. *Appl. Catal. A Gen.* **265**, 115–121 (2004).
20. Periyat, P., Pillai, S. S. C., McCormack, D. E., Colreavy, J. & Hinder, S. J. Improved high-temperature stability and sun-light-driven photocatalytic activity of sulfur-doped anatase TiO₂. *J. Phys. Chem. C* **112**, 7644–7652 (2008).
21. Pillai, S. C. *et al.* Synthesis of High-Temperature Stable Anatase TiO₂ Photocatalyst. *J. Phys. Chem. C* **111**, 1605–1611 (2007).

22. Machida, M., Norimoto, K. & Kimura, T. Antibacterial Activity of Photocatalytic Titanium Dioxide Thin Films with Photodeposited Silver on the Surface of Sanitary Ware. *J. Am. Ceram. Soc.* **88**, 95–100 (2004).
23. Verwey, E. J. W. Theory of the Stability of Lyophobic Colloids. *J. Phys. Chem.* **51**, 631–636 (1947).
24. Smoluchowski, M. Drei vortrage uber diffusion, brownsche bewegung und koagulation von kolloidteilchen. *Zeitschrift für Phys.* **17**, 557–85 (1916).
25. Fuchs, N. Über die stabilität und aufladung der aerosole. *Zeitschrift für Phys.* **89**, 736–43 (1934).
26. Hamaker, H. H. C. The London—van der Waals attraction between spherical particles. *physica* **4**, 1058–1072 (1937).
27. De Boer, J. H. The influence of van der Waals' forces and primary bonds on binding energy, strength and orientation, with special reference to some artificial resins. *Trans. Faraday Soc.* **32**, 10 (1936).
28. Hogg, R., Healy, T. W. & Fuerstenau, D. W. Mutual coagulation of colloidal dispersions. *Trans. Faraday Soc.* **62**, 1638 (1966).
29. Bhattacharjee, S., Elimelech, M. & Borkovec, M. DLVO interaction between colloidal particles: Beyond Derjaguin's approximation. *Croat. Chem. Acta* **71**, 883–903 (1998).
30. Semmler, M., Rička, J. & Borkovec, M. Diffusional deposition of colloidal particles: electrostatic interaction and size polydispersity effects. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **165**, 79–93 (2000).
31. Hsu, J. & Liu, B. Electrical interaction energy between two charged entities in an electrolyte solution. *J. Colloid Interface Sci.* **217**, 219–36 (1999).
32. Ohshima, H. Electrophoretic mobility of soft particles in concentrated suspensions. *J. Colloid Interface Sci.* **225**, 233–42 (2000).
33. Sun, N. & Walz, J. A model for calculating electrostatic interactions between colloidal particles of arbitrary surface topology. *J. Colloid Interface Sci.* **234**, 90–105 (2001).
34. Kallay, N. & Žalac, S. Stability of Nanodispersions: A Model for Kinetics of Aggregation of Nanoparticles. *J. Colloid Interface Sci.* **253**, 70–76 (2002).
35. Čolić, M., Fuerstenau, D. W., Kallay, N. & Matijević, E. Lyotropic effect in surface charge, electrokinetics, and coagulation of a hematite dispersion. *Colloids and Surfaces* **59**, 169–185 (1991).
36. Gennes, P. De. Nanoparticles and dendrimers: Hopes and illusions. *Croat. Chem. acta* **71**, 833–6 (1998).
37. You-jun, Y. A. N., Xiao-qing, Q. I. U., Hui, W., Li-Ping, L. & Guang-She, L. H₂O₂ -Promoted Size Growth of Sulfated TiO₂ Nanocrystals. *chinese J. structural Chem.* **27**, 622–628 (2008).
38. Ito, S. *et al.* Low-temperature synthesis of nanometer-sized crystalline TiO₂ particles and their photoinduced decomposition of formic acid. *J. Colloid Interface Sci.* **216**, 59–64 (1999).
39. Jana, N. R., Gearheart, L. & Murphy, C. J. Evidence for Seed-Mediated Nucleation in the Chemical Reduction of Gold Salts to Gold Nanoparticles. *Chem. Mater.* **13**, 2313–2322 (2001).

40. Sau, T. K. & Murphy, C. J. Seeded high yield synthesis of short Au nanorods in aqueous solution. *Langmuir* **20**, 6414–20 (2004).
41. Photiphitak, C., Rakkwamsuk, P., Muthitamongkol, P., Sae-kung, C. & Thanachayanont, C. Effect of Silver Nanoparticle Size on Efficiency Enhancement of Dye-Sensitized Solar Cells. *Int. J. Photoenergy* **2011**, (2011).

Chapitre III. Résultats sur la mise en forme des films à base de nanoparticules Au/TiO₂

1. Introduction

Comme l'étude bibliographique l'a montrée, il existe de nombreuses techniques pour la formation de couches nanostructurées.

Les techniques d'autoassemblage permettent un très bon contrôle de la structure des films formés mais sont mal adaptées à l'application cellules solaires à colorant, car la formation de couches de plusieurs micromètres d'épaisseur est longue et fastidieuse.

Les techniques d'enductions classiques telles que l'enduction centrifuge, le trempage retrait ou l'enduction par lame sont très utilisées en laboratoire et sont adaptables à l'industrie mais ne permettent pas un contrôle fin de la microstructure.

La technique de centrifugation développée lors de cette thèse apparaît comme intermédiaire entre ces deux approches puisqu'elle permet un contrôle poussé de la microstructure, comme les techniques d'auto-assemblage, tout en étant adapté au dépôt de films d'épaisseur micrométrique, comme les techniques d'enduction.

Au sein de ce chapitre, la présentation de la technique sera tout d'abord illustrée par la réalisation de films de différentes morphologies. Les caractérisations des films seront présentées, avec une attention particulière pour leur homogénéité et leur adhérence. La formation de films composites par imprégnation en volume des films de TiO₂ par des nanoparticules d'or ou par dépôt surfacique de nanoparticules cœur-écorce sera ensuite décrite avant d'aborder la stabilité thermique de l'or au sein des films. Par la suite, nous nous intéresserons aux propriétés optiques des films et plus particulièrement à la diffusion et à l'énergie de la bande interdite des films de TiO₂. Enfin, la diffusion de masse au sein des films et à leur réactivité en fonction de la présence d'or en leur sein étudiée par SECM (*Scanning ElectroChemical Microscopy*).

2. Mise en forme de films Au/TiO₂ par centrifugation

2.1. Morphologie des films de TiO₂ déposés par centrifugation

La méthode de centrifugation permet de créer un flux de particules vers le substrat et ainsi d'améliorer la cinétique de dépôt par forces électrostatiques. Cette méthode originale encore peu développée a été notamment utilisée pour accélérer le dépôt de nanoparticules d'or par assemblage électrostatique en alternance avec du poly(diallyldiméthylammonium chloride) [1] ou pour améliorer la qualité de films électrodéposés [2,3], avec notamment une vitesse d'électrodépôt doublée [4], une meilleure relaxation des contraintes au sein des matériaux déposés [3], un ordre fractal de plus petite dimension [5], une plus grande stabilité de l'électroactivité [6], ou encore une structure plus ordonnée et plus résistante mécaniquement [7].

Alors que les champs électriques ne peuvent promouvoir l'assemblage que de particules chargées sur substrat conducteur et que les champs magnétiques ne peuvent promouvoir que l'assemblage de particules magnétiques, les méthodes exploitant le champ gravitationnel ou l'effet centrifuge permettent de promouvoir le dépôt de toute particule immergée dans un fluide de densité plus faible. Cette méthode de centrifugation permet aussi d'obtenir un film sans inclure d'adjuvants au dépôt. Elle permet ainsi de réduire le nombre d'étapes d'élaboration en se débarrassant d'étapes de post-traitement tels qu'un rinçage ou traitement thermique requis en présence d'adjuvants. Contrairement aux techniques classiques d'autoassemblage, il ne s'agit pas ici de dépôt de couche monoparticulaires mais d'un dépôt de type sédimentation, formé par l'agglomération rapide du matériau contre le substrat. Cette technique permet donc de former des couches de quelques centaines de nanomètres à plusieurs dizaines de micromètres en une seule étape.

Une des principales conditions nécessaires au dépôt est que le substrat doit avoir une affinité particulière avec la matière déposée. Ainsi, un substrat hydrophobe ne peut ainsi pas adhérer à du TiO₂ chargé en surface, de même que la neutralisation des charges positives en surface du TiO₂ par un traitement basique (ammoniaque) réduit l'adhérence du film à un substrat hydrophile.

Le substrat utilisé par la suite est constitué d'un verre recouvert d'une couche conductrice et transparente de type FTO (*Fluorine-doped Tin Oxide*, $\text{SnO}_2\text{:F}$) de nom commercial TEC10. Initialement, la cohésion s'est révélée assez faible entre ce substrat et la couche granulaire déposée. Plusieurs méthodes ont été développées pendant cette thèse pour améliorer cette cohésion.

La colonne d'eau présente au-dessus de l'échantillon exerce sur lui une pression déterminée par la formule $P = 2m\pi r^{-1} f^2$ avec P la pression en Pa, m la masse de la colonne d'eau en kg, r le rayon en mètres du cercle décrit par l'échantillon et f la fréquence de rotation de l'échantillon par seconde. Par exemple, dans les conditions standards de cette étude, un échantillon placé au fond d'un tube rempli de 6,5 cm d'eau tournant à une vitesse de 3900 tours/min dans une centrifugeuse de rayon 12 cm, subit une pression d'environ 1,3 MPa. En comparaison avec la technique utilisée par Yamagushi et col. pour promouvoir l'adhérence de TiO_2 sur un substrat souple [8] utilisant une pression mécanique de 100 MPa, notre technique par centrifugation est plus douce et s'appuie sur une promotion de l'interaction électrostatique et un autoassemblage plutôt que sur une déformation plastique des agglomérats.

Les poudres de TiO_2 issues des synthèses A, B, C et D précédemment présentées (chapitre II) ont été utilisées pour déposer des films granuleux sur des substrats de verre. Quelques caractéristiques de ces poudres sont rappelées dans le Tableau III-1. Le substrat est collé avec du ruban adhésif double face au fond d'un bouchon de tube à essai en pyrex. Le tube est alors rempli d'une dispersion aqueuse du TiO_2 à déposer. Le schéma de ce dispositif est présenté en Figure III-1.

Tableau III-1: Rappel des propriétés des poudres issues des synthèses A, B, C et D.

Type de synthèse de TiO_2	Précurseur Ti	Taille de cristallite (nm)	Surface spécifique ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	Etat d'agglomération
Synthèse A	TiOSO_4	20	45	agglomérats micrométriques
Synthèse B	TiCl_4	29	47	non aggloméré
Synthèse C	TiOSO_4	22	90	agglomérats d'environ 90 nm
Synthèse D	TiOSO_4	14	130	non aggloméré mais dense

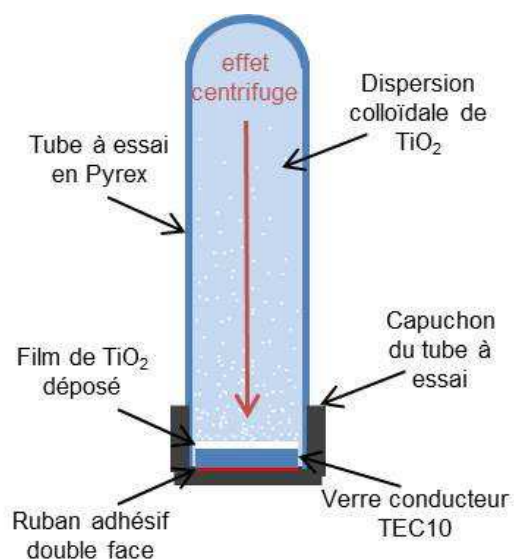


Figure III-1 : Schéma du dispositif expérimental du dépôt de TiO_2 par centrifugation.

La contrainte exercée sur l'échantillon est modulée expérimentalement en faisant varier la hauteur de la colonne d'eau ou la vitesse de rotation. Une pression faible (inférieure à 50 kPa) induit une faible adhérence au substrat pouvant entraîner une couverture inhomogène du substrat, une redispersion du TiO_2 dans la phase liquide ou un effritement du film séché. Une durée et vitesse de centrifugation minimales sont requises pour assurer une adhérence correcte ainsi qu'une bonne reproductibilité (environ 10 min et 3000 tours/min). Un temps ou une vitesse de centrifugation inférieurs conduisent à la dégradation de la qualité des dépôts alors que l'augmentation de ces deux paramètres permet d'améliorer l'adhérence des dépôts. Nous avons donc choisi d'effectuer les dépôts à la vitesse maximale de rotation de la centrifugeuse, 3900 tours/min, pendant 30 min.

La quantité de TiO_2 introduite permet de modifier la quantité de matière déposée (et donc l'épaisseur du film) de manière linéaire (Figure III-2). L'épaisseur moyenne de chaque film a été mesurée par profilométrie mécanique et la masse des films a été obtenue par pesée du substrat de verre avant et après dépôt du film de TiO_2 par centrifugation. Des films de quelques centaines de nm à 30 μm d'épaisseur ont été réalisés. Une certaine proportion de poudre n'adhère pas suffisamment au substrat et reste en solution après la centrifugation.

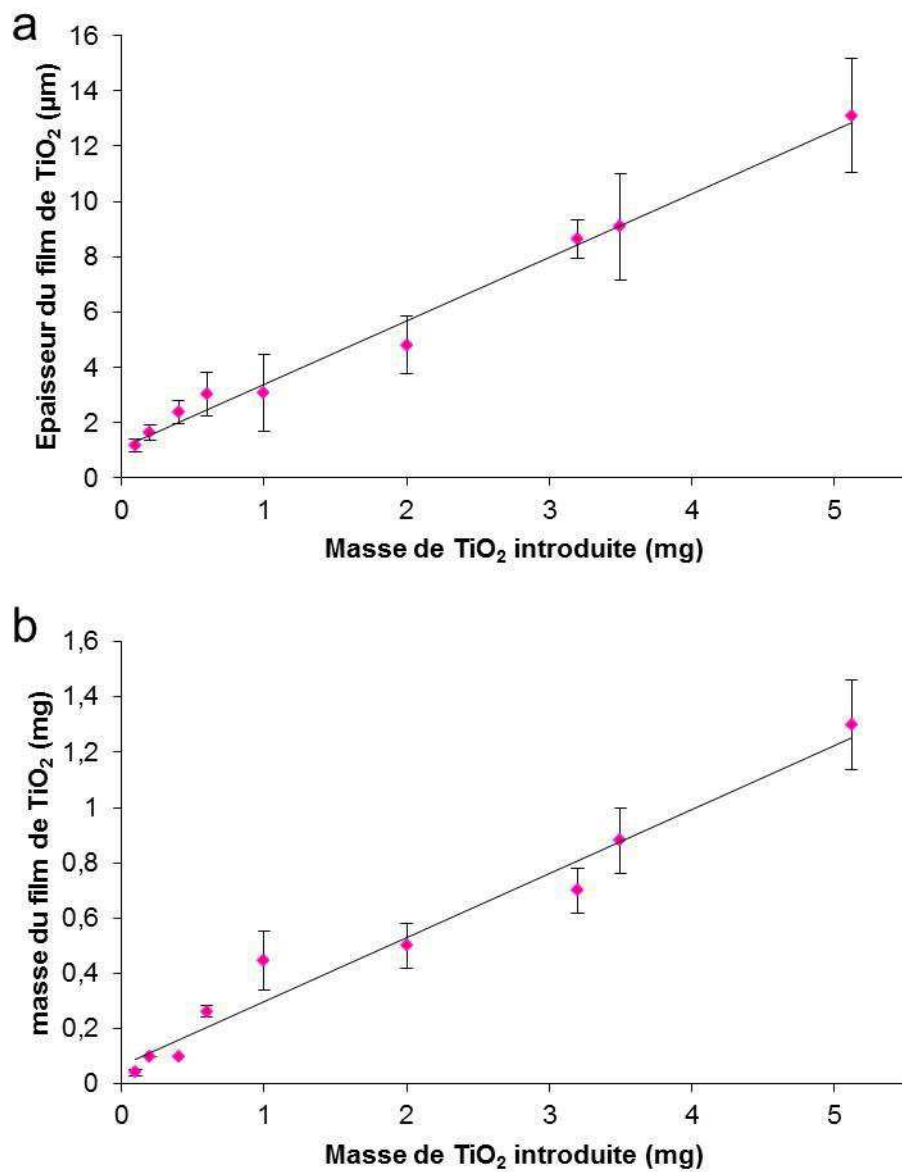


Figure III-2: Evolution de l'épaisseur (a) et de la masse (b) des films de TiO_2 déposé en fonction de la masse de poudre issue de la synthèse A introduite.

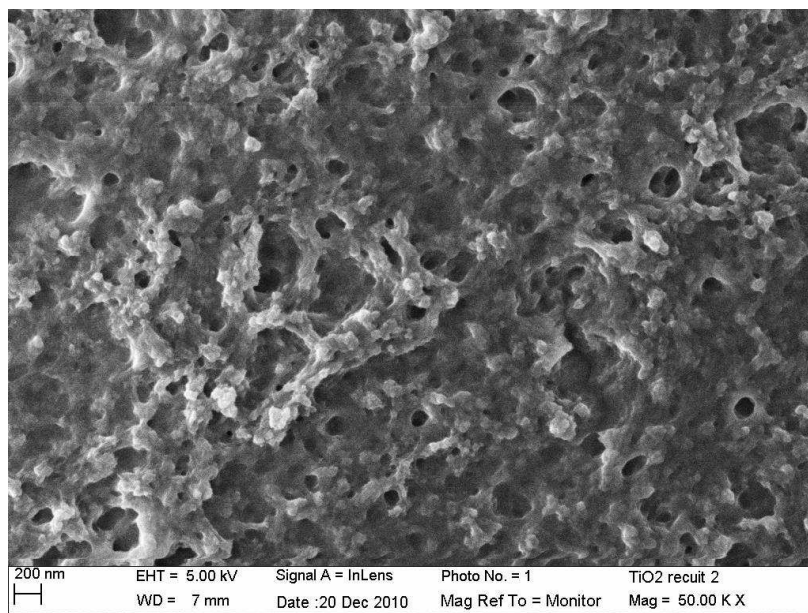


Figure III-3 : Cliché MEB de la surface d'un dépôt d'hydroxyde de titane obtenu par centrifugation au cours de la réaction d'hydrolyse à température ambiante de TiOSO_4 par H_2O_2 (synthèse A).

La centrifugation peut aussi permettre d'isoler les particules formées à un moment clé de la réaction de croissance en solution. Cette technique a été testée lors de la réaction à température ambiante de réduction du TiOSO_4 dissout en phase aqueuse par H_2O_2 (synthèse A). Ici, le film obtenu montre l'existence des agrégats caractéristiques du produit de cette réaction dès 30 minutes après le début de la réaction (Figure III-3). Ces agrégats sont encore de taille réduite et prisonniers d'un réseau amorphe de complexes de titane à un état intermédiaire d'hydrolyse.

Enfin, la centrifugation hiérarchise les particules (ou agrégats) déposés, les plus lourds se trouvent emportés en premier et sont déposés plus rapidement, ils se retrouvent majoritairement en bas du film (Figure III-4). Une poudre de distribution en taille bimodale permet alors de créer une bicouche avec une ségrégation des particules en fonction de leur taille.

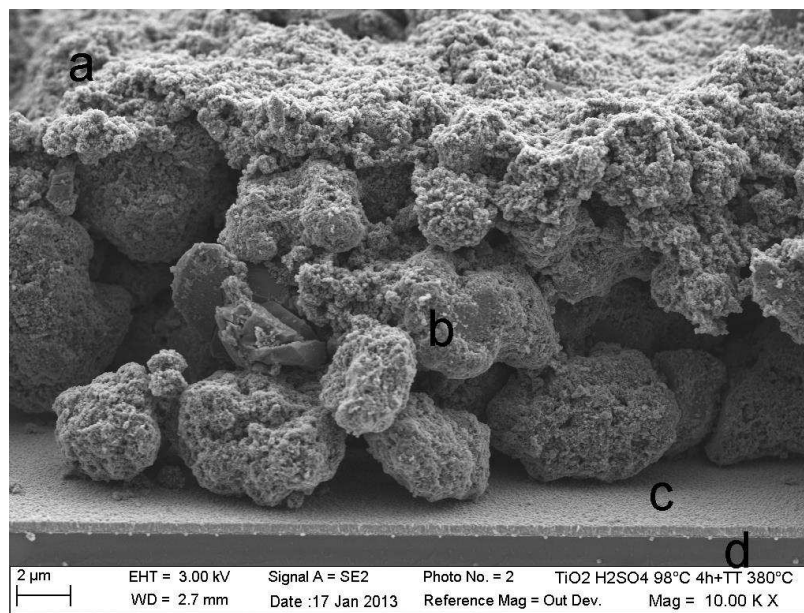


Figure III-4: Cliché MEB de la section d'une couche granulaire de TiO_2 comprenant des agglomérats nanométriques (a) et micrométriques (b) sur une couche conductrice principalement composée de SnO_2 (c) déposée sur du verre (d).

L'utilisation d'une poudre présentant de tels agglomérats, entraîne la formation d'un film inhomogène. La sonication permet de défaire les agrégats les moins cohésifs. La décantation après sonication et le prélèvement de la partie supérieure du volume de dispersant permet de discriminer les agrégats massifs restants du reste de la poudre, entraînant l'obtention de films plus homogènes (Figure III-5).

Une déposition séquentielle permet de réaliser des multicouches. Il est ainsi possible de réaliser des films plus épais. La Figure III-6 montre un film réalisé par deux dépôts consécutifs par centrifugation. La limite entre les deux films est visible sur la droite de l'image. Il est aussi possible de mettre en forme des films inhomogènes en déposant, par exemple, une couche de particules fines puis une seconde couche de particules plus grosses (Figure III-7). Les films doivent être séchés et stabilisés avant de pouvoir servir de substrat pour un nouveau dépôt. Différentes méthodes permettant d'augmenter la stabilité des films sont présentées dans la section suivante.

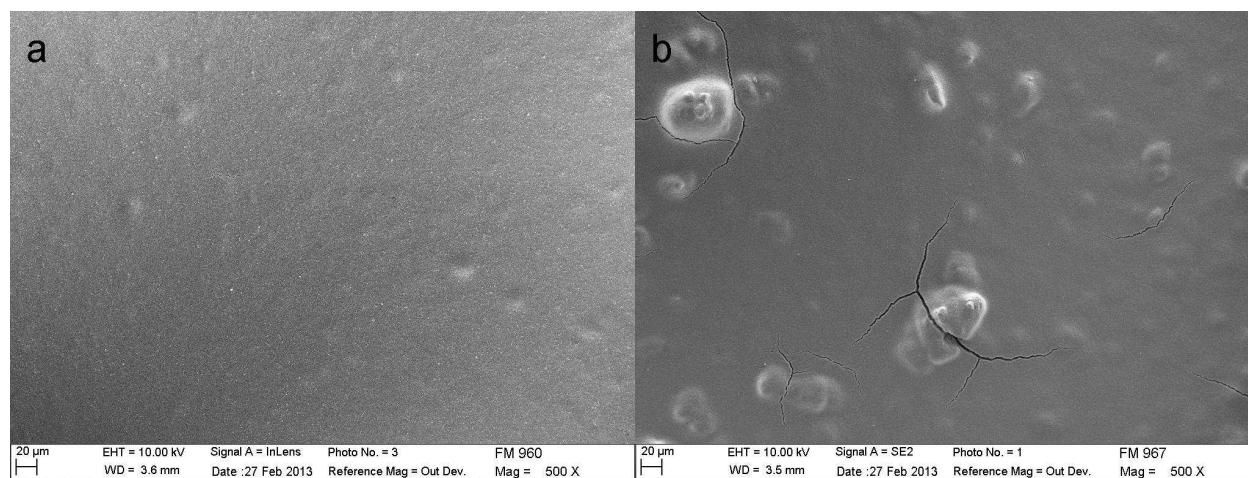


Figure III-5: Clichés MEB de la surface de films déposés à partir d'une dispersion de TiO_2 issu de la synthèse C décantée (a) ou non décantée (b).

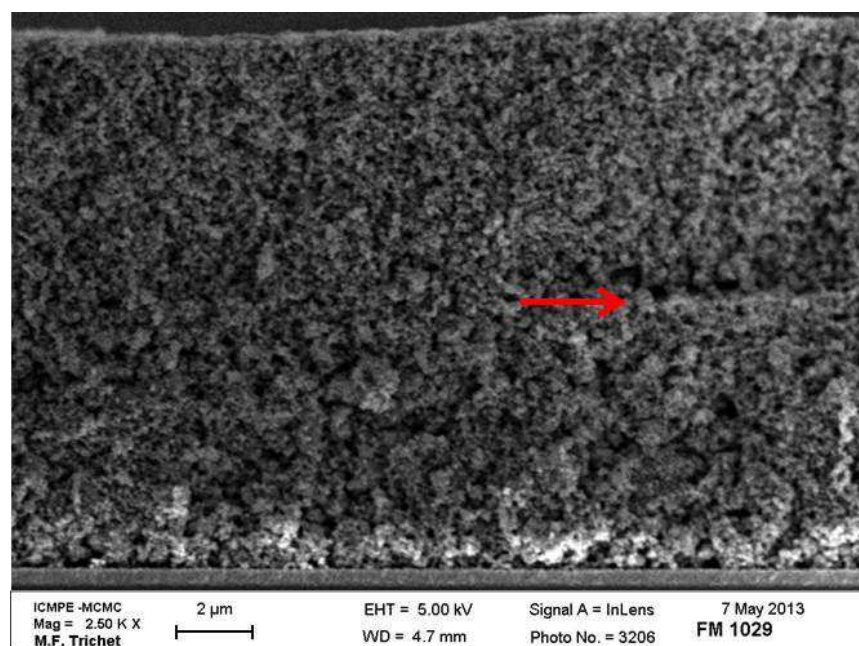


Figure III-6: Cliché MEB de la section d'un dépôt de deux couches homogènes de TiO_2 issu de la synthèse C.

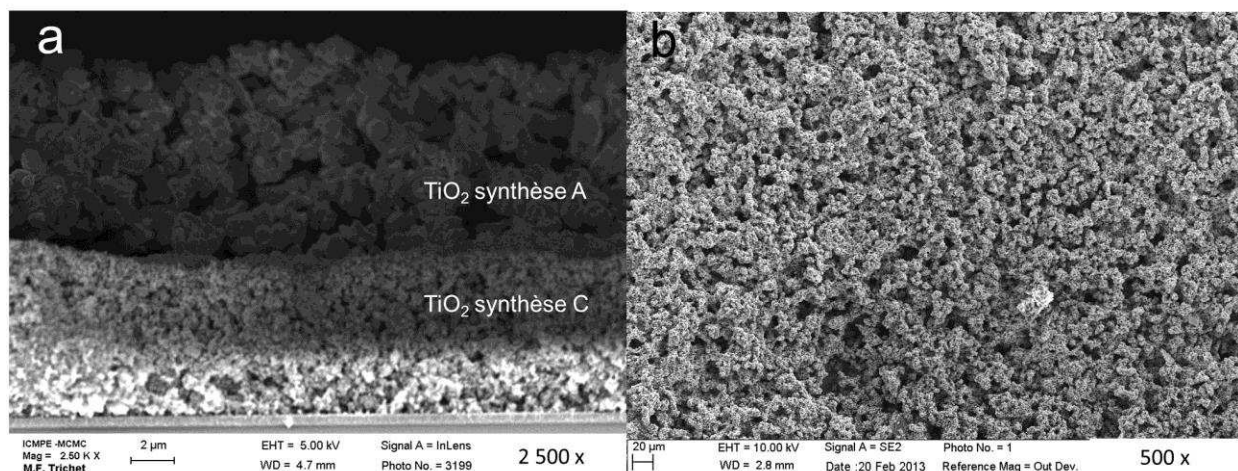


Figure III-7: Clichés MEB de la section (a) et de la surface (b) d'un dépôt de deux couches de TiO_2 issu de la synthèse A et de la synthèse C de granulométrie différente.

La porosité des films déposés par centrifugation a été évaluée à partir de la densité du film (calculée à partir de la masse, surface et épaisseur du film) et de la densité théorique de l'anatase. La porosité moyenne obtenue par cette approche est de 61 % (± 15 %) pour les films issus de la synthèse A et de 82 % (± 11 %) pour les films de TiO_2 issus de la synthèse C.

Les films déposés par centrifugation à partir des poudres A, B, C et D présentent des morphologies contrôlées par l'état d'agglomération des poudres. La surface des films de TiO_2 issu de la synthèse A est ainsi beaucoup plus irrégulière que la surface des films B, C et D. L'épaisseur des films a été modulée par la quantité de poudre introduite avant centrifugation et des films de 300 nm à plus de 30 μm ont été déposés. La taille des porosités au sein des films est déterminée par la taille des particules primaires et des agglomérats et est par conséquent supposée inchangée par le dépôt de la poudre par centrifugation. La morphologie de la poudre contrôle aussi la densité surfacique des contacts entre le film et le substrat. Il est donc attendu que les films formés de plus petites particules ou de plus petits agglomérats soient aussi les plus cohésifs.

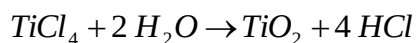
2.2. Adhérence des films de TiO_2 sur substrat TEC10

Une bonne adhérence des films de TiO_2 au substrat est essentielle dans le cadre de l'utilisation des films au sein de cellules solaires à colorant. Une délamination des films de TiO_2

et du TEC10 entraîne une perte de contact et empêche la collecte des photoélectrons par le TEC10. L'adhérence des films de TiO₂ sur le substrat de verre TEC10 peut être améliorée par différents prétraitements de la surface du substrat.

L'immersion du substrat dans une solution « piranha » (2/3 vol. acide sulfurique à 30 % et 1/3 H₂O₂ à 30 %) à 50 °C pendant 30 min permet de nettoyer sa surface ainsi que d'y greffer des groupements hydroxyles, qui faciliteront ensuite l'accrochage de composés hydrophiles, comme les poudres TiO₂ préparées. Les substrats sont ensuite soigneusement rincés à l'eau distillée, à l'éthanol et à l'acétone puis séchés à 80 °C dans une étuve..

Les substrats peuvent ensuite soumis à un second traitement de surface basé sur l'hydrolyse de TiCl₄ afin de former une couche interfaciale de TiO₂ d'épaisseur nanométrique entre le substrat de verre conducteur et le film de TiO₂ d'épaisseur micrométrique ensuite déposé par centrifugation. Le but de ce second traitement de surface est entre autres d'augmenter l'hydrophilicité du substrat de manière à obtenir une meilleure adhésion du TiO₂ sur celui-ci. Cette couche est aussi utile dans le cadre de l'utilisation des films au sein de cellules solaires à colorant car elle permet d'éviter la recombinaison des photoélectrons et d'améliorer le rendement. Les substrats sont baignés dans une solution aqueuse de TiCl₄ 0,04 M à 70 °C pendant 30 min, comme proposé par Sauvage et col. [9,10] pour le dépôt d'une couche mince de TiO₂ par la réaction d'hydrolyse:



L'épaisseur du film formé dans ces conditions mesurée par profilométrie mécanique est d'environ 15 nm. La faible épaisseur déposée rend très difficile la caractérisation du film en MEB, cependant les observations semblent cohérentes avec l'épaisseur mesurée et avec l'hypothèse d'un recouvrement homogène du substrat par les particules de TiO₂ (Figure III-8). Des analyses par diffusion dynamique de la lumière ont montré qu'à 0,04 M et 70 °C, l'hydrolyse de TiCl₄ provoquait la formation. Il est possible de modifier l'épaisseur de ce dépôt en faisant varier la concentration du bain de TiCl₄. Ainsi, pour une couche déposée à partir d'une solution

10 fois plus concentrée ($[\text{TiCl}] = 0,4 \text{ M}$) l'épaisseur augmente de 15 nm à environ 100 nm. L'utilisation d'une couche plus épaisse n'a pas d'impact sur l'adhésion du film de TiO_2 .

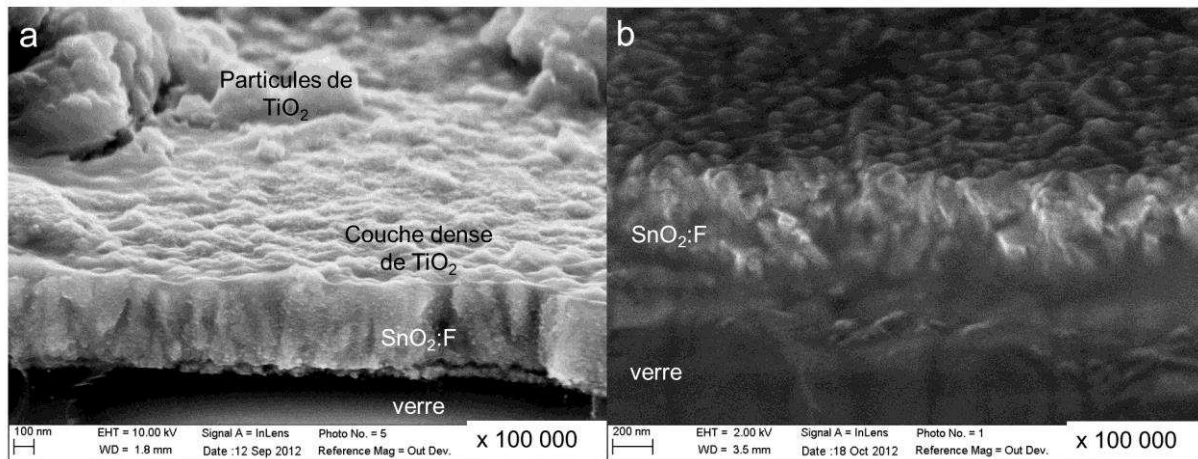


Figure III-8: Clichés MEB (section) d'une couche nanométrique de TiO_2 recouvrant un substrat TEC10 et quelques particules d'anatase (a) et du substrat de TEC10 seul (b).

L'évolution de l'hydrophilicité des substrats a été observée par tensiométrie. Les moyennes observées des angles de contacts entre une goutte d'eau distillée et le TEC10 brut (a), traité au piranha (b) puis immergé dans le bain de TiCl_4 (c) sont respectivement de 105° , 90° et 80° (Figure III-9), ce qui illustre la pertinence de l'approche adoptée, la surface du substrat est plus hydrophile après le premier traitement et encore plus après le second.

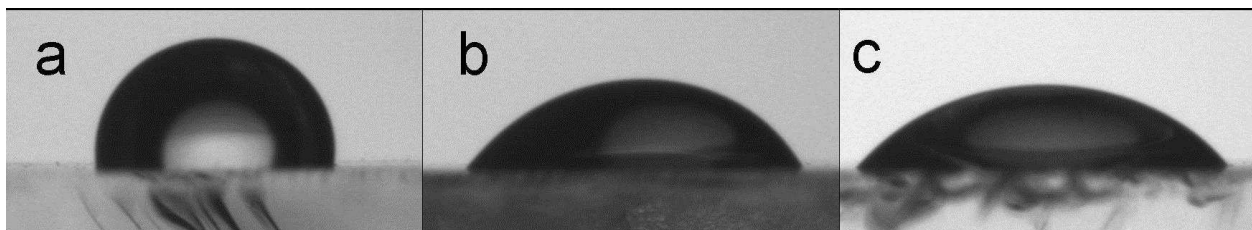


Figure III-9: Clichés de gouttes d'eau sur TEC 10 brut (a), traité à l'acide piranha (b) puis au TiCl_4 à 0,04 M (c).

La profilométrie a été utilisée pour tester la résistance à la rayure des films avec une pointe de $25 \mu\text{m}$ de diamètre et une vitesse de déplacement de $1000 \mu\text{m}/\text{min}$. Un film de TiO_2 issu de la synthèse A déposé sur un substrat non préparé se raye dès l'application d'une pression

de 5 bars, alors que les films déposés sur des substrats prétraités par immersion dans une solution piranha et par hydrolyse de TiCl_4 0,04 M résistent typiquement à des pressions de 10 bars, ce qui démontre l'augmentation de l'adhérence des films de TiO_2 suite à la préparation de surface du substrat.

Un post-traitement au TiCl_4 permet d'améliorer encore plus la résistance à la rayure, et donc l'adhérence des films déposés par centrifugation. Après dépôt d'une couche micrométrique de TiO_2 par centrifugation, un premier traitement thermique à 500 °C pendant 30 min est réalisé en amont du post-traitement TiCl_4 de manière à renforcer la cohésion de la couche déposée. L'échantillon est ensuite immergé 30 min dans une solution aqueuse de TiCl_4 0,04 M à 70 °C. Après rinçage à l'eau et séchage à température ambiante, un second traitement thermique à 500 °C pendant 30 min est réalisé de manière à cristalliser la couche amorphe de TiO_2 déposée par l'hydrolyse de TiCl_4 . La limite d'élasticité des films de particules de 1 μm , les plus fragiles préparés lors de ce travail, est respectivement de moins de 5 bars après séchage du film, environ 10 bars après traitement thermique et plus de 50 bars (maximum mesurable sur notre appareil) après traitement TiCl_4 .

Les traitements par TiCl_4 sont fréquemment utilisés sur des couches minces de TiO_2 destinées aux cellules solaires à colorant. La couche de TiO_2 permet d'améliorer la cohésion du film, augmenter la rugosité de la couche mince et donc l'adsorption de colorant [11,12], accélérer le transfert de charge entre le colorant et le TiO_2 [12] et augmenter la diffusion [13].

Les différentes techniques permettant d'améliorer la cohésion du film de TiO_2 sur le substrat TEC10 sont complémentaires. L'immersion du substrat dans une solution « piranha » permet à la fois de nettoyer le TEC10 et d'augmenter son hydrophilicité. Le dépôt d'une couche dense de TiO_2 à la surface du TEC10 permet par la suite une seconde augmentation de l'hydrophilicité et constitue une barrière aux recombinaisons des photo-électrons dans le cadre de l'utilisation des films au sein de cellules solaires à colorant. Le traitement thermique à 500 °C renforce la cohésion du film de TiO_2 , ce qui permet une seconde immersion en phase aqueuse lors du post-traitement du film au TiCl_4 . A l'issue de ces procédés, tous les films résistent à la

délamination et à la déformation lors de test de résistance à la rayure sous des contraintes de 50 bars.

2.3. Etude de la fissuration des films

Dans le cadre de la formation du dépôt du matériau actif d'une électrode sur un substrat conducteur, la formation de fissures doit être évitée autant que possible. En effet, l'exposition directe de la surface du support conducteur à l'électrolyte peut entraîner un transfert électronique ne passant pas par le film déposé. Ceci entraîne, dans le cas de la cellule solaire à colorant, une perte d'efficacité par la recapture électronique lors de la réduction du couple électrolytique sur le substrat conducteur.

La fissuration du film intervient lors de son séchage à température ambiante. Les forces capillaires entre les particules semi-immergées tendent à rapprocher les particules et engendrer une contraction du film. La cohésion entre les particules et l'adhérence du film au substrat s'opposent à la rétraction du film. Lorsque l'adhérence du film au substrat est plus faible que la cohésion entre les particules (cas du TiO_2 issu de la synthèse A), les contraintes peuvent entraîner la rétraction du film dans son ensemble et sa séparation du substrat. Lorsque l'adhérence au substrat est plus forte que la cohésion entre les particules (cas du TiO_2 issu de la synthèse C), les contraintes provoquent la formation de fissures.

La formation de ces fissures dépend de l'épaisseur du film déposé. Lorsque le film sèche, les particules s'agrègent et les contraintes se développant dans le plan du substrat peuvent plus difficilement être évacuées par le déplacement des particules du film. Ces contraintes issues de la contraction du film pendant son séchage peuvent être estimées par la relation suivante [14]:

$$\sigma = [E_Y / (1 - \nu)] \times [(f_s - f_r) / 3]$$

où σ représente les contraintes de contraction (Pa), E_Y est le module de Young du matériau formant le film (Pa), ν est le coefficient de poisson, f_s est la fraction volumique de solvant dans le film avant séchage et f_r la fraction résiduelle de solvant dans le film après séchage.

La contrainte dans des films constitués de particules non agglomérées est aussi dépendante de la force exercée par la capillarité sur les particules lors du séchage. La taille des porosités dans le film est proportionnelle à la taille des particules. Plus ces porosités interparticulaires sont petites, plus la force capillaire est importante [15], ce qui augmente la cohésion entre les particules.

Pour des films adhérant au substrat, l'épaisseur critique pour la propagation des fissures est donnée par la relation suivante [16,17]:

$$e_c = (K_{lc} / \sigma \Omega)^2$$

où e_c est l'épaisseur critique, K_{lc} est l'intensité critique de contrainte traduisant la limite d'élasticité, σ est la contrainte de contraction et Ω est une fonction dépendante du ratio entre le module élastique du film et celui du substrat. Pour des films plus épais que e_c , l'énergie requise pour étendre les fissures est plus grande que l'énergie gagnée par la libération des contraintes près des fissures. La fissuration n'est alors pas observée [18].

Les contraintes de contraction et l'épaisseur critique des films dépendent fortement des propriétés des poudres de TiO_2 les composant, en particulier de la taille des particules et de leur état d'agglomération. De plus comme nous allons le voir les contraintes de contraction dépendent également de l'épaisseur du film.

Lorsqu'une fissure se forme, la relaxation des contraintes élastiques décroît avec la distance x depuis la fissure jusqu'à une distance caractéristique environ égale à l'épaisseur du film e [19] :

$$\frac{\Delta \sigma}{\sigma} = -\frac{e}{x}$$

Cette approche prédit la formation de nouvelles fissures à équidistance des fissures préexistantes et une augmentation de la densité de fissures sur un film plus fin (Figure III-10). La formation de nouvelles fissures demandant une énergie proportionnelle à l'épaisseur du film. Lors de la relaxation de contraintes, l'augmentation de l'épaisseur favorise l'élargissement des fissures par rapport à la création de nouvelles fissures. Ainsi, la taille des fissures augmente avec

l'épaisseur du film (Figure III-10). Il est intéressant de noter que pour le TiO_2 issu de la synthèse D, les contraintes de contraction lors du séchage sont telles que le film formé présente des fissures quelle que soit son épaisseur.

Une délamination partielle a lieu à la base du film lorsque les fissures s'élargissent (Figure III-11). Ce phénomène de délamination permet la relaxation des contraintes à proximité du substrat. Une délamination totale du film peut avoir lieu lorsque la délamination se propage sous l'effet des contraintes. Si la force d'adhésion du film au substrat est plus grande que la force d'élongation du film au niveau du substrat, la délamination n'a pas lieu (encart Figure III-11).

Le séchage du film ayant lieu par sa surface, les contraintes sont d'abord créées dans le haut du film, puis progressent jusqu'à atteindre la partie du film en contact avec le substrat. Il en résulte que la rupture, si elle doit avoir lieu, est initiée à la surface du film et que ces contraintes élastiques tendant à rendre le film convexe aux abords des fissures, amplifient le phénomène de délamination. Il s'ensuit que la délamination est observée préférentiellement sur des films épais.

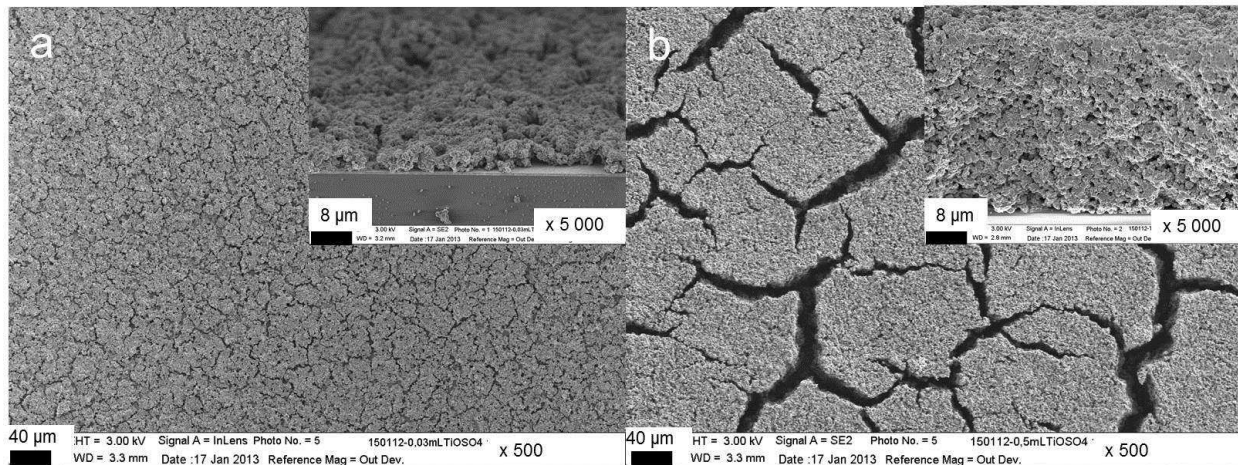


Figure III-10: Clichés MEB de films de TiO_2 de 4µm (a) et 40 µm (b) formés à partir de poudres issues de la synthèse D. Les encarts montrent les sections correspondantes.

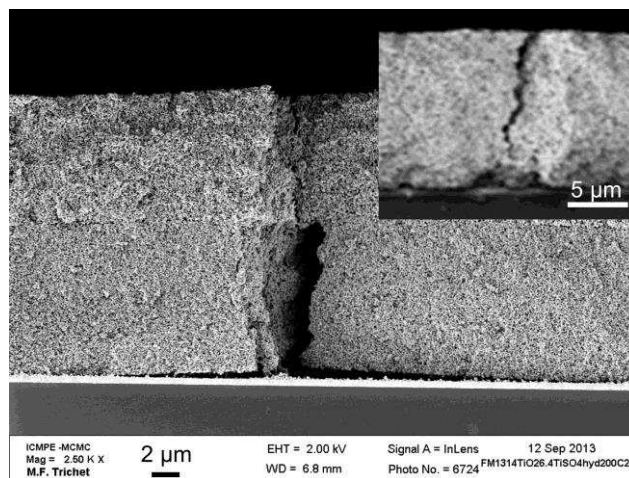


Figure III-11: Cliché MEB de la section de deux films de TiO_2 issu de la synthèse C montrant une délamination partielle (film formé par 2 dépôts successifs) consécutive à la fissuration et une fissuration partielle sans délamination (encart).

La densité de contacts entre particules liées physiquement est responsable de la cohésion du film. La cohésion du film a été évaluée expérimentalement par la résistance à la rayure des films sous une contrainte exercée par une pointe métallique de $2,5 \mu\text{m}$ de diamètre. Les limites d'élasticité des films varie de manière inversement proportionnelle en fonction de la taille des particules indépendantes. Ces particules sont les particules primaires non agglomérées dans le cas du TiO_2 issu de la synthèse B et les agglomérats dans le cas des TiO_2 issus des synthèses A et C. Pour les synthèses B, C et A (taille de particules indépendantes de 30 nm , 90 nm et $1 \mu\text{m}$), la limite d'élasticité est respectivement de plus de 50 bars, 10 bars et moins de 5 bars.

L'accroissement de la cohésion du film entraîne une diminution de K_{Ic} (intensité critique de contrainte) car la relaxation des contraintes par le déplacement des particules les unes par rapport aux autres est pénalisée. Ces contraintes ne peuvent alors être relaxées que par la fissuration du film. Les films composés de petites particules ont donc un comportement plus fragile, tandis que les films composés de particules plus grosses ont un comportement plastique vis-à-vis de la contrainte. Ainsi, les films de TiO_2 issus de la synthèse A ne présentent pas de fissuration pour des épaisseurs allant jusqu'à $30 \mu\text{m}$ alors que les films de TiO_2 issu de la synthèse B fissurent dès $10 \mu\text{m}$ d'épaisseur (Figure III-12).

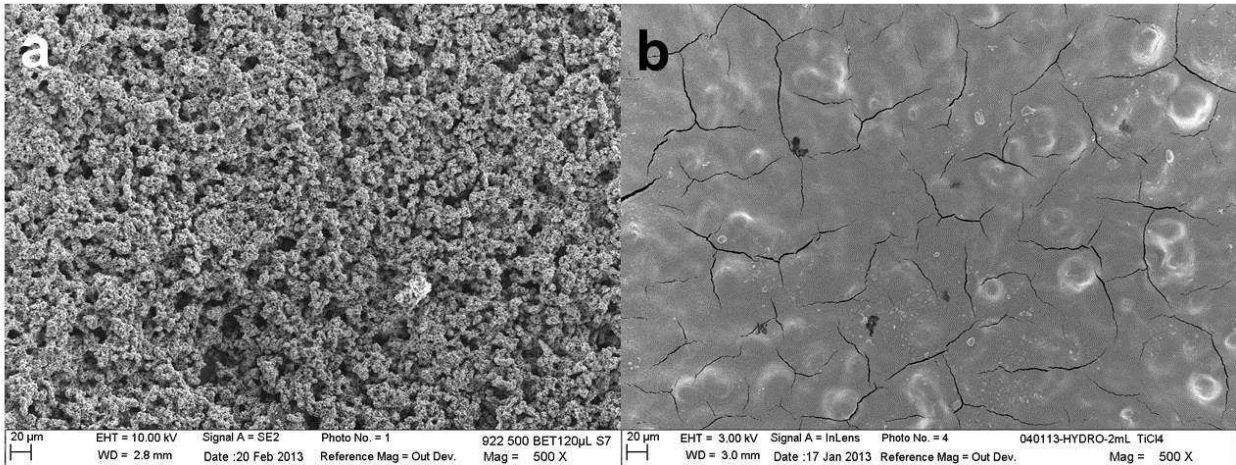


Figure III-12: Clichés MEB des surfaces de films de TiO_2 issus des synthèses A (a) et B (b) avec des épaisseurs respectives de 30 μm et 10 μm .

L'influence de l'épaisseur des films sur la formation de fissures est illustrée par la Figure III-13 qui montre la fissuration de films de TiO_2 de différentes épaisseurs formés à partir de poudres issues de la synthèse C. Pour ces films, l'épaisseur critique e_c est évaluée à 14 μm . En effet, aucune fissure n'est visible pour les épaisseurs de 2 μm et 8 μm . De petites fissures sont visibles pour une épaisseur moyenne de 12 μm mais correspondent aux zones les plus épaisses. Les fissures se forment de manière préférentielle à proximités de défauts, tels qu'une rayure du substrat ou d'inhomogénéités au sein du film telles qu'un agglomérat de particules (Figure III-13d). Ces défauts engendrent une plus faible adhérence au substrat et une cohésion entre particules plus faible en raison d'une plus faible densité de points de contacts ainsi qu'une surépaisseur. Les fissures créées s'étendent à partir de ces défauts au cours du séchage du film.

Les fissures initiales sont aussi des points de formation préférentiels pour de nouvelles fissures. Les contraintes étant relaxées longitudinalement aux fissures créées, les nouvelles fissures se forment toujours perpendiculairement aux fissures initiales (Figure III-13e).

Plus le film est épais, plus l'énergie nécessaire à la rupture des liaisons entre les particules le long de la fissure est élevée. Les films les plus épais déjà fissurés auront donc tendance à libérer leurs contraintes de manière élastique, par l'élargissement des fissures formées, plutôt que par la création de nouvelles fissures (Figure III-13f).

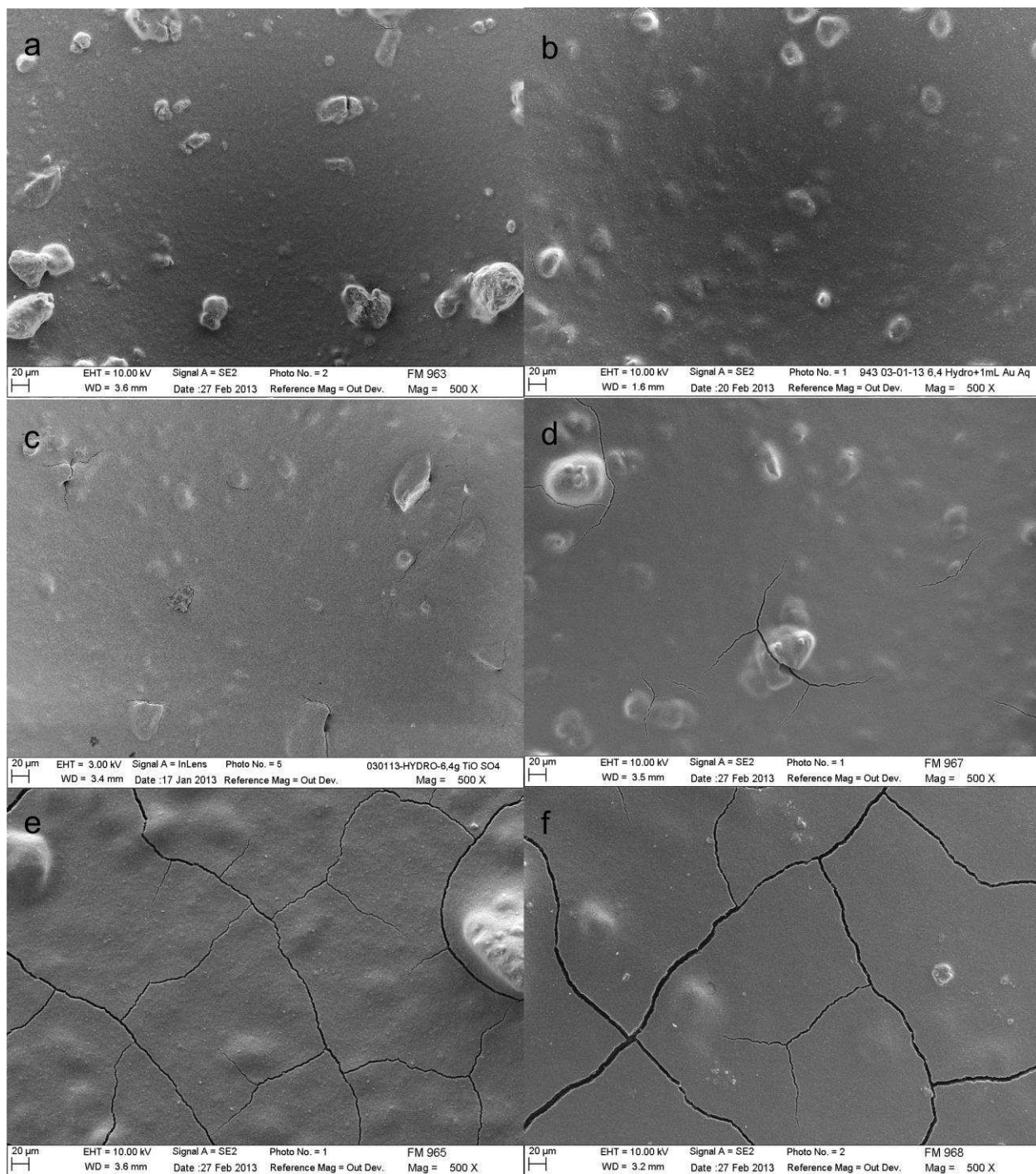


Figure III-13: Clichés MEB de la surface de films de TiO_2 de différentes épaisseurs formés à partir de poudres issues de la synthèse C). Les épaisseurs moyennes des films sont de 2 μm (a), 8 μm (b), 12 μm (c), 14 μm (d), 16 μm (e) et 20 μm (f).

Ainsi l'épaisseur critique observée varie d'environ 3 μm pour les films de particules de 30 nm non agglomérées (TiO_2 issu de la synthèse B) à 12 μm pour les films constitués

d'agglomérats de 100 nm (TiO_2 issu de la synthèse C) à environ 20 μm pour les films constitués d'agglomérats micrométriques (TiO_2 issu de la synthèse A). Plus la taille des particules primaires ou particules agrégées (le cas échéant) est importante, plus e_c est grande.

L'utilisation du dépôt séquentiel permet de déposer plusieurs couches dont l'épaisseur individuelle inférieure à e_c l'une sur l'autre et ainsi d'obtenir la formation de films sans fissures pour des épaisseurs totales supérieures à e_c .

Pour éviter que les contraintes du nouveau film déposé ne provoquent la formation de fissures dans le film sous-jacent, chaque nouveau film déposé est stabilisé par un traitement thermique à 500 °C puis le dépôt d'une fine couche de TiO_2 amorphe par trempage 30 minutes à 70 °C du film dans une solution de TiCl_4 0,04 M. Cette procédure permet également d'optimiser le contact entre les couches déposées et la cohésion du film dans son ensemble.

Le film présenté ci-dessous (Figure III-14) est composé de 4 couches de TiO_2 issu de la synthèse C (TiOSO_4 à 2,5 M). Alors qu'une épaisseur critique de fissuration de 14 μm a été observée préalablement lorsque ce matériau est déposé en simple couche, aucune fissuration n'est visible dans ce film de 36 μm d'épaisseur composé de 4 couches. La dernière couche déposée n'ayant pas fait l'objet de la procédure de stabilisation après dépôt s'est partiellement délaminée lorsque le film a été rompu pour être observé par microscopie électronique à balayage.

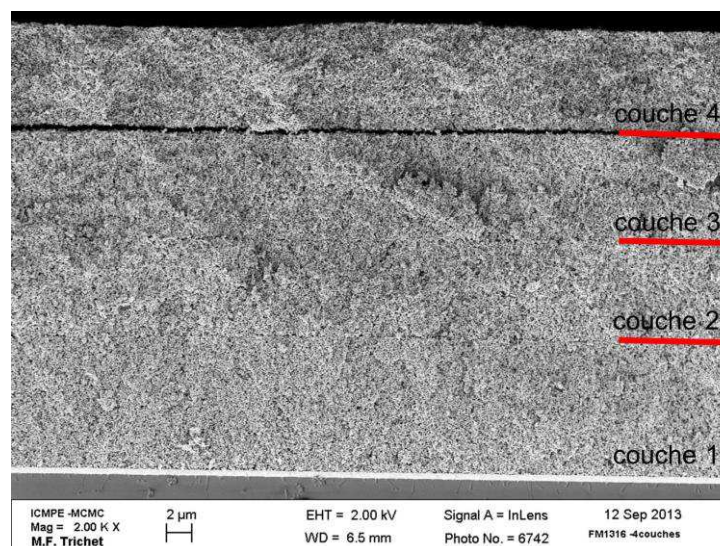


Figure III-14: Cliché MEB de la section d'un film de TiO_2 issu de la synthèse C composé de 4 couches.

Le séchage des films à température ambiante entraîne l'apparition de contraintes dues à la rétraction du film sous l'effet des forces capillaires. Ces contraintes peuvent être responsables de phénomènes de délamination, favorisés par une faible adhérence au substrat, et de fissuration, favorisés par une forte cohésion des particules de TiO_2 au sein du film et une épaisseur de film élevée. Les épaisseurs critiques de fissuration des films formés à partir des TiO_2 issus des synthèses A, B et C ont été évaluées expérimentalement à 20 μm , 3 μm et 12 μm , les films préparés à partir du TiO_2 issu de la synthèse D fissurant quelle que soit leur épaisseur. L'utilisation de dépôts séquentiels permet de contourner efficacement la limitation des épaisseurs de films avant fissuration. Enfin, l'utilisation d'autres techniques de séchage telles que la lyophilisation le séchage en conditions supercritiques [20] pourrait elle aussi permettre d'éviter la fissuration des films.

2.4. Elaboration de films composites Au/ TiO_2

Des films composites métal/ TiO_2 peuvent être élaborés par co-déposition avec des voies chimiques telles que le dépôt chimique en phase vapeur [21], en phase liquide [22,23], le procédé sol gel [24] ou des voies physiques telles que la pulvérisation cathodique [25,26], possiblement assistée par canon à ion [27] ou magnétron [28].

D'autres méthodes sont basées sur la synthèse hétérogène de nanoparticules directement liées à la surface du TiO_2 , comme la photocatalyse, très utilisée dans le cadre de la préparation de catalyseurs composites [29–31] et ayant déjà été appliquée dans le domaine des cellules solaires plasmoniques pour le dépôt de nanoparticules d'or et d'argent sur TiO_2 [32–34]. La réduction du précurseur métallique peut aussi être provoquée par un traitement thermique du matériau imprégné [35–37] ou électrodépôt [38].

Des techniques séquentielles impliquant la synthèse de nanoparticules en milieu homogène avant leur utilisation pour imprégner le film de TiO_2 permettent de mieux contrôler la synthèse des nanoparticules d'or tout en laissant le plus de liberté possible quant au choix du matériau support. Une fois les nanoparticules métalliques formées en phase aqueuse ou organique, le dépôt sur le substrat peut se faire simplement, grâce aux interactions

électrostatiques, par trempage du substrat dans la dispersion colloïdale d'or ou par dépôt de gouttes sur le substrat [32,39].

Le dépôt de gouttes de dispersions colloïdales permet une imprégnation rapide de la matrice et un dépôt des particules d'or suite à l'évaporation du solvant utilisé dans la dispersion. La dispersion colloïdale de nanoparticules doit cependant présenter une stabilité suffisante pour ne pas provoquer l'agrégation des nanoparticules d'or au cours du séchage. Une telle agrégation a rendu impossible la dispersion homogène au sein du TiO_2 de particules d'or de 2 nm dispersées en phase organique. En effet, l'agrégation de ces particules au cours du séchage est responsable de la formation de particules secondaires ayant perdu la couleur rouge caractéristique de l'absorption plasmonique des particules isolées.

Le dépôt de gouttes de dispersions colloïdales peut être utilisé aussi bien avec un milieu aqueux qu'avec un solvant organique apolaire tel que l'hexane (Figure III-15). Le dépôt de nanoparticules en solution aqueuse s'avère beaucoup plus long en raison de la lente évaporation du solvant. Une concentration préalable de la solution par centrifugation 30 min à 14 000 tours/min permet d'accélérer l'imprégnation.

Un avantage du dépôt de gouttes, en plus de sa simplicité, est qu'il n'y a aucune perte de matière. La concentration des solutions en particules ayant été déterminée par spectroscopie visible (en se basant sur une solution étalon dosée par spectrométrie par torche plasma), la quantité d'or introduite est contrôlée précisément par le volume de solution déposée.

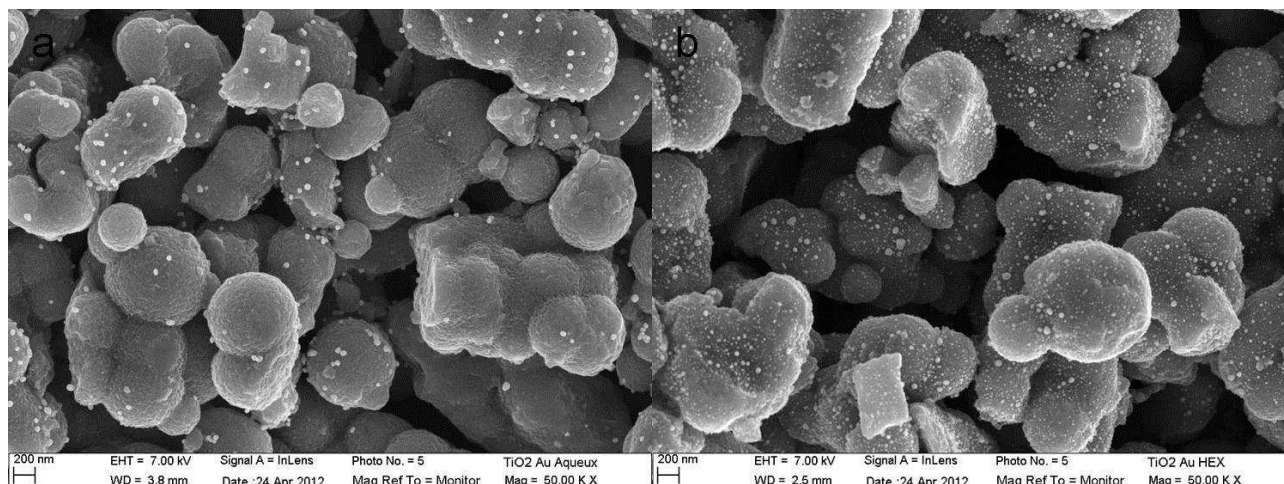


Figure III-15 : Clichés MEB de sections de films de TiO_2 issus de la synthèse A imprégnés d'or par dépôt goutte à goutte de solutions d'or synthétisées par voie aqueuse (a) et organique (b).

Les oxydes mis en contact des solvants organiques de type hexane ou toluène présentent en surface des dipôles permanents. Cela permet l'établissement de liaisons dipôle-charge, dipôle-dipôle (avec des ligands chargés) ou dipôle-dipôle induit en présence respective de nanoparticules métalliques ou ligands chargés, polaires ou polarisables (thiols). L'introduction d'un solvant protique tel que l'éthanol provoque le relargage partiel des nanoparticules insérées dans le film d'oxyde.

La dispersion homogène de nanoparticules au sein du semi-conducteur est permise par la présence d'un équilibre de sorption désorption des nanoparticules en présence de solvant. Cette dispersion peut être fixée de manière définitive par calcination à 200 °C dans l'air pendant 1h, qui a aussi pour effet de détruire les ligands présents en surface des nanoparticules. Ces particules présentent alors une meilleure résistance à la désorption [40].

Le dépôt de gouttes de dispersion colloïdale d'or peut permettre d'obtenir un dépôt statistique de nanoparticules métalliques soit en surface soit dans l'ensemble du volume du film de TiO_2 . Le design du film mésoporeux et le choix de la taille des nanoparticules d'or permettent de contrôler l'imprégnation, qui peut avoir lieu entre les particules primaires ou seulement entre les agrégats formés par ces particules primaires. Le TiO_2 issu de la synthèse A (Figure III-16a) présente des agrégats micrométriques aux porosités trop étroites pour être pénétrées par des nanoparticules de 6 nm tandis que le TiO_2 issu de la synthèse B (Figure III-16b) a une structure

plus homogène formée de nanoparticules peu agglomérées entre lesquelles les particules d'or ont pu s'insérer. Lorsque les porosités sont trop étroites, la forme des agrégats contrôle la répartition des nanoparticules d'or au sein du film (Figure III-17).

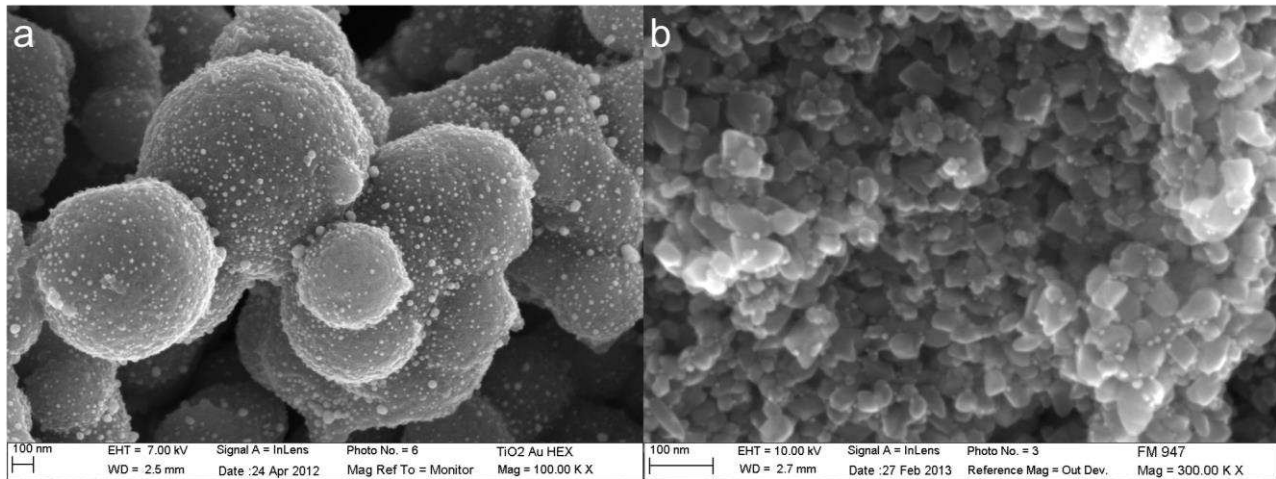


Figure III-16: Clichés MEB de sections de films de TiO₂ issus des synthèses A (a) et B (b) imprégnés par une solution de nanoparticules d'or de 6 nm synthétisées dans le benzène.

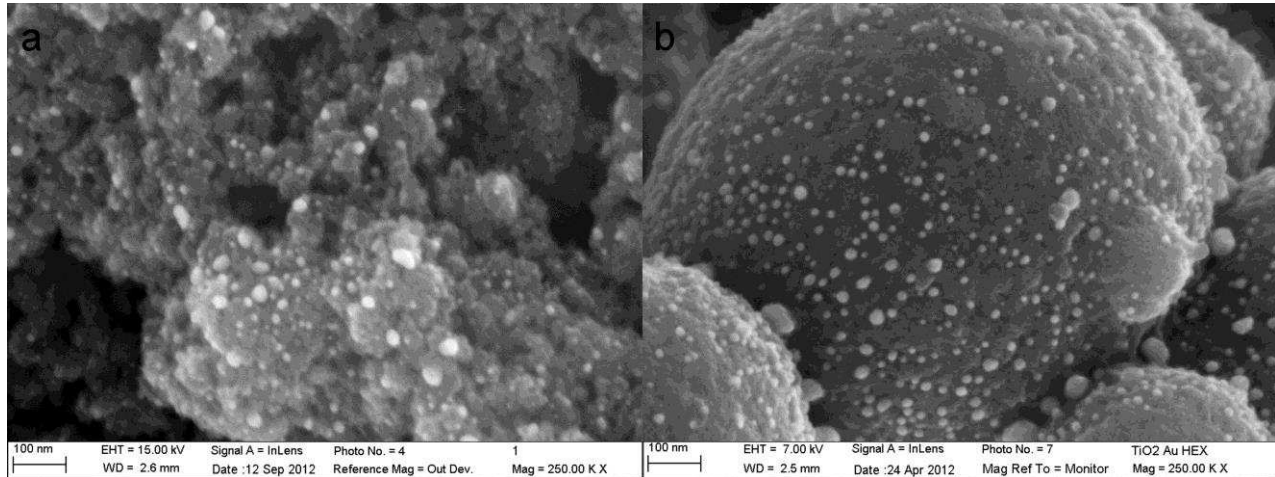


Figure III-17: Clichés MEB de sections de films de particules de TiO₂ synthétisées sous reflux (a) ou issues de la synthèse A (b) montrant la répartition de nanoparticules d'or de 6 nm synthétisées dans le benzène à la surface des agglomérats.

L'homogénéité de la dispersion des nanoparticules d'or aux différentes profondeurs de la couche d'oxyde dépend des caractéristiques du film de TiO₂, en particulier de son état d'agglomération et des dimensions de ses porosités. La répartition des nanoparticules d'or dans

les films de TiO_2 issus de la synthèse B présentant uniquement des nanoporosités est homogène, que ce soit en surface ou au sein du film à différentes profondeurs (Figure III-18). Dans le cas de tels films aux porosités uniquement nanométriques, la capillarité et le mouillage maintiennent la dispersion homogène de la phase liquide au sein du film. La solution sèche alors de manière homogène, ce qui entraîne une dispersion homogène des nanoparticules au sein du film.

En revanche, dans le cas d'un matériau aux porosités micrométriques, comme pour les films formés à partir de poudre issue de la synthèse A, la concentration des nanoparticules déposées à partir d'une dispersion organique déposée au goutte à goutte est plus importante dans les couches inférieures du film (proches du substrat), et décroît en se rapprochant de la surface, on constate un important gradient de répartition de l'or dans le film composite (Figure III-19). Cette inhomogénéité est attribuée à un séchage non homogène du film dû à la grande taille des porosités au sein de ce film. Il est probable que lorsque le volume de la solution qui imprègne le film diminue et devient inférieur au volume poreux du film, la gravité maintienne la solution à proximité du substrat. Au fur et à mesure que le solvant s'évapore, la concentration en nanoparticules augmente. La solution séchant sur le TiO_2 à proximité du substrat est donc plus concentrée en nanoparticules, ce qui entraîne (après séchage des films composites) une concentration plus importante en or à proximité du substrat.

Il a été observé que même à des concentrations massiques d'or élevées (5,4 %), les nanoparticules d'or restent dispersées de manière homogène au sein du TiO_2 issu de la synthèse C et que leur espacement moyen ne permet pas de couplage généralisé entre les plasmons supportés par les particules. En revanche, un couplage peut intervenir dès lors que deux particules sont à une distance l'une de l'autre de l'ordre de leur diamètre. Un tel rapprochement est visible à de fortes concentrations d'or lorsque les nanoparticules plasmoniques sont dispersées de manière homogène, ainsi que lorsque l'or est dispersé à la surface des agglomérats de TiO_2 issus de la synthèse A. Ces observations rendent probable la présence de couplages entre plasmons au sein de ces composites Au- TiO_2 .

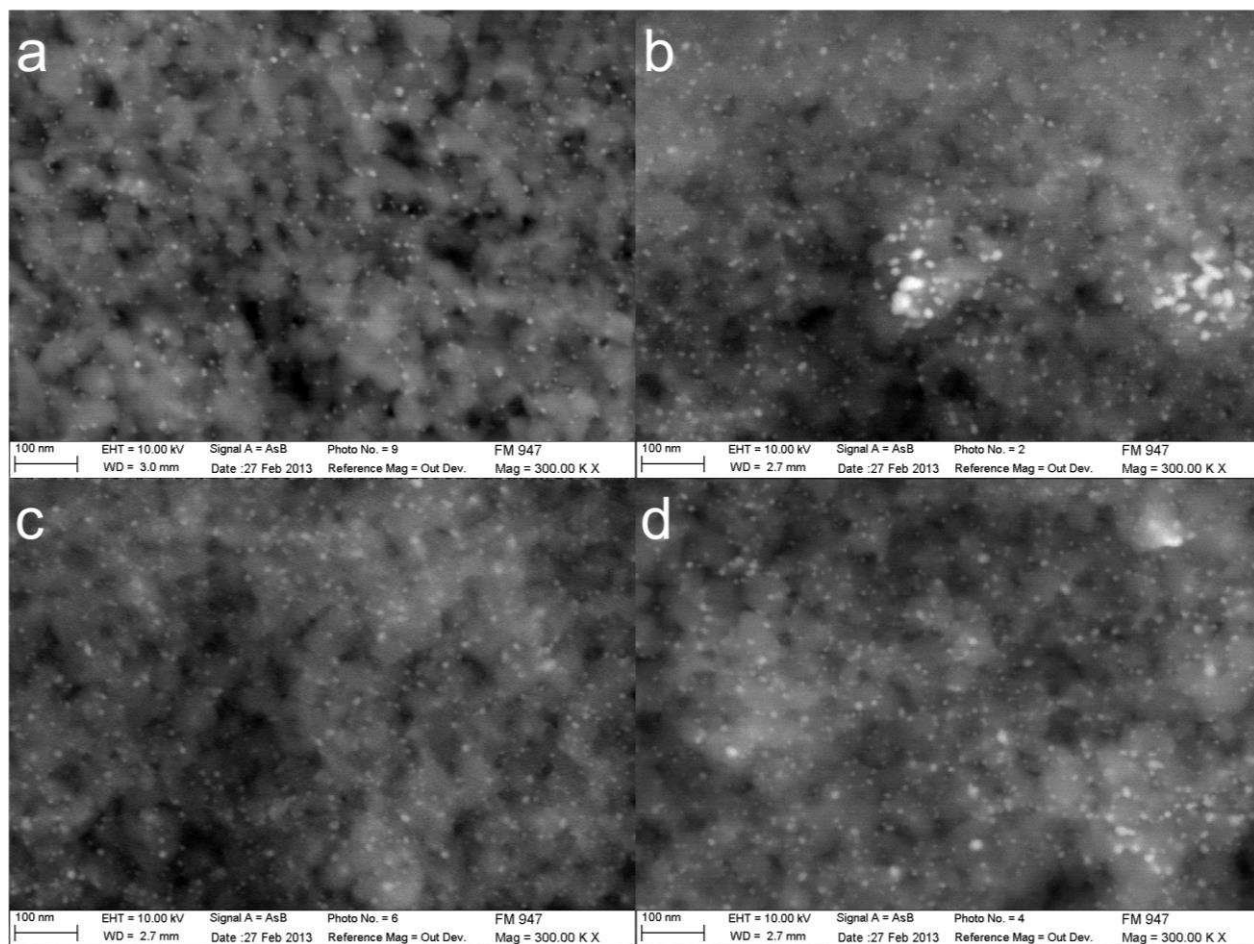


Figure III-18: Clichés MEB par électrons rétrodiffusés de différentes zones (en surface (a) ou au sein du film (sections), dans la partie supérieure (b), médiane (c) ou inférieure (d)) d'un même film de TiO_2 issu de la synthèse C imprégné par une dispersion d'or en milieu organique.

L'augmentation de la viscosité de la solution ou de l'affinité entre le solvant et le film pourrait éventuellement améliorer la dispersion de nanoparticules au sein des films de plus grandes porosités. La sonication d'une dispersion dans l'eau de nanoparticules d'or synthétisées en milieu aqueux et de particules de TiO_2 de la solution permet de faire adhérer les nanoparticules d'or aux particules de TiO_2 , préalablement au dépôt par centrifugation. Ceci permet d'améliorer grandement l'homogénéité de la répartition des nanoparticules d'or dans les films microporeux (Figure III-20).

Une telle technique a été utilisée pour l'agglomération de nano-bâtonnets d'or à des particules de TiO_2 issues de la synthèse C. Une dispersion de nano-bâtonnets en solution aqueuse a été débarrassée de son excès de stabilisant CTAB par deux concentrations et redispersions dans

l'eau puis concentrée dans un 5^{ième} de son volume initial. Le passage aux ultrasons 10 min de cette dispersion additionnée de nanoparticules de TiO₂ issues de la synthèse C avant déposition par centrifugation permet une dispersion homogène des nano-bâtonnets d'or au sein de la matrice de TiO₂ (Figure III-21).

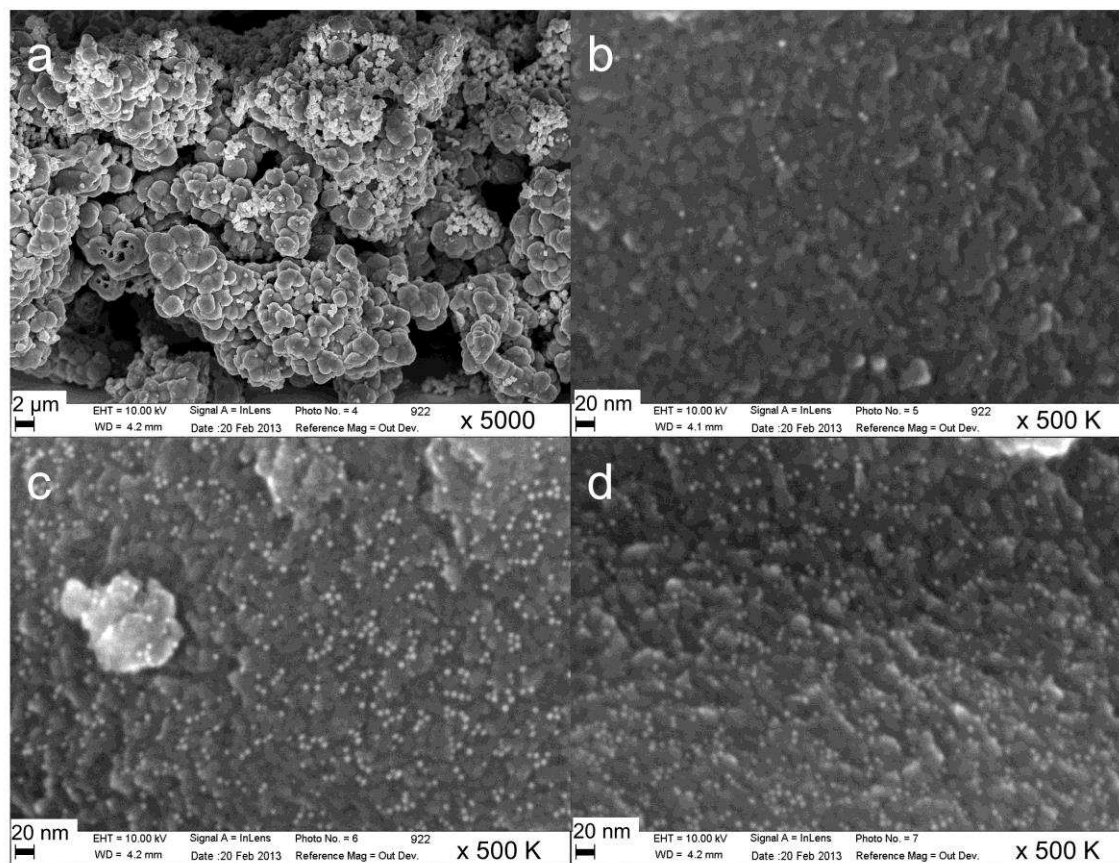


Figure III-19: Clichés MEB de la section d'un film de TiO₂ (synthèse A) imprégné d'or déposé au goutte à goutte à partir d'une dispersion dans l'hexane (a). Zooms sur les couches supérieures (b), médianes (c) et inférieure (d) du film.

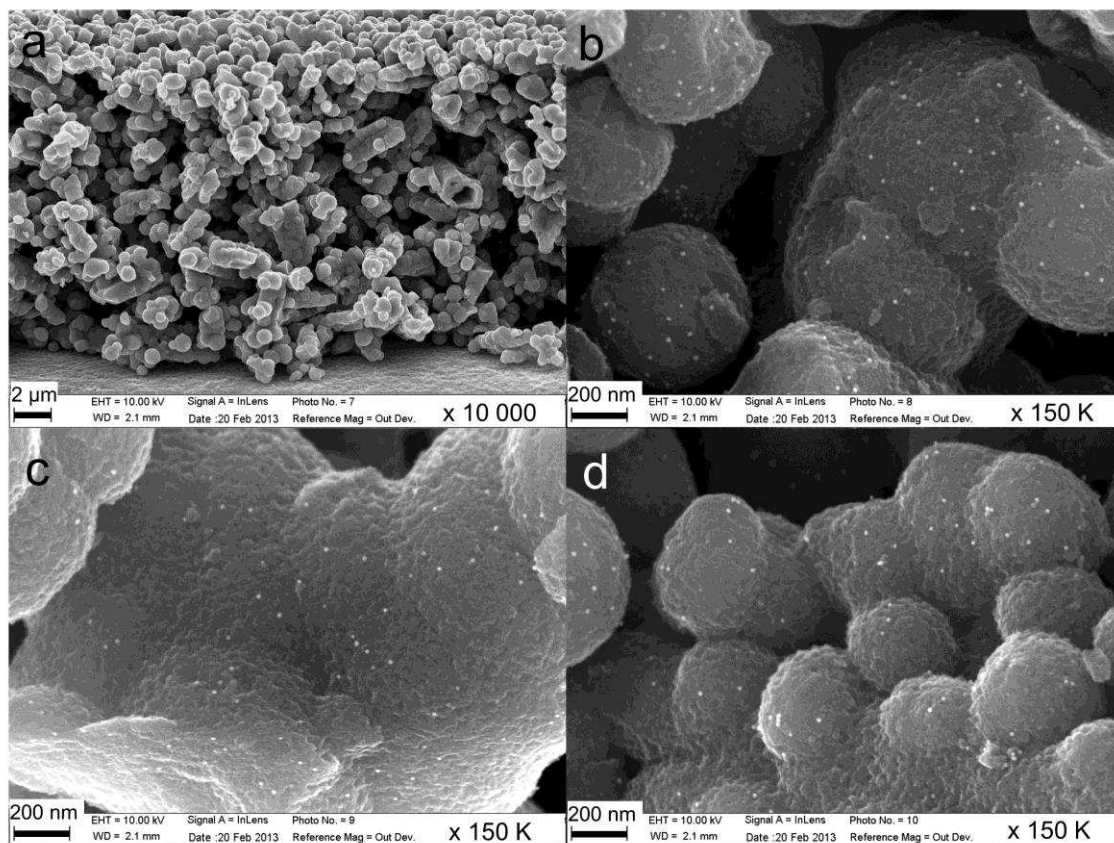


Figure III-20: Clichés MEB de la section d'un film de Au/TiO₂ formé à partir de poudre TiO₂ issue de la synthèse A et de nanoparticules d'or, agrégées en solution aqueuse (a). Zooms sur les couches supérieures (b), médianes (c) et inférieure (d) du film.

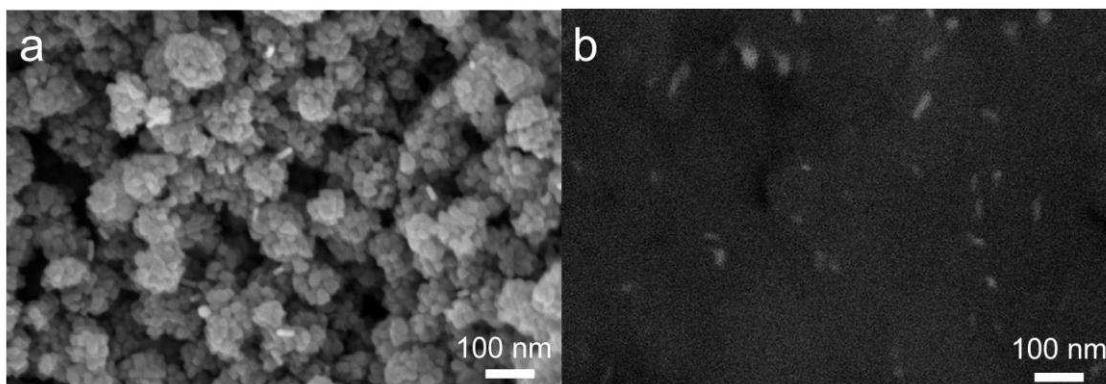


Figure III-21: Clichés MEB par électrons secondaires (a) et rétrodiffusés (b) de la section d'un film de Au/TiO₂ formé à partir de poudre TiO₂ issue de la synthèse C et de nano-bâtonnets d'or, agrégés en solution aqueuse.

Comme nous venons de le voir, la stabilisation des films demande la réalisation de traitements thermiques à des températures où la stabilité des nanoparticules d'or pourrait être remise en cause. La stabilité thermique des nanoparticules d'or doit donc être étudiée.

Le premier facteur pouvant provoquer la déstabilisation des nanoparticules d'or lors d'un traitement thermique est la perte de leurs ligands (ici citrates dans le cas de la synthèse en milieu aqueux et dodécane-thiols dans le cas de la synthèse en milieu organique). Les ligands les plus longs sont aussi les plus solidement attachés et commencent à se désorber d'une surface plane d'or dès 47 °C dans le cas du dodécane-thiol physisorbé et de 227 °C à 347 °C pour les thiolates formés par chimisorption [41,42]. La stabilité de la taille des nanoparticules selon la température dépend non seulement de la nature des ligands qui les stabilisent, mais aussi de la surface sur laquelle elles sont déposées. L'adhésion des nanoparticules d'or est en particulier plus importante sur le TiO₂ oxydé que sur le TiO₂ hydraté [43]. La croissance des nanoparticules d'or peut avoir lieu selon deux processus différents : la coalescence et le mûrissement d'Ostwald. La coalescence a lieu lorsque deux particules adjacentes fusionnent. Le mûrissement d'Ostwald est dû à une diffusion des atomes d'or depuis les plus petites particules d'or vers les plus grosses et serait en particulier favorisé par l'hydratation de la surface du TiO₂ et la présence de dioxygène [44].

La coalescence a lieu lorsque les particules adhèrent peu sur leur substrat, leur permettant de diffuser à sa surface, de s'agréger puis de fusionner lorsqu'elles rentrent en contact. La diffusion est provoquée par l'apparition d'une couche liquide en surface des nanoparticules [45], dont le réarrangement permanent via des glissements de dislocations entraîne le mouvement Brownien des particules [46]. Le glissement des dislocations est un phénomène activé par la température et de la pression [47], bien que la diffusion de nanoparticules d'or sur le TiO₂ puisse être observée jusqu'à la température ambiante [48]. Le coefficient de diffusion des particules D diminue lorsque la taille de particule d augmente [49] :

$$D \propto d^{-\left(\frac{1-3\alpha}{\alpha}\right)}$$

où α est une constante (dont la valeur est d'autant plus élevée lorsque l'adhésion au substrat est faible) [50].

La coalescence via la diffusion des particules d'or peut entraîner une grande dispersité des tailles de nanoparticules, certaines particules conservant leur taille initiale.

Quant à lui, le mûrissement d'Ostwald est prépondérant lorsque les nanoparticules adhèrent fortement à la surface, empêchant le mouvement des particules d'or et rendant le transfert atomique par diffusion sur le substrat plus favorable. Dans ce cas, les nanoparticules sont immobiles et les atomes diffusent des plus petites particules vers les plus grosses. La répartition des particules à la surface du semi-conducteur reste identique, mais les plus petites particules disparaissent.

L'observation des clichés de microscopie de particules d'or déposées à la surface d'agrégats sphériques de nanoparticules de TiO_2 après traitement thermique à 500 °C permet de constater une évolution de la taille des particules d'or par rapport à la distribution des nanoparticules observée par MET. Les particules les plus grosses sont accumulées aux points de contacts entre deux agglomérats.

Cette accumulation de particules ainsi que la dispersion en taille des particules d'or observées par MEB après traitement thermique à 500 °C (Figure III-22) suggère la possibilité d'un mécanisme de coalescence. Cette coalescence peut intervenir uniquement lorsque les particules sont proches. Ceci implique que les particules se soient concentrées aux abords des porosités et des jointures entre agglomérats sous l'effet de la capillarité, ou que les particules aient diffusé sous l'effet de la température. Cette seconde hypothèse impliquerait une adhérence relativement faible entre les particules d'or et le TiO_2 . Les particules diffuseraient alors à la surface des agrégats, ce qui pourrait être rendu possible par la formation de joints de grains entre particules adjacentes. Les jointures entre agrégats stabiliseraient les particules en raison d'une surface de contact entre le métal et l'oxyde plus élevée. Ces endroits deviendraient donc des emplacements privilégiés pour le contact entre les particules. Les particules issues de la coalescence étant plus grosses, leur diffusion hors de ces jointures en deviendrait d'autant plus lente et les plus grosses particules tendraient à s'y concentrer. Un tel mécanisme pourrait expliquer la formation préférentielle dans ces jointures de particules de plus de 40 nm à partir de nanoparticules d'or d'initialement 6 nm.

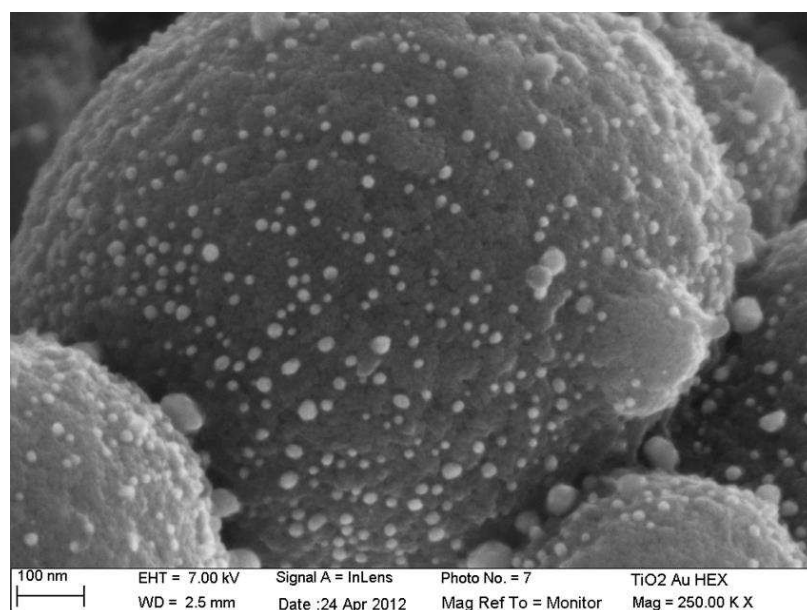


Figure III-22: Cliché MEB de nanoparticules d'or dispersées à la surface d'agrégats de TiO_2 issus de la synthèse A après traitement thermique de 30 min à 500 °C.

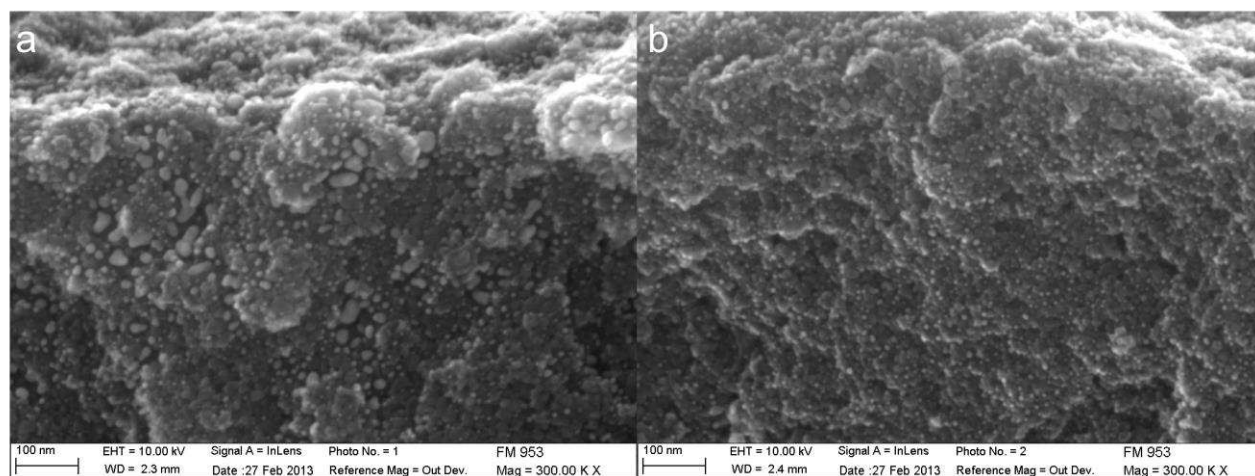


Figure III-23: Clichés MEB après traitement thermique 30 min à 700 °C de nanoparticules d'or dispersées à la surface d'une fissure (a) et au sein (b) d'un même film de TiO_2 issu de la synthèse D.

Lorsque des nanoparticules d'or sont disposées à la surface d'une structure mésoporeuse (par exemple un film de TiO_2 issu de la synthèse D), il est émis l'hypothèse que celles-ci puissent diffuser sous l'effet de la température et coalescer (ce qui expliquerait la morphologie constatée sur la [Figure III-23 a](#)). En revanche, lorsque les nanoparticules d'or sont dispersées aléatoirement au sein de cette structure mésoporeuse, la taille des particules évolue peu jusqu'à 700°C (Figure

III-23 b). Ceci pourrait s'expliquer par une diffusion plus difficile des particules d'or, étant donné que celles-ci ne se trouvent pas sur une même surface d'oxyde. La diffusion atomique de surface impliquée dans le mûrissement d'Ostwald n'a par ailleurs pas été constatée sur cet échantillon.

3. *Propriétés optiques*

Dans le cadre de l'utilisation des films déposés au sein de cellules solaires à colorant, les propriétés optiques des films impactent le rendement photovoltaïque des cellules. Ces propriétés optiques ont été étudiées par spectroscopie dans le domaine visible. Nous recherchons la morphologie optimale du TiO_2 permettant un effet synergétique optimisant la récupération de la lumière au sein du film tout en conservant une grande surface spécifique pour l'adsorption du colorant.

La diffusion de la lumière incidente par les particules composant le film permet d'augmenter le trajet optique au sein du film, et donc d'augmenter l'absorption optique par les colorants et le rendement de la cellule. Une plus grande diffusion lumineuse devrait être atteinte par l'utilisation de particules de TiO_2 micrométriques. La présence de nanoparticules d'or de 6 nm ne devrait pas avoir d'impact notable sur la diffusion.

La présence d'impuretés et défauts cristallins au sein du TiO_2 ou de ligands ou de particules d'or à sa surface peut créer des états électroniques intermédiaires au sein de la bande interdite du TiO_2 , diminuant la valeur du gap (3,2 eV pour l'anatase pure) et augmentant l'absorption optique dans le domaine visible. Le dopage du TiO_2 anatase par Au est aussi possible [51] et pourrait intervenir à haute température à travers l'interface entre les nanoparticules d'or et de dioxyde de titane. L'absorption par le TiO_2 doit être évitée car la dissociation de la paire excitonique créée y est moins efficace qu'au sein des colorants.

Le matériau TiO_2 n'absorbant pas dans le domaine visible, les films préparés par centrifugation sont incolores. Différents traitements thermiques ont cependant permis d'observer une coloration des poudres de TiO_2 . Un traitement thermique d'une température supérieure ou égale à 500 °C colore légèrement le film en jaune du fait de l'augmentation de la stœchiométrie de l'oxygène et du degré d'oxydation du titane. A l'inverse, un traitement thermique à 250 °C ou plus sous vide entraîne une coloration gris foncé du fait de l'apparition de lacunes d'oxygène.

Ces colorations sont d'autant plus intenses que le matériau a une surface spécifique importante, du fait de la plus grande réactivité à l'oxydation ou à la réduction du matériau [52]. Ces colorations n'ont cependant pas pu être mesurées car le TiO_2 reprend très vite une teinte incolore lorsqu'il est exposé à température ambiante à l'atmosphère.

Le film de TiO_2 apparaît blanc en raison de la diffusion de la lumière par ses particules. Deux types de diffusion sont envisageables dans le cas d'un film de nanoparticules agrégées. Le premier cas implique la diffusion de Rayleigh par les particules primaires de taille très inférieure à celle de la longueur d'onde (quelques nm dans le domaine visible). Dans ce cas, l'intensité diffusée est donnée par la formule [53]:

$$I_d = I_0 \frac{1 + \cos^2 \theta}{2R^2} \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right)^4 \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right) \left(\frac{d}{2} \right)^6$$

où I_d est l'intensité diffusée, I_0 l'intensité incidente, θ l'angle de diffusion, R la distance entre l'onde lumineuse et la particule, λ la longueur d'onde de la lumière, n l'indice de réfraction du matériau et d le diamètre de la particule. On remarque que dans le cas de la diffusion de Rayleigh, l'intensité diffusée dépend de la longueur d'onde. De plus, la lumière est diffusée de manière isotrope autour du centre de diffusion.

Lorsque la taille de la particule diffusante est plus importante vis-à-vis de la longueur d'onde, le cas limite de la diffusion de Rayleigh n'est plus applicable et la diffusion obéit à la solution de Mie. La diffusion n'est alors plus isotrope mais préférentielle dans la direction opposée à celle d'où provient l'onde incidente. Plus la particule est grosse vis-à-vis de la longueur d'onde, plus ce phénomène est accentué.

La taille de la structure diffusante peut donc être estimée en fonction du taux de lumière rétrodiffusée par le film de nanoparticules [53]. Plus la lumière diffusée est rétrodiffusée, plus la particule diffusante est petite. Dans le cas de la diffusion de Mie, l'intensité diffusée tend à croître lorsque le diamètre de la particule augmente. A titre indicatif, lorsque la taille de la particule devient très importante par rapport à la longueur d'onde (particules de plusieurs μm dans le domaine visible), l'intensité diffusée suit l'équation simplifiée [54]:

$$I = I_0 K_{(n,\theta)} d^2$$

où $K_{(n,\theta)}$ est fonction de l'indice de réfraction du matériau et de l'angle de diffusion.

Les caractéristiques optiques des films de TiO_2 mis en forme ont été étudiées par spectroscopie visible à des longueurs d'ondes comprises entre 300 nm et 800 nm. Les spectres présentés utilisent comme ligne de base un substrat de verre nu, de manière à ce que ces spectres reflètent uniquement les propriétés des films déposés.

L'évaluation de la diffusion par les films analysés a été faite en comparant les transmissions à 800 nm avec et sans sphère intégrante. Sans sphère intégrante, seule la fraction du rayonnement transmise sans diffusion I_t est détectée. La fraction diffusée I_d du rayonnement incident n'est alors pas détectée. Cette fraction diffusée peut se décomposer de la manière suivante :

$$I_d = I_{rd} + I_{dt}$$

avec I_{rd} la fraction rétrodiffusée ou diffusée longitudinalement au plan et I_{dt} la fraction diffusée transmise. Les différents rayonnements résultants de l'incidence de I_0 sur le film sont présentés Figure III-24.

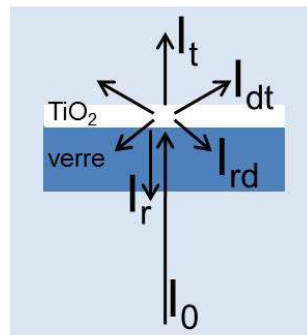


Figure III-24: Schéma du fractionnement de l'intensité lumineuse incidente I_0 sur un film de TiO_2 déposé sur un substrat de verre. I_r est la fraction réfléchi, I_t la fraction transmise, I_{dt} la fraction diffusée transmise et I_{rd} la fraction rétrodiffusée.

Lorsque le spectrophotomètre est équipé d'une sphère intégrante, I_{dt} et I_t sont détectés. Seule les intensités absorbée I_a , réfléchie I_r et rétrodiffusée I_{rd} par le film ne sont alors pas détectées. Le TiO_2 n'absorbant pas à 800 nm, I_a est nulle et on peut donc écrire :

$$I_0 = I_t + I_{rd} + I_{dt}$$

Les intensités $I_{rd} + I_{dt}$ ont été obtenues à partir des spectres de transmissions réalisés avec la sphère intégrante auxquels ont été soustraites les valeurs de I_t obtenues en l'absence de sphère intégrante. Les fractions I_d/I_0 pour des films de 3 μm d'épaisseur de TiO_2 préparés par les synthèses A, B, C et D sont respectivement de 27 %, 14 %, 12 % et 31 %. Afin de s'affranchir de cette quantité de lumière rétrodiffusée et réfléchie, la diffusion transmise a été évaluée en pourcentage de la lumière transmise totale $I_t + I_{dt}$. La lumière transmise des films de TiO_2 préparés par les synthèses A, B, C et D est composée à 90 %, 25 %, 41 % et 95 % de lumière diffusée. Les films de poudres issues des synthèses B et C, respectivement composées de particules non agglomérées de 29 nm et de particules de 22 nm formant des agglomérats de 90 nm diffusent peu en raison de la faible taille des particules comparées à la longueur d'onde incidente (800 nm). Les agglomérats micrométriques de particules de 20 nm composant les films de TiO_2 issu de la synthèse A diffusent la lumière en raison de la taille comparable des structures diffusantes (les agglomérats) et de la longueur d'onde incidente. Les particules de 14 nm du TiO_2 issu de la synthèse D n'étant pas agglomérées avant dépôt du film, il est probable que la diffusion soit provoquée par le morcèlement du film par sa fissuration lors du séchage, le séparant en unités micrométriques.

L'impact sur la diffusion des procédés permettant d'améliorer la cohésion et l'adhérence au substrat des films déposés a été évalué. Le dépôt de deux couches nanométriques de TiO_2 via trempage dans une solution de TiCl_4 0,04 M à 70°C pendant 30 min et traitement thermique de 30 min à 500 °C n'a pas d'impact net sur la diffusion par ces films.

De même, la diffusion à 531 nm (la longueur d'onde du pic plasmonique en solution) n'est pas nettement impactée par la présence de nanoparticules d'or.

La détermination de l'énergie de gap (E_g) du matériau peut être obtenue à partir de son coefficient d'absorption α définit en fonction de l'énergie du rayonnement incident par [55,56] :

$$\alpha = \left[\frac{B(h\nu - E_g)^P}{h\nu} \right]$$

où B est une constante et P est un indice caractérisant le processus d'absorption théoriquement égal à ½, 2, 3/2 ou 3 pour les transitions autorisées directes, autorisées indirectes, interdites directes et interdites indirectes, respectivement. Le coefficient d'absorption α est principalement influencé par les pertes diffusives et l'absorption fondamentale due au passage d'un électron de la bande de valence à la bande de conduction. Les pertes par diffusion ont été minimisées par l'utilisation de la sphère intégrante. Le coefficient d'absorption peut alors être obtenu à partir des spectres de transmission par la formule :

$$\alpha = \left[\frac{1}{d} \ln \left(\frac{1}{T} \right) \right]$$

avec d l'épaisseur du film et T la transmittance. L'épaisseur du film étant une constante, et l'anatase ayant une structure de bande correspondant à un gap indirect, le tracé de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en fonction de $h\nu$ permet de trouver la valeur de E_g . Cette valeur est obtenue par la détermination pour $x = 0$ de la valeur de l'équation de la partie linéaire de la courbe correspondant à la diminution de T .

Les énergies de gap obtenues par cette méthode varient autour de la valeur classiquement retenue pour TiO_2 (3,2 eV) et sont en moyenne de 2,77 eV, 3,16 eV, 3,18 eV et 3,08 eV pour les films obtenus par les synthèses A, B, C et D, respectivement (Figure III-25). Ces résultats sont reproductibles, les écarts types (obtenus après le test de 5 à 10 échantillons) entre les valeurs de E_g pour une même synthèse étant respectivement de 0,11 eV, 0,02 eV, 0,04 eV et 0,12 eV. On remarque que ces valeurs (A : 2,77 $\pm$ 0,11, B : 3,16 $\pm$ 0,02 eV, C : 3,18 $\pm$ 0,04 eV, D 3,08 $\pm$ 0,12 eV) sont toutes compatibles avec la valeur classique de E_g donnée pour TiO_2 sauf dans le cas des films déposés à partir de la poudre A. Les tailles moyennes de cristallites pour ces synthèses sont respectivement de 26 nm, 32 nm, 24 nm et 15 nm. Un tel écart d'énergie de gap ne peut donc pas être justifié par un effet de confinement quantique, intervenant typiquement pour des particules de moins de 10 nm [57,58].

Le dopage du TiO_2 a été utilisé pour faire varier l'énergie de sa bande interdite entre 2,32 eV [59] et 3,45 eV [60,61]. Le dopage au soufre peut diminuer de 0,9 eV la valeur de E_g

[62,63]. Or, cet élément est présent à de fortes concentrations lors des synthèses à base de TiOSO_4 , ce qui pourrait éventuellement expliquer les valeurs plus faibles d' E_g obtenues pour les films de TiO_2 issus des synthèses A et D.

Plus d'une centaine de mesures ont été réalisées sur les films de TiO_2 préparés par la synthèse A ce qui démontre la bonne reproductibilité de la mesure de E_g et de la synthèse elle-même. L'hypothèse du dopage de TiO_2 par le soufre est donc retenue. Une augmentation de la rétrodiffusion d'une partie du rayonnement incident lorsque l'énergie de ce dernier augmente pourrait aussi apporter un biais dans ces mesures et engendrer une évaluation de E_g inférieure à la valeur réelle. C'est sans doute l'explication de l'éloignement de 3,2 eV des valeurs de gap des échantillons préparés par la synthèse B, mais aussi probablement C et D.

La détermination de E_g pour les films TiO_2 imprégnés de 3 % massique de nanoparticules d'or de 6 nm de diamètre est d'autant plus délicate que le domaine d'absorption de l'or recoupe partiellement le domaine d'absorption du TiO_2 (Figure III-26). Les valeurs moyennes d' E_g obtenues pour les synthèses A, B et D sont alors de $2,2 \pm 0,2$ eV, $2,6 \pm 0,4$ eV, et $2,8 \pm 0,1$ eV. L'analyse graphique de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en fonction de $h\nu$ pour ces films laisse cependant beaucoup de place à l'erreur et n'a pas permis l'obtention d'une valeur cohérent de E_g pour le composite formé avec le TiO_2 issu de la synthèse C. Les résultats obtenus ne permettent pas de conclure sur un possible effet du plasmon sur l'énergie du gap. L'utilisation de nanoparticules d'or de taille plus large et mieux définie éloignerait les domaines d'absorption du TiO_2 et de l'or, ce qui permettrait une meilleure précision sur la mesure de E_g .

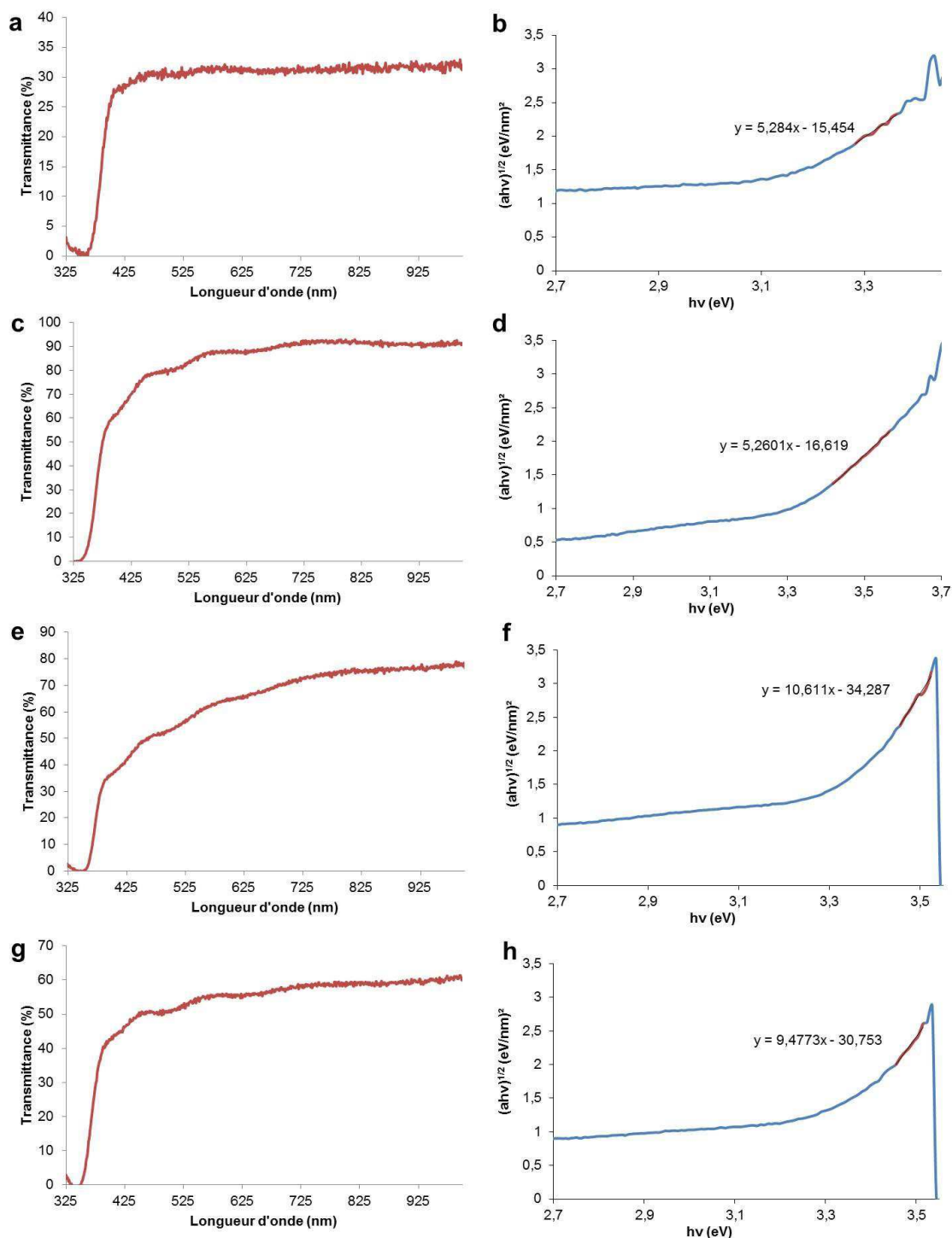


Figure III-25: Spectres de transmission optique et détermination de l'énergie de la bande interdite de films de TiO_2 formés à partir des poudres A (hydrolyse de TiOSO_4 à 0,05 M par H_2O_2 à température ambiante et traitement thermique à 500 °C) (a et b), poudres B (voie hydrothermale à 200 °C à partir de TiCl_4 à 1 M) (c et d), poudres C (voie hydrothermale à 200 °C à partir de TiOSO_4 à 2,5 M (e et f) et poudres D (voie hydrothermale à 200 °C à partir de TiOSO_4 à 0,4 M) (g et h).

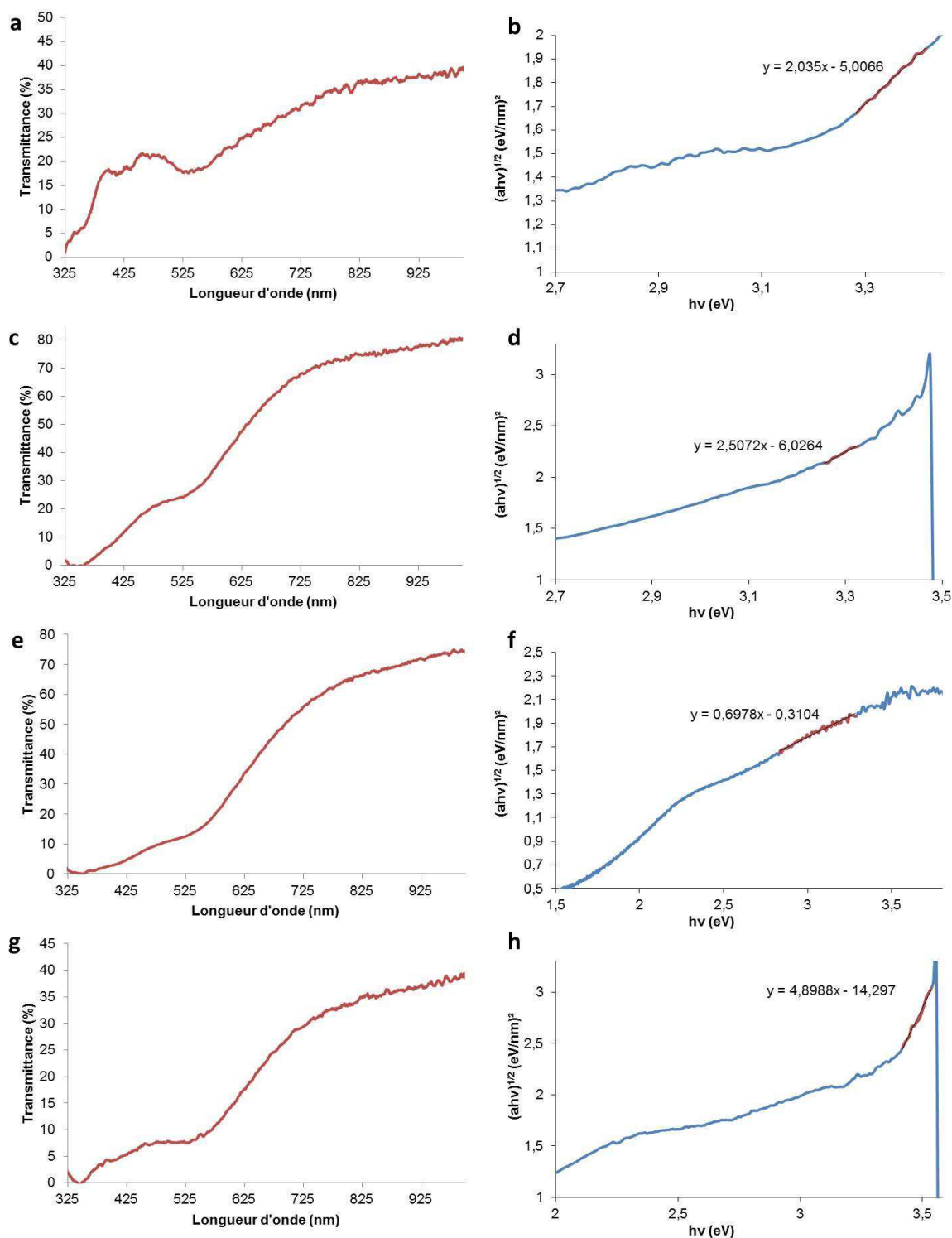


Figure III-26: Spectres de transmission optique et détermination de l'énergie de la bande interdite de films constitués de 3%_{mass.} de nanoparticules d'or de 6nm et de TiO₂ synthétisés par les synthèses A (a et b), B (c et d), C (e et f) et D (g et h).

L'état d'agglomération des particules de TiO_2 et la fissuration des films impactent la diffusion optique des films de TiO_2 déposés par centrifugation. La lumière transmise des films de TiO_2 préparés par les synthèses A, B, C et D est composée à 90 %, 25 %, 41 % et 95 % de lumière diffusée. Une faible diffusion diminue le trajet optique au sein du film mais peut s'avérer intéressante dans le cadre d'utilisation en cellules solaires semi-transparentes.

Les valeurs de gap optique des TiO_2 issus des synthèses A, B, C et D sont respectivement de $2,77 \pm 0,11$, $3,16 \pm 0,02$ eV, $3,18 \pm 0,04$ eV, $3,08 \pm 0,12$ eV. La valeur particulièrement basse de E_g dans le cas du TiO_2 issu de la synthèse A pourrait traduire un dopage au soufre.

4. Etude du transport de masse et de la réactivité des films par microscopie électrochimique à balayage (SECM)

Le transport de masse au sein des films a été évalué par microscopie électrochimique à balayage (*Scanning ElectroChemical Microscopy* ou *SECM*). Le transport de masse d'un médiateur rédox est un phénomène essentiel au sein des cellules solaires à colorant, où un médiateur rédox diffuse à travers le film de TiO_2 pour régénérer le photosensibilisateur en s'oxydant puis se réduire à la cathode. Les acquisitions de SECM ont été réalisées au Laboratoire Sciences Analytiques, Bioanalytiques et Miniaturisation (LSABM) sur un appareil élaboré au sein du laboratoire. Après avoir présenté le principe de la SECM (pour plus de détails, voir annexes), les modèles permettant d'analyser les données seront introduits. Ces modèles ont été développées par F. Kanoufi, chargé de recherche au LSABM. L'évaluation du transport de masse au sein des films puis de l'impact de la présence de nanoparticules d'or sur la réactivité des films sera ensuite présentée.

Lorsque l'ultramicroélectrode (UME) est approchée d'un substrat poreux, l'espèce réduite du couple rédox peut diffuser à travers la solution vers l'espace entre la pointe et le film, mais aussi à travers la porosité du film approchée. La SECM permet alors d'évaluer le transport du médiateur à travers le film, et ainsi évaluer la porosité du film. Cette méthode est donc un bon moyen d'évaluation du transport de l'espèce rédox contenue dans l'électrolyte de cellules solaires à colorant. Elle peut aussi permettre d'évaluer la diffusion et la cinétique de réaction hétérogène d'espèces réactives au sein d'un catalyseur poreux.

L'estimation de la porosité de films par cette technique est rapide et peu onéreuse comparée à d'autres techniques permettant d'évaluer la porosité (éllipsométrie, adsorption de gaz, porosimétrie au mercure...). Les films peuvent être analysés sans préparation préalable, simplement par dépôt d'une goutte d'électrolyte à leur surface. Contrairement aux techniques nommées précédemment, la SECM permet d'évaluer la porosité uniquement par leur capacité à offrir un chemin de diffusion à travers le film. Plus les porosités sont larges, interconnectées et orientées dans la direction du transport du médiateur à travers le film, plus leur impact sur la porosité évaluée sera important. Il est par conséquent impossible d'estimer quantitativement les tailles des porosités, une surface spécifique ou d'accéder aux porosités fermées ou ne participant pas à la diffusion à travers le film.

4.1. Modélisation de l'influence de la diffusion apparente et de l'épaisseur des films sur l'intensité mesurée

La SECM a été utilisée pour évaluer le transport du médiateur rédox à travers les films et évaluer la porosité de ceux-ci. La diffusion apparente du médiateur au sein de la couche poreuse D_{film} a été modélisée dans le but de mieux comprendre les phénomènes intervenant lors de l'approche des films poreux par l'UME. Les modèles présentés sont compatibles avec toute sorte de film poreux, quelles que soient leur composition et leur morphologie. L'influence du paramètre D_{film} est observée via sa valeur adimensionnelle : D_{film}/D , où D est la diffusion de l'espèce rédox dans la solution lorsque l'intensité au temps t I_t est égale à $I_{T,\infty}$, le courant faradique stationnaire, dit courant à l'infini.

L'UME utilisée est constituée d'un fil conducteur de platine de rayon $a = 2,5 \mu\text{m}$ inséré dans une gaine isolante en verre d'environ $6,2 \mu\text{m}$ de large. Le montage est composé d'une seconde électrode constituée d'un fil de platine. La distance d de l'UME au substrat sera par la suite donnée de manière adimensionnelle par $L = d/a$.

La Figure III-27 présente l'évolution du signal adimensionnel $I_T = I_t/I_{T,\infty}$ lors de l'approche par l'UME d'un film d'épaisseur adimensionnelle $E = e/a$, avec e l'épaisseur du film

poreux et a le rayon de la surface de l'électrode. La distance entre l'UME et le film déposé sur un substrat de verre non conducteur est donnée de manière adimensionnelle par $L=d/a$.

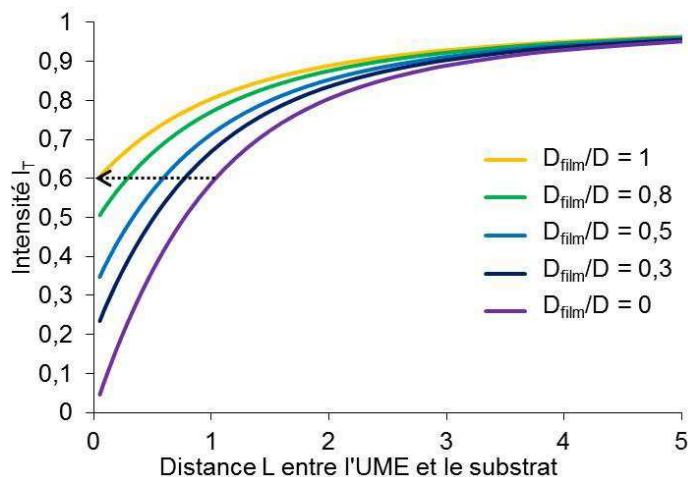


Figure III-27: Evolution de l'intensité adimensionnelle I_T en fonction de L pour des films d'épaisseur $E = 1$ ayant différentes valeurs de D_{film}/D .

On retrouve le cas du substrat purement isolant pour $D_{film}/D = 0$, le film est alors imperméable au transport de l'espèce rédox. Plus D_{film}/D augmente et plus la valeur du courant à $L = 0$ est élevée. La diffusion au sein du film déposé agit en première approche comme si les courbes d'approche étaient translatées le long de l'axe des ordonnées d'autant plus que le film est poreux (flèche en pointillés sur la Figure III-27). Ceci traduit l'arrivée des réactifs au travers du film poreux et non plus uniquement à travers l'espace entre la surface approchée et l'UME. Plus le film est poreux, plus D_{film}/D est grand, plus le transport du médiateur à travers le film est important et plus le courant I_T est grand (pour une même distance L).

Pour $D_{film}/D = 1$, la diffusion dans le film est identique à celle dans la solution et le film poreux se comporte comme une couche mince de liquide, la courbe obtenue est la courbe de obtenue sur substrat dense translatée de $L = d/a$, comme représenté par la flèche en pointillés.

Les autres situations sont intermédiaires et peuvent se traduire en première approche par une translation de la courbe $D_{film}/D = 0$ le long de l'axe des abscisses par xL avec x variant entre 0 ($D_{film}/D = 0$) et 1 ($D_{film}/D = 1$).

Lorsque L augmente, l'influence de la présence du substrat et l'impact de la diffusion au sein du film sur le courant mesuré à l'UME se minimisent.

L'épaisseur des films influence la réponse SECM observée. Cette variable a été ajoutée au modèle précédent via l'épaisseur adimensionnelle $E = e/a$, où e est l'épaisseur de la couche poreuse et a est le rayon de la microélectrode. La Figure III-28 présente comme pour la Figure III-27 l'influence de D_{film}/D sur l'allure des courbes d'approche, mais cette fois-ci pour un film d'épaisseur adimensionnelle $E = 5$ au lieu de $E = 1$.

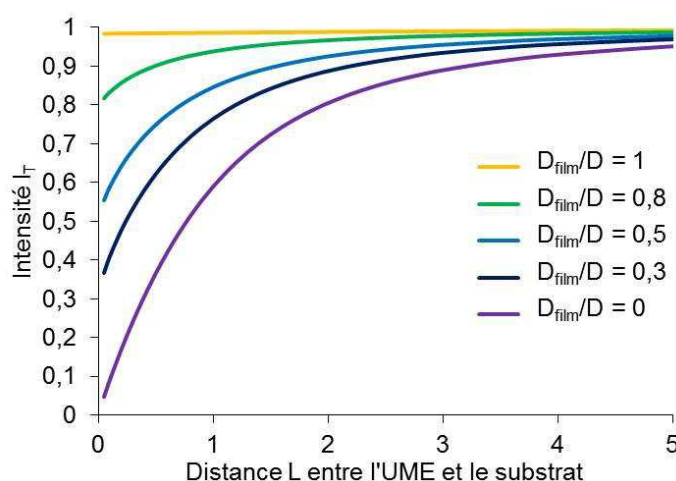


Figure III-28: Evolution de l'intensité adimensionnelle I_T en fonction de L pour des films d'épaisseur $E = 5$ ayant différentes valeurs de D_{film}/D .

Plus le film poreux est épais, plus l'espèce rédox dispose de volume poreux entre l'UME et le substrat sous-jacent pour diffuser. La présence d'un film poreux se traduisant par une translation des courbes d'approche selon l'axe des abscisses, plus le film poreux est épais et plus la translation des courbes sera importante. La comparaison des figures 29 et 30 montre que pour une même distance L , la valeur de courant I_T est systématiquement plus élevée pour une plus grande épaisseur de film.

Pour $D_{film}/D = 1$ il devient presque impossible de voir une variation de courant lors de l'approche du film, l'électrode est en effet si éloignée du substrat sous-jacent que le signal détecté est extrêmement proche de celui de la solution.

La Figure III-29 montre plus particulièrement l'influence de l'épaisseur du film sur la courbe d'approche pour un film poreux présentant le même D_{film}/D . Les courbes sont représentées pour 4 films poreux avec différentes valeurs de D_{film}/D (0 ; 0,2 ; 0,5 et 1) et différentes valeurs d'épaisseur E (1 ; 2 ; 3 ; 5 et 10). On retrouve les deux cas limites précédemment présentés : $D_{film}/D = 0$ où il n'y a pas d'influence de l'épaisseur puisque le film est imperméable, et $D_{film}/D = 1$ où la courbe d'approche est translatée le long de l'axe des abscisses de $L = E = e/a$.

La Figure III-29 montre clairement l'augmentation du courant I_T quand l'épaisseur du film augmente (pour une même distance d'approche L). On remarque toutefois que même si des courbes d'approches peuvent être assez proches, comme le montrent les couples ($D_{film}/D = 0,5$ et $E = 1$; $D_{film}/D = 0,2$ et $E = 10$), ou ($D_{film}/D = 1$ et $E = 1$; $D_{film}/D = 0,5$ et $E = 3-5$), leur allure est suffisamment différente pour être discriminante sur la détermination de D_{film}/D et E par le fit adéquat de la courbe d'approche expérimentale. Ceci indique également que la première approche consistant à estimer la porosité par simple translation selon L de la courbe d'approche est trop grossière lorsque l'épaisseur du film est incertaine, l'estimation de la diffusion du médiateur au sein des films requiert alors donc la comparaison des courbes d'approche expérimentales avec les courbes simulées. La procédure de comparaison simulation/expérience permettant d'estimer la diffusion du médiateur au sein du film sera d'autant plus fiable que l'épaisseur ou la porosité du film sera connue.

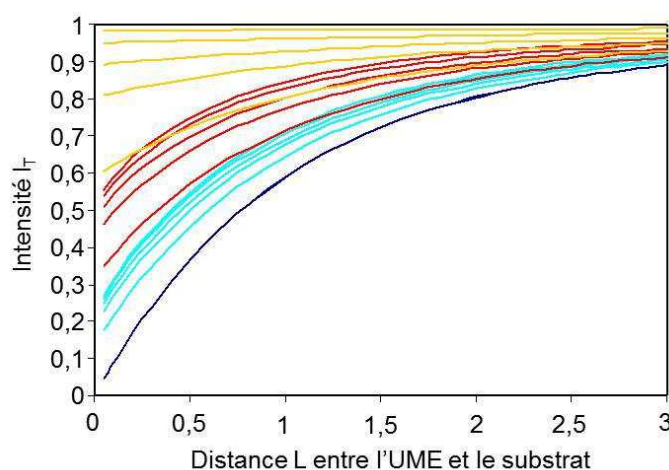
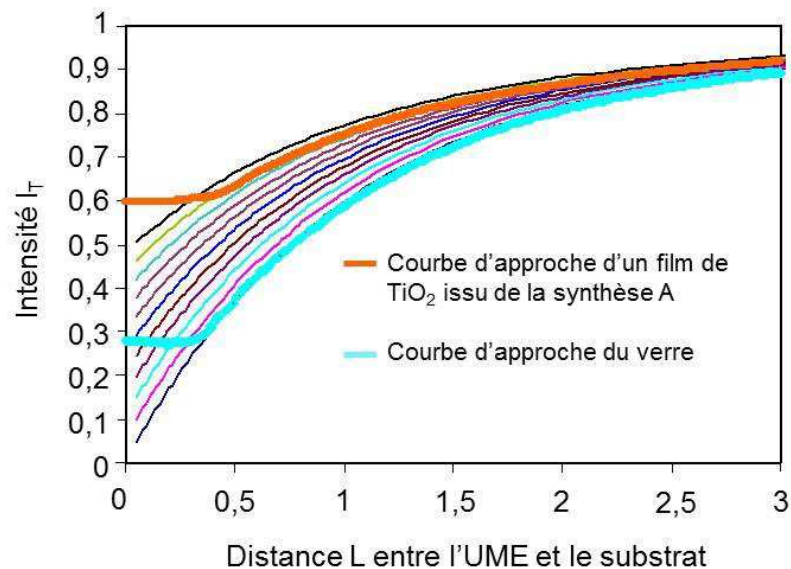


Figure III-29: Evolution de l'intensité I_T en fonction de L pour des films de différentes épaisseurs ($E = 1-10$) et différentes valeurs de D_{film}/D (0 ; 0,2 ; 0,5 ; 1).

4.2. Evaluation de la diffusion apparente au sein des films de TiO_2 par la méthode SECM

Le montage est constitué d'une ultramicroélectrode circulaire de platine avec un rayon de $2,5\ \mu\text{m}$ entouré d'une gaine de verre de $6,2\ \mu\text{m}$ d'épaisseur. Une seconde électrode de platine est utilisée en tant que référence et contre-électrode. Ces deux électrodes sont plongées dans une goutte d'électrolyte déposée en surface du film à analyser. L'électrolyte est composé du médiateur rédox $\text{FeMeOH}^{0/+}$ à une concentration de $1\ \text{mM}$ et d'un électrolyte support de KCl $0,1\ \text{mM}$ et CaSO_4 $1\ \text{mM}$ en solution aqueuse. L'utilisation d'un électrolyte aqueux permet de conserver une concentration identique pendant la durée de la mesure (quelques minutes). Les courbes d'approche des films par l'UME ont été réalisées à une vitesse de $1\ \mu\text{m.s}^{-1}$.

La Figure III-30 présente la comparaison entre les courbes d'approche expérimentales et les courbes simulées avec le modèle présenté précédemment pour quatre films poreux de TiO_2 (films de $6,4\ \mu\text{m}$ et $9,0\ \mu\text{m}$ d'épaisseur formés à partir de la poudre A, films de $6,4\ \mu\text{m}$ et $12,0\ \mu\text{m}$ d'épaisseur formés à partir de la poudre C) ainsi que le substrat nu.



Les courbes expérimentales obtenues ont été comparées avec les courbes simulées pour des films poreux de même épaisseur avec différentes valeurs de D_{film}/D . Les courbes simulées se rapprochant le plus des courbes expérimentales permettent de déduire la valeur de D_{film}/D pour chaque film mesuré.

La superposition de la courbe d'approche du substrat nu avec la courbe modélisée pour $D_{film}/D = 0$ permet de valider la forme des courbes d'approche. La comparaison des valeurs de D_{film}/D obtenues pour des films de même épaisseur mais de composition différente permet d'étudier l'influence de la morphologie du film sur les propriétés de transport de masse au sein du film. La comparaison de films d'épaisseur différente mais de même composition permet d'évaluer la pertinence de la prise en charge de E par le modèle.

La Figure III-31 présente les valeurs de D_{film}/D déduites des courbes d'approche de 20 films poreux de TiO_2 de différentes épaisseurs formés à partir de TiO_2 issu de la synthèse A (films composés d'agrégats micrométriques) et de 26 films de TiO_2 issu de la synthèse C (films nanostructurés, taille d'agrégat d'environ 90 nm). Les valeurs de D_{film}/D n'évoluent pas de manière significative en fonction de l'épaisseur, les valeurs moyennes obtenues pour les films issus des poudres A et C sont respectivement de $0,85 \pm 0,04$ et $0,54 \pm 0,06$.

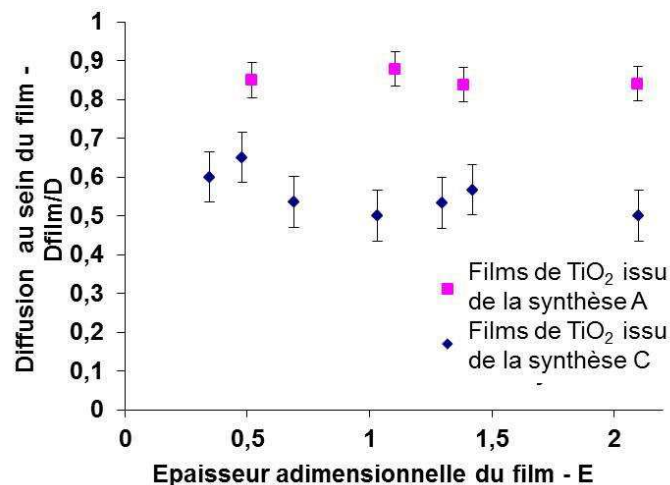


Figure III-31: Transport estimé par SECM pour les films de TiO_2 d'épaisseurs micrométriques issus des synthèses A et C.

Le concept de diffusion apparente est utilisé de manière générale pour prendre en compte différents phénomènes impactant la diffusion dans un volume poreux. La diffusion apparente tient compte du fait que : (i) il existe des volumes vers lesquels les ions ou les molécules ne peuvent pas diffuser, (ii) les chemins de diffusion sont tortueux et (iii) les pores présentent des sections d'écoulement variables. Cette diffusion apparente est habituellement exprimée telle que [64]:

$$D_{film} = \frac{D\varepsilon_p}{\tau S}$$

où D_{film} est la diffusion apparente, D la diffusion au sein de la solution, ε_p est la porosité du film, τ la tortuosité et S un facteur de constriction tenant compte de nombreux facteurs tels que la géométrie des pores, leur longueur et leur orientation, qui influencent généralement la diffusion à travers les volumes poreux. Usuellement, la tortuosité est définie par [65]:

$$\tau = L_{film} / L$$

où τ est la tortuosité (sans dimension), L_{film} est la longueur moyenne réelle du chemin de diffusion emprunté par les espèces diffusantes pour se rendre d'un point A à un point B à travers le volume poreux tandis que L est la distance rectiligne entre les points A et B.

De nombreuses corrélations empiriques suggèrent une relation entre la tortuosité τ et la porosité ε_p [66–72]. Ces modèles décrivent dans leur ensemble une augmentation de la tortuosité (τ) lorsque la porosité (ε_p) diminue. Des observations réalisées sur des arrangements de sphères dures donnent des valeurs de τS égales à 3 pour une structure poreuse aléatoire [73], 1,7 pour un réseau poreux non compact et 1,44 dans le cas d'un réseau compact aux pores interconnectés [74].

L'équation permettant de calculer D_{film} nous donne directement la relation entre D_{film}/D et la porosité (ε_p): $D_{film}/D = \varepsilon_p / \tau S$ (avec τS variant de 1,4 à 3 suivant la structure décrite). D'après cette approche les valeurs D_{film}/D devraient donc être sensiblement inférieures (d'un facteur 1,4 jusqu'à un facteur 3) aux valeurs de la porosité.

Or pour les films TiO_2 déposés par centrifugation, les valeurs de D_{film}/D estimées par SECM et de porosité évaluées à partir de la masse volumique apparente des films sont respectivement de 0,85 et 0,6 pour les films préparés à partir des poudres A et de 0,54 et 0,82 pour les films préparés à partir des poudres C. Ces données conduisent à des valeurs de τS (calculées avec la formule $\tau S = \varepsilon_p / (D_{\text{film}}/D)$) de 0,76 pour les films A et 1,55 pour les films C.

La valeur de τS obtenue pour les films préparés à partir des poudres C est une valeur intermédiaire entre celle correspondant à une structure compact aux pores interconnectés (1,44) et celle correspondant à un réseau poreux non compact (1,7). Ce résultat est en accord avec la morphologie observée pour ces films, faisant apparaître des agglomérats compacts d'environ 90 nm formant eux-mêmes une structure peu compacte aux pores interconnectés (Figure III-32).

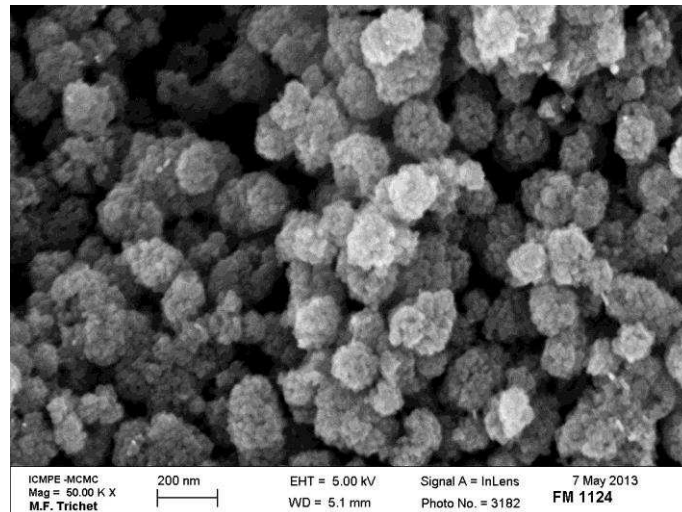


Figure III-32: Cliché MEB de la poudre de TiO_2 issue de la synthèse C.

Cependant, la valeur de τS pour les films déposés à partir des poudres A apparaît inférieure à 1. Cette valeur extrêmement faible ne correspond à aucun modèle et suggère que l'approche développé ici ne permet pas de relier la diffusion apparente à la porosité pour ce type de morphologie de film.

En effet, la poudre de TiO_2 issue de la synthèse A est composée d'agglomérats micrométriques de particules nanométriques, il existe donc dans les films deux tailles de porosités bien distinctes : (i) la macroporosité formée par le contact entre les agglomérats micrométriques et (ii) la microporosité formée au sein de ces agglomérats par les interstices entre

les particules nanométriques. Bien que ces deux porosités influent sur la valeur de ε_p calculée, il est probable que seule la diffusion entre les agglomérats micrométriques influe sur la valeur de D_{film}/D estimée par SECM.

Il apparaît donc que la modélisation de D_{film} en fonction de la porosité des films soit difficilement applicable lorsqu'on observe des arrangements complexes de particules plus ou moins agglomérées. Il faudrait développer un nouveau modèle permettant d'évaluer les porosités accessibles à la diffusion du médiateur mais aussi d'estimer les porosités plus petites (ou fermées) ne contribuant pas à la diffusion. Toutefois, comme l'a montré l'étude des films élaborés à partir des poudres C, la mesure de D_{film}/D réalisée par SECM constitue un moyen simple et efficace d'accéder à la diffusivité d'espèces chargées au sein du film, que ces films soient facilement modélisables [75] ou complexes. Cette technique est donc particulièrement intéressante dans le cadre d'étude de la diffusion du médiateur rédox au sein d'anodes mésoporeuses de cellules solaires à colorant, ce facteur pouvant limiter l'efficacité des cellules [76].

4.3. Evaluation de la diffusion apparente au sein des films Au/TiO₂ et de leur réactivité par la méthode SECM

En première approche nous avons considéré lors de la présentation du principe de la SECM que la réactivité du substrat était caractérisée par une réaction de transfert de charge hétérogène à l'interface entre la solution et le film poreux. Une approche plus correcte dans le cas de films poreux consisterait à décrire la réactivité du film poreux par un transfert de charge à travers la couche poreuse, elle nécessite toutefois un plus grand nombre de paramètres ajustables, la constante de vitesse du transfert de charge hétérogène à la surface des particules et la concentration de sites actifs dans le film poreux.

Le nouveau modèle proposé dans cette section tient donc compte du transport dans le film poreux d'épaisseur e , caractérisé par le paramètre D_{film}/D , mais aussi de la possibilité de transfert de charge à l'interface solution/film poreux caractérisé par une constante de transfert de charge k_{het} en cm.s^{-1} . Cette constante de transfert de charge est modélisée à partir de la vitesse de

transfert de charge adimensionnelle $K_{het} = k_{het}(a/D)$. Les modèles utilisés pour modéliser les courbes précédentes utilisaient une valeur de $K_{het} = 0$, correspondant à un film poreux non réactif.

Les Figure III-33 et Figure III-34 montrent l'influence de la vitesse de transfert de charge hétérogène et de la diffusion dans le film poreux sur l'allure de la courbe d'approche. Comme attendu, pour une vitesse de transfert de charge élevée caractéristique d'un film très réactif ($K_{het} = 10$), la courbe d'approche ressemble à celle de l'approche d'un substrat conducteur, sans que l'on ne puisse analyser l'intervention de la diffusion dans le film poreux. Les films peu réactifs rendent compte de la diffusion dans le film poreux comme cela a été mentionné pour $K_{het} = 0$ précédemment. Pour des réactivités intermédiaires on observe la contribution de chacun des phénomènes (diffusion dans le poreux et réactivité à l'interface). La Figure III-34 montre notamment que la réactivité du substrat est principalement donnée par la valeur du courant pour des grandes distances $L > 2$, tandis que la diffusion dans le film poreux modifie l'allure des courbes et donc intervient sur des distances plus courtes $L < 1$.

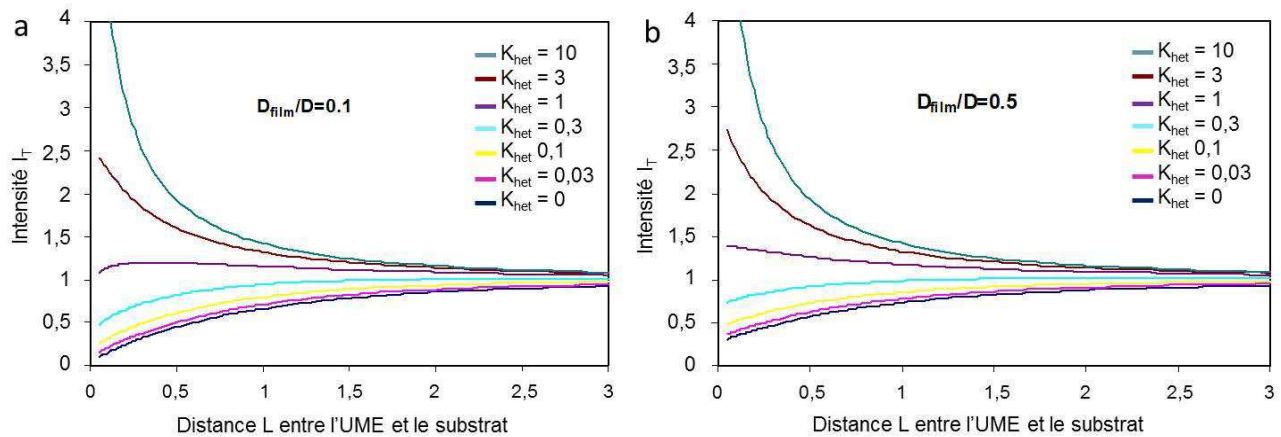


Figure III-33: Evolution de l'intensité I_T en fonction de L pour des films ayant différentes vitesses de transfert de charge K_{het} (comprise entre 0 et 10) sur les courbes d'approche de films poreux d'épaisseur $E = 0,5$ et $D_{film}/D = 0,1$ (a) ou $0,5$ (b).

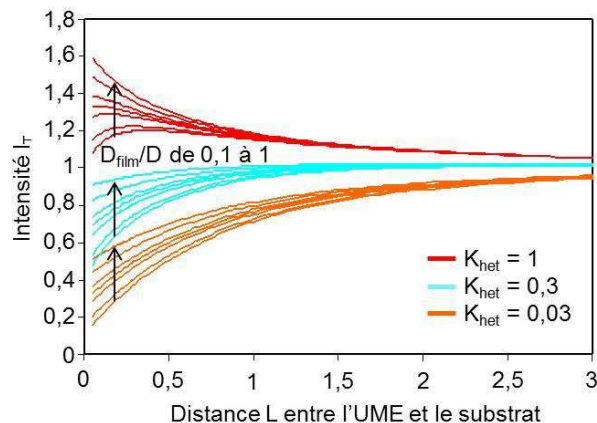


Figure III-34: Influence du transport poreux sur les courbes d'approche d'un film poreux réactif d'épaisseur $E = 0,5$. Les valeurs de la vitesse de transfert de charge adimensionnelle K_{het} sont 1 (rouge), 0,3 (turquoise), et 0,03 (orange). Les valeurs de D_{film}/D sont de bas en haut 0,1 0,2 0,4 0,5 0,6 0,8 et 1.

L'addition de nanoparticules d'or de 6 nm au sein de films de TiO_2 issus de la synthèse C permet de modifier la réactivité localement au sein du film poreux (Figure III-35). Jusqu'à environ 3 % massique d'or au sein du film de TiO_2 , plus la concentration en or au sein du film est élevée, plus la réactivité hétérogène est importante (Figure III-36).

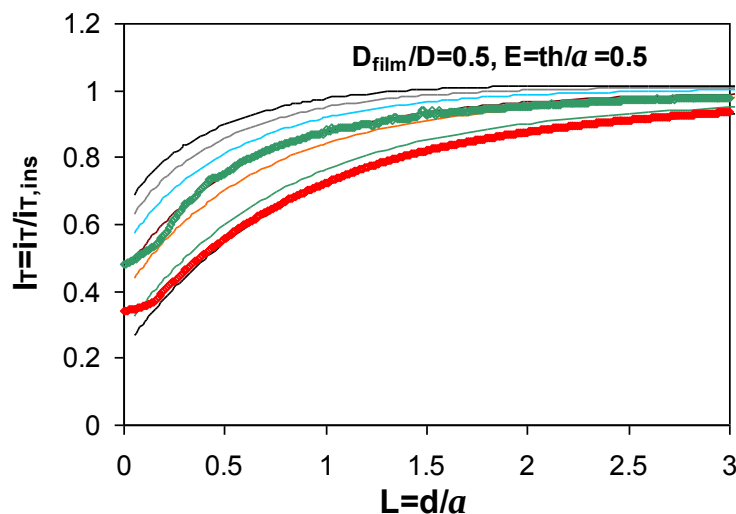


Figure III-35: Courbes d'approche de films poreux de TiO_2 issu de la synthèse C d'épaisseur 6 μm avec (vert) et sans (rouge) incorporation de 4,2 %_{mass.} de nanoparticules d'or. Comparaison avec des courbes simulées pour une diffusion dans le film de $D_{film}/D = 0,5$ et un transfert d'électron hétérogène $\kappa_{het}=0$ 0,03 0,1 0,14 (fit) 0,2 0,25 et 0,3.

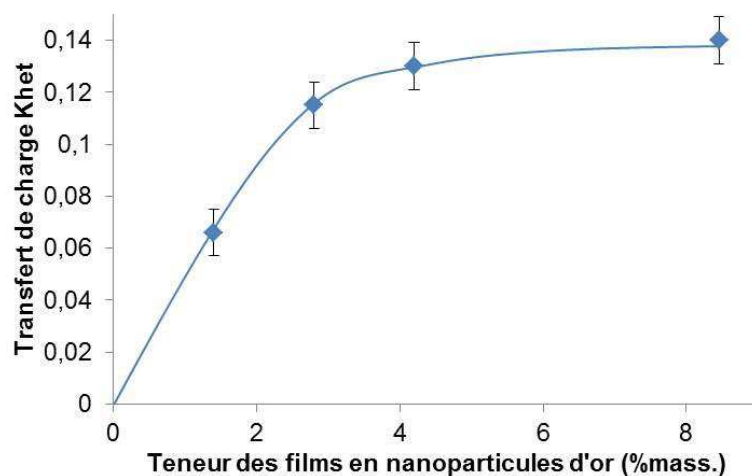


Figure III-36: Influence de la quantité de nanoparticules d'or sur la constante de transfert de charge apparente des films Au/TiO₂.

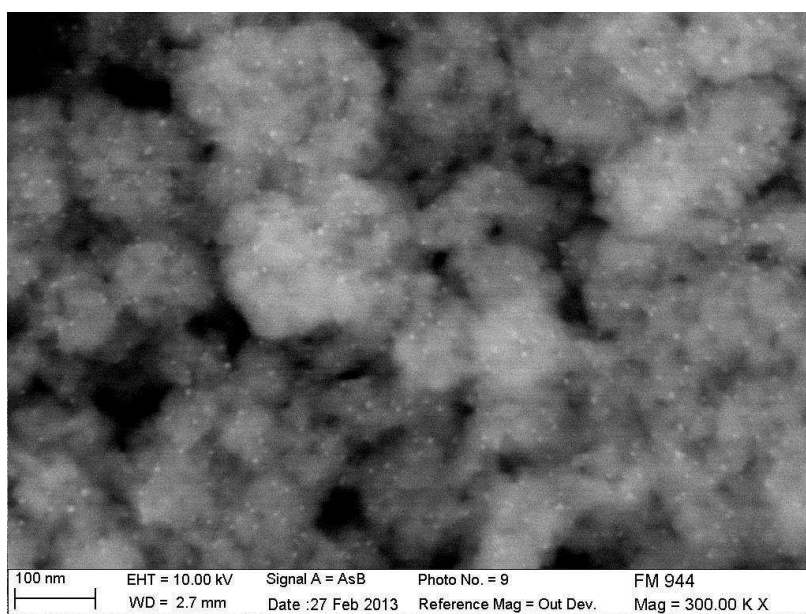


Figure III-37: Cliché de microscopie électronique à balayage d'un film de TiO₂ issu de la synthèse C chargé de 5,4 % massique de nanoparticules d'or de 6 nm.

Les données expérimentales montrent qu'au-delà de 3,5 %_{mass.}, la valeur de réactivité évolue peu. Toutefois l'observation MEB sur un film contenant 5,4%_{mass.} d'or (Figure III-37) permet d'affirmer que cette valeur limite de réactivité n'est pas due à l'agglomération des nanoparticules d'or ni à la formation d'un réseau percolant conducteur. Ici nous pouvons exclure que la valeur limite de réactivité puisse être attribuée à la conduction électronique ininterrompue

à travers un réseau de nanoparticules d'or [77]. L'augmentation de K_{het} avec l'ajout de particules permet de formuler l'hypothèse selon laquelle les nanoparticules d'or permettraient d'augmenter la réactivité dans une zone autour d'elles par modification du niveau de quasi Fermi du dioxyde de titane à l'interface Au-TiO₂ [78]. Ainsi la couverture par les nanoparticules atteint une valeur maximale vers 3,5 %_{mass.} d'or. Au-delà de cette valeur limite, l'ajout de nanoparticules d'or conduit simplement au chevauchement des couches diffuses où la réactivité est augmentée, ce qui ne conduit pas à l'augmentation de la réactivité globale du film.

Afin de modéliser les propriétés de transport des films composites TiO₂-Au, nous avons dû ajouter un nouveau paramètre à notre modèle (K_{het} , transfert de charge hétérogène à travers la couche poreuse). Les résultats expérimentaux obtenus par SECM montrent que les films composites présentent une réactivité accrue jusqu'à une valeur seuil de 3,5 %_{mass.} d'or au-delà de laquelle l'ajout d'or n'a plus d'influence sur la réactivité du film.

5. Conclusion

La mise en forme de films de nanoparticules de TiO₂ et d'or a été réalisée par centrifugation. Cette technique relativement simple permet d'obtenir des films multicouches ou homogènes de composition et d'épaisseur contrôlée de quelques centaines de nanomètres à plus de 30 μm . Le dépôt goutte à goutte de sols de nanoparticules d'or permet une imprégnation homogène des films nanoporeux de dioxyde de titane par les nanoparticules d'or. La sonication de solutions aqueuses de nanoparticules d'or avec la poudre de dioxyde de titane avant centrifugation permet également une répartition homogène de l'or au sein du film formé. Il apparaît que la stabilité thermique des nanoparticules d'or est améliorée lorsque celles-ci sont dispersées parmi les nanoparticules de TiO₂ (synthèses B, C et D) plutôt qu'à la surface d'agglomérats (synthèse A).

Différents paramètres influent sur la qualité des films mis en forme par centrifugation. Plusieurs stratégies efficaces ont été proposées pour améliorer l'adhérence des films et empêcher leur fissuration. L'augmentation de la taille des agglomérats diminue la cohésion des films et

l'adhérence des films au substrat mais diminue la fissuration et augmente la diffusion optique et le transport de masse au sein du film.

L'utilisation de la spectrométrie visible a permis de déterminer les valeurs de E_g pour le TiO_2 issu des synthèses A, B, C et D, respectivement $2,77 \pm 0,11$, $3,16 \pm 0,02$ eV, $3,18 \pm 0,04$ eV, et $3,08 \pm 0,12$ eV. La valeur trouvée pour le TiO_2 issu de la synthèse A est particulièrement basse, ce qui pourrait s'expliquer par un dopage au soufre. L'étude de l'impact de la présence de nanoparticules d'or sur E_g est plus complexe en raison d'un recouvrement des zones d'absorption du plasmon et du TiO_2 . La lumière transmise des films de TiO_2 préparés par les synthèses A, B, C et D est composée à 90 %, 25 %, 41 % et 95 % de lumière diffusée

L'imprégnation des films de TiO_2 par des nanoparticules d'or de 6 nm ne permet pas d'améliorer la diffusion au sein des films. En revanche, la modélisation des courbes SECM d'approche de films poreux et réactifs a permis de constater que la vitesse de transfert de charge au sein du film nanoporeux est augmentée par l'incorporation de nanoparticules d'or jusqu'à une valeur seuil de 3,5 %_{mass.}. Le transport de masse au sein des films ne dépend pas directement du volume poreux de l'échantillon mais plutôt de la taille des porosités entre les particules et les agglomérats.

6. Références

1. Zhai, J., Wang, Y., Zhai, Y. & Dong, S. Rapid fabrication of Au nanoparticle films with the aid of centrifugal force. *Nanotechnology* **20**, 055609 (2009).
2. Atobe, M., Hitose, S. & Nonaka, T. Chemistry in centrifugal fields Part 1. Electrooxidative polymerization of aniline. *Electrochem. commun.* **1**, 278–281 (1999).
3. Eftekhari, A. Soft magnetic CoNiFe films electrodeposited under centrifugal forces. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **36**, 1183–1187 (2003).
4. Eftekhari, A. Improving Cu metallization of Si by electrodeposition under centrifugal fields. *Microelectron. Eng.* **69**, 17–25 (2003).
5. Eftekhari, A. Effect of centrifugal fields on the solid-state film formation as applied to gold electrodeposits. *Mendeleev Commun.* **12**, 122–123 (2002).

6. Eftekhari, A. Enhanced stability of hexacyanoferrate-based modified electrodes prepared under centrifugal fields. *Mendeleev Commun.* **12**, 206–207 (2002).
7. Eftekhari, A. 3D Deposition of LiMn₂O₄: enhancement of lithium battery performance. *Solid State Ionics* **161**, 41–47 (2003).
8. Yamaguchi, T., Tobe, N., Matsumoto, D. & Arakawa, H. Highly efficient plastic substrate dye-sensitized solar cells using a compression method for preparation of TiO₂ photoelectrodes. *Chem. Commun. (Camb)*. 4767–9 (2007).
9. Sauvage, F. *et al.* Dye-sensitized solar cells employing a single film of mesoporous TiO₂ beads achieve power conversion efficiencies over 10%. *ACS Nano* **4**, 4420–5 (2010).
10. Lu, J. *et al.* Synthesis and characterization of TiO₂ nanopowders from peroxotitanium solutions. *Mater. Chem. Phys.* **115**, 142–146 (2009).
11. Ito, S. *et al.* Fabrication of thin film dye sensitized solar cells with solar to electric power conversion efficiency over 10%. *Thin Solid Films* **516**, 4613–4619 (2008).
12. Wang, J. & Lin, Z. Dye-Sensitized TiO₂ Nanotube Solar Cells with Markedly Enhanced Performance via Rational Surface Engineering. *Chem. Mater.* **22**, 579–584 (2010).
13. Park, N.-G. *et al.* Dye-Sensitized TiO₂ Solar Cells: Structural and Photoelectrochemical Characterization of Nanocrystalline Electrodes Formed from the Hydrolysis of TiCl₄. *J. Phys. Chem. B* **103**, 3308–3314 (1999).
14. Croll, S. G. The origin of residual internal stress in solvent-cast thermoplastic coatings. *J. Appl. Polym. Sci.* **23**, 847–858 (1979).
15. Hanarp, P., Sutherland, D. S., Gold, J. & Kasemo, B. Control of nanoparticle film structure for colloidal lithography. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **214**, 23–36 (2003).
16. Evans, A. G., Drory, M. D. & Hu, M. S. The cracking and decohesion of thin films. *J. Mater. Res.* **3**, 1043–1049 (2011).
17. Thouless, M. D. Decohesion of films with axisymmetric geometries. *Acta Metall.* **36**, 3131–5 (1988).
18. Brinker, C. J. & Scherer, G. W. *Sol-gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-gel Processing*. 908 (1990).
19. Murakami, M. & Vook, R. W. Strain relaxation mechanisms of thin deposited films. *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **11**, 317–354 (1983).
20. Moritz, T., Werner, G. & Tomandl, G. Drying of Ceramic Layers with a Graded Pore Structure. *J. Porous Mater.* **6**, 111–117 (1999).
21. Zhang, X., Zhou, M. & Lei, L. Preparation of an Ag–TiO₂ photocatalyst coated on activated carbon by MOCVD. *Mater. Chem. Phys.* **91**, 73–79 (2005).
22. Yu, J., Xiong, J., Cheng, B. & Liu, S. Fabrication and characterization of Ag–TiO₂ multiphase nanocomposite thin films with enhanced photocatalytic activity. *Appl. Catal. B Environ.* **60**, 211–221 (2005).

23. Borensztein, Y., Delannoy, L., Djedidi, a., Barrera, R. G. & Louis, C. Monitoring of the Plasmon Resonance of Gold Nanoparticles in Au/TiO₂ Catalyst under Oxidative and Reducing Atmospheres. *J. Phys. Chem. C* **114**, 9008–9021 (2010).
24. Chang, C., Lin, C., Chan, C., Hsu, C. & Chen, C. Photocatalytic properties of nanocrystalline TiO thin film with Ag additions. *Thin Solid Films* **494**, 274–278 (2006).
25. Xu, G., Tazawa, M., Jin, P., Nakao, S. & Yoshimura, K. Wavelength tuning of surface plasmon resonance using dielectric layers on silver island films. *Appl. Phys. Lett.* **82**, 3811 (2003).
26. Ryu, S. Effect of calcination on the structural and optical properties of M/TiO₂ thin films by RF magnetron co-sputtering. *Mater. Lett.* **58**, 582–587 (2004).
27. Zhang, F., Wolf, G., Wang, X. & Liu, X. Surface properties of silver doped titanium oxide films. *Surf. Coatings Technol.* **148**, 65–70 (2001).
28. Meng, F. & Sun, Z. A mechanism for enhanced hydrophilicity of silver nanoparticles modified TiO₂ thin films deposited by RF magnetron sputtering. *Appl. Surf. Sci.* **255**, 6715–6720 (2009).
29. Einaga, H. & Harada, M. Photochemical Preparation of Poly (N-vinyl-2-pyrrolidone) -Stabilized Platinum Colloids and Their Deposition on Titanium Dioxide. *Langmuir* **21**, 2578–2584 (2005).
30. Li, T., Park, H. G. & Choi, S. H. [gamma]-Irradiation-induced preparation of Ag and Au nanoparticles and their characterizations. *Mater. Chem. Phys.* **105**, 325–330 (2007).
31. Kraeutler, B. & Bard, A. J. Heterogeneous photocatalytic preparation of supported catalysts. Photodeposition of platinum on TiO₂ powder and other substrates. *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 4317–8 (1978).
32. Tian, Y. & Tatsuma, T. Plasmon-induced photoelectrochemistry at metal nanoparticles supported on nanoporous TiO₂. *Chem. Commun. (Camb)*. 1810–1 (2004).
33. Photiphitak, C., Rakkwamsuk, P., Muthitamongkol, P., Sae-kung, C. & Thanachayanont, C. Effect of Silver Nanoparticle Size on Efficiency Enhancement of Dye-Sensitized Solar Cells. *Int. J. Photoenergy* **2011**, (2011).
34. Jeong, N. C., Prasittichai, C. & Hupp, J. T. Photocurrent Enhancement by Surface Plasmon Resonance of Silver Nanoparticles in Highly Porous Dye-Sensitized Solar Cells. *Langmuir* **27**, 14609–14 (2011).
35. De, G. *et al.* Au–Cu Alloy Nanocluster Doped SiO₂ Films by Sol–Gel Processing. *Chem. Mater.* **12**, 2157–2160 (2000).
36. Liu, W. Characterization and mechanical/tribological properties of nano Au–TiO₂ composite thin films prepared by a sol–gel process. *Wear* **254**, 994–1000 (2003).
37. Pedrueza, E. *et al.* Novel Method of Preparation of Gold-Nanoparticle-Doped TiO₂ and SiO₂ Plasmonic Thin Films: Optical Characterization and Comparison with Maxwell-Garnett Modeling. *Adv. Funct. Mater.* **21**, 3502–7 (2011).
38. Sahu, G., Gordon, S. W. & Tarr, M. a. Synthesis and application of core-shell Au–TiO₂ nanowire photoanode materials for dye sensitized solar cells. *RSC Adv.* **2**, 573 (2012).

39. Lai, W. H., Su, Y. H., Teoh, L. G. & Hon, M. H. Commercial and natural dyes as photosensitizers for a water-based dye-sensitized solar cell loaded with gold nanoparticles. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **195**, 307–313 (2008).
40. Stucky, G. D. & Zheng, N. METHODS OF GENERATING SUPPORTED NANOCATALYSTS AND COMPOSITIONS THEREOF. *US Pat. App.* 12/013,436 (2008).
41. Guo, Q., Sun, X. & Palmer, R. Structural dynamics induced by self-assembled monolayers on Au(111). *Phys. Rev. B* **71**, 1–5 (2005).
42. Shibue, T., Nakanishi, T., Matsuda, T., Asahi, T. & Osaka, T. Thermal Desorption High-Resolution Mass Spectrometry of Mixed Self-Assembled Monolayers on Gold. *Langmuir* **18**, 1528–1534 (2002).
43. Matthey, D., Wang, J., Wendt, S. & Matthiesen, J. Enhanced bonding of gold nanoparticles on oxidized TiO₂ (110). *Science* **315**, 1692–1696 (2007).
44. Kielbassa, S., Kinne, M. & Behm, R. Thermal stability of Au nanoparticles in O₂ and air on fully oxidized TiO₂ (110) substrates at elevated pressures. An AFM/XPS study of Au/TiO₂ model systems. *J. Phys. Chem. B* **2**, 19184–19190 (2004).
45. Lewis, L., Jensen, P. & Barrat, J.-L. Melting, freezing, and coalescence of gold nanoclusters. *Phys. Rev. B* **56**, 2248–2257 (1997).
46. José-Yacamán, M. *et al.* Surface diffusion and coalescence of mobile metal nanoparticles. *J. Phys. Chem. B* **109**, 9703–11 (2005).
47. Keyes, R., Paul, W. & Warschauer, D. *Solids under pressure*. McGraw-Hill, New York (McGraw-Hill, 1963).
48. Sykes, E. C. H., Williams, F. J., Tikhov, M. S. & Lambert, R. M. Nucleation, Growth, Sintering, Mobility, and Adsorption Properties of Small Gold Particles on Polycrystalline Titania. *J. Phys. Chem. B* **106**, 5390–5394 (2002).
49. Yang, D.-Q. & Sacher, E. Ar⁺-induced surface defects on HOPG and their effect on the nucleation, coalescence and growth of evaporated copper. *Surf. Sci.* **516**, 43–55 (2002).
50. Yang, D.-Q. & Sacher, E. Cu cluster adhesion enhancement on the modified Dow Cyclotene surface through low energy N₂⁺ beam irradiation at grazing angles. *Appl. Surf. Sci.* **207**, 1–5 (2003).
51. Rahulan, K. M., Ganesan, S. & Aruna, P. Synthesis and optical limiting studies of Au-doped TiO₂ nanoparticles. *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.* **2**, 025012 (2011).
52. SEKIYA, T. *et al.* Defects in anatase TiO₂ single crystal controlled by heat treatments. *J. Phys. Soc. Japan* **73**, 703–710
53. Hulst, H. C. & Hulst, H. C. van de. *Light Scattering by Small Particles*. 470 (Courier Dover Publications, 1957).
54. Glantschnig, W. J. & Chen, S. H. Light scattering from water droplets in the geometrical optics approximation. *Appl. Opt.* **20**, 2499–509 (1981).
55. Zhao, X. K. & Fendler, J. H. Size quantization in semiconductor particulate films. *J. Phys. Chem.* **95**, 3716–3723 (1991).

56. Lucy, I. B., Beynon, J. & Waters, D. N. Optical properties of co-evaporated Cu-GeO₂ thin cermet films. *J. Mater. Sci. Lett.* **15**, 515–518 (1996).
57. Serpone, N., Lawless, D. & Khairutdinov, R. Size Effects on the Photophysical Properties of Colloidal Anatase TiO₂ Particles: Size Quantization versus Direct Transitions in This Indirect Semiconductor? *J. Phys. Chem.* **99**, 16646–16654 (1995).
58. Satoh, N., Nakashima, T., Kamikura, K. & Yamamoto, K. Quantum size effect in TiO₂ nanoparticles prepared by finely controlled metal assembly on dendrimer templates. *Nat. Nanotechnol.* **3**, 106–11 (2008).
59. Khan, S. U. M., Al-Shahry, M. & Ingler, W. B. Efficient photochemical water splitting by a chemically modified n-TiO₂. *Science* **297**, 2243–5 (2002).
60. Ihara, T., Miyoshi, M., Iriyama, Y., Matsumoto, O. & Sugihara, S. Visible-light-active titanium oxide photocatalyst realized by an oxygen-deficient structure and by nitrogen doping. *Appl. Catal. B Environ.* **42**, 403–409 (2003).
61. Hukari, K., Dannenberg, R. & Stach, E. A. Nitrogen Effects on Crystallization Kinetics of Amorphous TiO_xN_y Thin Films. *J. Mater. Res.* **17**, 550–555 (2011).
62. Umabayashi, T., Yamaki, T., Tanaka, S. & Asai, K. Visible light-induced degradation of methylene blue on S-doped TiO₂. *Chem. Lett.* **4**, 330–331 (2003).
63. Umabayashi, T., Yamaki, T., Itoh, H. & Asai, K. Band gap narrowing of titanium dioxide by sulfur doping. *Appl. Phys. Lett.* **81**, 454 (2002).
64. Papageorgiou, N. Morphology and adsorbate dependence of ionic transport in dye sensitized mesoporous TiO₂ films. *J. Phys. Chem. B* **102**, 4156–4164 (1998).
65. Bear, J. *Dynamics of fluids in porous media*. (DoverPublications.com, 2013).
66. Maxwell, J. *A treatise on electricity and magnetism*. (Clarendon press, 1881).
67. Archie, G. E. The electrical resistivity log as an aid in determining some reservoir characteristics. *Trans. AIME* **146**, 54–62 (1942).
68. Weissberg, H. Effective diffusion coefficient in porous media. *J. Appl. Phys.* **34**, 2636–9 (1963).
69. Foscolo, P., Gibilaro, L. & Waldram, S. A unified model for particulate expansion of fluidised beds and flow in fixed porous media. *Chem. Eng. Sci.* **38**, 1251–60 (1983).
70. Punčochář, M. & Drahoš, J. The tortuosity concept in fixed and fluidized bed. *Chem. Eng. Sci.* **48**, 2173–5 (1993).
71. Chinda, P. & Brault, P. Tortuosity Model of a Three-Dimensional Stacked Cylindrical Particles Porous Medium for Using with the Thin Film Solid Oxide Fuel Cell Electrodes. *Thammasat Int. J. Sci. Technol.* **17**, 42–53 (2012).
72. Yun, M., Yu, B., Xu, P. & Wu, J. Geometrical Models for Tortuosity of Streamlines in Three-Dimensional Porous Media. *Can. J. Chem. Eng.* **84**, 301–309 (2008).
73. Froment, G., Bischoff, K. & Wilde, J. De. *Chemical reactor analysis and design*. 163–177 (1990).

74. Levitz, P. Knudsen diffusion and excitation transfer in random porous media. *J. Phys. Chem.* **97**, 3813–3818 (1993).
75. Newton, M. R. *et al.* Anisotropic Diffusion in Face-Centered Cubic Opals. *Nano Lett.* **4**, 875–880 (2004).
76. Feldt, S. Md. of organic dyes and cobalt polypyridine redox mediators for high-efficiency dye-sensitized solar cells. *et al.* Design of Organic Dyes and Cobalt Polypyridine Redox Mediators for High-Efficiency Dye-Sensitized Solar Cells Sandra. *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 16714–24 (2010).
77. Quinn, B. M., Prieto, I., Haram, S. K. & Bard, A. J. Electrochemical Observation of a Metal/Insulator Transition by Scanning Electrochemical Microscopy. *J. Phys. Chem. B* **105**, 7474–7476 (2001).
78. Subramanian, V., Wolf, E. & Kamat, P. V. Semiconductor- Metal Composite Nanostructures. To What Extent Do Metal Nanoparticles Improve the Photocatalytic Activity of TiO₂ Films? *J. Phys. Chem. B* **105**, 11439–11446 (2001).

Chapitre IV. Utilisation des films de TiO₂ déposés par centrifugation en tant qu'anode de cellule solaire à colorant

1. Introduction

La caractérisation de l'efficacité photovoltaïque des films de TiO₂ a été réalisée sous un éclairage standard caractéristique d'un rayonnement incident sous nos latitudes. L'allure du spectre solaire à la surface de la terre est caractérisée par un certain nombre de raies d'absorption dues aux modifications du spectre d'émission du soleil par l'atmosphère. En effet, les gaz, nuages et poussières diffusent et absorbent certaines longueurs d'onde. La couche d'ozone, par exemple, absorbe une partie du rayonnement sur une large bande de l'ultraviolet au visible, l'oxygène présente deux bandes d'absorption vers 690 nm et 760 nm et l'eau et le dioxyde de carbone sont majoritairement responsables de l'absorption dans l'infrarouge. Ces phénomènes d'absorption et de diffusion due aux aérosols solides et liquides sont proportionnels à la longueur du trajet optique lumineux au sein de l'atmosphère. C'est pour cela qu'a été mis en place un coefficient x , appelé nombre de masse d'air, traduisant l'angle d'incidence θ de la lumière par rapport à l'horizon selon l'équation :

$$x = \frac{1}{\sin \theta}$$

Le spectre solaire hors atmosphère est par définition appelé AM0, celui du soleil au zénith est appelé AM1, tandis que le spectre solaire arrivant à un angle de 48,2° (latitude passant par le sud de l'Europe, les Etats Unis et le Japon) est appelé AM1,5. Le nombre de masse d'air x traduit aussi la puissance transportée par le rayonnement solaire (83,3 mW/cm² pour AM1,5). Les conditions standards de caractérisation des dispositifs photovoltaïques, utilisées lors de ce travail, sont définies par les normes IEC-60904 de l'*International Electrotechnical Commission* et ASTM G173-03 de l'*American Society for Testing and Materials* selon une distribution spectrale AM1,5 globale (somme des rayonnements directs et diffus), de puissance surfacique 100 mW/cm² et pour une température de 25 °C (Figure IV-1). Cette température n'a cependant

pas pu être contrôlée lors de ce travail, en raison de l'absence de système de refroidissement et d'un très rapide échauffement sous le rayonnement incident.

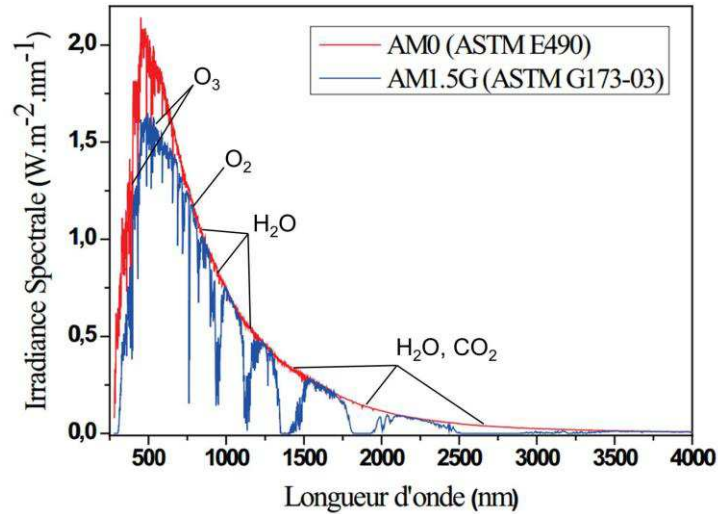


Figure IV-1: Spectres solaires hors atmosphère (AM0) et standard (AM1,5G) [1].

Lorsque la cellule est exposée à ce rayonnement, il est possible de tracer l'évolution de la densité de courant produite (J) en fonction de la tension imposée (V) aux bornes de la cellule (Figure IV-2).

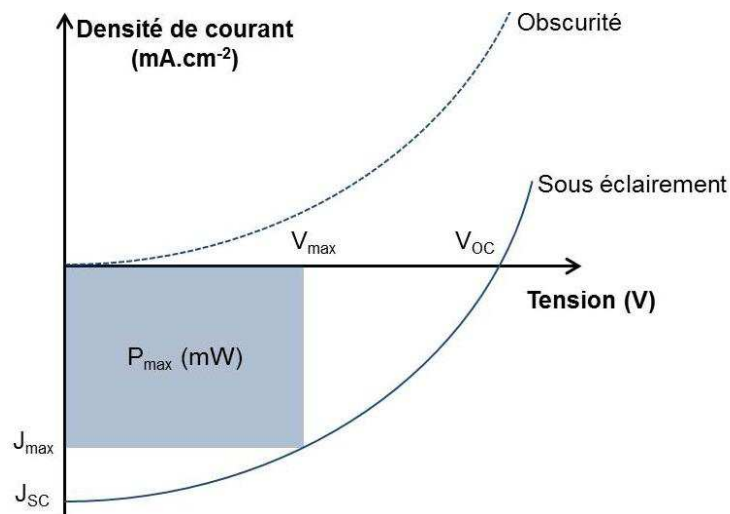


Figure IV-2: Evolution de la densité de courant en fonction de la tension aux bornes de la cellule, à l'obscurité et sous éclairement.

Lorsqu'une cellule sensibilisée est placée sous éclairage un décalage de la courbe vers les courants négatifs est observé alors qu'à l'obscurité (ou lorsque la couche de TiO_2 n'est pas sensibilisée avec un colorant) la cellule se comporte comme une diode.

Les paramètres caractéristiques pouvant être extraits de la courbe sont :

La tension à circuit ouvert (V_{OC} , en V). Il s'agit de la tension mesurée entre les deux électrodes de la cellule lorsqu'aucun courant ne traverse la cellule ($J=0$). La valeur maximale de cette tension correspond à la différence entre le potentiel rédox du médiateur (typiquement 0,535 V pour I_3^-/I^-) et le niveau de Fermi du TiO_2 .

La densité de courant de court-circuit (J_{SC} , en mA/cm^2). Il s'agit de la densité de courant maximale délivrée par la cellule, lorsque le potentiel entre les deux électrodes est nul ($V=0$). La densité de courant correspond à l'intensité mesurée aux bornes de la cellule divisée par la surface active de cette cellule S_a ($J_{SC} = I_{SC}/S_a$). La surface active des cellules analysées ici est de $7,1 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2$.

La puissance surfacique maximale de fonctionnement (P_{max} , en mW/cm^2). La puissance surfacique correspond à la valeur du produit de la tension par la valeur absolue de l'intensité surfacique. Les valeurs de la densité de courant et de la tension associées à P_{max} sont appelées respectivement J_{max} et V_{max} .

Le facteur de forme (FF) traduit l'idéalité de la réponse de la cellule, il est adimensionnel et exprimé en pourcentage. Il est calculé en fonction des caractéristiques précédentes selon la formule suivante :

$$FF = \frac{P_{max}}{V_{OC} J_{SC}} = \frac{V_{max} J_{max}}{V_{OC} J_{SC}}$$

Le facteur de forme varie théoriquement de 25 % pour un comportement résistif à 100 % pour un comportement rectifiant idéal de forme rectangulaire. Des résistances aux contacteurs de la cellule ou au sein de l'électrode, des courants de fuite, des problèmes de mobilités des porteurs de charges ou de recombinaison tendent à diminuer ce facteur de forme.

Le rendement (η) traduit la performance de la cellule, il est adimensionnel et exprimé en pourcentage. Il se calcule comme le rapport de la puissance surfacique maximale fournie par la cellule sur la puissance lumineuse incidente à la surface active:

$$\eta = \frac{P_{\max}}{P_{AM1,5}} = \frac{J_{sc} V_{oc} FF}{P_{AM1,5}}$$

où $P_{AM1,5}$ est la puissance surfacique du rayonnement reçu (soit 100 mW/cm^2).

A titre de comparaison, les records d'efficacité de différents types de cellules et quelques-unes de leurs caractéristiques sont présentés dans le Tableau IV-1 [2].

Tableau IV-1: Performances record des principaux types de cellules photovoltaïques.

Type de cellule	Efficacité (%)	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	Facteur de forme (%)
Silicium (cristallin)	25	0,71	42,7	83
Silicium (polycristallin)	20,4	0,66	38	81
Silicium (nanocristallin)	10,7	0,55	26,6	73
Silicium (amorphe)	10,1	0,87	16,8	68
GaAs (couche mince)	28,8	1,12	29,7	87
InP (couche mince)	22,1	0,88	29,5	85
CIGS (couche mince)	19,6	0,71	34,8	79
CsTe (couche mince)	19,6	0,85	28,6	80
InGaP/GaAs/InGaAs (multijonction)	37,9	3,07	14,3	87
A-Si/ns-Si/ns-Si (multijonction couche mince)	13,4	1,96	9,5	72
Organique (couche mince)	10,7	0,87	17,8	69
Cellule solaire à colorant	11,9	0,74	22,5	71

Après avoir présenté le design des cellules et décrit leur assemblage, nous verrons comment il a été possible de protéger les nanoparticules d'or contre leur dissolution par l'électrolyte. L'influence de différents paramètres tels que la morphologie du TiO_2 employé, son état de surface ou la présence de nanoparticules d'or sur les caractéristiques photovoltaïques des

cellules sera présentée par la suite. Les propriétés de conduction de ces films seront étudiées plus en détail par la mesure du temps de vie des électrons promus dans la bande de conduction par un pulse laser.

2. *Design de la cellule*

Les cellules photovoltaïques réalisées dans le cadre de ce travail sont composées d'un d'une anode composée d'un film de TiO_2 déposée par centrifugation sur un substrat de verre conducteur TEC10. La contre électrode est composée du même verre conducteur recouvert d'une fine couche de platine. Ces deux électrodes sont séparées par un espaceur définissant la surface active conjointement à des sillons gravés dans le verre de l'anode. Deux bandes de cuivre servent à faciliter le contact entre les électrodes et le circuit externe. Un schéma des cellules photovoltaïques réalisées est présenté en Figure IV-3.

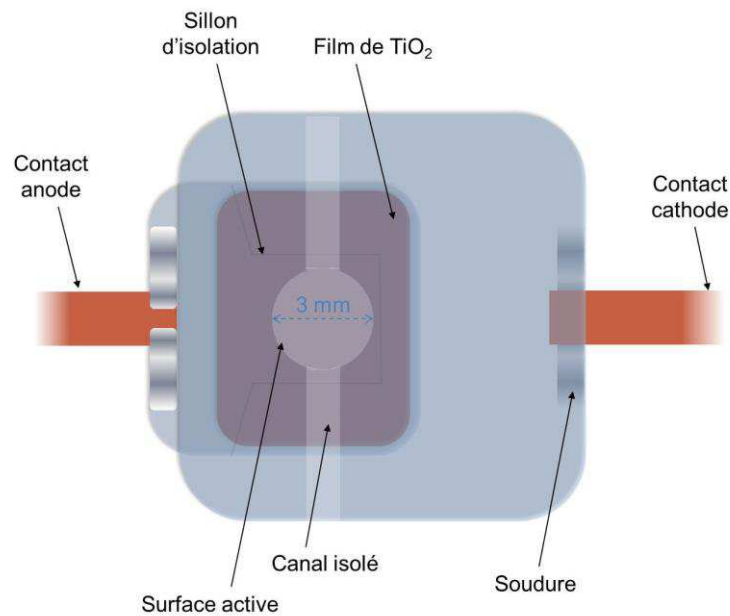


Figure IV-3: Schéma d'une cellule solaire à colorant avec anode TiO_2 .

Les substrats de verres conducteurs TEC10 sont des plaques de verre recouvertes d'une couche d'oxyde d'étain dopé au fluor et transmettent 83 % du spectre AM1,5. Ils présentent une résistance de 10Ω . Ces substrats ont été découpés à la pointe diamant en carrés de 8 mm de côté

aux rebords arrondis. Un sillon est tracé sur la face conductrice de ces carrés de manière à isoler certaines parties, ce qui servira par la suite à mieux définir la surface active de la cellule. Les morceaux de verre sont plongés dans une solution composée d' 1/3 de H_2O_2 et 2/3 d'acide sulfurique concentré pendant 5 min afin de nettoyer leur surface et d'améliorer l'adhésion des films. Les films sont ensuite rincés à l'eau distillée puis à l'éthanol.

Un film amorphe de TiO_2 est ensuite déposé en surface du substrat par traitement au TiCl_4 afin d'améliorer l'adhérence de la couche anodique TiO_2 sur le verre. Une solution mère à 2 M de TiCl_4 est préparée par dilution goutte à goutte dans de l'eau à 0°C sous forte agitation puis stockée 24 h minimum à 4°C avant utilisation. Les substrats de verre sont placés, face conductrice vers le haut, dans un bécher d'eau distillée. Le volume nécessaire de solution mère de TiCl_4 est ajouté au goutte à goutte sous faible agitation jusqu'à atteindre une concentration de 0,04 M. La solution est ensuite chauffée à 70°C pendant 30 min afin de provoquer l'hydrolyse de TiCl_4 conduisant à la formation d'une fine couche de TiO_2 amorphe en surface du verre conducteur. Le substrat est ensuite rincé à l'eau puis à l'éthanol et séché à température ambiante. Cette couche sert à la fois à améliorer l'adhérence du TiO_2 mais aussi à bloquer les recombinaisons pouvant avoir lieu entre le verre conducteur et l'électrolyte. Ce rôle a parfois été mis en doute en raison de l'absence de catalyseur (Pt) sur l'anode rendant la réduction de I^- difficile et de la faible diffusion de l'électrolyte jusqu'à l'électrode [3]. Nous avons cependant montré au chapitre III que la diffusion à travers les couches de TiO_2 nanoporeux permettait à l'électrolyte d'atteindre le substrat de verre. De récentes études ont également démontré l'utilité de cette couche dense [4,5].

Le film de TiO_2 servant d'anode est alors déposé par centrifugation à partir des poudres de TiO_2 décrites au chapitre II. Une étape de sonification suivie d'une décantation de quelques minutes permet de disperser le TiO_2 et de discriminer les plus gros agglomérats avant l'introduction de la solution surnageant dans le tube de centrifugation. Le substrat préalablement recouvert d'une couche de TiO_2 amorphe est collé avec du ruban adhésif double face au fond d'un bouchon de tube à essai en pyrex. Le tube est alors rempli d'une dispersion aqueuse du TiO_2 à déposer. La modification de la concentration initiale de poudre introduite permet de modifier l'épaisseur des films déposés. A l'issue de la centrifugation (30 min, 3900 trs/min) le

film de TiO_2 obtenu reste fragile. Il est séché à température ambiante puis calciné à $500\text{ }^\circ\text{C}$ 30 min (rampe de $8\text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$) ce qui conduit à un frittage modéré de la couche de TiO_2 . Après cette calcination, une partie du film est retirée avec une lame de manière à permettre le placement ultérieur du contacteur de cuivre.

Un second traitement au TiCl_4 identique au premier est par la suite réalisé. La couche amorphe déposée par l'hydrolyse du TiCl_4 en solution aqueuse à $70\text{ }^\circ\text{C}$ permet d'augmenter la cohésion du film et le facteur de rugosité du TiO_2 [6,7] ce qui conduit à la diminution des recombinaisons [7] et donc l'augmentation de la longueur de diffusion des électrons [8]. L'augmentation du facteur de rugosité permet d'absorber une quantité plus importante de colorant. De plus, l'oxyde de titane amorphe semble mieux fixer les molécules de colorants [9]. Enfin, même laissée amorphe, cette couche permet un transport électronique efficace au sein de cellules solaires à colorant sur de petites distances [9,10]. Un dernier traitement thermique de 30 min à $500\text{ }^\circ\text{C}$ avec une montée en température de $8\text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$ sert à la fois à cristalliser le film de TiO_2 déposé via le traitement TiCl_4 et à fritter une dernière fois le TiO_2 , pour améliorer la conduction au sein du film. La descente en température se fait jusqu'à seulement $80\text{ }^\circ\text{C}$ pour éviter qu'une couche d'hydratation ne se forme en surface du film. Enfin, les films de TiO_2 sont sensibilisés en étant plongés pendant 24 h à température ambiante dans un récipient fermé et opaque contenant une solution à 0,5 M de colorant N719 dissout dans 50 % vol. d'acétonitrile et 50 % vol. d'alcool tertiobutyl. Les anodes, c'est-à-dire les films de TiO_2 et leur substrat, sont par la suite rincées à l'acétonitrile pour retirer l'excès de colorant n'ayant pas été chimisorbé sur le film.

La contre électrode est fabriquée à partir du même verre conducteur que l'anode, lavé par sonication dans un bain d'éthanol puis rincé à l'acétone. Cette électrode a pour taille approximative 15 x 20 mm. Cette électrode est le lieu de réduction du médiateur rédox sous sa forme oxydée (I_3^-). Cette réaction doit être catalysée pour éviter la création de surpotentiels abaissant la tension de fonctionnement de la cellule. Une fine couche de platine est déposée par grillage d'une solution de H_2PtCl_6 à $450\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 10 min.

Une bande de cuivre de quelques millimètres de large est soudée sur chaque électrode pour faciliter le contact lors de la mesure de spectrophotométrie. L'espaceur est un film de Surlyn (copolymère d'éthylène et d'acide méthacrylique) de 25 μm d'épaisseur utilisé à la fois pour séparer les deux électrodes et ainsi éviter les court-circuits et délimiter la surface active de l'anode. Un disque de 3 mm de diamètre est poinçonné dans un film assez large pour recouvrir complètement la cathode ainsi que le contact, de manière à éviter sa dissolution par l'électrolyte corrosif employé. Le Surlyn est déposé en quelques secondes sur la contre électrode chauffée à 150 °C par une plaque chauffante classique et d'éventuelles bulles sont chassées en appliquant une légère pression avec une lame de verre. Deux canaux de 1 mm de large sont découpés au cutter dans le Surlyn, de chaque côté du disque. Ces canaux sont isolés du circuit par les sillons tracés dans la couche conductrice du verre de l'anode, ils ne participent donc pas à la surface active. Le premier canal sert à insérer l'électrolyte par capillarité une fois les deux électrodes assemblées. Un second canal est nécessaire pour chasser l'air piégé entre les deux électrodes, afin d'éviter la formation de bulles. Les deux électrodes sont maintenues l'une contre l'autre en utilisant des pinces crocodiles. La cellule n'étant pas scellée, l'électrolyte s'évapore en quelques min sous l'éclairement 1,5AM. Les 80 μl d'électrolyte sont donc injectés quelques secondes juste avant l'acquisition de la courbe J(V).

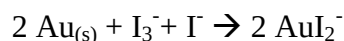
L'électrolyte utilisé est une solution commercialisée sous le nom de *Iodolyte AN-50*, composée d'iodure et de tri-iodure (I_3^-/I^-) à 50 mM dans de l'acétonitrile additionnée d'un liquide ionique, d'un sel de lithium et de dérivé de pyridine. Ce couple rédox est de loin le plus utilisé pour le fonctionnement de cellules solaires à colorant, mais est extrêmement corrosif vis-à-vis des nanoparticules d'or.

3. *Protection des nanoparticules d'or contre l'oxydation*

Afin d'étudier l'impact de la présence de nanoparticules d'or sur les caractéristiques photovoltaïques des cellules solaires à colorant, des nanoparticules d'or ont été insérées dans les films de TiO_2 selon les méthodes présentées au chapitre III avant l'étape de sensibilisation.

L'oxydation et dissolution des nanoparticules d'or par les ions I_3^- présents dans l'électrolyte conduisant à la formation de l'iodure d'or AuI_2 s'est avérée une réaction

extrêmement rapide. Malgré que les potentiels des couples Au^{3+}/Au et I_3^-/I^- (respectivement 1,52 $V_{(\text{ENH})}$ et 0,54 $V_{(\text{ENH})}$) indiquent que l'iode ne devrait pas oxyder l'or, la réaction de dissolution de l'or par l'iode est bien connue [11] et l'équation correspondante la plus plausible est [12]:



Ce phénomène est visible à l'œil nu sur les électrodes non sensibilisées au colorant en raison de la disparition de la couleur rouge caractéristique de l'absorption plasmonique des nanoparticules d'or. Plusieurs solutions ont été mises en jeu lors de cette thèse afin de d'empêcher l'oxydation des nanoparticules d'or : le dépôt d'une couche uniforme de TiO_2 amorphe recouvrant à la fois les particules d'or et de TiO_2 et les séparant de l'électrolyte, l'utilisation de nanoparticules d'or cœur/écorce et l'utilisation d'un électrolyte différent.

3.1. Protection via dépôt d'une couche uniforme de TiO_2 amorphe

La protection des nanoparticules d'or contre l'oxydation a tout d'abord été envisagée par le dépôt d'une couche dense et uniforme de TiO_2 amorphe, solution qui présente l'avantage de ne pas nécessiter l'insertion de matériau non actif dans le film. La couche de TiO_2 formée, si elle est cristallisée, permet d'améliorer les contacts entre les particules d'oxyde, et donc diminuer la résistivité du film [6]. Dans un premier temps, nous avons choisi la technique de dépôt de TiCl_4 développée par Ito et col. [6]. Cette méthode n'a cependant pas permis d'obtenir le résultat escompté, l'imprégnation par l'électrolyte des films TiO_2 -Au faisant disparaître instantanément la couleur rouge due à l'absorption plasmonique de l'or.

Une autre procédure de dépôt *via* TiCl_4 ayant permis de protéger des nanofils d'or a été rapportée par Sahu et col. [13]. Celle-ci consiste à tremper les échantillons dans une solution aqueuse de TiCl_4 à une concentration de 0,1 M pendant 24 h à température ambiante. Cette seconde méthode s'est montrée efficace à condition d'effectuer un traitement thermique préalable du film TiO_2 -Au à 400 °C durant 30 min, de manière à décomposer les ligands de l'or pouvant compromettre l'intégrité de la couche protectrice.

L'absence de protection des nanoparticules d'or sans ce traitement thermique peut être attribuée à l'existence de porosités dans la couche amorphe déposée par hydrolyse de TiCl_4 . Celles-ci sont dues à la présence des ligands partiellement hydrophobes, empêchant localement le dépôt de la couche amorphe hydrophile. Il est nécessaire après le dépôt de la couche de protection amorphe de ne pas exposer l'échantillon à des températures trop élevées ($> 400\text{ }^\circ\text{C}$), sous peine de voir la couche déposée se cristalliser, ce qui provoque l'apparition de nombreux pores et fissures dans le film mettant en contact l'électrolyte et les nanoparticules d'or.

Les dépôts à partir de TiCl_4 sont homogènes et recouvrent parfaitement les nanoparticules d'or, tout en impactant peu la morphologie du TiO_2 (Figure IV-4). Les analyses par profilométrie (réalisées sur substrat plan) ont permis de mesurer une épaisseur de TiCl_4 comprise entre 15 nm et 40 nm. La couche formée permet de protéger les nanoparticules de la corrosion pendant une dizaine de min, ce qui suffit pour analyser la réponse photovoltaïque des cellules. Passé ces quelques minutes il semble que les espèces iodées parviennent à diffuser à travers la couche amorphe, ce qui est visible par la disparition graduelle de l'absorption plasmonique.

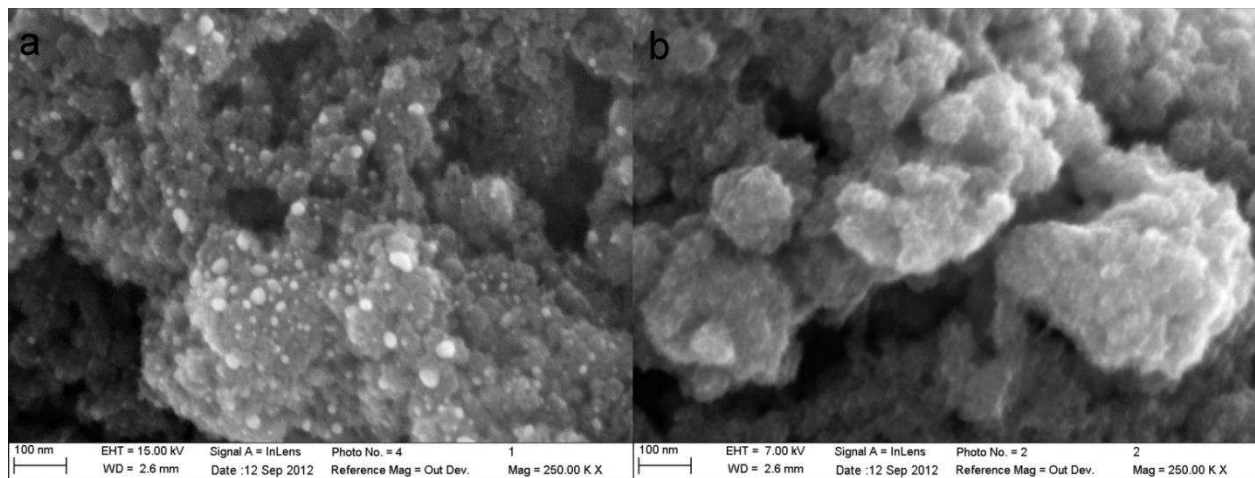


Figure IV-4: Clichés MEB d'une couche de TiO_2 anatase et nanoparticules d'or avant (a) et après (b) dépôt d'une couche protectrice de TiO_2 amorphe via trempage dans une solution de TiCl_4 .

Des films de TiO_2 ont également été déposés par réduction électrochimique d'une solution aqueuse de TiOSO_4 et H_2O_2 d'après un protocole de Sankapal et col. [14]. Après dissolution de 0,639 g de TiOSO_4 et 1 g de KNO_3 dans 10 ml d'eau distillée, la solution est complétée à 100 mL par de l'eau distillée. L'ajout de 1,26 ml de peroxyde d'hydrogène permet

d'initier la réaction de réduction du précurseur. Le film de TiO_2 est déposé par voie électrochimique en appliquant pendant 1 min à 3 h une différence de potentiel de -1,2 V dans la solution de TiOSO_4 décrite ci-dessus avec un montage à 3 électrodes dont l'électrode de travail (cathode) comprend en surface un film de TiO_2 imprégné de nanoparticules d'or, avec une contre-électrode de platine et une électrode de référence à calomel saturé. Après séchage à 120 °C pendant 30 min, on obtient un film homogène de TiO_2 recouvrant les nanoparticules d'or (Figure IV-5).

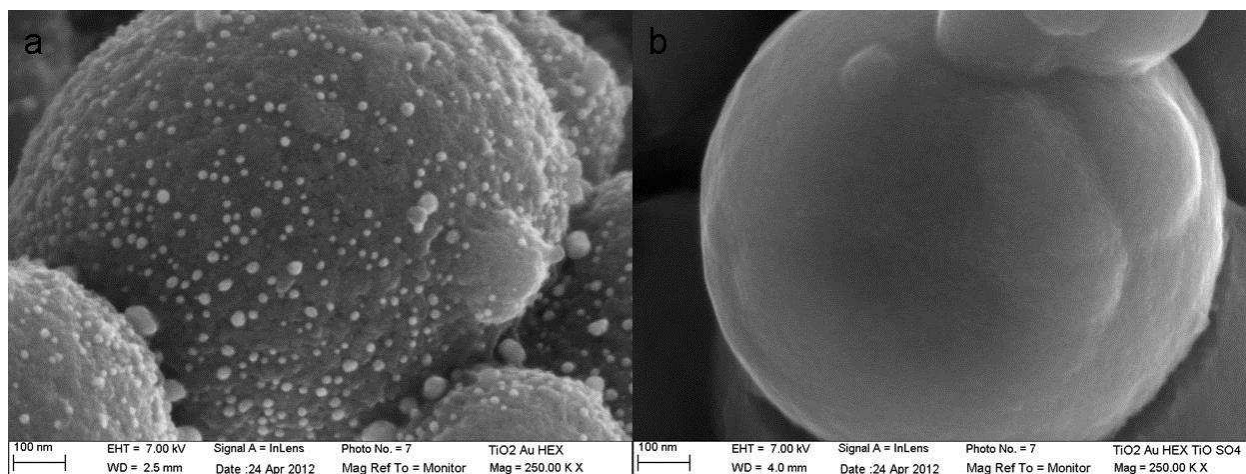


Figure IV-5: Clichés MEB de particules de TiO_2 décorées de nanoparticules d'or avant (a) et après (b) dépôt d'une couche protectrice de TiO_2 par voie électrochimique.

Lors de l'électrodéposition sur un film formé d'agglomérats plus petits, des nodules se forment rapidement en surface du dépôt granulaire, puis une couche dense se forme progressivement à la surface du film. Les clichés MEB en mode électrons secondaires (Figure IV-6 a) permettent d'observer que la couche sous-jacente (1) n'a pas la même morphologie que les nodules formés en surface (2). Les clichés MEB en mode électrons rétrodiffusés (Figure IV-6 b) révèlent sous la forme de petits points blancs la présence de nanoparticules d'or dans la couche constituant le support (1) et l'absence d'or dans les nodules de surface (2), permettant de bien dissocier le substrat et le matériau électrodéposé.

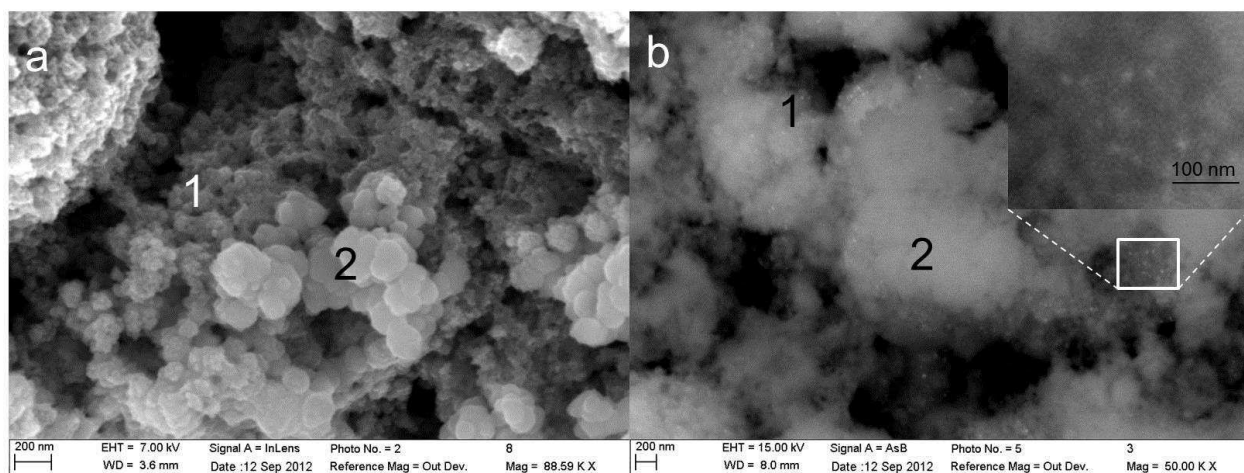


Figure IV-6: Clichés MEB en modes électrons secondaires (a) et électrons rétrodiffusés (b) d'un électrodépôt de 10 secondes de TiO_2 sur une couche mésoporeuse d'anatase.

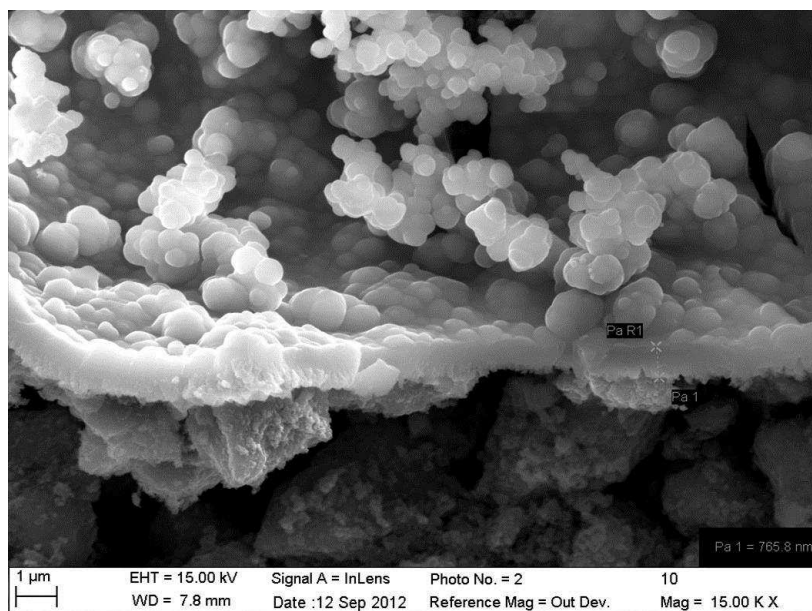


Figure IV-7: Cliché MEB d'une couche de TiO_2 (766 nm d'épaisseur) électrodéposée en 30 min.

Cette couche de plus de 700 nm au bout de seulement 10 min de dépôt se rétracte en séchant. La partie supérieure du film séchant plus vite que la partie inférieure où la capillarité retient l'eau, la contrainte inhomogène créée par la rétractation provoque un recourbement convexe du film dense. Ce recourbement entraîne aussi un décollement partiel du film granulaire sur lequel la couche dense s'est formée (Figure IV-7).

3.2. Utilisation de particules cœur-écorce

La formation d'une couche dense d'oxyde peut permettre de protéger efficacement les particules d'or contre l'oxydation par I_3^-/I^- . Cette couche peut être, comme nous venons de le voir, déposée après imprégnation du film, mais peut aussi être formée par avance directement dans la solution colloïdale d'or. Les structures composites formées sont appelées cœur-écorce (en anglais *core-shell*) et ont un cœur d'or entouré par une écorce d'oxyde.

La formation de particules cœur-écorce présentant un cœur d'or d'une dizaine de nanomètres de diamètre entouré d'une couche d'oxyde de quelques nanomètres peut s'avérer des plus intéressantes pour les systèmes tels que les cellules solaires à colorant. La couche d'oxyde permet de protéger le cœur d'or contre la corrosion de l'électrolyte, contre la coalescence et le mûrissement d'Oswald lors d'un traitement thermique et peut être assez fine pour permettre une excitation du TiO_2 et des colorants environnants par l'effet de champs ayant une portée d'une dizaine de nanomètres [15]. Une nanocouche isolante de SiO_2 ou de polymère permet en outre d'empêcher que le métal agisse comme un centre de recombinaison [15,16]. Les colorants ne pouvant pas injecter de charge dans le SiO_2 , la présence de cet isolant peut réduire l'efficacité des cellules plasmoniques [17,18]. Sheehan et col. ont utilisé une double couche de SiO_2 et TiO_2 pour pallier ce problème [18]. De manière générale, l'utilisation d'une couche protectrice de TiO_2 permet le transfert des charges à travers le TiO_2 protecteur [17], que ces charges viennent d'une injection depuis la nanoparticule d'or ou depuis une molécule de colorant adsorbée sur la particule cœur-écorce.

La formation de particules cœur-écorce $Au@SiO_2$ a été réalisée à partir d'orthosilicate de tétraéthyle (TEOS). Pour cette synthèse, 10 ml d'une solution aqueuse de nanoparticules d'or de concentration 95 mg.l^{-1} ont été mélangés pendant une journée à 11,5 mg de polyvinylpyrrolidone (PVP) ($M_n = 24\,000$) puis concentrés dans 0,5 ml par centrifugation pendant une h à 13 000 tours/min. Cette solution a ensuite été ajoutée à 5,8 ml d'éthanol, une quantité variable de TEOS (8-16 μl) et 80 μl d'ammoniaque à 28 %.

L'utilisation de 8 μl de TEOS permet d'obtenir une couche moyenne de SiO_2 de 5 nm, l'utilisation de 16 μl mène à une couche moyenne d'environ 10 nm (Figure IV-8). Ces couches relativement épaisses ne permettent pas de protéger les nanoparticules d'or contre l'électrolyte,

avant comme après traitement thermique à 130 °C ou 500 °C. Il est vraisemblable que des microporosités soient responsables du passage de l'électrolyte à travers la couche de SiO₂.

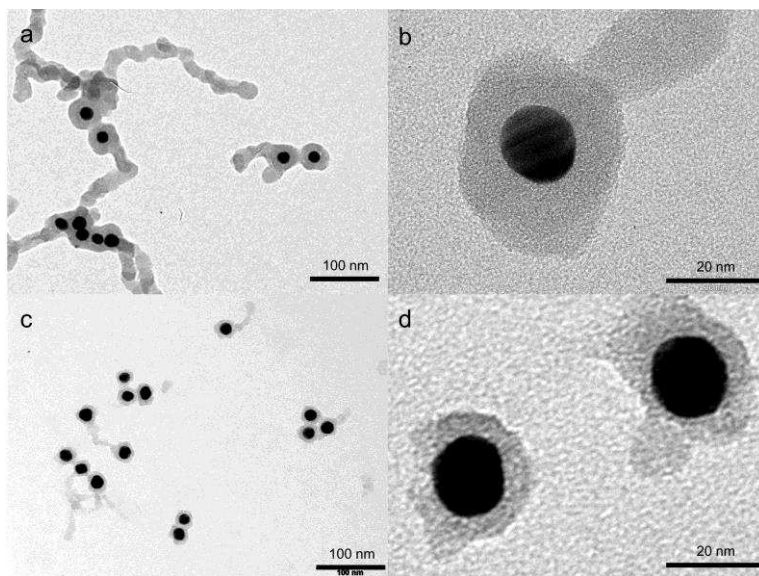


Figure IV-8: Clichés TEM de nanoparticules cœur-écorce Au@SiO₂ formées en solution aqueuse par l'ajout de 16 μ l (a et b) et 8 μ l (c et d) de TEOS.

La formation de nanoparticules de TiO₂ à partir de TiOSO₄ en solution aqueuse à température ambiante étant spontanément assez lente, ce qui favorise les formations de couches denses, il a semblé intéressant dans le cadre de ce travail d'essayer de former des nanoparticules cœur-écorce à partir d'une solution de nanoparticules d'or en solution aqueuse et de TiOSO₄. L'ajout direct de ce sel dans une solution de nanoparticules d'or fait baisser le pH de la solution à 2 et provoque la dissolution de l'or. L'adjonction de peroxyde d'hydrogène préalablement au mélange avec la solution de nanoparticules d'or permet d'éviter cette dissolution.

Le mélange d'un volume égal de 1 ml d'une solution de TiOSO_{4(aq)} à 0,5 M et H₂O₂ à 0,18 M et d'une solution aqueuse colloïdale de nanoparticules d'or de 14 nm à 0,1 g.l⁻¹ conduit au bout de quelques heures à la formation de particules diffusantes issues de l'hydrolyse à température ambiante de TiOSO₄ et à la cosédimentation des nanoparticules d'or et d'oxyde de titane. La poudre récupérée après concentration par centrifugation et séchage sous vide présente une absorption caractéristique de la présence d'un plasmon et n'est pas affectée par la corrosivité de l'électrolyte.

Les clichés MET montrent que le précipité obtenu est typiquement formé de chapelets de plusieurs centaines de nanomètres de nanoparticules d'or prises dans une matrice amorphe. L'ajustement de la concentration en précurseur de titane par rapport à celle en particule d'or permet d'obtenir des épaisseurs moyennes de matrices autour des nanoparticules d'or plus ou moins importantes (de 14 nm à 100 nm) (Figure IV-9). La dilution du milieu permet quant à elle de contrôler la dispersion des nanoparticules d'or au sein de la matrice (Figure IV-10).

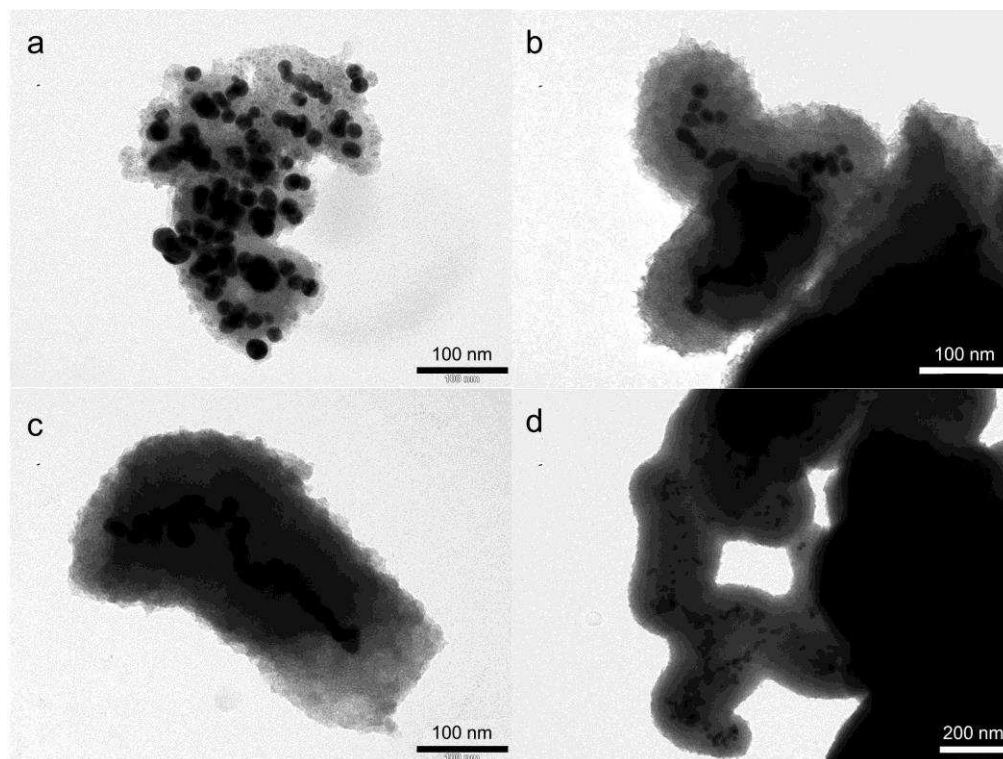


Figure IV-9 : Clichés MET de nanoparticules d'or entourées d'une couche de TiO₂ obtenues par hydrolyse à température ambiante de TiOSO₄ au sein d'une solution de particules d'or en solution aqueuse à 1 mg.l⁻¹. Les concentrations en TiOSO₄ sont de 2 mM (a), 10 mM (b), 20 mM (c) et 27 mM (d).

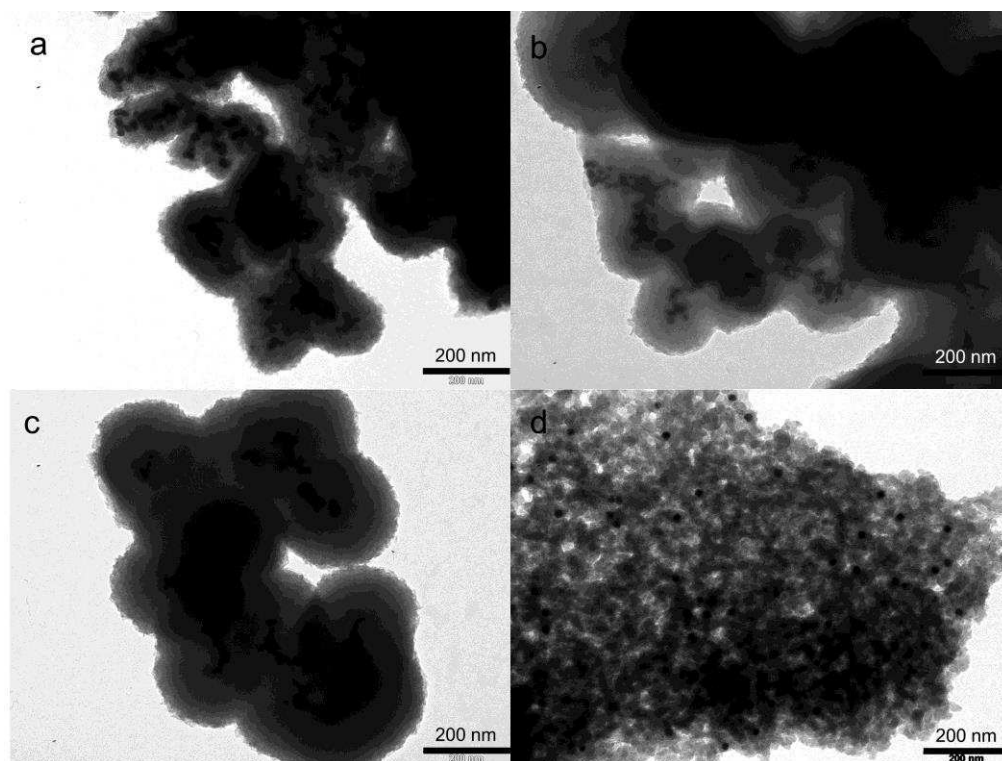


Figure IV-10: Clichés MET de nanoparticules d'or entourées d'une couche de TiO_2 obtenues par hydrolyse à température ambiante de TiOSO_4 au sein d'une solution de particules d'or en solution aqueuse de 67 mg.l^{-1} (a), $15,4 \text{ mg.l}^{-1}$ (b), $10,5 \text{ mg.l}^{-1}$ (c) et 1 mg.l^{-1} (d) avec un rapport molaire $n_{\text{Ti}}/n_{\text{Au}}$ constant et égal à 40 (eg. $2 \cdot 10^{-5}$ mol de TiOSO_4 et $5 \cdot 10^{-7}$ mol de Au).

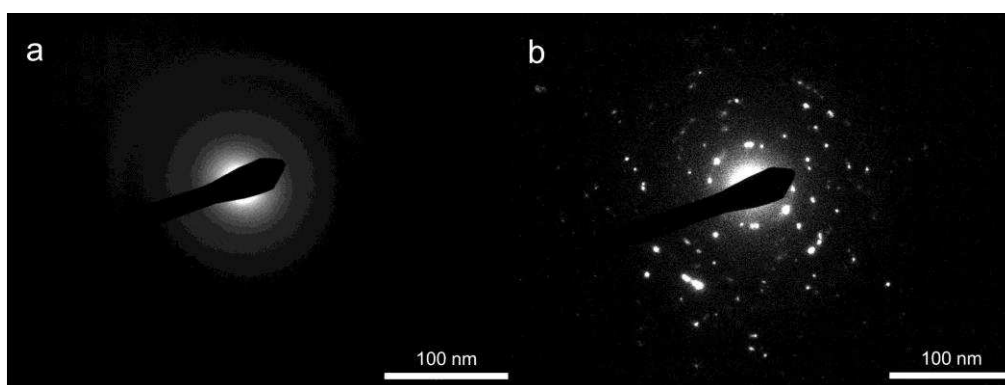


Figure IV-11 : Diffraction électronique de la matrice formée par précipitation de TiOSO_4 avant (a) et après (b) traitement thermique à 380°C .

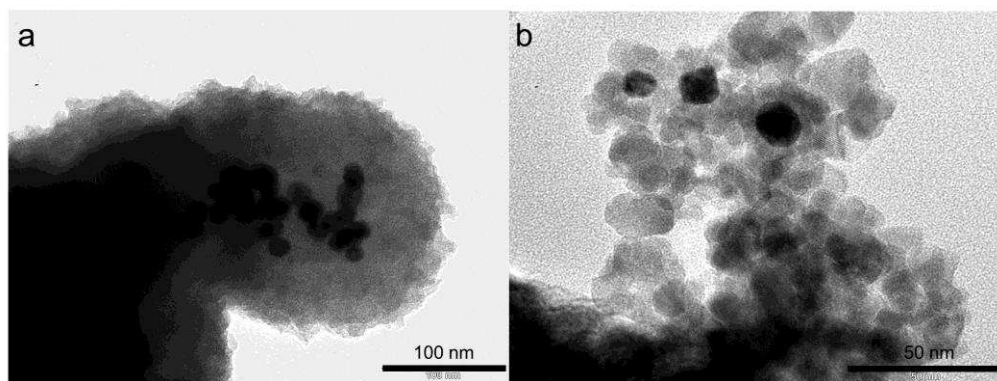


Figure IV-12 : Clichés MET de la matrice formée par hydrolyse à température ambiante de TiOSO_4 avant (a) et après (b) traitement thermique à 380 °C.

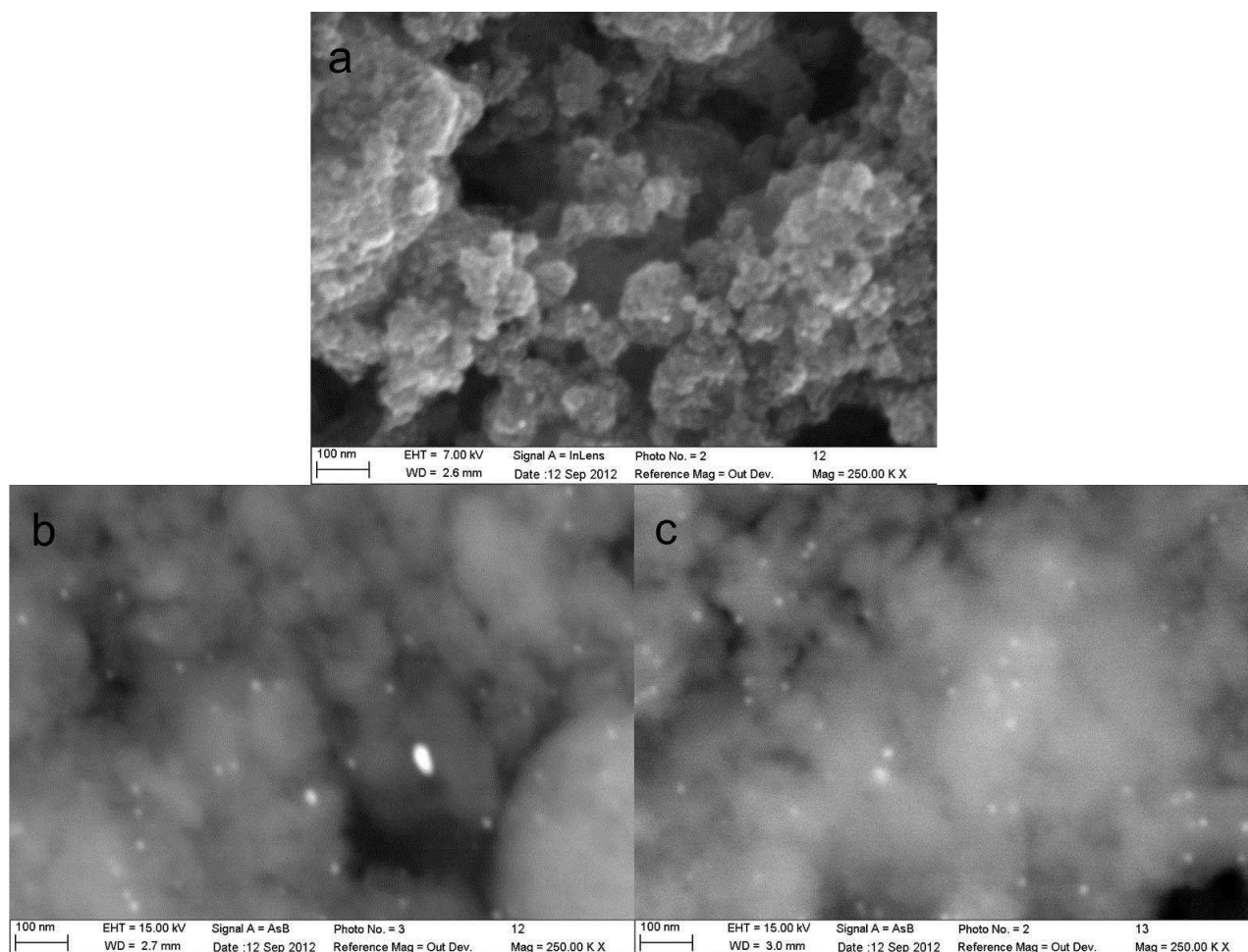


Figure IV-13: Clichés MEB d'un dépôt de nanoparticules Au@TiO_2 préparé à partir d'une solution de nanoparticules d'or à 10^{-5} g.l^{-1} et de TiOSO_4 à $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ avant (a-électrons secondaires et b-électrons rétrodiffusés) et après (c-électrons rétrodiffusés) traitement thermique à 380 °C.

Comme constaté par diffraction électronique (voir Annexe), un traitement thermique à 500 °C provoque la cristallisation en anatase de la matrice initialement amorphe (Figure IV-11). Cette cristallisation s'accompagne d'une coalescence des nanoparticules d'or, de la formation de porosités apparentes au sein du TiO₂ et donc d'une perte de la protection contre la corrosivité de l'électrolyte (Figure IV-12). La mise en forme de films par centrifugation de ces particules composites a permis l'obtention d'une matrice d'anatase mésoporeuse présentant au cœur de chaque particule de TiO₂ des nanoparticules d'or (Figure IV-13).

L'analyse numérique de clichés MEB en mode électrons rétrodiffusés a permis de constater que la dispersion et la taille des nanoparticules d'or restent identiques (environ 14 nm) après un traitement thermique de 30 min à 380 °C (Figure IV-13). L'écart moyen entre particules est alors d'environ 75 nm.

3.3. Utilisation d'un électrolyte non corrosif

La solution au problème de la dissolution des nanoparticules d'or au contact de l'électrolyte peut aussi venir d'une moindre corrosivité de ce dernier [19,20]. De nombreux électrolytes ont été proposés dans la littérature comme alternative à ceux utilisant le couple rédox I₃⁻/I⁻ [21–28]. L'efficacité des cellules est alors moins bonne, et il vaut mieux adapter les colorants utilisés au nouveau potentiel du couple rédox utilisé [29]. Le complexe de cobalt [Co(III/II)(bpy-pz)₂](PF₆)^{3+/2+} (où bpy-pz = 6-(1H-pyrazol-1-yl)-2,2'-bipyridine) a ici été utilisé comme médiateur en remplacement du couple I₃⁻/I⁻ [29–31]. L'électron de ce couple rédox est transféré sans formation de liaison chimique entre le médiateur et l'électrode. En conséquence, ce médiateur interagit facilement avec les électrodes et ne nécessite pas de catalyseur pour sa régénération, c'est pourquoi il fonctionne uniquement si la recombinaison à l'anode est bloquée par la présence d'une couche dense. Ce médiateur a été choisi car il est très sensible aux phénomènes de recombinaison, ce qui permet d'amplifier les phénomènes dus aux modifications de l'anode au sein de la cellule photovoltaïque [22,32,33].

Il a été montré précédemment que les performances de ce couple rédox étaient limitées par une recombinaison rapide des électrons de la bande de conduction du TiO₂ vers l'espèce oxydée, par une régénération plus lente du colorant et par des problèmes de transport de masse au

sein de l'électrode nanoporeuse [33,34]. Des recherches ont été réalisées avec pour objectif de passiver la surface du TiO_2 vis-à-vis des phénomènes de recombinaison en utilisant, par exemple, l'ALD (*Atomic Layer Deposition*) [33,35,36]. L'amélioration éventuelle de l'absorption lumineuse au sein du film par l'utilisation de nanoparticules d'or permettrait de diminuer l'épaisseur du film et d'ainsi limiter les problèmes de transport de masse au sein du film ainsi que de recombinaison [29].

L'électrolyte à base de $[\text{Co(III/II)}(\text{bpy-pz})_2](\text{PF}_6)^{3+/2+}$ a été préparé selon la méthode proposée par Kim et col.[37]. Des masses de 1 g de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et de 2,2 g de 2,2'-bipyridyl ont été dissoutes dans 100 ml de méthanol. Le mélange a été chauffé sous reflux dans un bain à 75°C pendant 2 h puis refroidi à température ambiante. Une masse de 3,4 g du réducteur hexafluorophosphate d'ammonium a été ajoutée à la solution. Le complexe $[\text{Co}(\text{bpy-pz})_3](\text{PF}_6)_2$ a été obtenu après précipitation une nuit à 5°C et purification par double centrifugation à 0°C dans l'eau puis l'éthanol. Une oxydation de 500 mg du complexe précédemment formé a été faite en utilisant 107 mg de NOBF_4 dissout dans 15 ml d'acétonitrile à température ambiante pendant 30 min. Après évaporation du solvant au rotavapor, le résidu a été dissout dans 5 ml d'acétonitrile puis précipité par ajout de 502 mg de NH_4PF_6 . Le complexe $[\text{Co}(\text{bpy-pz})_3](\text{PF}_6)_3$ a lui aussi été purifié par double centrifugation à 0°C dans l'eau puis l'éthanol. L'électrolyte est composé d'une solution d'acétonitrile de 0,22 M de $[\text{Co}(\text{bpy-pz})_3](\text{PF}_6)_2$, 0,033 M de $[\text{Co}(\text{bpy-pz})_3](\text{PF}_6)_3$, 0,1 M de LiClO_4 et 0,2 M de 4-tert-butylpyridine.

4. Caractérisations photovoltaïques

Les réponses photovoltaïques de cellules préparées de manière identique à partir de TiO_2 issus de différentes synthèses, dont les caractéristiques principales sont rappelées dans le Tableau IV-2 ont été comparées (Figure IV-14 et Tableau IV-3).

Tableau IV-2: Caractéristiques principales des films de TiO₂ issus des synthèses A, B, C et D.

Type de synthèse de TiO ₂	Précurseur Ti	Taille de cristallite (nm)	Surface spécifique (m ² .g ⁻¹)	Etat d'agglomération	% de la diffusion dans la lumière transmise	E _g (eV)
Synthèse A	TiOSO ₄	20	45	agglomérats micrométriques	90	2,77 ±0,11
Synthèse B	TiCl ₄	29	47	faiblement aggloméré	25	3,16 ±0,02
Synthèse C	TiOSO ₄	22	90	agglomérats d'environ 90 nm	41	2,18 ±0,04
Synthèse D	TiOSO ₄	14	130	dense et fissuré	95	3,08 ±0,12

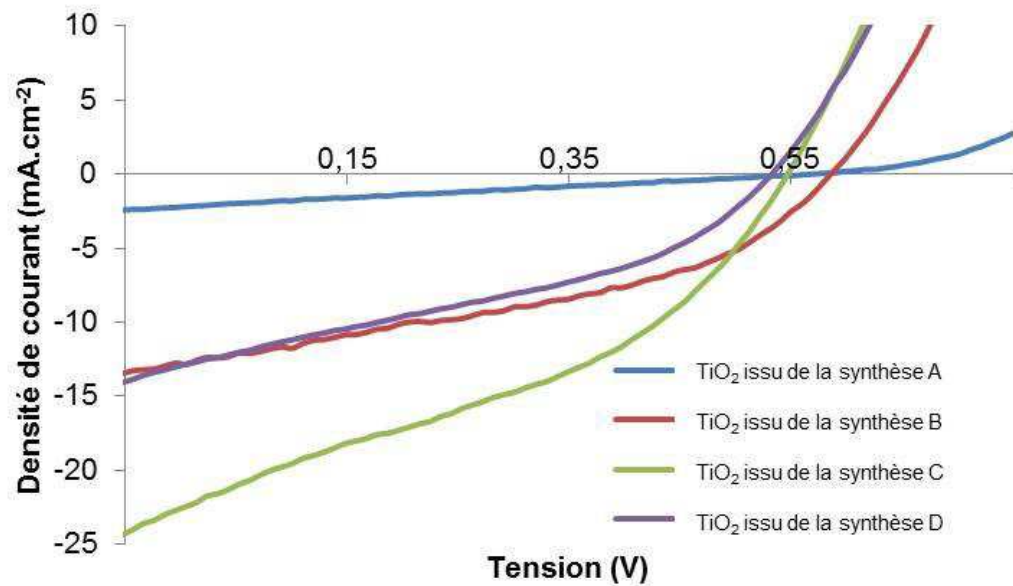


Figure IV-14: Evolution de la densité de courant en fonction de la tension aux bornes de la cellule pour des cellules fabriquées à partir des TiO₂ issus des synthèses A, B, C et D.

Tableau IV-3:Caractéristiques moyennes de cellules solaires utilisant le médiateur I_3^-/I^- préparées à partir des TiO_2 issus des synthèses A, B, C et D. Les films déposés ont subi un premier traitement thermique à 500 °C puis un dépôt d'une couche amorphe par hydrolyse de $TiCl_4$ à 70 °C et une cristallisation de cette couche à 500 °C. Le médiateur rédox utilisé est I_3^-/I^- .

Type de synthèse de TiO_2	η (%)	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	P_{max} (mW/cm ²)	V_{max} (V)	J_{max} (mA/cm ²)	FF (%)
Synthèse A	0,3	0,64	2,0	4,2	0,33	0,9	23
Synthèse B	2,7	0,63	11	38	0,43	6,3	38
Synthèse C	4,3	0,62	15	58	0,42	9,9	55
Synthèse D	2,8	0,58	14	39	0,39	7,1	35

Une première chose remarquable est que les cellules fabriquées avec des anodes TiO_2 issues des synthèses A (réduction chimique à température ambiante de $TiOSO_4$) et B (réduction chimique de $TiCl_4$ puis croissance hydrothermale) ont des rendements de conversion très éloignés, 0,30 % et 2,70 % respectivement, malgré des surfaces spécifiques de poudres de TiO_2 proches (respectivement 45 m²/g et 47 m²/g). La principale différence au niveau des films de TiO_2 provient de la taille des pores et de la morphologie des agrégats.

Alors que le TiO_2 issu de la synthèse A présente une taille de pores monodisperse de 3 nm correspondant à l'espace interparticulaire au sein des agglomérats sphériques, le TiO_2 issu de la synthèse B présente une dispersion de taille de pores plus large, avec un maximum correspondant globalement à l'espacement entre particules primaires adjacentes (10 à 20 nm) (voir chapitre II section 1.5). Il faut noter que la taille de pores du TiO_2 issu de la synthèse A correspond quasiment à la limite basse de détection de l'appareil sur lesquelles ont été faites les mesures d'adsorption de gaz. La majorité des porosités ayant une taille inférieure à 3 nm est probablement inaccessible au colorant N719 en raison de son diamètre (1,76 nm) [38], ce qui pourrait pénaliser les capacités d'adsorption du TiO_2 préparé par la synthèse A.

La taille très importante des agrégats du TiO_2 issu de la synthèse A induit par ailleurs une densité de contact entre les particules plus faible, ce qui pénalise la diffusion électronique au sein du film. Alors que la surface spécifique apparaît intuitivement comme un paramètre déterminant, il s'avère que la taille moyenne des porosités et des agglomérats au sein du film de TiO_2 ont une grande influence sur le rendement de conversion des cellules fabriquées. En réalité une haute surface spécifique du film de TiO_2 est pénalisante pour le rendement si elle est atteinte grâce à

des pores de dimensions comparables voire inférieures au diamètre des particules du colorant considéré.

Par ailleurs, les cellules utilisant les TiO_2 issus des synthèses B et D ont des rendements identiques alors que les surfaces spécifiques des poudres issues de ces synthèses sont respectivement de $47 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ et $130 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. Ces deux poudres ne présentent pas de structure particulière d'agglomération (les particules primaires forment des films ayant des structures mésoporeuses homogènes). Il est possible que les cellules préparées à partir du TiO_2 issu de la synthèse D soient pénalisées par l'étroitesse de pores (présentant une large distribution de tailles entre 1 et 10 nm) ou la présence d'une pollution soufrée issue du précurseur TiOSO_4 .

Les cellules préparées à partir d'un film de TiO_2 issu de la synthèse C (réduction en condition hydrothermale d'une solution de TiOSO_4 à 2,5 M) présentent le meilleur rendement obtenu lors de cette étude. Ce rendement de 4,3 % est loin des records pour ce type de cellule (11,9 %) mais paraît correct pour une cellule peu optimisée en comparaison avec les valeurs habituelles trouvées dans la littérature. Il apparaît que la morphologie de la poudre issue de la synthèse C offre une synergie idéale entre des particules primaires de taille réduite (22 nm) permettant une grande surface spécifique accessible au colorant ($90 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) ainsi qu'une structure d'agglomération homogène permettant une bonne diffusion (41 % de la lumière transmise étant diffusée). Le facteur de forme de 55 % indique qu'un meilleur rendement pourrait être obtenu en optimisant le transport des porteurs de charge. Ceci pourrait être réalisé en optimisant le traitement thermique de manière à obtenir le meilleur compromis entre la coalescence entre nanoparticules permettant une meilleure percolation électronique et la perte de surface spécifique issue de cette coalescence.

Les cellules préparées à partir d'un film de TiO_2 issu de la synthèse C présentant le meilleur rendement, elles ont été utilisées pour étudier l'effet des différents traitements des couches de TiO_2 sur le rendement des cellules (Tableau IV-4).

La comparaison de cellules préparées avec un film monocouche ou film bicouche montre que le protocole permettant d'augmenter l'épaisseur des films déposés par centrifugation n'impacte pas les qualités du film pour l'application photovoltaïque. De même, le traitement

thermique de 30 min à 500 °C semble avoir une influence négligeable sur les caractéristiques des cellules (il est probable que le frittage nécessite une température plus élevée ou un temps plus long). La Figure IV-15 présente la taille des cristallites d'anatase (estimée à partir des diffractogrammes RX en appliquant la formule de Scherrer) en fonction de la température du traitement thermique. La taille de cristallite n'augmente que de 3 nm (de 24 nm à 27 nm) entre 300 °C et 500 °C, alors qu'elle augmente de 14 nm entre 500 et 700 °C (pour atteindre 41 nm).

Tableau IV-4: Influence des traitements du film de TiO₂ sur les caractéristiques de cellules solaires utilisant le médiateur I₃⁻/T⁺ préparées à partir de films de TiO₂ issu de la synthèse C.

Traitements du film de TiO ₂	η (%)	Voc (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	P _{max} (mW/cm ²)	V _{max} (V)	J _{max} (mA/cm ²)	FF (%)
Film simple	1,8	0,61	7,6	26	0,40	4,5	41
Film bicouche	2,0	0,60	8,1	28	0,43	4,7	41
Traitement thermique (TT) 300 °C	1,2	0,59	5,5	14	0,30	3,2	38
TT 300 °C et dépôt TiCl ₄ à 70 °C	2,1	0,65	8,3	30	0,46	4,6	44
TT 500 °C et dépôt TiCl ₄ à 70 °C	1,9	0,61	7,9	21	0,30	4,8	39
TT 500 °C et dépôt TiCl ₄ à 70 °C calciné à 300 °C	3,9	0,61	14,1	40	0,30	9,4	44
TT 500 °C et dépôt TiCl ₄ à 70 °C calciné à 500 °C	4,3	0,62	14,5	58	0,42	9,9	55
TT 500 °C et dépôt TiCl ₄ à 70 °C calciné à 500 °C puis traitement TiCl ₄ à 25 °C	2,4	0,63	7,3	30	0,42	5,0	56
TT 500 °C et dépôt TiCl ₄ à 70 °C cristallisé à 500 °C, ajout de 1 % de nanoparticules d'or, TT 300 °C puis dépôt TiCl ₄ à 25 °C 24h	0,4	0,45	3,9	6	0,27	1,5	23

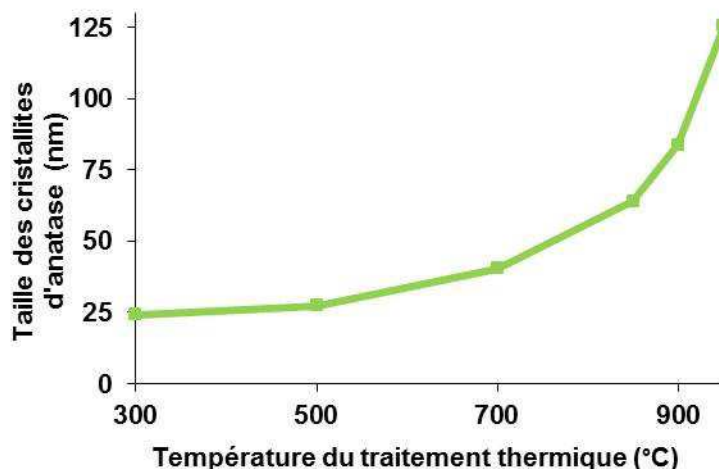


Figure IV-15: Evolution de la taille moyenne cristallites du TiO_2 issu de la synthèse C en fonction de l'exposition de la poudre à de hautes températures pendant 30 min.

Le dépôt d'une couche de TiO_2 amorphe par traitement TiCl_4 à 70 °C ne semble pas non plus impacter la réponse photovoltaïque des cellules. Une amélioration du taux de couverture par le colorant n'est donc pas évidente, même si son effet bénéfique pourrait être contrebalancé par un plus grand nombre de recombinaisons au sein du TiO_2 amorphe.

En revanche, un traitement thermique à 300 °C après dépôt de la couche amorphe à 70 °C permet un quasi doublement de la densité de courant à la puissance maximale. Cette évolution peut être attribuée à une meilleure conduction entre les particules, permettant aux électrons de diffuser sur de plus grandes distances. Le traitement thermique de 300 °C permet donc d'améliorer la conduction au sein du film déposé par hydrolyse à 70 °C d'une solution de 0,04 M de TiCl_4 , sans pour autant provoquer la cristallisation de la couche amorphe de TiO_2 .

Un traitement thermique final de 500 °C (au lieu de 300 °C) provoque la cristallisation du film de TiO_2 déposé et améliore encore sa conduction, ce qui permet d'atteindre un rendement de 4,3 %.

Le dépôt d'une couche plus épaisse de TiCl_4 à partir d'une solution à 0,1 M conservée 24 h à 25 °C provoque une nette chute du rendement. Il est probable que celle-ci soit due à une diminution de la surface spécifique du film ainsi qu'à une durée de vie du porteur de charge plus courte au sein de la phase amorphe.

L'effet de l'incorporation des nanoparticules d'or au sein du film est particulièrement net. Alors que la tension à circuit ouvert des cellules est relativement stable quel que soit le traitement appliqué sur le film, celle-ci décroît d'environ 25 % en présence de 1 % massique de nanoparticules d'or de 6 nm de diamètre. Toutes les caractéristiques de la cellule sont amoindries par l'ajout du métal noble et le rendement de conversion chute de à 0,4 %.

Lorsque l'électrolyte utilisé comporte le médiateur $[\text{Co(III/II)}(\text{bpy-pz})_2](\text{PF}_6)^{3+/2+}$ plutôt que I_3^-/I^- , les rendements déjà faibles des cellules chutent à des valeurs négligeables après l'ajout de 1 % massique de nanoparticules d'or de 6 nm de diamètre (Tableau IV-5 et Tableau IV-6). Or, le médiateur à base de cobalt est connu pour sa propension à provoquer la recombinaison des électrons injectés lorsqu'il est en contact direct avec la couche active. Le médiateur pourrait donc éventuellement régénérer les pièges électroniques en surface du TiO_2 en provoquant la recombinaison des électrons piégés avec sa forme réduite $[\text{Co(III/II)}(\text{bpy-pz})_2](\text{PF}_6)^{2+}$. Ce phénomène n'étant pas constaté ici, il est suggéré que la baisse du rendement de conversion en présence de nanoparticules d'or soit due à une recombinaison des paires électron-trou au sein des nanoparticules d'or. Le faible rendement des cellules fabriquées à partir de films de TiO_2 issus de la synthèse A paraît relativement peu affecté lorsque les nanoparticules d'or sont ajoutées au film. Les nanoparticules d'or restent en surface des agglomérats micrométriques caractéristiques de ces films de TiO_2 et impactent moins la diffusion électronique.

Les méthodes utilisées pour la synthèse de TiO_2 et la présence d'or au sein des films impacte de manière très importante la génération de photocourant des cellules. Il est probable que les cinétiques de recombinaison des porteurs de charge jouent un rôle très important dans ces phénomènes. Nous allons dans la section suivante nous intéresser de plus près au temps de vie des électrons de conduction au sein des films de dioxydes de titane, avec et sans or.

Tableau IV-5: Caractéristiques de cellules solaires utilisant le médiateur $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ préparées à partir des synthèses A, B, C et D.

Type de synthèse de TiO_2	η (%)	Voc (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	P_{max} (mW/cm ²)	V_{max} (V)	J_{max} (mA/cm ²)	FF (%)
Synthèse A	0,1	0,64	2,0	4	0,33	0,9	23
Synthèse B	2,7	0,63	11	38	0,43	6,3	38
Synthèse C	4,3	0,62	15	58	0,42	9,9	55
Synthèse D	2,8	0,58	14	39	0,39	7,1	35

Tableau IV-6: Caractéristiques de cellules solaires utilisant le médiateur $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ préparées à partir des synthèses A, B, C et D et de 1 % de nanoparticules d'or de 6 nm.

Type de synthèse de TiO_2	η (%)	Voc (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	P_{max} (mW/cm ²)	V_{max} (V)	J_{max} (mA/cm ²)	FF (%)
Synthèse A	0,1	0,29	1,5	3	0,15	1,3	17
Synthèse B	0,4	0,34	2,4	11	0,31	1,7	41
Synthèse C	1,2	0,48	5,3	29	0,33	6,4	51
Synthèse D	0,8	0,39	5,7	21	0,23	6,5	37

Nous venons de montrer que les méthodes utilisées pour la synthèse de TiO_2 et la présence d'or au sein des films impactent de manière très importante la génération de photocourant des cellules. Les meilleurs résultats (rendement de 4,3 %) sont obtenus pour une cellule assemblée à partir d'un film de TiO_2 issu de la synthèse C ayant été coalescé à 500 °C et au sein duquel a été déposé une couche de TiO_2 cristallin issu de l'hydrolyse de 0,04 M TiCl_4 à 70 °C. Il est probable que les cinétiques de recombinaison des porteurs de charge jouent un rôle très important dans l'impact de ces différents traitements et synthèses. Nous allons dans la section suivante nous intéresser de plus près au temps de vie des électrons de conduction au sein des films de dioxydes de titane, avec et sans or.

5. Propriétés photoélectriques

La Time Resolved Microwave Conductivity (TRMC) est une méthode basée sur la mesure de la variation de la puissance P des micro-ondes réfléchies par un semi-conducteur au cours du temps. Cette variation provoquée par induite par illumination laser est liée à l'absorption des micro-ondes ($\Delta P(t)/P$). Cette absorption est causée par une variation de la conductivité de l'échantillon induite par le laser. Le signal TRMC obtenu par cette technique est appelé

photoconductivité (micro-onde), il permet de suivre directement, sur l'échelle de temps ns - ms, la décroissance du nombre de porteurs de charge après un pulse laser nanoseconde. La TRMC permet donc des études générales concernant la dynamique des porteurs de charges dans les semi-conducteurs.

Plus spécifiquement, la technique peut être utilisée sur des photocatalyseurs à base de TiO_2 afin de relier et comprendre leurs caractéristiques structurales, électroniques et photocatalytiques. Le signal de TRMC donne alors une mesure directe du temps de vie des électrons promus dans la bande de conduction par le pulse laser. La difficulté d'interprétation du signal vient du fait que de nombreux phénomènes sont responsables de la cinétique de décroissance du nombre d'électrons libres dont les plus courants sont les recombinaisons électron-trou et le piégeage des trous. Ces deux phénomènes sont concurrents et interviennent moins de 10 ns après le pulse [39].

Les autres phénomènes étant responsables de la décroissance du signal par la suite sont le piégeage des électrons dans le volume par des défauts cristallins, le piégeage en surface par des défauts ou des espèces adsorbées et les recombinaisons électrons-trous. La cinétique d'émission des trous depuis les pièges contrôle la cinétique des recombinaisons électrons-trous aux temps longs (plus de 1 μs après le pulse).

Tableau IV-7: Intensités maximales du signal et temps de demi-vie des porteurs de charge obtenus par TRMC pour différents films.

Echantillon	$(\Delta P(t)/P)_{\max}$	Temps de demi-vie (μs)
TiO_2 synthèse B	25	0,69
TiO_2 synthèse C	55	0,12
TiO_2 synthèse C et traitement basique	21	0,53
TiO_2 synthèse C et traitement thermique à 400 °C	58	0,31
TiO_2 synthèse C, traitement thermique 400°C et 1 % Au	56	0,05
TiO_2 synthèse C, traitement 400 °C et film déposé par hydrolyse de TiCl_4 0,1 M pendant 24 h	293	0,06

Les résultats obtenus par TRMC sont présentés dans le Tableau IV-7. Deux types d'informations essentielles peuvent être extraites de l'analyse des courbes obtenues par TRMC : l'intensité

maximale du signal $(\Delta P(t)/P)_{\max}$ qui traduit le nombre de porteurs de charge créés au sein du film par l'illumination laser et le temps mis par le signal pour redescendre à 50 % de son intensité maximale (atteinte peu après le pulse d'excitation) qui correspond au temps de demi-vie des électrons dans la bande de conduction.

5.1. Influence de la méthode de synthèse du dioxyde de titane

Le TiO_2 synthétisé à partir de TiOSO_4 à température ambiante (synthèse A) ne présente aucun signal en TRMC. La présence de photocourant dans ce TiO_2 lors des caractérisations photovoltaïques indique que l'absence de signal en TRMC est due à une recombinaison des paires électron-trou sur une période de temps inférieure à la définition temporelle de la mesure (c'est-à-dire 5.10^{-10} s). Dans le cas d'un TiO_2 sensibilisé, seuls les électrons sont injectés dans le TiO_2 , ce qui permet une plus longue durée de vie des porteurs de charges, suffisante pour générer le photocourant.

Par conséquent, les électrons formés par irradiation UV du TiO_2 peuvent difficilement diffuser et engendrent principalement la conversion de la lumière en chaleur (et probablement dans une moindre mesure en photons, par luminescence). La probabilité de réactions de surface induite par l'absorption lumineuse ou de photocatalyse est donc faible. Ce TiO_2 pourrait donc s'avérer particulièrement stable en tant que charge dans une peinture. Cette suggestion doit cependant être considérée avec précaution, en raison des différences entre la cinétique transitoire (TRMC) et la cinétique stationnaire (appropriée pour la stabilité des peintures).

A mobilité des porteurs de charge identique, l'intensité du signal $(\Delta P(t)/P)_{\max}$ est proportionnelle au nombre de porteurs de charge créés. Les intensités maximales du signal ont des valeurs comparables pour les films de TiO_2 synthétisés par voie hydrothermale à partir de TiCl_4 et de TiOSO_4 (synthèses B et C). Cependant, le temps de demi-vie est quasiment 6 fois plus élevé pour le TiO_2 obtenu par la synthèse B (686 ps) que pour celui obtenu par la synthèse C (118 ps) (Figure IV-16).

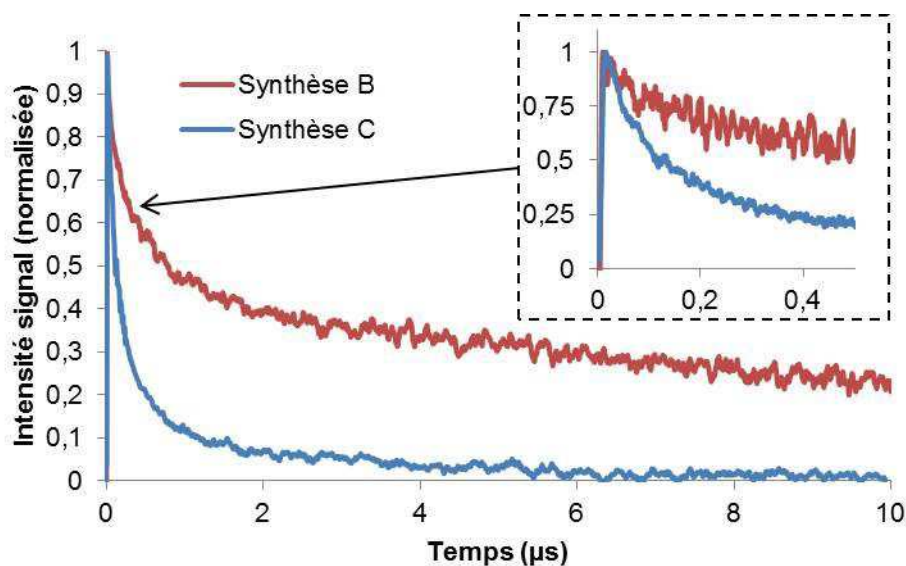


Figure IV-16: Signaux de TRMC de films de TiO_2 synthétisés par les synthèses B et C.

La durée de vie très longue d'une partie non négligeable de porteurs de charge dans le cas du TiO_2 issu de la synthèse B peut être expliquée autrement que par une simple absence de pièges électroniques au sein de la structure. L'interprétation donnée par Schindler et al. de ce phénomène est le piégeage rapide d'un grand nombre de porteurs de charge ne contribuant pas au signal de TRMC (les trous) [40]. Ce piégeage réduit le nombre de trous disponibles pour la recombinaison des électrons et en accroît donc le temps de vie de ces derniers.

Le temps de vie des électrons est alors contrôlé par la relaxation des trous piégés. Cette explication implique l'existence d'un plus grand nombre de pièges à charges positives dans le TiO_2 issu de la synthèse B, ou d'un plus grand temps de relaxation des trous piégés.

5.2. Influence des traitements de surface et des traitements thermiques

Il est possible que la durée de vie limitée des porteurs de charge dans le TiO_2 issu de la synthèse C soit due à la présence de pièges électroniques en surface ou au sein du TiO_2 . Ces pièges peuvent être induits par la présence d'impuretés, une plus faible cristallinité ou la présence de ligands adsorbés. Cependant, le traitement basique de 15 h dans une solution de NaOH à 0,1 M permettant de remplacer les groupements sulfates par des groupements hydroxyles à la surface de ce TiO_2 ne conduit pas à une augmentation de la durée de vie des porteurs ; au

contraire, le TiO_2 ayant subi un tel traitement présente un temps de demi-vie réduit d'un facteur 2 (Figure IV-17). Ceci indique que les groupements $-\text{OH}$ piègent encore plus efficacement les électrons de la bande de conduction que les groupements $-\text{SO}_4$ adsorbés.

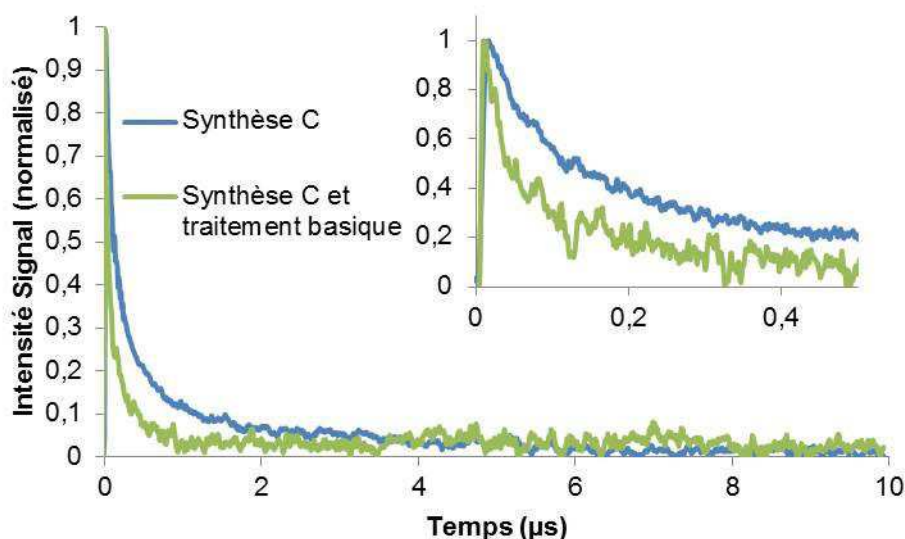


Figure IV-17: Signaux de TRMC de films de TiO_2 synthétisés par la synthèse C, avec et sans traitement basique visant à retirer les ligands sulfates.

Une calcination du film de TiO_2 30 min à 400 °C a pour effet un allongement de la durée de vie des électrons de l'ordre de 250 %, de 118 ns à 309 ns pour les films de TiO_2 issus de la synthèse C (Figure IV-18). A priori, cet effet aurait pu être attribué à une augmentation de la taille des particules, diminuant l'effet quantique de taille qui altère le gradient de champs électrique interne et réduit la séparation des paires électron-trou.

Cependant, cet effet de taille engendrant une recombinaison est exclu en raison de la faible croissance des cristallites et particules induite par ce traitement thermique modéré et rapide. De plus, ce phénomène est uniquement observé pour des tailles de particules inférieures à 10 nm [41], or ici la taille des particules est d'environ 25 nm. L'allongement de la durée de vie des électrons pourrait être attribué à la disparition de certains défauts de structure ou de zones de faible cristallinité aussi bien qu'à une oxydation ou un départ de ligands de surface tel que montrés en XPS (voir chapitre II).

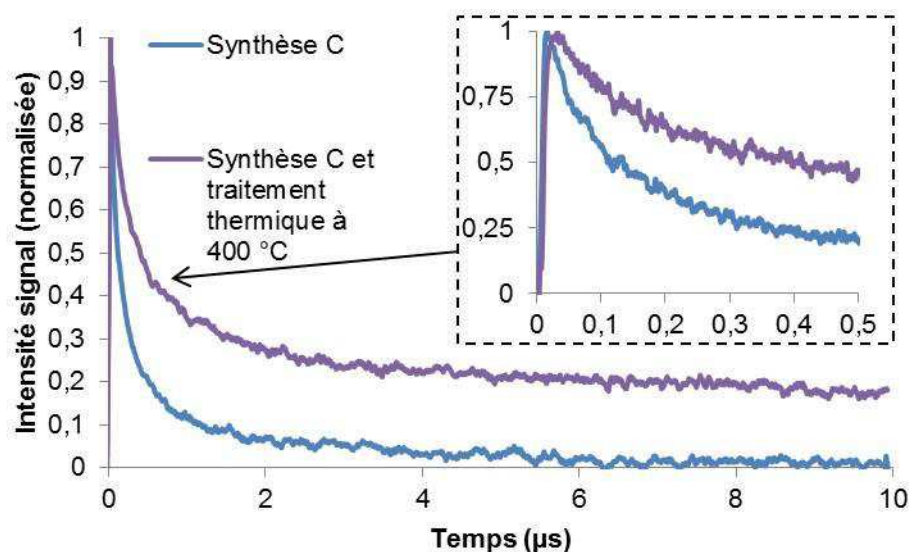


Figure IV-18: Signaux de TRMC de films de TiO_2 synthétisés par la synthèse C, avant et après traitement thermique à 400 °C.

La stabilité après 5 μs des électrons libres indique une cinétique lente de libération des trous. Le traitement thermique impliqué ne peut être à l'origine de la création de défauts capables de piéger des trous que si ces défauts sont créés par le départ de ligands de surface. Une autre hypothèse serait la modification des pièges provoquant une stabilisation des trous piégés et une plus lente cinétique de relaxation.

5.3. Influence des nanoparticules d'or et de leur couche amorphe protectrice

Aucun signal de TRMC n'a été observé aux longueurs d'ondes proches du pic plasmonique (520 nm à 570 nm) pour des films préparés à base de TiO_2 issus des synthèses B et C avec des concentrations en nanoparticules d'or comprises entre 1 % et 3 % massique. Les nanoparticules d'or déposées sur le film de dioxyde de titane ne permettent pas sa sensibilisation dans le domaine visible. Un transfert électronique a pourtant été mis en évidence dans des conditions similaires et pour des tailles de particules comparables par des études précédentes [42,43]. Il est vraisemblable que l'interface entre Au et TiO_2 joue ici un rôle prépondérant.

L'ajout de nanoparticules d'or dans le film de TiO_2 (issu de la synthèse C) réduit considérablement la durée de vie des porteurs de charge créés par un pulse à 355 nm (Figure

IV-19). L'ajout de 1 % massique de nanoparticule diminue le temps de demi-vie d'un facteur 6 de 0,31 μ s à 0,05 μ s.

L'affinité électronique de l'or fait des nanoparticules en contact avec le TiO_2 des pièges électroniques, ce qui explique le déclin de la demi-vie de l'électron libre. De plus, la persistance d'électrons libres à des temps longs est fortement diminuée par l'ajout de nanoparticules.

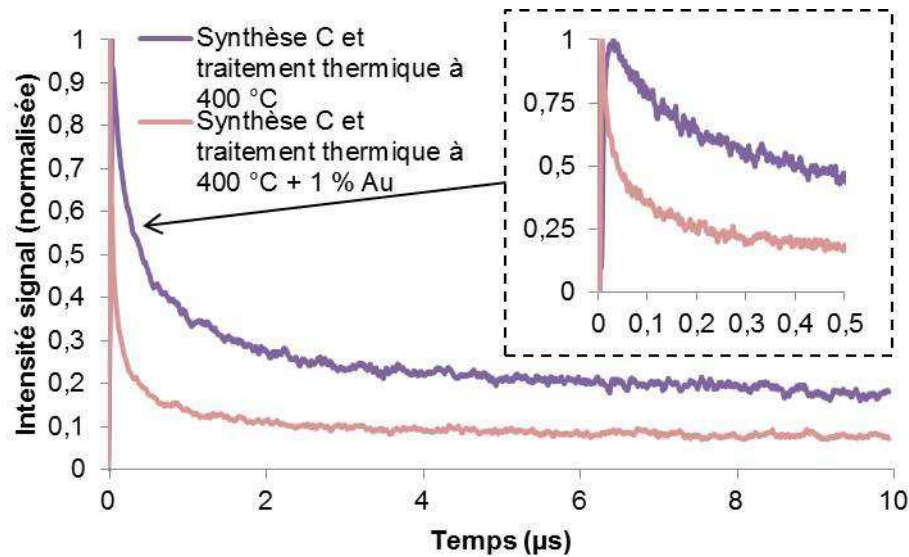


Figure IV-19: Signaux de TRMC de films de TiO_2 synthétisés par la synthèse C puis traité thermiquement, avec et sans or

Le dépôt d'une couche épaisse de TiCl_4 par hydrolyse à température ambiante, augmente d'un facteur 5,3 l'intensité du signal de TRMC (Figure IV-20). Une étude de Nemec et col. avait pourtant constaté une absence de signal de conductivité au sein d'un film de TiO_2 amorphe préparée par hydrolyse de TiCl_4 [44]. Des analyses spectrométriques ont permis de constater que le rayonnement UV est intégralement absorbé par la couche de TiO_2 amorphe déposée. L'efficacité de la génération des charges par absorption UV du TiO_2 étant connue pour être de pratiquement 100 % [45], la quantité de porteurs de charge créée par l'absorption du rayonnement laser peut être considérée comme maximale quel que soit le TiO_2 analysé.

La mobilité électronique dans le TiO_2 amorphe a été mesurée à $1,7 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [46] alors que la valeur de la mobilité dans le TiO_2 cristallin est ordinairement comprise entre $0,1 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [47] et $1 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [48].

L'intensité maximale élevée du signal de TRMC du TiO_2 recouvert d'une couche amorphe ne peut donc pas être attribuée à une meilleure mobilité des porteurs de charge. Il est par conséquent probable que cette très grande intensité du signal maximal soit due à une plus faible recombinaison des paires excitoniques créées à l'échelle de temps de la durée du pulse laser. La raison la plus probable étant un piègeage efficace des trous au sein de la couche de TiO_2 amorphe et une diffusion électronique rapide vers le TiO_2 sous-jacent, où la mobilité du porteur de charge est de 4 ordres de grandeur plus élevée.

La persistance d'électrons libres aux temps longs indique que le piègeage des trous n'est pas affecté par le dépôt de TiO_2 amorphe. L'absence de ligand soufré dans ce cas indique un possible lien de causalité entre la présence de ligands soufrés en surface et l'absence d'électrons libre après 4 μs .

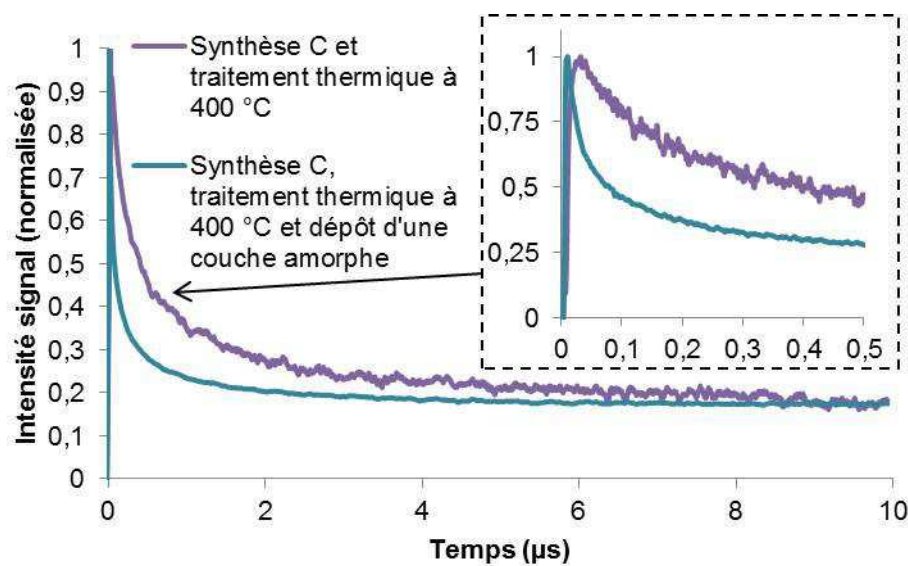


Figure IV-20: Signaux de TRMC de films de TiO_2 synthétisés par la synthèse C puis traités thermiquement, avec et sans couche amorphe

Le temps de demi-vie des porteurs de charge est environ 5 fois plus faible lorsque le film de TiO_2 issu de la synthèse C est recouvert de TiO_2 amorphe. Un haut maximum de l'intensité du signal et une longue durée de vie étant les indicateurs d'une bonne cristallinité du TiO_2 [49], il est probable que la présence du TiO_2 amorphe facilite le piègeage des électrons. De plus, les

électrons libres possiblement présents au sein de la phase amorphe auraient une mobilité réduite, ce qui pénaliserait l'intensité du signal.

6. Conclusion

Les cellules solaires à colorant réalisées à partir des films préparés par centrifugation présentent un rendement de conversion correct. Le rendement maximal mesuré est de 4,3 % pour les cellules mises en forme à partir d'un film de TiO_2 issu de la synthèse C calciné à 500 °C et sur lequel a été déposé par hydrolyse de TiCl_4 0,04 M à 70 °C une couche de TiO_2 cristallisé. Notre étude montre que le rendement des cellules varie de manière significative en fonction des caractéristiques de la poudre de TiO_2 de départ (telles que la taille des porosités, la taille des agrégats et la qualité de la surface du matériau) contrôlées par la méthode de synthèse choisie.

Une étude par TRMC a montré que la présence de ligands soufrés ou hydroxydes en surface pénalise le temps de vie des électrons de la bande de conduction. Les traitements thermiques et la cristallisation d'une couche déposée par hydrolyse de TiCl_4 permettent d'améliorer le temps de vie des électrons et donc les rendements des cellules.

Plusieurs méthodes permettant de protéger les nanoparticules d'or contre la corrosivité du couple I_3^-/I^- ont été testées avec succès. Le dépôt d'une couche amorphe au sein du film diminue cependant la conductivité au sein du film et pénalise le rendement. L'utilisation d'un électrolyte non corrosif utilisant le couple rédox Co(III/II) doit être accompagné d'une optimisation de la cellule pour éviter une chute du rendement de l'ordre 70 %. La présence de nanoparticules d'or au sein du film de dioxyde de titane ne permet pas sa sensibilisation. De plus, les nanoparticules métalliques agissent comme des pièges électroniques et diminuent le temps de vie des électrons excités d'un facteur 7. Ceci induit une diminution du rendement de conversion des cellules solaires à colorant de l'ordre de 90 %.

7. Références

1. Le Bahers, T. Optimisation des cellules solaires à colorants à base de ZnO par une approche combinée théorie/expérience. 221 (2011).
2. Green, M. A., Emery, K., Hishikawa, Y., Warta, W. & Dunlop, E. D. Solar cell efficiency tables (version 42). *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* **21**, 827–837 (2013).

3. Cahen, D., Hodes, G., Grätzel, M., Guillemoles, J. F. & Riess, I. Nature of Photovoltaic Action in Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Phys. Chem. B* **104**, 2053–2059 (2000).
4. Zumeta, I., González, B., Espinosa, R., Ayllón, J. A. & Vigil, E. Two-layer TiO₂ nanostructured photoelectrode with underlying film obtained by microwave-activated chemical bath deposition (MW-CBD). *Semicond. Sci. Technol.* **19**, L52–L55 (2004).
5. Memarian, N. *et al.* Hierarchically assembled ZnO nanocrystallites for high-efficiency dye-sensitized solar cells. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **50**, 12321–5 (2011).
6. Ito, S. *et al.* Fabrication of thin film dye sensitized solar cells with solar to electric power conversion efficiency over 10%. *Thin Solid Films* **516**, 4613–4619 (2008).
7. Sommeling, P. *et al.* Influence of a TiCl₄ post-treatment on nanocrystalline TiO₂ films in dye-sensitized solar cells. *J. Phys. Chem. B* **1100**, 19191–19197 (2006).
8. Barnes, P. R. F., Anderson, A. Y., Koops, S. E., Durrant, J. R. & O'Regan, B. C. Electron Injection Efficiency and Diffusion Length in Dye-Sensitized Solar Cells Derived from Incident Photon Conversion Efficiency Measurements. *J. Phys. Chem. C* **113**, 1126–1136 (2009).
9. Standridge, S. D., Schatz, G. C. & Hupp, J. T. Distance dependence of plasmon-enhanced photocurrent in dye-sensitized solar cells. *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 8407–9 (2009).
10. Martinson, A. B. F. *et al.* Radial Electron Collection in Dye-Sensitized Solar Cells. *Nano Lett.* **8**, 2862–2866 (2008).
11. Wang, H. *et al.* Study on gold concentrate leaching by iodine-iodide. *Int. J. Miner. Metall. Mater.* **20**, 323–328 (2013).
12. Rodríguez, F. *et al.* Adsorption of a gold-iodide complex (AuI₂[−]) onto cellulose acetate-polyaniline membranes: Equilibrium experiments. *J. Appl. Polym. Sci.* **113**, 2670–2674 (2009).
13. Sahu, G., Gordon, S. W. & Tarr, M. a. Synthesis and application of core-shell Au–TiO₂ nanowire photoanode materials for dye sensitized solar cells. *RSC Adv.* **2**, 573 (2012).
14. Sankapal, B., Sartale, S., Luxsteiner, M. & Ennaoui, A. Chemical and electrochemical synthesis of nanosized TiO₂ anatase for large-area photon conversion. *Comptes Rendus Chim.* **9**, 702–707 (2006).
15. Brown, M. M. D. *et al.* Plasmonic dye-sensitized solar cells using core– shell metal– insulator nanoparticles. *Nano Lett.* **11**, 438–445 (2011).
16. Xu, Q., Liu, F., Meng, W. & Huang, Y. Plasmonic core-shell metal-organic nanoparticles enhanced dye-sensitized solar cells. *Opt. Express* **20**, 898–907 (2012).
17. Qi, J., Dang, X., Hammond, P. T. P. & Belcher, A. M. Highly Efficient Plasmon-Enhanced Dye-Sensitized Solar Cells through Metal@Oxide Core-Shell Nanostructure. *ACS Nano* **5**, 7108–7116 (2011).
18. Sheehan, S. W., Noh, H., Brudvig, G. W., Cao, H. & Schmittenmaer, C. A. Plasmonic Enhancement of Dye-Sensitized Solar Cells Using Core–Shell–Shell Nanostructures. *J. Phys. Chem. C* **117**, 927–934 (2013).
19. Su, Y. H., Lai, W. H., Teoh, L. G., Hon, M. H. & Huang, J. L. Layer-by-layer Au nanoparticles as a Schottky barrier in a water-based dye-sensitized solar cell. *Appl. Phys. A* **88**, 173–178 (2007).

20. Yu, K., Tian, Y. & Tatsuma, T. Size effects of gold nanoparticles on plasmon-induced photocurrents of gold-TiO₂ nanocomposites. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8**, 5417–20 (2006).
21. Nusbaumer, H., Zakeeruddin, S. M., Moser, J.-E. & Grätzel, M. An alternative efficient redox couple for the dye-sensitized solar cell system. *Chemistry* **9**, 3756–63 (2003).
22. Gregg, B. A., Pichot, F., Ferrere, S. & Fields, C. L. Interfacial Recombination Processes in Dye-Sensitized Solar Cells and Methods To Passivate the Interfaces. *J. Phys. Chem. B* **105**, 1422–1429 (2001).
23. Nusbaumer, H., Moser, J.-E., Zakeeruddin, S. M., Nazeeruddin, M. K. & Grätzel, M. Co II (dbbip) 2²⁺ Complex Rivals Tri-iodide/Iodide Redox Mediator in Dye-Sensitized Photovoltaic Cells. *J. Phys. Chem. B* **105**, 10461–10464 (2001).
24. Sapp, S. A., Elliott, C. M., Contado, C., Caramori, S. & Bignozzi, C. A. Substituted Polypyridine Complexes of Cobalt(II/III) as Efficient Electron-Transfer Mediators in Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 11215–11222 (2002).
25. Oskam, G., Bergeron, B. V., Meyer, G. J. & Searson, P. C. Pseudohalogens for Dye-Sensitized TiO₂ Photoelectrochemical Cells. *J. Phys. Chem. B* **105**, 6867–6873 (2001).
26. Hattori, S., Wada, Y., Yanagida, S. & Fukuzumi, S. Blue copper model complexes with distorted tetragonal geometry acting as effective electron-transfer mediators in dye-sensitized solar cells. *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 9648–54 (2005).
27. Zhang, Z., Chen, P., Murakami, T. N., Zakeeruddin, S. M. & Grätzel, M. The 2,2,6,6-Tetramethyl-1-piperidinyloxy Radical: An Efficient, Iodine- Free Redox Mediator for Dye-Sensitized Solar Cells. *Adv. Funct. Mater.* **18**, 341–346 (2008).
28. Teng, C. *et al.* Two novel carbazole dyes for dye-sensitized solar cells with open-circuit voltages up to 1 V based on Br(-)/Br(3)(-) electrolytes. *Org. Lett.* **11**, 5542–5 (2009).
29. Feldt, S. Md. of organic dyes and cobalt polypyridine redox mediators for high-efficiency dye-sensitized solar cells. *et al.* Design of Organic Dyes and Cobalt Polypyridine Redox Mediators for High-Efficiency Dye-Sensitized Solar Cells Sandra. *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 16714–24 (2010).
30. Cameron, P. J., Peter, L. M., Zakeeruddin, S. M. & Grätzel, M. Electrochemical studies of the Co(III)/Co(II)(dbbip)₂ redox couple as a mediator for dye-sensitized nanocrystalline solar cells. *Coord. Chem. Rev.* **248**, 1447–1453 (2004).
31. Yum, J.-H. *et al.* A cobalt complex redox shuttle for dye-sensitized solar cells with high open-circuit potentials. *Nat. Commun.* **3**, 631 (2012).
32. Feldt, S. M., Cappel, U. B., Johansson, E. M. J., Boschloo, G. & Hagfeldt, A. Characterization of Surface Passivation by Poly(methylsiloxane) for Dye-Sensitized Solar Cells Employing the Ferrocene Redox Couple. *J. Phys. Chem. C* **114**, 10551–10558 (2010).
33. Klahr, B. M. & Hamann, T. W. Performance Enhancement and Limitations of Cobalt Bipyridyl Redox Shuttles in Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Phys. Chem. C* **113**, 14040–14045 (2009).
34. Nelson, J. J., Amick, T. J. & Elliott, C. M. Mass Transport of Polypyridyl Cobalt Complexes in Dye-Sensitized Solar Cells with Mesoporous TiO₂ Photoanodes. *J. Phys. Chem. C* **112**, 18255–18263 (2008).

35. Ondersma, J. W. & Hamann, T. W. Impedance Investigation of Dye-Sensitized Solar Cells Employing Outer-Sphere Redox Shuttles. *J. Phys. Chem. C* **114**, 638–645 (2010).
36. DeVries, M. J., Pellin, M. J. & Hupp, J. T. Dye-sensitized solar cells: driving-force effects on electron recombination dynamics with cobalt-based shuttles. *Langmuir* **26**, 9082–7 (2010).
37. Kim, H.-S., Ko, S.-B., Jang, I.-H. & Park, N.-G. Improvement of mass transport of the [Co(bpy)₃](II/III) redox couple by controlling nanostructure of TiO₂ films in dye-sensitized solar cells. *Chem. Commun. (Camb)*. **47**, 12637–9 (2011).
38. Rudziński, W. *et al.* Analysis of adsorption properties of N719 dye molecules on nanoporous TiO₂ surface for dye-sensitized solar cell. *Appl. Surf. Sci.* **256**, 5428–5433 (2010).
39. Kunst, M., Goubard, F., Colbeau-Justin, C. & Wünsch, F. Electronic transport in semiconductor nanoparticles for photocatalytic and photovoltaic applications. *Mater. Sci. Eng. C* **27**, 1061–1064 (2007).
40. Schindler, K. M. & Kunst, M. Charge-carrier dynamics in titania powders. *J. Phys. Chem.* **94**, 8222–8226 (1990).
41. Colbeau-Justin, C., Kunst, M. & Huguenin, D. Structural influence on charge-carrier lifetimes in TiO₂ powders studied by microwave absorption. *J. Mater. Sci.* **38**, 2429–2437 (2003).
42. Du, L. *et al.* Plasmon-Induced Charge Separation and Recombination Dynamics in Gold–TiO₂ Nanoparticle Systems: Dependence on TiO₂ Particle Size. *J. Phys. Chem. C* **113**, 6454–6462 (2009).
43. Carneiro, J. T., Savenije, T. J., Moulijn, J. A. & Mul, G. The effect of Au on TiO₂ catalyzed selective photocatalytic oxidation of cyclohexane. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **217**, 326–332 (2011).
44. Němec, H. *et al.* Ultrafast terahertz photoconductivity in nanocrystalline mesoporous TiO₂ films. *Appl. Phys. Lett.* **96**, 062103 (2010).
45. Kavan, L., Grätzel, M., Gilbert, S. E., Klemenz, C. & Scheel, H. J. Electrochemical and Photoelectrochemical Investigation of Single-Crystal Anatase. *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 6716–6723 (1996).
46. Kim, J. Y. *et al.* New Architecture for High-Efficiency Polymer Photovoltaic Cells Using Solution-Based Titanium Oxide as an Optical Spacer. *Adv. Mater.* **18**, 572–576 (2006).
47. Tiwana, P., Docampo, P., Johnston, M. B., Snaith, H. J. & Herz, L. M. Electron mobility and injection dynamics in mesoporous ZnO, SnO₂, and TiO₂ films used in dye-sensitized solar cells. *ACS Nano* **5**, 5158–66 (2011).
48. Finklea, H. *Semiconductor electrodes*. (Elsevier Sciences Ltd., 1988).
49. Colbeau-Justin, C. & Valenzuela, M. Time-resolved microwave conductivity (TRMC) a useful characterization tool for charge carrier transfer in photocatalysis: a short review. *Rev. Mex. física* **59**, 191–200 (2013).

Conclusion générale

Une nouvelle technique de mise en forme de film mésoporeux à base de nanoparticules de dioxyde de titane et d'or a été développée. La centrifugation de dispersions de nanoparticules de TiO_2 en milieu aqueux a permis la mise en forme de films micrométriques homogènes en favorisant par concentration et application d'une force centrifuge les liaisons faibles entre particules et avec le substrat. Les films mésoporeux formés ont été imprégnés de nanoparticules d'or et utilisés au sein de cellules solaires à colorant. L'élaboration de ces cellules est l'aboutissement d'un travail de synthèse de nanoparticules d'or et de dioxyde de titane aux caractéristiques chimiques et morphologiques contrôlées et de modification des films par traitements thermiques et chimiques visant à améliorer leurs caractéristiques photovoltaïques et à apporter une synergie entre le film de TiO_2 nanostructuré et les nanoparticules d'or plasmoniques.

Différentes méthodes de synthèse ont permis l'obtention de poudres de TiO_2 de phase anatase de taille et d'agglomération contrôlée. Ces deux caractéristiques ont été les critères de sélection d'une synthèse par hydrolyse à température ambiante (synthèse A) et de deux hydrolyses en conditions hydrothermales utilisant TiOSO_4 comme précurseur (synthèses C et D) ainsi que d'une synthèse en condition hydrothermale à partir d'un gel de TiCl_4 hydrolysé (synthèse B). Parmi ces méthodes, la synthèse hydrothermale à partir de TiOSO_4 permet un contrôle poussé de la morphologie des poudres. La concentration du précurseur ainsi que la température à laquelle a lieu l'hydrolyse permettent de contrôler les morphologies d'aggrégation des nanoparticules. Enfin, l'état de surface des nanoparticules a été caractérisé par XPS et une méthode permettant de désorber les ligands sulfates par réaction avec une solution de soude concentrée à 0,1 M a été mise en œuvre.

Des solutions colloïdales de nanoparticules d'or non agrégées et de tailles homogènes (comprise entre 2 nm et 12 nm) ont été synthétisées en milieu aqueux et organique. Ces différentes méthodes permettent de contrôler la taille et la forme des nanoparticules, ainsi que de leur hydrophilicité. La synthèse en voie organique de nanoparticules de 6 nm à partir du sel ClAuPPh_3 s'est montrée la plus intéressante en raison de la très faible aggrégation des

nanoparticules et de la coïncidence de son pic d'absorption plasmonique avec le maximum d'absorption du colorant N719.

La mise en forme de films de nanoparticules de TiO_2 et d'or a été réalisée par centrifugation. Cette technique relativement simple consiste en une dispersion d'une poudre en milieu aqueux et sa concentration par effet centrifuge vers un substrat, de manière à promouvoir la formation de liaisons faibles entre particules ainsi qu'avec le substrat. La centrifugation permet d'obtenir des films stratifiés ou homogènes de composition et d'épaisseur contrôlée (comprise entre quelques centaines de nm et plusieurs dizaines de μm). Les tailles des porosités au sein des films de TiO_2 sont contrôlées par la morphologie des poudres et sont comprises entre 2 nm à plusieurs centaines de nm. Le dépôt goutte à goutte de solutions de nanoparticules d'or permet une imprégnation homogène jusqu'à une concentration massique d'or de 5,4 % des films nanoporeux de dioxyde de titane. La sonication de solutions aqueuses de nanoparticules d'or avec la poudre de dioxyde de titane avant centrifugation permet également une répartition homogène de l'or au sein du film formé. Nous avons montré que la dispersion des nanoparticules d'or dans un milieu nanoparticulaire mésoporeux permet l'amélioration de leur stabilité thermique.

Différents paramètres influent sur la qualité des films mis en forme par centrifugation. L'augmentation de l'hydrophilicité du substrat et l'augmentation de la cohésion du film par des méthodes chimiques et frittage ainsi que l'utilisation de dépôts séquentiels ont été proposées pour améliorer l'adhérence des films et empêcher leur fissuration. L'utilisation de poudres de TiO_2 composées d'agglomérats de tailles contrôlées a permis d'observer l'impact de la taille des agglomérats sur certaines propriétés. L'utilisation d'agglomérats micrométriques permet l'optimisation de la résistance à la fissuration, de la diffusion ainsi que du transport de masse à travers les films, tandis que l'utilisation d'agglomérats nanométriques ou de particules faiblement agglomérées permet de meilleurs cohésions des films et adhérences au substrat. La modélisation de courbes d'approches obtenues par SECM a été permise par le développement d'un modèle spécifique. L'étude de la diffusion d'un médiateur rédox à travers le film a montré l'adéquation de cette technique à l'évaluation du transport de masse au sein d'un film poreux d'une part et a permis de constater l'amélioration de la réactivité hétérogène du film de TiO_2 avec l'ajout de nanoparticules d'or d'autre part.

La méthode utilisée pour la synthèse du TiO_2 a un impact très important sur le rendement de conversion des cellules solaires à colorant. Cette variation du rendement de 0,3 % à 4,3 % a été attribuée à l'influence de la taille des porosités et des agrégats ainsi qu'aux ligands présents en surface du matériau. La présence de ligands soufrés ou hydroxydes en surface du TiO_2 pénalise le temps de vie des électrons de la bande de conduction. Le meilleur rendement a été obtenu avec des cellules mises en forme à partir du TiO_2 issu de l'hydrolyse en conditions hydrothermale de 2,5 M $\text{TiOSO}_4(\text{aq})$ calciné à 500 °C sur lequel a été déposé une couche dense de TiO_2 cristallin par hydrolyse de 0,04 M $\text{TiCl}_4(\text{aq})$ à 70 °C et calcination à 500 °C.

Les cellules solaires à colorant réalisées directement à partir des films préparés par centrifugation à partir de ce même TiO_2 présentent un rendement de conversion maximal de 2 %. L'amélioration de la durée de vie électronique au sein du film par traitement thermique ou dépôt d'une couche de nanométrique de TiO_2 au sein du film permet de doubler ce rendement de conversion.

L'utilisation de couches denses amorphes de TiO_2 déposées au sein du film Au- TiO_2 ou autour des nanoparticules d'or permettent de protéger l'or contre la corrosivité du couple I_3^-/I^- . L'utilisation d'une couche amorphe protégeant les nanoparticules entraîne cependant une chute de la conductivité du film tandis qu'un électrolyte non corrosif utilisant le médiateur Co(III/II) augmente le nombre de recombinaisons.

La présence de 1 %_{mass.} de nanoparticules d'or de 6 nm au sein du film de dioxyde de titane ne permet cependant pas sa sensibilisation en l'absence de colorant et induit une diminution du rendement de conversion des cellules solaires à colorant en raison de la diminution du temps de demi-vie des électrons dans la bande de conduction du TiO_2 . L'utilisation de particules de 2 nm et d'une plus grande concentration en or pourrait maximiser l'absorption plasmonique et éventuellement favoriser l'injection électronique de l'or vers le TiO_2 ainsi que produire des effets de champ et de couplage plus important (et donc détectables).

Le travail réalisé au cours de cette thèse a permis la synthèse de nanoparticules de TiO_2 et d'Au de taille et d'agrégation contrôlée. Ces poudres ont été déposées par une technique originale de centrifugation sous forme de films nanostructurés, permettant la réalisation complète de cellules

solaires à colorant. Les mesures des propriétés photovoltaïques et photoélectriques de ces cellules ont cependant pointées que l'objectif d'amélioration des performances des cellules n'a pas pu être atteint. Il a en particulier été impossible de démontrer une synergie positive entre les nanoparticules d'or et le TiO_2 vis-à-vis du rendement photovoltaïque.

En perspective de ces travaux, l'utilisation de nanoparticules cœur-écorce Au@SiO_2 pourrait permettre d'empêcher la recombinaison des charges et ainsi d'augmenter le rendement des films composites TiO_2/Au . La synthèse *in situ* d'électrolytes solides ayant récemment permis une nette amélioration du rendement de conversion des cellules solaires à colorant, la corrosion par le médiateur rédox ne devrait plus être un frein au développement de cellules solaires à colorant à effet plasmonique. La présence d'une couche isolante diminuant l'impact du champ électrique de courte portée créé par le plasmon, les nanoparticules d'or pourraient surtout s'avérer intéressantes pour leur capacité de diffusion.

Annexes

1. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X sur poudre aux grands angles permettre de connaître les différentes phases cristallines présentes dans notre matériau. Les phases étudiées lors de ce travail sont l'anatase et, dans une moindre mesure, le rutile. Les diffractions présentées dans ce rapport ont été effectuée sur un diffractomètre Siemens D5000 équipé d'un porte échantillon rotatif, avec anticathode de cuivre ($\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1.5406 \text{ \AA}$).

Les diffractogrammes de l'*Inorganic Crystal Structure Database* (ou ICSD) utilisées comme référence pour TiO_2 anatase et rutile sont présentés en Figure 1 et Figure 2.

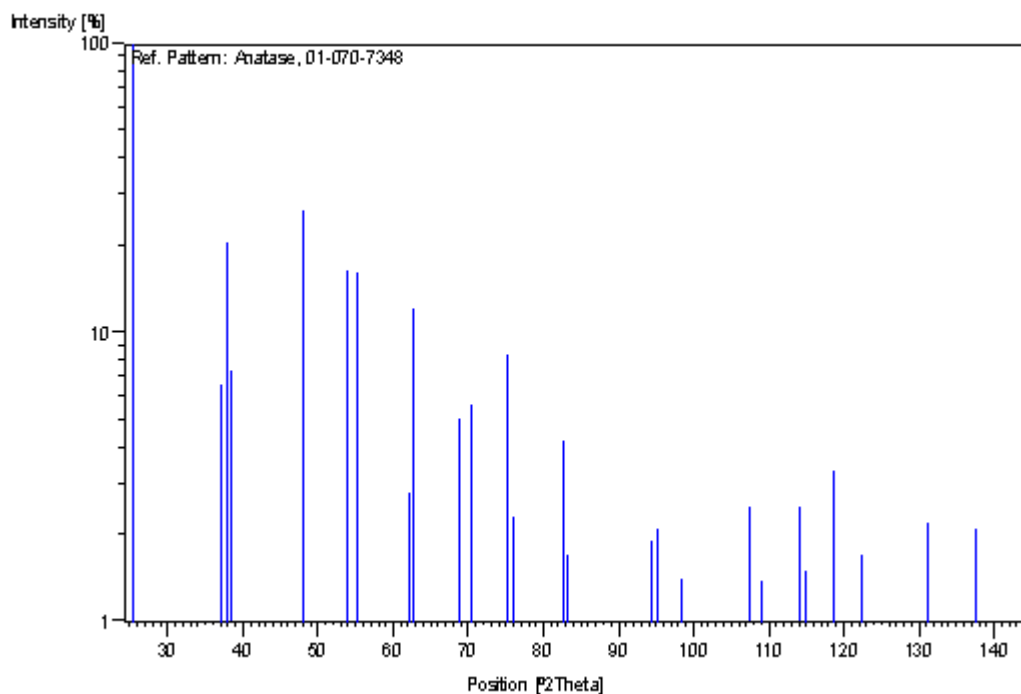


Figure 1: Fiche ICSD n° 01-070-7348 pour TiO_2 anatase.

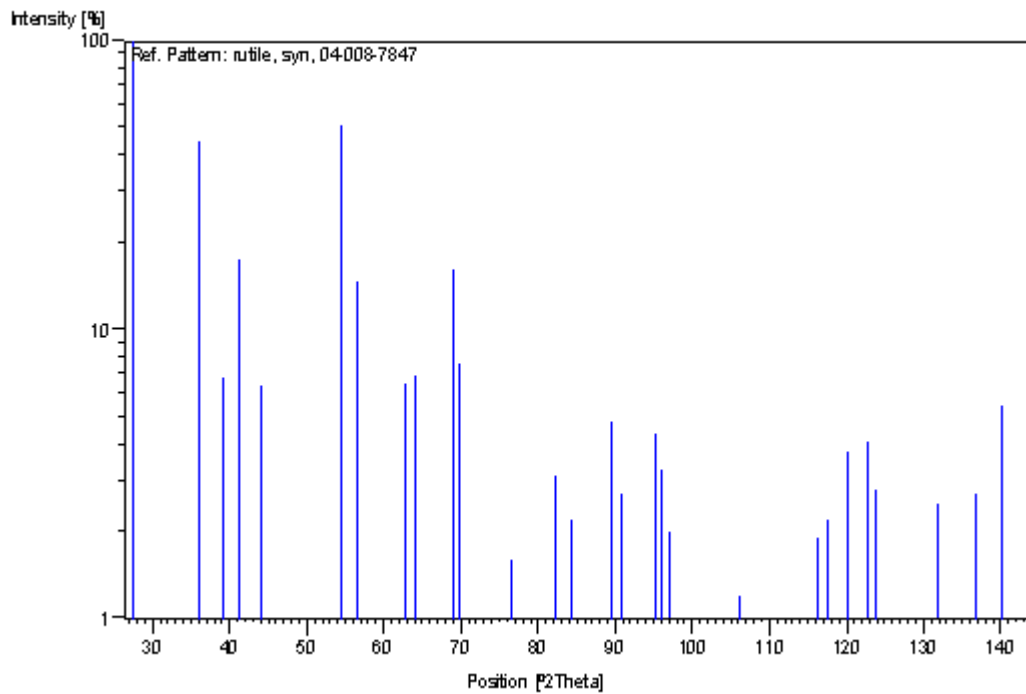


Figure 2: Fiche ICSD 04-008-78 pour TiO₂ rutile

Les diffractogrammes RX obtenus renseignent sur la structure cristalline des matériaux. Il est également possible, grâce aux diffractogrammes, d'évaluer la taille du domaine diffractant selon une direction de l'espace réciproque (hkl). Cette évaluation peut se faire en appliquant la formule de Scherrer. Ce calcul fait intervenir la largeur à mi-hauteur des raies de diffraction. La formule de Scherrer permet d'obtenir la taille des particules T (Å) en fonction d'un pic hkl de la façon suivante :

$$T_{hkl} = \frac{K\lambda}{\sqrt{(L^2 - l^2)} \cos \theta}$$

avec K une constante dépendant de l'instrumentation (généralement prise égale à 0,9)

λ la longueur d'onde du rayonnement incident (ici $\lambda_{CuK\alpha} = 1,54051 \text{ Å}$)

θ l'angle de diffraction du pic (en °)

L la largeur à mi-hauteur du pic, exprimée en radian

La contribution de l'appareillage à la largeur à mi-hauteur ($4,66.10^{-3}$ rad pour l'appareil dans les conditions utilisées)

Les deux difficultés de ce calcul résident dans l'évaluation de la contribution de l'appareillage à l'élargissement des raies (l) et à une bonne estimation de la largeur des raies à mi-hauteur (L). Plus le domaine diffractant est petit, plus les raies de diffraction seront larges. Les largeurs de raie à mi-hauteur sont calculées à partir d'affinements mathématiques. En effet le profil des raies de diffraction des rayons X peut être modélisé par des fonctions Lorentziennes ou par le produit de convolution de fonctions Gaussiennes et Lorentziennes (approche pseudo-Voigt).

La surface nette des pics des diffractogrammes est proportionnelle à la concentration de la phase, moyennant un terme d'absorption. La méthode des intensités intégrales permet d'obtenir les concentrations proportionnelles des différentes phases suivant la loi

$$c_i = m_i I_i A$$

où c_i est la concentration de la phase i , I_i est l'intensité intégrale d'un pic donné de i , m_i est un coefficient d'étalonnage propre à la phase et à l'appareil utilisé et A est le terme d'absorption, identique pour toutes les phases. Toutes les phases cristallines doivent être identifiées pour que la somme des concentrations soit égale à 100 %.

2. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La Microscopie Electronique à Balayage est une technique de microscopie électronique capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électrons-matière. La détection des électrons secondaires éjectés par le faisceau d'électrons incident permet d'obtenir des renseignements sur la topographie de l'échantillon. La détection des électrons rétrodiffusés par l'interaction des électrons du faisceau incident avec les noyaux d'atomes de l'échantillon donne des informations qualitatives sur le contraste de phase et quantitative sur la composition atomique de l'échantillon. Les clichés présentés dans cette thèse ont été obtenus par Stephan Borensztajn au Laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques sur un microscope SEM-FEG ultra55 ZEISS à une tension de 10 kV

et par Marie-France Trichet à l'Institut de Chimie des Matériaux Paris-Est sur un microscope LEO 1530 à une tension de 10 kV.

3. *Microscopie Electronique à Transmission (MET) et diffraction électronique*

La Microscopie Electronique à Transmission permet d'obtenir des images de l'échantillon avec une résolution de 0,3 nm par la transmission d'un faisceau d'électrons à travers le matériau observé et des figures de diffraction électronique permettant d'étudier la cristallinité des matériaux. Les clichés présentés dans cette thèse ont été obtenus par Sandra Casale sur un microscope *JEOL JEM 100CX* avec une tension d'accélération de 100 kV et une caméra CCD *Soft Imaging System (Keenview pro)* au Service Commun de Microscopie électronique de l'Université Pierre et Marie Curie.

4. *Spectrométrie photoélectronique X (XPS)*

La spectrométrie photoélectronique X détecte l'énergie cinétique de photoélectrons émis par ionisation des atomes de l'échantillon sous irradiation X. Cette technique permet d'avoir accès à la composition chimique de la surface du matériau analysé sur une profondeur de 10 nm environ. Les analyses XPS ont été réalisées par Pierre Dubot à l'Institut de Chimie des Matériaux Paris-Est.

5. *Adsorption de gaz (BET, BJH)*

Lors d'une mesure d'adsorption physique par gaz, un gaz inerte, le plus souvent de l'azote, est adsorbé à la surface d'un solide. Il est aussi possible d'atteindre exclusivement des porosités de tailles plus importantes en utilisant des gaz moléculaires de plus grande dimension.

La formation d'une couche mono moléculaire sur la surface est utilisée pour déterminer la surface spécifique (analyse Brunauer, Emmett et Teller ou BET), tandis que la condensation capillaire et en particulier l'étude des branches d'adsorption et de désorption peut être utilisée pour évaluer le volume des pores et la distribution de la taille des pores (analyse Barrett, Joyner et Halenda ou

BJH). Avant l'analyse, l'échantillon est prétraité à température élevée sous vide ou sous gaz circulant dans le but d'éliminer tout contaminant. Les analyses d'adsorption volumétrique permettent d'obtenir d'une valeur unique pour la surface BET jusqu'à un rapport complet sur l'isotherme, la surface spécifique, le volume total des pores et la distribution des pores.

Les mesures d'adsorption ayant servi à la réalisation de cette thèse ont en partie été réalisées dans le cadre d'une collaboration avec Thomas Onfroy, maître de conférences au sein du Laboratoire de Réactivité de Surface (UFR 926).

6. *Microscopie électrochimique (Scanning ElectroChemical Microscopy - SECM)*

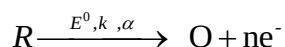
Les acquisitions de SECM ont été réalisées au Laboratoire Sciences Analytiques, Bioanalytiques et Miniaturisation (LSABM) sur un appareil élaboré au sein du laboratoire. Les modèles permettant d'analyser les données ont été développées par F. Kanoufi, chargé de recherche au LSABM.

Le principe de la microscopie électrochimique repose sur la mesure du courant (cas des microélectrodes ampérométriques), ou du potentiel (cas des microélectrodes potentiométriques), lorsque la microélectrode, ou sonde, est maintenue ou déplacée dans une solution à proximité d'un substrat conducteur, semi-conducteur ou isolant. La présence de ce substrat va perturber la réponse électrochimique à la sonde, fournissant ainsi des informations sur la nature et les propriétés du substrat. Le dispositif de microscopie électrochimique utilisé ici est constitué d'un système à 2 électrodes : une électrode de travail (Ultra MicroElectrode ou UME), et une contre-électrode. Une électrode de référence ainsi qu'une seconde électrode de travail connectée au substrat peuvent éventuellement être utilisées. Un système de positionnement (micro-positionneurs) permet le déplacement relatif de la microélectrode par rapport au substrat. Un potentiostat ou bipotentiostat contrôle ou mesure le potentiel et le courant à la sonde et/ou au substrat.

Les ultramicroélectrodes sont constituées d'un fil conducteur, de diamètre compris entre l'épaisseur de la double couche, soit quelques nanomètres, et 25 micromètres, inséré dans une

gaine isolante en verre. Dans la suite, nous considérerons une ultramicroélectrode ayant une géométrie de disque, constitué d'un fil conducteur de rayon a et présentant un rapport du diamètre de l'isolant sur le diamètre du conducteur noté Rg . La distance d de l'UME au substrat sera par la suite donnée de manière adimensionnelle par $L = d/a$. Ce type de sonde est le plus utilisé en microscopie électrochimique, et permet de réaliser des mesures ampérométriques. Leurs faibles dimensions permettent des mesures électrochimiques dans des petits volumes, des études *in vivo* ou encore d'accéder à des zones localisées. En raison de leurs dimensions, ces ultramicroélectrodes présentent une faible constante de temps de charge de la double couche (proportionnelle à a) et une faible chute ohmique due à la résistance de la solution, la couche de diffusion à proximité de l'électrode étant inférieure ou égale à a . De plus, comme le courant est proportionnel au rayon de l'électrode tandis que le bruit est proportionnel à sa surface, le rapport signal sur bruit est inversement proportionnel au rayon de l'électrode, ce qui fait des ultramicroélectrodes des électrodes très sensibles. Le courant stationnaire est une troisième propriété intrinsèque à l'ultramicroélectrode.

Considérons une solution contenant la forme réduite notée R d'une espèce redox, appelée médiateur, dans un électrolyte support permettant de diminuer la résistance de la solution et de négliger le transport de l'espèce électroactive par migration. Un potentiel est appliqué à la sonde tel que l'espèce R soit oxydée pour donner une espèce notée O . La réaction d'échange à l'électrode est alors :



où E^0 est le potentiel standard du couple rédox, k_s la constante de vitesse de transfert électronique hétérogène, α le coefficient de transfert et n le nombre d'électrons échangés lors de la réaction rédox.

Le courant peut alors atteindre une valeur limite qui est totalement contrôlée par la vitesse de transfert de masse par diffusion de l'espèce R depuis le cœur de la solution jusqu'à la surface de la microélectrode. Ce régime, appelé régime de diffusion stationnaire, est atteint en un temps très court ($\sim a^2/d$).

Le courant stationnaire $i_{T,\infty}$, dit courant à l'infini, obtenu lorsque la microélectrode est loin de toute surface, est donné par la formule suivante (l'indice T représente « tip », sonde) :

$$i_{T,\infty} = 4naFDC_{red}$$

avec n le nombre d'électrons échangés lors de la réaction redox, F la constante de Faraday, D le coefficient de diffusion de l'espèce R , C_{red} la concentration de l'espèce R présente en solution, a le rayon de l'ultramicroélectrode.

Il existe trois modes principaux d'exploitation de la SECM : génération/collection, direct et feedback. Le mode génération/collection existe sous deux formes : TG/SC (« Tip Generation/Substrate Collection ») et SG/TC (« Substrate Generation/Tip Collection »). Dans le premier cas, la microélectrode génère des espèces redox qui seront détectées au niveau du substrat ; ce mode est typiquement utilisé pour l'étude de réactions chimiques homogènes. Le mode SG/TC peut être utilisé pour l'étude de profils de concentration près d'une surface.

Le mode direct permet de fonctionnaliser localement des surfaces en utilisant la microélectrode en tant que contre-électrode.

Dans le mode feedback, qui a ici été utilisé, le courant mesuré à la microélectrode est perturbé par la présence du substrat, conducteur ou isolant, qui va soit régénérer des espèces redox, soit bloquer la diffusion des espèces. Ce mode, le plus couramment utilisé en microscopie électrochimique, est basé sur des variations du courant faradique qui traverse la sonde durant une réaction redox.

La sonde est déplacée au-dessus d'un substrat immergé dans une solution contenant une espèce redox, à l'état oxydé ou réduit, jouant le rôle de médiateur. Lorsqu'un potentiel suffisamment positif est appliqué à la microélectrode, la forme réduite notée R de l'espèce redox présente en solution est oxydée. On distingue trois cas limites (Figure 3). Tout d'abord, si la microélectrode est éloignée de la surface du substrat, c'est-à-dire à une distance d'au moins 7 fois le rayon a de la microélectrode, un courant faradique stationnaire noté $i_{T,\infty}$ au niveau de la sonde est atteint (régime contrôlé par la diffusion). Lorsque la microélectrode est approchée de la

surface d'un substrat conducteur (platine, cuivre...) polarisé tel que la régénération des espèces puisse se produire, la forme oxydée O générée au cours de la réaction précédente diffuse jusqu'au substrat où elle est réduite. Cette réaction redox produit une augmentation du flux de l'espèce R vers la sonde et, par un effet de confinement, va augmenter le courant mesuré au niveau de cette dernière ($i_T > i_{T,\infty}$). Ce phénomène est appelé le mode feedback positif, ou effet d'amplification localisée, qui sera d'autant plus important que la distance d entre la sonde et la surface est faible. Par contre, si le substrat est isolant (verre, plastique...) ou non polarisé, l'espèce O générée au niveau de la sonde ne peut subir, après avoir diffusé en solution, de transfert de charge au niveau du substrat. Le courant mesuré à la microélectrode devient donc inférieur au courant stationnaire $i_{T,\infty}$ car le substrat bloque la diffusion latérale de l'espèce O. Ce mode de fonctionnement résultant d'un phénomène de confinement est appelé le mode feedback négatif. Dans le cas d'une réduction à l'ultramicroélectrode, on observe les mêmes phénomènes avec l'espèce réduite produite à l'électrode et l'espèce oxydée régénérée à la surface conductrice.

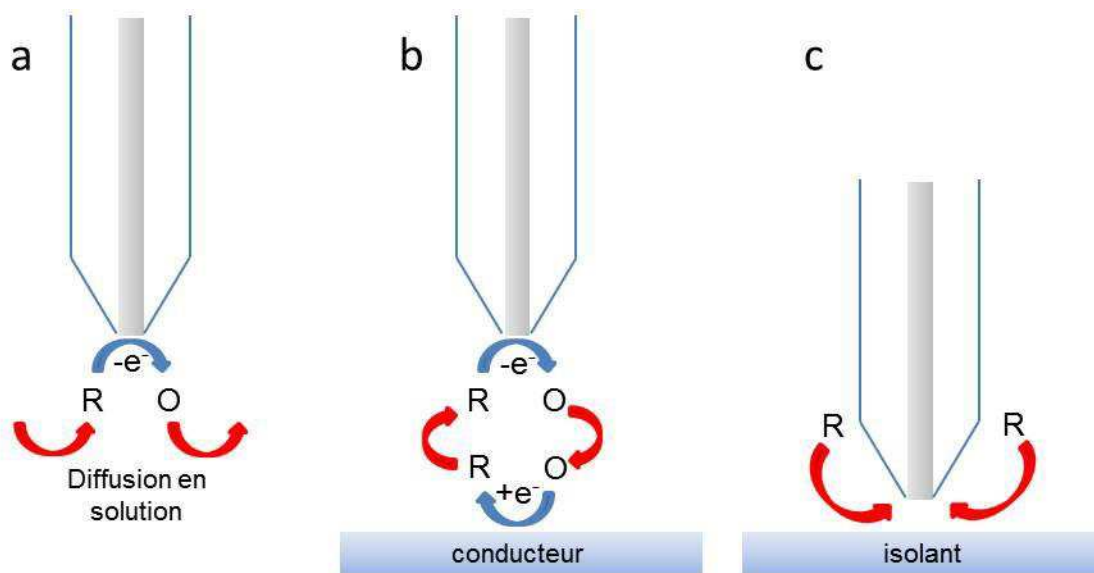


Figure 3: Schémas des processus intervenant pendant l'analyse SECM lorsque l'ultramicroélectrode est éloignée de tout substrat (a), proche d'une surface conductrice (b) et proche d'une surface isolante (c).

On observe un cas intermédiaire lorsque le processus n'est plus uniquement limité par la diffusion mais aussi par la cinétique de transfert de charge entre le médiateur et la surface approchée (Figure 4). Cela se traduit par une allure de courbe d'approche intermédiaire entre les

deux cas limites que sont les substrats purement isolant ou conducteur. Lorsque le médiateur est régénéré avec une vitesse finie V_{het} (en s^{-1}). Cette vitesse est reliée à une constante de transfert de charge hétérogène k_{het} (en $cm\ s^{-1}$) par :

$$V_{het} = k_{het}/a$$

Les deux cas limites précédemment décrits correspondent à $k_{het} = \infty$ dans le cas d'une surface purement conductrice et $k_{het} = 0$ dans le cas d'une surface purement isolante. Les cas intermédiaires donnent des courbes d'approches intermédiaires.

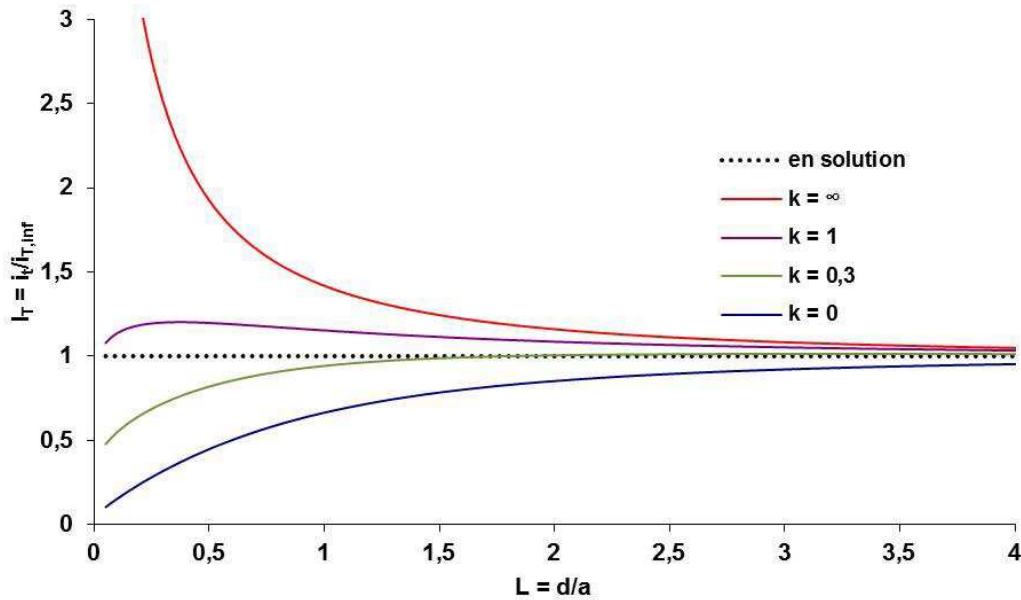


Figure 4: Courbes d'approches représentant le courant mesuré à l'ultramicroélectrode pour différentes réactivités de surfaces.

La SECM a entre autres été utilisée pour estimer la tortuosité au sein du film. De nombreuses corrélations empiriques suggèrent une relation entre la tortuosité τ et la porosité ε_p [1–7] telles que:

$$\tau = 1,5 - 0,5\varepsilon_p \quad [1],$$

$$\tau = \varepsilon_p^n \quad [2].$$

$$\tau = 1 - 0,5 \ln(\varepsilon_p) \text{ [3]},$$

$$\tau = 1/\varepsilon_p \text{ [4]},$$

$$\tau = 1/\sqrt{\varepsilon_p} \text{ [5]},$$

$\tau = 1/\sqrt{1 - \ln(\varepsilon_p^2)}$ [6] avec notamment dans le cas d'un assemblage tridimensionnel de particules sphériques :

$$\tau = (\tau_1 + \tau_2)/2 \text{ où}$$

$$\tau_1 = \frac{\left(6\sqrt{3p^2 + 12p + 8} - (3p^2 + 12p + 4) \arcsin\left(2/\sqrt{3}(p+2)\right) - 6(p+2)^2 \arcsin\left(-2/\sqrt{3}p^2 + 12p + 8\right)\right)}{8\sqrt{3}(p+2)}$$

$$\tau_2 = 1 + \frac{\pi - 2}{(4\pi/3(1-\varepsilon)) + (4\pi/3(1-\varepsilon))^{1/3} - 2(4\pi/3(1-\varepsilon))^{2/3}}$$

$$\text{où } p = \frac{d}{R} + \frac{2}{3} \sqrt{\frac{\sqrt{3}\pi}{1-\varepsilon}} - 2 \text{ avec } d \text{ la taille moyenne des porosités entre les particules et } R \text{ le}$$

rayon des particules [7].

7. TRMC

Les analyses de TRMC (*Time-Resolved Microwave Conductivity*) ont été réalisées au Laboratoire de Chimie Physique de l'Université Paris Sud par Alexandre Herissan, grâce à une collaboration établie par le professeur Christophe Colbeau-Justin. Cette méthode est basée sur la mesure de la variation de la puissance des micro-ondes réfléchies par un échantillon lorsque celui-ci est soumis à une impulsion laser. Cette variation notée $(\Delta P(t)/P)$ est causée par une variation $\Delta\sigma(t)$ de la conductivité de l'échantillon induite par la photo-génération de charges. Pour de faibles perturbations de la conductivité, une relation de proportionnalité entre $\Delta P(t)/P$ et $\Delta\sigma(t)$ a été établie :

$$\frac{\Delta P(t)}{P} = A\Delta\sigma(t) = Ae \sum_i \Delta n_i(t) \mu_i$$

Avec $\Delta n_i(t)$ le nombre de porteurs de charge en excès i au temps t , μ_i la mobilité du porteur de charge i et A le facteur de sensibilité. Ce facteur de sensibilité est indépendant du temps mais dépend de la fréquence des micro-ondes et de la conductivité de l'échantillon. La source lumineuse pulsée provient d'un laser Nd:YAG fournissant des impulsions de 7 ns Infra-Rouge (IR) de longueur d'onde $\lambda = 1064$ nm, la radiation à 355 nm étant obtenue par triplement de cette radiation IR. L'énergie du laser est de l'ordre du $\mu\text{J}/\text{cm}^2$. Les micro-ondes incidentes sont générées par une diode Gunn délivrant de manière continue une radiation à 30 GHz sur la surface du film analysé. Les micro-ondes réfléchies sont détectées puis le signal est amplifié avant d'être transmis à un oscilloscope.

Le signal TRMC obtenu donne l'efficacité de la séparation de charge Φ_{sc} et permet de suivre directement et sans contact la décroissance du nombre d'électrons et de trous après le pulse laser par recombinaison ou piégeage des porteurs de charge. Le nombre de porteurs de charge $\Delta n_i(t)$ peut être exprimé par

$$\Delta n_i(t) = \Phi_{sc} I_0 I_a$$

avec I_0 l'intensité de la lumière d'excitation et I_a la fraction absorbée de la lumière incidente.

L'allure globale du signal est généralement caractérisée par le temps de demi-vie $\tau_{1/2}$, correspondant au temps nécessaire pour obtenir la moitié de l'intensité maximale du signal. Les analyses par TRMC sont utilisées, par exemple, pour déterminer les durées de vie des porteurs de charge au sein [8] de nanoparticules de TiO_2 destinées à la catalyse [9,10] ou aux cellules solaires à colorant [8,11,12] aussi bien que pour d'autres semi-conducteurs tels que le silicium [13]. La TRMC a aussi été utilisée pour observer la capture d'électrons par des nanoparticules d'or [14]. D'après les études précédentes, les signaux de TRMC pour le TiO_2 proviennent uniquement des électrons [11,12] car les trous sont piégés très rapidement [15]. Les porteurs de charge piégés peuvent être négligés en raison de leur faible mobilité. Les signaux observés reflètent donc la conductivité générée par les électrons présents dans la bande de conduction du TiO_2 . Les caractéristiques de la décroissance du signal dépendent essentiellement

des propriétés des particules formant le film et non des interactions entre ces particules au sein du film [16].

Références

1. Maxwell, J. *A treatise on electricity and magnetism*. (Clarendon press, 1881).
2. Archie, G. E. The electrical resistivity log as an aid in determining some reservoir characteristics. *Trans. AIME* **146**, 54–62 (1942).
3. Weissberg, H. Effective diffusion coefficient in porous media. *J. Appl. Phys.* **34**, 2636–9 (1963).
4. Foscolo, P., Gibilaro, L. & Waldram, S. A unified model for particulate expansion of fluidised beds and flow in fixed porous media. *Chem. Eng. Sci.* **38**, 1251–60 (1983).
5. Punčochář, M. & Drahoš, J. The tortuosity concept in fixed and fluidized bed. *Chem. Eng. Sci.* **48**, 2173–5 (1993).
6. Chinda, P. & Brault, P. Tortuosity Model of a Three-Dimensional Stacked Cylindrical Particles Porous Medium for Using with the Thin Film Solid Oxide Fuel Cell Electrodes. *Thammasat Int. J. Sci. Technol.* **17**, 42–53 (2012).
7. Yun, M., Yu, B., Xu, P. & Wu, J. Geometrical Models for Tortuosity of Streamlines in Three-Dimensional Porous Media. *Can. J. Chem. Eng.* **84**, 301–309 (2008).
8. Kondo, M. *et al.* Quantitative study of solvent effects on electron injection efficiency for black-dye-sensitized nanocrystalline TiO₂ films. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **93**, 698–703 (2009).
9. Grabowska, E. *et al.* Modification of Titanium(IV) Dioxide with Small Silver Nanoparticles: Application in Photocatalysis. *J. Phys. Chem. C* **117**, 1955–1962 (2013).
10. Kowalska, E., Remita, H., Colbeau-Justin, C., Hupka, J. & Belloni, J. Modification of titanium dioxide with platinum ions and clusters: application in photocatalysis. *J. Phys. Chem. C* **112**, 1124–1131 (2008).
11. Kroeze, J. E., Savenije, T. J. & Warman, J. M. Electrodeless determination of the trap density, decay kinetics, and charge separation efficiency of dye-sensitized nanocrystalline TiO₂. *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 7608–18 (2004).
12. Katoh, R., Huijser, A., Hara, K., Savenije, T. J. & Siebbeles, L. D. A. Effect of the Particle Size on the Electron Injection Efficiency in Dye-Sensitized Nanocrystalline TiO₂ Films Studied by Time-Resolved Microwave Conductivity (TRMC) Measurements. *J. Phys. Chem. C* **111**, 10741–10746 (2007).
13. Azevedo, J. Assemblage contrôlé de graphène et de nanotubes de carbone par transfert de films de tensioactifs pour le photovoltaïque. (2013). at <http://tel.archives-ouvertes.fr/docs/00/84/64/30/PDF/VA2_AZEVEDO_JOEL_28062013.pdf>
14. Carneiro, J. T., Savenije, T. J. & Mul, G. Experimental evidence for electron localization on Au upon photo-activation of Au/anatase catalysts. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11**, 2708–14 (2009).

15. Tamaki, Y. *et al.* Dynamics of efficient electron-hole separation in TiO₂ nanoparticles revealed by femtosecond transient absorption spectroscopy under the weak-excitation condition. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9**, 1453–60 (2007).
16. Kunst, M., Goubard, F., Colbeau-Justin, C. & Wünsch, F. Electronic transport in semiconductor nanoparticles for photocatalytic and photovoltaic applications. *Mater. Sci. Eng. C* **27**, 1061–1064 (2007).

Stratégie innovante pour la mise en forme de nanostructures TiO_2/Au à propriétés synergétiques pour le photovoltaïque

Résumé

Actuellement, le secteur des nanotechnologies est en développement intense. Les nanoparticules de dioxyde de titane et d'or occupent une part importante de ce secteur, avec des applications utilisant principalement leurs propriétés optiques et catalytiques. Les synergies pouvant exister entre les nanoparticules d'or et leur support, en particulier via l'effet plasmon, permettent de modifier la réponse optique de dispositifs catalytiques ou photovoltaïques. Une nouvelle technique polyvalente de mise en forme de film mésoporeux à base de nanoparticules de dioxyde de titane et d'or a été développée. L'utilisation de différentes méthodes de synthèse des nanoparticules a permis le contrôle de la morphologie et des propriétés physiques des films déposés par centrifugation. Finalement, l'adéquation de ces films à leur utilisation en tant qu'anode de cellules solaires à colorant a été évaluée.

Mots clés : Centrifugation, Cellule solaire à colorant, TiO_2 , Film nanostructuré, Plasmon, Nanoparticule

Résumé en anglais

Nanotechnologies represent a fast growing market. Gold and titanium dioxide nanoparticles are an important part of this market, thanks to their optical and catalytic properties. Existing synergies between gold nanoparticles and their substrate, mainly via the plasmonic effect, allow modifying the optical response of catalytic and photovoltaic systems. A new versatile approach is proposed to form mesoporous nanostructures composed of gold and titanium dioxide nanoparticles. The use of various syntheses allowed the formation of nanoparticles leading to a good control upon aggregation morphology and physical properties of centrifuged films. Finally, appropriateness of these films for a use as dye sensitized solar cell anodes was evaluated.

Keywords: Centrifugation, Dye Sensitized Solar Cell, TiO_2 , Nanostructured film, Plasmon, Nanoparticle